



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MET-SER DİPEPTİDİNİN TİTREŞİM FREKANS VE
KİPLERİNİN KONFORMASYON ANALİZİ VE AB-INITIO
DFT YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ**

Bilge BIÇAK

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Yrd.Doç.Dr.Serda KECEL GÜNDÜZ

Aralık,2014

İSTANBUL

Bu çalışma 17/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Yrd.Doç.Dr.Serda KECEL GÜNDÜZ
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof.Dr.Ayşen E. ÖZEL
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof.Dr.Elif AKALIN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Doç.Dr.Kubilay BALCI
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof.Dr.Sevim AKYÜZ
İstanbul Kültür Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 42987 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında gerek ders dönemi gerek tez döneminde gösterdikleri her türlü yardım ve destekten dolayı Yrd. Doç. Dr. Serda KECEL GÜNDÜZ, Prof. Dr. Ayşen E. Özel, Doç. Dr. Kubilay BALCI ve Öğr. Gör. Dr. Sefa ÇELİK'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca lisans öğrenimimden başlayarak yüksek lisans öğrenimimin sonuna kadar emeği olan tüm hocalarıma da çok teşekkür ediyorum.

Tüm hayatım boyunca beni hep destekleyen, her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürler. Ayrıca lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca hep yanımda olan ve beni destekleyen arkadaşlarım başta Deniz BOZOĞLU ve Merve DOĞAN olmak üzere, bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aralık, 2014

Bilge BIÇAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
3. MALZEME VE YÖNTEM	5
3.1.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	5
3.2.IR SPEKTROSKOPİSİ	7
3.2.1.FT-IR Spektrometresi	12
3.3.RAMAN SPEKTROSKOPİSİ.....	15
3.3.1.Raman Spektrometresi	20
3.4.İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM ENERJİ SEVİYELERİ	21
3.4.1.Harmonik Titreşici Modeli	21
3.4.2.Anharmonik Titreşici Modeli	24
3.5.BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIKLIĞI	26
3.6.MOLEKÜLER ENERJİNİN HESAPLANMASI	27
3.6.1.Moleküler Mekanik Yöntemler.....	27
3.6.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler	28
3.6.2.1. <i>Ab-Initio Metodu</i>	28
3.7.MOLEKÜL TİTREŞİM FREKANSLARININ BELİRLENMESİ.....	31
3.7.1.Deneysel Yöntemler.....	31
3.7.1.1. <i>Grup Frekansları</i>	31
3.7.2.Teorik Yöntemler.....	37
3.7.2.1. <i>Normal Koordinat Analizi</i>	37

3.8.LCAO/MO METODU	39
3.9.ATOMİK ORBİTALLER	40
3.9.1.Slater Tipi Atomik Orbitaler	40
3.9.2.Gaussian Tipi Atomik Orbitaler.....	41
3.10.AMİNO ASİTLER	43
3.10.1.Amino Asitlerle İlgili Genel Bilgi	43
3.10.2.Amino Asitlerin Yapısı	45
3.10.3.Amino Asitlerin Adlandırılması	45
3.10.4.Peptit Bağı.....	46
3.11.MOLEKÜLER MEKANİK YÖNTEM İLE PEPTİDLERİN İNCELENMESİ ..	47
3.11.1.TEORİK KONFORMASYON ANALİZİ.....	47
3.11.1.1.Teorik Konformasyon Analizi Yöntemi	47
3.11.1.2.Teorik Konformasyon Analizinde Kullanılan Notasyonlar	47
3.11.1.3.Molekülün Toplam Enerjisi.....	50
3.12.GAUSSIAN PROGRAMI.....	53
4. BULGULAR	55
4.1.MET-SER DİPEPTİDİ	55
4.1.1. Met-Ser Dipeptidini oluşturan Amino Asitler	55
4.1.1.1 Metionin ve Serin Amino Asitleri	55
4.1.2. Met-Ser Dipeptidi ile ilgili Teorik Konformasyon Analizi Sonuçları	57
4.1.2.1. Nötral Met-Ser Dipeptidinin Programa Tanıtılması.....	57
4.1.3.Met-Ser Dipeptidinin Teorik Titreşim Dalga Sayıları Hesaplamaları	61
4.1.4.Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Spektrumlar	73
4.1.5.Met-Ser Dipeptidinin Çalışılmış Dimer Yapıları.....	78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	90
KAYNAKLAR	104
EKLER.....	110
EK 1. BSSE HESABI SONUÇLARI	110
EK 2. MET-SER DİPEPTİDİNİN MONOMER VE DİMER YAPILARINA AİT DİPOL MOMENT, POLARİZE BİLİTE VE HİPERPOLARİZE BİLİTE.	111
EK 3. NBO TEMELİNDE FOCK MATRİSİNİN İKİNCİ DERECE PERTÜRBASYON TEORİSİ ANALİZİ.	112
EK 4. NBO'LARIN ETKİLEŞMELERİNİN DOLULUK MİKTARI İLE ONLARA AİT ENERJİLERİ.	119
EK 5. H BAĞLI NBO'LARIN YAPISI (NATUREL ATOMİK HİBRİTLER AÇISINDAN).	121

EK 6. HOMO-LUMO MONOMER.....	122
EK 7. HOMO-LUMO DİMER.....	123
EK 8. MOLVIB programında kullanılan ölçek (scale) faktörleri.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	125

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Elektromanyetik Dalgalar.	6
Şekil 3.2: IR Spektrometresinin Blok Diyagramı.	9
Şekil 3.3: FT-IR Spektrometresi Blok Diyagramı.	13
Şekil 3.4: FT-IR Spektrometresinin Çalışma Prensibi.	14
Şekil 3.5: Stokes ve Antistokes Saçılması.	16
Şekil 3.6: Raman Spektrometresi Blok Diyagramı.	20
Şekil 3.7: Harmonik titreşici modeli çerçevesinde iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri...23	
Şekil 3.8: Anharmonik titreşici modeli çerçevesinde iki atomlu bir molekülün titreşimsel enerji seviyeleri.....	25
Şekil 3.9: IR Spektra İlişki Çizelgesi.....	32
Şekil 3.10: X-H Gerilme Bölgesi.	32
Şekil 3.11: Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi.	33
Şekil 3.12: Karboksil Grubu Gerilme Bölgesi.....	34
Şekil 3.13: Çift Bağ Gerilme Bölgesi.	35
Şekil 3.14: Parmak İzi Bölgesi.	36
Şekil 3.15: Atomik ve Moleküler Orbital Şeması.	40
Şekil 3.16: Amino Asitlerin Genel Yapısı.....	45
Şekil 3.17: Peptid Bağı Oluşumu.	46
Şekil 3.18: Amino Asitlerin Ψ ve ϕ Enerji Bölgeleri.	48
Şekil 3.19: Amino Asitlerin Yan Zincir Bölgeleri.....	48
Şekil 4.1: Metionin Amino Asidinin Yapısı.	55
Şekil 4.2: Serin Amino Asidinin Yapısı.	56
Şekil 4.3: Nötral haldeki Met-Ser dipeptidinin, atom numaraları yazılmış, dihedral dönüleri tanımlanmış ve programa tanıtılan 2 boyutlu yapısı.....	57

Şekil 4.4: (a)Nötral Met-Ser dipeptidi için Teorik Konformasyon analizi sonucu ile elde ettiğimiz en düşük enerjiye sahip (3.12 kcal/mol) konformasyonun Gaussian 03 programına giriş geometrisi ve (b) Gaussian 03 programında DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) baz setiyle hesaplanması.....	61
Şekil 4.5: Met-Ser Dipeptidinin Molekül İçi Bağları.....	63
Şekil 4.6: Met-Ser Dipeptidine Ait 3800-2800 cm ⁻¹ Bölgesi Deneysel IR ve Raman Spektrumları.....	73
Şekil 4.7: Met-Ser Dipeptidine Ait 1800-400 cm ⁻¹ Bölgesi Deneysel IR ve Raman Spektrumları.....	74
Şekil 4.8: Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel IR Spektrumları Karşılaştırması (a) 6-311++G(d,p) Baz Seti (b)6-31++G(d,p) Baz Seti (c)6-31G(d,p) Baz Seti (d) Deneysel.....	75
Şekil 4.9: Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Raman 4000-2500 cm ⁻¹ Bölgesi Spektrum Karşılaştırması (a) 6-311++G(d,p) Baz Seti (b)6-31++G(d,p) Baz Seti (c)6-31G(d,p) Baz Seti (d) Deneysel.....	76
Şekil 4.10: Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Raman 1800-200 cm ⁻¹ Bölgesi Spektrum Karşılaştırması (a) 6-311++G(d,p) Baz Seti (b)6-31++G(d,p) Baz Seti (c)6-31G(d,p) Baz Seti (d) Deneysel.....	77
Şekil 4.11: Nötral Met-Ser dipeptidinin çalışılmış dimer yapıları.....	78
Şekil 4.12: Met-Ser Dipeptidine Ait En Düşük Dimer,Monomer ve Deneysel IR Spektrumları (a)Dimer (6-31g(d,p)) (b)Monomer (6-311++G(d,p)) (c)Deneysel IR spektrumları.....	81
Şekil 4.13: Met-Ser Dipeptidine Ait En Düşük Dimer,Monomer ve Deneysel Raman Spektrumları (4000-2500 cm ⁻¹) (a)Dimer (6-31G(d,p)) (b)Monomer (6-311++G(d,p)) (c)Deneysel Raman spektrumları.....	82
Şekil 4.14: Met-Ser Dipeptidine Ait En Düşük Dimer,Monomer ve Deneysel Raman Spektrumları (1800-200 cm ⁻¹) (a)Dimer (6-31G(d,p)) (b)Monomer (6-311++G(d,p)) (c)Deneysel Raman spektrumları.....	83

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1: IR Spektroskopi Bölgeleri.	7
Tablo 3.2: Bir Dipeptidin Bölgelere Göre Şekilleri.	49
Tablo 3.3 : Hidrojen Bağ Uzunlukları.....	52
Tablo 3.4: Gaussian Programındaki Bazı Teori Düzeyleri.	54
Tablo 4.1: Metionin amino asidinin konformasyon bölgeleri.....	58
Tablo 4.2: Serin amino asidinin konformasyon bölgeleri.....	58
Tablo 4.3: Nötral Met-Ser dipeptidinin tüm konformasyon bölgelerine göre incelenen konformasyon sayıları ve minimum enerjinin (global enerjinin) bulunduğu konformasyon bölgesi.....	59
Tablo 4.4: Nötral Met-Ser dipeptidinin 3.12 kcal/mol enerjiye sahip en kararlı konformasyon için dönü açıları.	60
Tablo 4.5: Nötral Met-Ser dipeptidinin 3.12 kcal/mol enerjiye sahip global konformasyona etki eden zincir etkileşimleri.....	60
Tablo 4.6: Nötral Met-Ser dipeptidinin 3.12 kcal/mol enerjiye sahip global konformasyona etki eden diğer etkileşme enerjileri.....	60
Tablo 4.7: Konformasyon analizi sonucu enerjisi 3.12 kcal/mol olarak belirlenen konformasyonun DFT teori düzeyinde farklı baz setler kullanılarak elde edilen enerji değerleri.....	62
Tablo 4.8: Nötral Met-Ser dipeptidindeki molekül içi H bağları ve uzunlukları.(6-31G(d,p))...63	63
Tablo 4.9: Met-Ser dipeptidinin optimize olmuş bağ uzunlukları.	64
Tablo 4.10: Met-Ser dipeptidinin optimize olmuş açı değerleri.	66
Tablo 4.11: Met-Ser dipeptidinin optimize olmuş dihedral açı değerleri (°).	69
Tablo 4.12: Nötral Met-Ser dipeptidine ait dimer yapıların DFT-B3LYP/6-31G(d,p) baz seti ile elde edilmiş enerji değerleri.....	79
Tablo 4.13: Met-Ser dipeptidine ait dimer yapıların molekül içi ve moleküller arası H bağ etkileşmeleri.....	80

Tablo 4.14: Dimer 1 formunun hesaplanan dalga sayıları ve Met-Ser dipeptidinin monomer yapısının titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımları, hesaplanan ve deneysel dalga sayıları.....	84
---	----

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ν	: Frekans
λ	: Dalgaboyu
c	: Işık hızı
μ	: Dipol moment
k	: Yay sabiti
ω	: Açısal frekans
Ψ	: Dalga fonksiyonu

Kısaltmalar	Açıklama
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
IR	: Kırmızı altı (Infrared)
LCAO	: Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
NBO	: Naturel Bağ Orbital

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MET-SER DİPEPTİDİNİN TİTREŞİM FREKANS VE KİPLERİNİN KONFORMASYON ANALİZİ VE AB-INITIO DFT YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

BİLGE BIÇAK

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Yrd.Doç.Dr.Serda KECEL GÜNDÜZ

Bu çalışmada Metionin-Serin(MET-SER) dipeptidinin teorik konformasyon analizi yöntemi ile konformasyon olanakları, yapı fonksiyon ilişkisini saptamak amacıyla incelenmiştir. Bu tip moleküllerin keşfi ve aktivitelerinin iyileştirilmesi özellikle biyokimya ve farmakolojide aktif bir çalışma alanıdır.

Metionin protein bazlı bir aminoasittir ve vücuttaki yağların metabolik olarak yakılmasını hızlandıran lipotropik bir moleküldür. İnsan vücudu tarafından sentezlenemediği için beslenme yoluyla dışarıdan temin edilmesi şart olan temel aminoasitlerden biridir. Yeterli miktarda metionin takviyesini diyet içinde veya besin takviyesi olarak almak çok önemlidir. Sisteinle birlikte, kükürt içeren iki aminoasitten biri olan metionin proteinojenik bir amino asittir. Kükürtlü bileşikler tüm canlılarda bulunur ve çok sayıda işleve sahiptir. Eklemlerde kıkırdak üretimi için kükürt gereklidir. Eğer artrit hastalığının başlangıcında kükürt eksikliği var ise, zarar görmüş

dokular için uzun bir iyileşme süreci gerektiği gibi negatif etkileri olabilir. Metionin böylece üç yol için daha bir anlamlıdır: anti-inflamatuar özelliklere sahiptir, bir ağrı kesicidir ve kıkırdak dokusu oluşumunu teşvik eder. Metionin, sistein, taurin, lesitin, fosfatidilkolin ve diğer fosfolipidlerin biyosentezindeki ara maddedir. Ek olarak metionin karnitin ve melatonin gibi diğer proteinlerin sentezi için de büyük rol oynar. Metionin yağ çözücü etkiye sahiptir ve karaciğerde yağ depolanmasını azaltır. Aynı zamanda karaciğer, böbrekler, mesanenin sağlıklı kalması için vücuttan ağır metallerin uzaklaştırılmasında yardımcı olur. Bu amino asit arter fonksiyonlarını korur ve tırnak, saç ve cildin sağlıklı olmasını dengeler. Ayrıca kas büyümesi ve enerji için gereklidir. Bu amino asidin en yaygın kullanım alanı, asetaminofen zehirlenmesi nedeniyle karaciğer hasarlarını önleyici bir tedavi şekli olmasıdır. Diğer kullanım alanları, alkolizm, depresyon, astım, radyasyon, ilaç, bakır zehirlenmesi, şizofreni ve parkinson hastalığının tedavileri bulunmaktadır.[1,2,3]

Metionin içeren dipeptidler de metioninin kullanım alanlarına sahiptir. Met-Ser dipeptidi, antioksidan olarak kullanılmakta ve bağırsak ilaçlarında, antikanser ilaçlarda kullanılmaktadır [4,5]. Dipeptidin, konformasyon analizi yöntemi ile kararlı konformerleri saptanmış, en kararlı konformerin titreşim spektrumları hesaplanarak katı fazdaki IR ve Raman spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Tüm titreşim dalga sayıları ve geometri optimasyonları Gaussian 03 paket programıyla gerçekleştirilmiştir. Dipeptidin titreşim dalga sayıları ve modları ab-initio metodlardan olan Yoğunluk Fonksiyon teorisi (DFT) ve 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca dipeptidin potansiyel enerji dağılımı (PED) da hesaplanmış ve titreşim kipleri belirlenmiştir.

Aralık 2014, 138 Sayfa.

Anahtar kelimeler:Met-Ser Dipeptidi,Konformasyon Analizi,DFT,Ab-initio,IR ve Raman Spektrumu

SUMMARY

M.Sc. THESIS

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF VIBRATIONAL FREQUENCIES AND MODES OF MET-SER DIPEPTIDE AND INVESTIGATION WITH AB-INITIO DFT METHODS

BİLGE BIÇAK

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Physics Department

Supervisor : Asst.Prof.Dr.Serda KECEL GÜNDÜZ

In this work, conformational possibility of a Methionin-Serin(MET-SER) dipeptide was investigated by theoretical conformational analysis, in order to determine the structure-function relation. Discovery of these of type molecules and improvement of their activities is an active working area especially in biochemistry and pharmacology.

Methionine is a protein-based amino acid and lipotropic compound that helps with metabolism and breaks down fat. It is classed as an essential amino acid and cannot be synthesized by the body itself. This means that a sufficient supply of methionine in the diet or as a dietary supplement is of particular importance. Together with cysteine, methionine is one of the two sulfur-containing proteinogenic amino acids. Sulphur compounds occur in all living creatures and have a multitude of functions. The cartilage in the joints requires sulphur for its production. People who suffer from arthritis can experience negative effects such as a prolonged healing process for the damaged tissue,

if there is a sulphur deficiency at the beginning of the illness. Methionine is therefore meaningful in three ways: it has anti-inflammatory properties, is a pain-reliever and stimulates the formation of cartilage tissue.

Methionine is an intermediate in the biosynthesis of cysteine, taurine, lecithin, phosphatidylcholine, and other phospholipids. Furthermore methionine plays an important role in the synthesis of other proteins, such as carnitine or melatonin. Methionine has a fat-dissolving effect and reduces the depositing of fat in the liver. It can also help with chelation, which is the removal of heavy metals from the body to ensure that the liver, kidneys, and bladder remain healthy. This amino acid preserves artery function and maintains healthy nails, hair, and skin. Additionally, it is essential for muscle growth and energy. The most common medical use of this amino acid is as a preventative treatment for liver damage caused by acetaminophen poisoning. Other uses include treating depression, alcoholism, allergies, asthma, copper poisoning, radiation side effects, schizophrenia, drug withdrawal, and Parkinson's disease. [1,2,3]

Also dipeptides containing methionine has area of usage of methionine. Met-Ser dipeptide is used as antioxidant and besides it is used in intestinal drug, anti-cancer drug.

Conformational analysis of dipeptide was performed and the most stable conformation of the dipeptide was determined. The vibrational spectra of the most stable conformers were calculated and compared with those of experimental IR and Raman spectra in solid phase. All vibrational wavenumbers and geometry optimization calculations were performed by 'Gaussian 03' package program. The vibrational wavenumbers and modes of the dipeptide were calculated using the ab-initio methods including, Density Functional Theory (DFT) with 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets. In addition, the potential energy distribution (PED) of the dipeptide was calculated and vibrational modes were determined.

December 2014, 138 Pages.

Keywords: Met-Ser Dipeptide, Conformational Analysis, DFT, Ab-initio, IR and Raman Spectra

1. GİRİŞ

Metionin içeriğinde kükürt bulunan doğal ve gerekli amino asitlerden biridir. Sistein ile birlikte, kükürt içeren iki amino asitten biri olan metionin protein bazlı bir amino asittir. Kükürtlü bileşikler tüm canlılarda bulunur ve çok sayıda biyolojik fonksiyona sahiptir. Eklemelerde kıkırdak üretimi için kükürt gereklidir. Metionin bir yağ çözücü etkiye sahiptir ve karaciğerde yağ depolanmasını azaltır. Kalp ve dolaşım sistemini destekler. Bağ dokusu, tırnak ve cilt yapısında bulunan kolajen üretimi için gereklidir. Ayrıca içerdiği kükürt sebebiyle cilt ve tırnak problemlerini önlemeye yardımcıdır. Metionin kreatin üretimi için de gerekli bir amino asittir. Kreatin kasların hareketi için enerji sağlar ve tüm kas fonksiyonları için gereklidir. Parkinson hastalığı, pankreas semptomları ve üriner bölge enfeksiyonlarının tedavisine yardımcı olur. [1,2,3]

Metionin içeren dipeptidler de metioninin kullanım alanlarına sahiptir. Met-Ser dipeptidi, antioksidan olarak kullanılmakta ve bağırsak ilaçlarında, anti-kanser ilaçlarda kullanılmaktadır. [4,5]

Tez çalışmamızda Metionin-Serin dipeptidinin teorik konformasyon analizi yöntemi ile serbest halde mümkün olan konformasyonları saptanmış, en kararlı konformasyon ve enerjisi Fortran programı ile elde edilmiştir.

En düşük enerjiye sahip konformasyon daha sonra Gaussian 03 paket programına tanıtılıp, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yardımıyla geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve her bir kararlı konformasyona ait titreşim dalga sayıları, uygun ölçek çarpanları kullanılarak, deneysel değerlere yaklaştırılmıştır.

Yine Gaussian 03 paket programı ile, molekül içi ve moleküller arasındaki hidrojen bağ etkileşimleri, moleküller arası yük geçişi, rehibridizasyon, moleküler sistemlerdeki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu ve konjugatif etkileşmelerini anlamak için yapılan NBO (naturel bağ orbitali) analizi de monomer ve dimer yapılar için yapılmıştır. Molekülümüzün dipol moment, polarizebilite, hiperpolarizebilite hesabı yapılmıştır. Dimer formun BSSE(Basis Set Superposition Error) hesabı da yapılmıştır.

HOMO ve LUMO enerjileri kuantum kimyası açısından önemli parametrelerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi elektron alma özelliğini ifade eder. Yine molekülümüzün monomer ve dimer formları için HOMO-LUMO enerji hesabı yapılmıştır.

Titreşim kiplerine ait temel bantların belirlenebilmesi için, oda sıcaklığında, katı fazda, dipeptidin IR spektrumu ve Raman spektrumu kayıt edilmiş, belirgin pikler spektrumlar üstünde işaretlenmiş ve literatür verileri ile karşılaştırılmıştır. Ek olarak dipeptidin dimer yapıları da incelenmiş ve titreşim dalga sayıları hesaplanarak, monomer yapılar ile farklar tablo ve şekiller üstünde belirtilmiştir.

Yapılan literatür taramasında çalıştığımız Met-Ser dipeptidine ait herhangi bir teorik ve deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışma sonucu elde ettiğimiz sonuçlar, incelediğimiz dipeptidin kimyasal aktivitesi ve konformasyonel yapıları arasındaki ilişkiyi açığa çıkarması nedeniyle son derece önemlidir. İncelediğimiz dipeptid ilaçların yapısında kullanıldığı için farmakoloji bilimi açısından büyük önem taşımaktadır ve elde edilen sonuçlar dipeptidlerin biyolojik aktivitelerinin dayandığı fiziksel temellerin anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

Biyolojik sistemlerde moleküllerin gerçekleştirmek ya da başlatmak durumunda oldukları birçok reaksiyonun çeşitliliği, moleküllerin geometrik yapılarına, başka moleküllerle etkileşmelerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, amino asitlerden oluşmuş bir protein, metal atomları yada küçük organik moleküllerin taşınması gibi oldukça değişik yapı ve görevlere sahiptir. Bu görevleri yerine getirebilmek için de kararlı bir yapıda olması gerekir. Yani en düşük enerjili halde bulunması gerekir.

Yapılan teorik çalışmada incelenilen dipeptidin en kararlı yapısını bulmak için öncelikle Teorik Konformasyon Analizi yönteminden yararlanılmıştır. Bu analiz için Prof. Dr. Niftali GODJAYEV tarafından yazılan Fortran programını kullanılmıştır. Bu program içinde moleküler etkileşmeleri ve farklı konformasyonlar arasından en kararlı yapıda olan konformasyon elde edilmiştir.

Moleküllerin geometrik yapıları ile elektronik ve titreşimsel özellikleri birbiri ile bağlantılı olduğu için titreşim spektroskopisi içindeki teorik ve deneysel yöntemlerden yararlanılmıştır.

Elektronik yapı hesaplamaları molekül yapısı hakkında bilgi verir. Bu hesaplamalar için Gaussian 03 paket programı kullanılmıştır. Gaussian 03 paket programı, moleküllerin özellikleri ve reaksiyonlarını içeren; moleküler enerjiler ve yapıları, titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, atomik yükler, elektron ilgileri ve iyonlaşma potansiyelleri, termokimyasal özellikleri, polarizebilite, hiperpolarizebilite, elektrostatik potansiyeller ve elektron yoğunluklarının belirlenmesi için kullanılan bir programdır.

Deneysel kısımda titreşim frekanslarını belirlemek için IR ve Raman spektroskopileri kullanılmıştır. IR spektroskopisi için Jasco 300E FT-IR (2 cm⁻¹ çözünürlükte) spektrometresi, Raman spektroskopisi için de, Jasco NRS 3100 Dispersif Raman spektrometresi kullanılmıştır ve moleküle ait spektrumlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada Metionin-Serin dipeptidinin teorik konformasyon analizi yöntemi ile yapı fonksiyon ilişkisini saptamak amacıyla konformasyonları incelenmiş ve en düşük enerjili konformasyon ve enerjisi elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu konformasyon, Gaussian 03 paket programına tanıtılmış, ab-initio hesaplamalarından olan DFT(Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) yöntemi, B3LYP fonksiyonu, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak optimizasyon ve titreşim dalga sayıları elde edilmiştir. Titreşim frekanslarının potansiyel enerji dağılımları belirlenerek, titreşim kipleri saptanmıştır. Met-Ser molekülünün monomer ve dimer formlarının harmonik kuvvet alanı, ölçeklendirilmiş kuantum mekanik kuvvet alanı yöntemi ile sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeylerinde değerlendirilmiştir.

IR spektrumları, 4000-400 cm^{-1} orta infrared bölgede Jasco 300E FT-IR spektrometresi (2 cm^{-1} çözünürlükte) ile, Raman spektrumları NRS 3100 spektrometresi ile de 4000-200 cm^{-1} bölgelerinde kayıt edilip, spektrumlar üstünde belirgin pikler işaretlenmiştir. Daha sonra deneysel ve teorik veriler karşılaştırılarak tablolar halinde verilmiştir. Ayrıca dipeptidin dimer yapıları da çalışılmış, en düşük enerjili dimer yapısı bulunup, titreşim frekans ve kipleri belirlenmiş ve monomer yapı ile karşılaştırması şekil ve tablolar halinde sunulmuştur.

Dimer ve monomer yapıda yaptığımız diğer hesaplamalarda yine Gaussian 03 paket programında yapılmıştır. Bu hesaplamalar, molekül içi ve moleküller arasındaki hidrojen bağ etkileşimleri, moleküller arası yük transferi, rehibridizasyon ve konjugatif etkileşimleri anlamak için yapılan NBO (naturel bağ orbital) analizi, molekülün optik özelliklerini belirlemek için yapılan dipol moment, polarizebilite, hiperpolarizebilite hesaplamaları ve HOMO-LUMO enerji değerlerinin belirlenmesi ile ilgili hesaplamalardan oluşmaktadır.

Ek olarak dimer formları için BSSE (Basis Set Superposition Error) hesabı da yapılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının ve bazı parçacıkların bir madde tarafından; saçılması, yansıtılması, soğurulması veya salınması ile ilgilenen bilim dalıdır. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

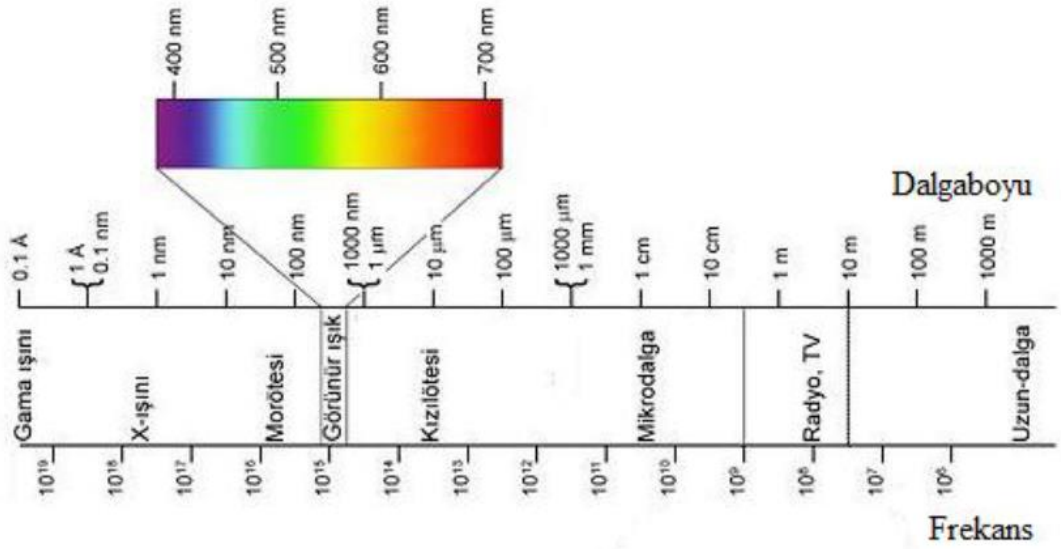
Moleküler spektroskopide elektromanyetik dalgaların numune molekülleri ile etkileşmesi incelenir. Elektromanyetik dalgalar ile numune molekülleri arasındaki etkileşmelerin incelenmesi moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları hakkında bilgi verir.

Numune molekülleri elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde başlangıçtaki enerjisi, elektromanyetik dalgayı soğurması veya salmasıyla değişir. Soğurulan ya da salınan elektromanyetik dalga'nın frekansı, bant şiddeti incelenerek, etkileştiği molekülün simetrisi, bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri, kararlılığı gibi önemli bilgiler elde edilmesini sağlar.

Elektromanyetik Spektrum

Elektromagnetik ışının özellikleri klasik dalga modeli ile tanımlanabilir. Bu modelde dalga boyu, frekans, hız ve genlik gibi parametreler kullanılır. Dalgaboyu (λ) ard arda gelen maksimum veya minimumlar arasındaki doğrusal uzaklıktır ve birimi uzunluk birimidir (cm). Frekans (ν) ise belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısı olup birimi s^{-1} veya buna eşdeğer Hertz (Hz) dir. Frekans, dalgaboyu ve ışının yayılma hızı arasında; $c=\lambda\nu$ bağıntısı vardır. Dalga sayısı cm cinsinden dalga boyunun tersi olup, birimi cm^{-1} dir. ($\bar{\nu} = 1/\lambda$)

Elektromagnetik ışın (radyasyon) ortamdan çok büyük hızlarda geçen bir enerji tipidir. Bu enerji ışımaya ve ısıtma etkisiyle anlaşılabilir. Gama ışınları, X-ışınları, UV, mikrodalga ve radyo ışınları bu tür enerjilerdir.



Şekil 3.1: Elektromanyetik Dalgalar.

Radyo dalgaları bölgesinde, yani birkaç kHz'den birkaç yüz MHz'e kadar olan bölgede nükleer rezonans geçişlerini gözleriz.

1 ile 1000 GHz arasındaki mikrodalga bölgesi, elektron spin rezonans bölgesinin spektrumunun bölgesidir. Ancak aynı zamanda bu bölge, özellikle gaz fazındaki küçük moleküllerin dönme spektrokopisi bölgesinde de kalmaktadır. Bu bölgenin üst ucu uzak kırmızı altı spektral bölgesiyle hemen hemen üst üste durmaktadır.

Kırmızı altı spektral bölgesi mikrodalga bölgesinin üst ucundan başlayıp 800 nm'nin yakınlarında dalga boylarına sahip olabilen görünür bölgenin başlangıcına kadar uzanmaktadır. Uzun dalga boyu ucu, yani uzak kırmızı altı bölge ($\lambda=0.1-1 \text{ mm}$) dönme spektrumlarını uyarmada kullanılabilirken, kısa dalga boyu ucu ($\lambda=10^{-3}-10^{-1} \text{ mm}$) moleküllerin karakteristik titreşim spektrumlarının gözlemlendiği bölge olmaktadır.

Morüstü ve görünür bölge, atom ve moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılması ile oluşan elektronik geçişlerin incelendiği bölgedir.

X-ışınları bölgesi, bir atom veya molekülde iç kabuktaki elektronların kopartılması ve bu boşluğun bir üst kabuktaki elektronla doldurulması sonucu bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişin gözlemlendiği bölgedir.

Gama ışınları bölgesi, çekirdek parçacıklarının yeniden düzenlenmesi ile ilgilidir. Radyoaktif çekirdekler tarafından ve belirli nükleer tepkimeler süresince yayınlanan elektromanyetik dalgalarıdır.[6,7,8]

3.2.IR SPEKTROSKOPİSİ

Bir molekül temel elektronik düzeydeyken, molekül içinde yer alan atomlar denge konumu civarında küçük genliklerde titreşim yaparlar. Bu titreşimler moleküllerin optik spektrumlarında kendini gösterebilmektedir; bu hareketin frekansı spektrumun infrared bölgesine düşmektedir. Elektromagnetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı 10000-10 cm^{-1} veya dalga boyu 0.77-1000 μm aralığındaki ışını kapsar. Uygulama yönünden IR bölge üç gruba ayrılır:

Tablo 3.1: IR Spektroskopi Bölgeleri.

	<i>Dalga boyu,μm</i>	<i>Dalga sayısı,cm^{-1}</i>	<i>Frekans,Hz</i>
<i>Yakın IR</i>	0.78-2.5	10000-4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
<i>Orta IR</i>	2.5-50	4000-200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
<i>Uzak IR</i>	50-1000	200-10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}

Yakın IR spektral bölgede üstton geçişleri, orta IR spektral bölgede molekülün temel titreşimleri, uzak IR spektral bölgede ise molekülün torsiyon ve düzlem dışı açılı titreşimleri, moleküllerin serbest dönme geçişleri kristallerdeki örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri incelenir. [9,10]

Kırmızı altı (infrared) spektroskopisinin en çok kullanıldığı alan organik bileşiklerin tanımlanmasıdır; bu maddelerin spektrumlarında çok sayıda maksimum ve minimumların olduğu absorpsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle kıyaslanmasına olanak verir. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. İki maddenin spektrumu her bakımından aynı olamaz (insanlardaki parmak izi gibi). Bunun ek istisnası optik izomerlerdir. Başka bir deyişle optik izomerlerin infrared spektrumları aynıdır. Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} den küçük dalga sayıları bilimsel araştırmalarda daha çok kullanılır. Bunun nedeni, pek çok maddenin tanımında kullanılan absorpsiyon bandları 2000 cm^{-1} den küçük dalga sayılarında bulunmasıdır. Bundan dolayı da bu bölgeye parmak izi bölgesi denir ve spektrumu iki kat genişletilerek alınır. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilir.

İnfrared spektroskopisinde x ekseninde dalga sayısı ölçeği kullanılır. Bilindiği gibi dalga sayısı ölçeği, frekans ölçeğinden farklıdır. Ancak aralarında,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.1)$$

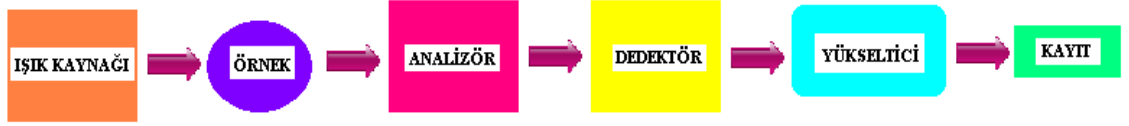
şeklinde bir bağıntı vardır.[6]

Absorpsiyon ve Dipol Moment

Infrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Bir molekül üzerine düşen ışının elektrik bileşeninin frekansı, molekülde bulunan bir titreşim hareketinin frekansına uyunca absorpsiyon olur. Absorpsiyon sonucu ışının enerjisi moleküle geçer ve titreşimin genliği artar.

IR Spektrometresi

Bütün IR spektrometreleri geniş bantlı bir kaynak (genellikle bir akkor seramik materyal), IR ışığı toplamak ve bir örnek üzerine göndermek için optikler, bir IR dedektör ve geçen ışığın dalga boyuna bağlı analizi için bazı araçlar içerirler.



Şekil 3.2: IR Spektrometresinin Blok Diyagramı.

Işık Kaynakları

İnfrared spektrometresinde kullanılan ışık kaynağı infrared ışıması yapan ve elektrikle 1600-2000 K kadar ısınabilen sert katı maddelerdir.

Nerst Çubuğu: Uzunluğu 20 mm, çapı 1-2 mm olan nadir toprak metali oksitlerinden yapılmıştır.

Globar Çubuğu: 5 mm çapında, 500 mm uzunluğunda silisyum karbürden oluşmuş bir silindiridir.

Tungsten-Flaman Lambası: Dalgaboyu 0.78-2.5 μm (yakın IR) arasındaki bölgede ışımaya yapan bir ışık kaynağıdır.

Civa-Ark Lambası: Uzak IR (50 μm den büyük) bölgesi için kullanılan bir ışık kaynağıdır.

Nikron Teli : %80 Nikel ve %20 Kromdan oluşmuştur. Bu ışık kaynağı uzun ömürlüdür.

Örnek hazırlama

IR spektrumu alınacak örnek katı bir malzeme ise; 1mg örnek ve 100mg civarında 4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} bölgede hiçbir soğurması olmayan Potasyum Bromür(KBr) ile karıştırılıp 10 tonluk basınç altında şeffaf bir tablet haline getirilerek spektrum çekilir. Örnek sıvı ise ve uygun bir çözücüsü yoksa bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince (genellikle 0,01mm kadar) bir film haline getirilir. Çözeltiler ise 0,1-1mm kalınlık oluşturacak şekilde NaCl kristalleri arasına konur. IR spektrumu için kullanılacak çözeltiler CCl_4 , CHCl_3 ve CS_2 gibi IR de az absorpsiyon yapan çözücülerdir.

Analizör

Örnek üzerine gönderilen kırmızı-altı bölgedeki ışınlar, monokromatörler vasıtasıyla frekanslarına ayrılır. IR spektrometreleri analizörün çeşidine göre dispersif spektrometreler ve FT-IR (Fourier Transform -Infrared) spektrometreleri olmak üzere iki gruba ayrılır. Dispersif spektrometrelerde monokromatör olarak hem prizma hem de optik ağ kullanılabilir. FT-IR spektrometrelerinde analizör yerine Michelson interferometresi kullanılır.[10,11,12]

Dedektörler

- *Piroelektrik Dedektörler:* En çok kullanılan triglisin sülfattır. Böyle bir dielektrik madde (özel ısı ve elektrik yalıtkan) üzerine bir elektrik alanı uygulandığı zaman, elektriksel polarlanma olur. Bu elektriksel polarizlenme, pek çok madde de dışarıdan uygulanan elektrik alanı kaldırılınca sıfır olur. Halbuki, piroelektrik maddelerdeki polarizlenme elektrik alanı kaldırıldığı zaman bile, sıcaklığa bağlı olarak daha bir süre devam eder. Bundan yararlanmak için piroelektrik kristal madde, biri infrared ışınlarını geçiren iki elektrot arasına yerleştirilir. Böylece sıcaklığa bağlı bir kapasitör elde edilir. Kapasitör üzerine infrared ışınları geldiği zaman, piroelektrik kristal derinliğince yük dağılımı değişir ve bu değişme kapasitörün iki ucuna bağlanan bir devreyle tespit edilir. Bu akımın şiddeti; piroelektrik kristalin yüzey alanına ve sıcaklıkla polarizlenmenin değişme hızına bağlı olarak değişir. Piroelektrik maddeler kalıcı polarizlenmelerini Curie noktasına (sıcaklığına) kadar ısıtıldıkları zaman

kaybederler. Triglisin sülfat için Curie noktası 47°C dir. Piroelektrik dedektörler üzerine gelen ışınlar anında cevap verebilen çok kullanışlı düzeneklerdir.

- *Fotoiletken Dedektörler:* Yapımında yarı iletken maddeler kullanılır. Böyle bir madde tarafından ışın enerjisi absorplanınca valans elektronları, yarı dolu olan bir üst tabakaya geçerler ve burada serbestçe dolaşırlar. Bunun sonucu böyle maddeler daha iletken hale gelirler. Başka bir deyişle elektrik dirençleri düşer. En çok kullanılanı kurşun sülfürdür. Bu yakın infrared bölgede kullanılır. Orta ve uzakta cıva kadmiyum tellürür kullanılır. Ancak böyle bir dedektör sıvı azotla soğutulularak (77 K) çalıştırılır. Böylece cihazın gürültüsü asgariye indirilir. Piroelektrikten daha iyi sonuç verir.
- *Termal Dedektörler:* Işınlardan ısıtma etkisine cevap veren düzeneklerdir. Ancak bunlar, infrared bölgesinin en kısa dalga boylu ışınları için kullanılır. Bu düzeneklerde ışın enerjisi küçük bir siyah cisimde absorplanır ve yükselen sıcaklık ölçülür.[11]

Yükseltici

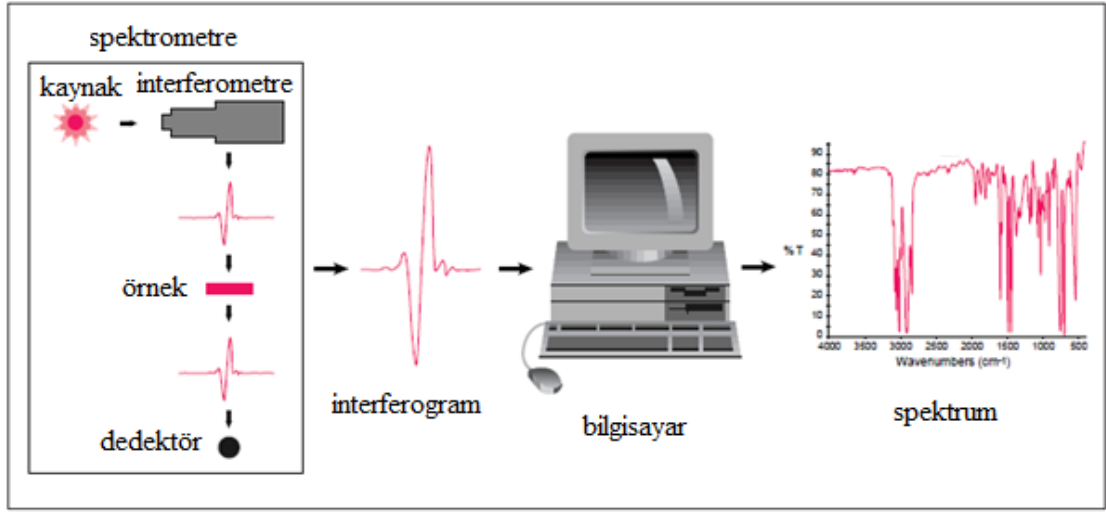
Frekanslarına ayrılmış IR ışınımı dedektör tarafından elektrik sinyaline dönüştürüldükten sonra ışının şiddetini artırır.

Kayıt

Yükselticiden geçerek şiddeti artırılmış olan ışının frekanslarının şiddeti çizilir.

3.2.1.FT-IR Spektrometresi

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrometresi, dispersif aletlerle karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. Dispersif aletlerde başlıca zorluk yavaş tarama süresiydi. Aynı anda infrared frekanslarının tümünün ölçümü için bir metoda ihtiyaç vardı. Bunun için oldukça basit optik bir cihaz olan *interferometre* geliştirildi. İnterferometreler içinde infrared frekanslarının tümünün kodlandığı tek tip bir sinyal üretirler. Sinyal birkaç saniyede çok çabuk ölçülebilir. Bu nedenle, numune başına düşen zaman birkaç dakikadan birkaç saniyeye düşer. Çoğu interferometre, gelen infrared ışınını alan ve onu iki optik ışına bölen bir ışın ayırıcı çalıştırır. Bir ışın düzlemde sabit düz bir aynadan yansır. Diğer ışın, ışın ayırıcıdan çok kısa bir mesafe hareket sağlayan bir mekanizma üzerindeki düz bir aynadan yansır. İki ışın aynalardan sırasıyla yansır ve ışın ayırıcıda tekrar toplanır. Çünkü bir ışın sabit uzunlukta yol alır, diğer ışın ise hareketli aynadan dolayı aldığı yol değişir. İnterferometreden çıkan sinyal bu iki ışının karışımının sonucudur. Sonuç sinyal, kaynaktan gelen her infrared frekansı hakkında bilgi sahibi olan sinyali oluşturan her veri noktasının (hareketli aynanın bir pozisyonunun fonksiyonu) benzersiz özelliğine sahip bir interferogram olarak adlandırılır. İnterferogram olarak ölçülmesinin anlamı, tüm frekansların aynı anda ölçülüyor olmasıdır. Böylece interferometrenin kullanımı oldukça hızlı ölçümlerle sonuçlanır. Ölçülen interferogram sinyali direkt olarak spektruma çevrilemeyebilir çünkü araştırmacılar tanımlama yapmak için bir frekans spektrumu isterler. Bunun için de çok iyi bilinen bir matematik tekniği olan Fourier dönüşümü kullanılır. Bu dönüşüm analiz için istenen spektral bilgiyi kullanıcıya veren bilgisayar yardımıyla yapılır.



Şekil 3.3: FT-IR Spektrometresi Blok Diyagramı.

○ *Örnek Analiz Süreci*

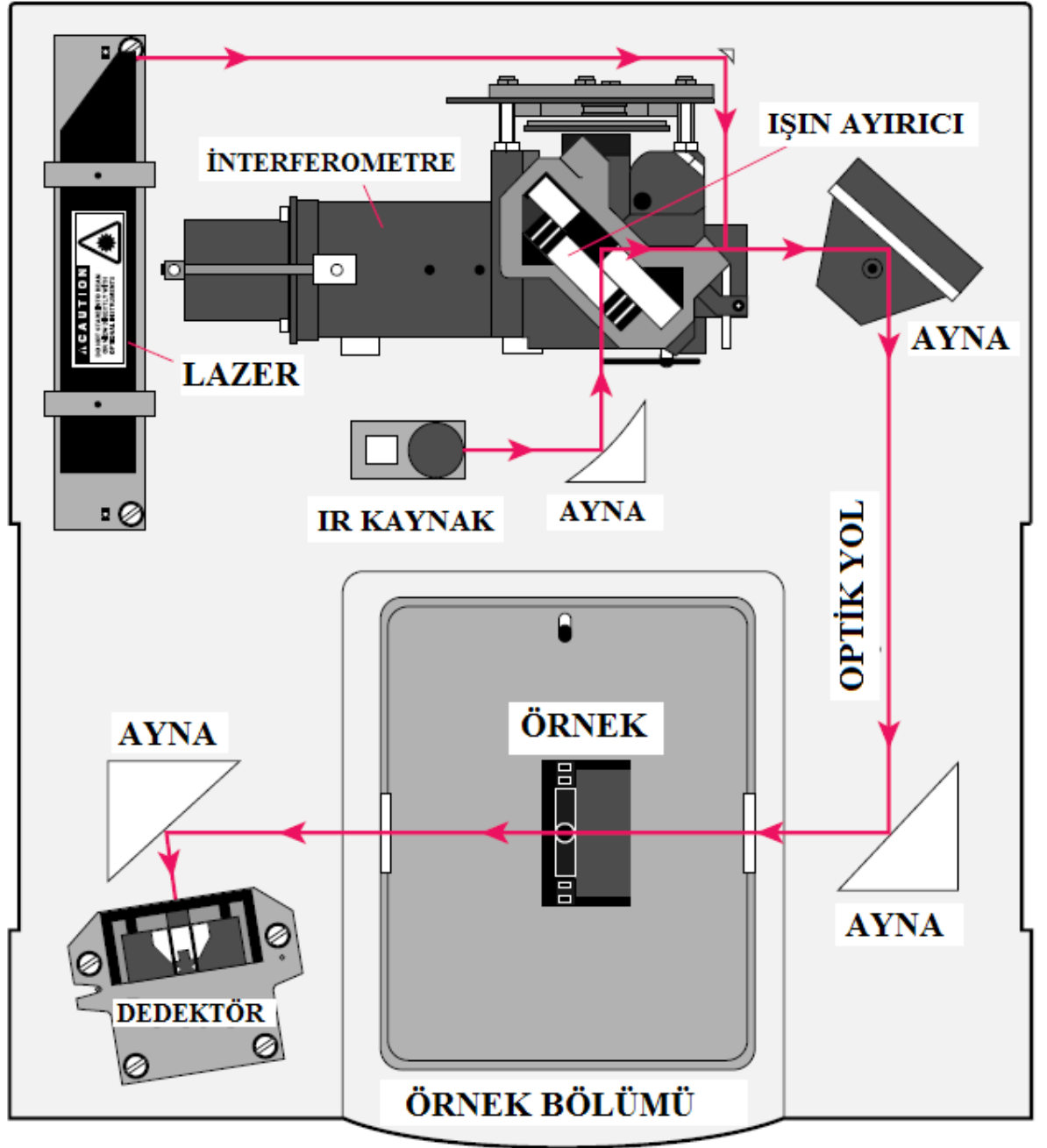
1.*Kaynak*: İnfrared enerji, parlak bir kara cisim kaynağından yayımlanır. Bu ışın, örnekten çıkan enerji miktarını kontrol eden bir açıklıktan geçer.

2.*İnterferometre*: Işın, spektral kodlamanın yer aldığı interferometreye girer. Sonuç interferogram sinyali daha sonra interferometreden çıkar.

3.*Örnek*: Işının örnek yüzeyinden yansması ya da geçmesi bu yapılan analizin çeşidine bağlıdır. Örneğin benzersiz özelliği olan özel frekansları absorblanır.

4.*Dedektör*: Işın son ölçüm için dedektöre geçer. Kullanılan dedektörler özellikle özel interferogram sinyali ölçümü için dizayn edilmektedir.

5.*Bilgisayar*: Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve Fourier dönüşümünün yapıldığı bilgisayara gönderilir. Son infrared spektrumu daha sonra yorumlama ve ileri işlemler için kullanıcıya verilir.



Şekil 3.4: FT-IR Spektrometresinin Çalışma Prensibi.

Bir background (arka plan) spektrumu ölçülmeli çünkü absorpsiyon şiddeti için ilgili bir ölçeğin olmasına ihtiyaç duyulur. Bu normalde örneksiz bir ölçümdür. Işının geçiş yüzdesinin belirlenmesi için örnek ile ölçülen spektrumla karşılaştırılması gerekebilir. Örnekle ölçülen spektrumdan background (arka plan) spektrumu çıkarılır. Böylece verilen tüm spektral özellikler tam olarak örneğe bağlıdır. Tek bir background (arka

plan) ölçüm bir çok örnek ölçümü için kullanılabilir çünkü bu spektrum cihazın kendi karakteristik spektrumudur.

FT-IR spektrometresinin dispersife göre birçok avantajı vardır. FT-IR ile çoğu ölçüm çok kısa bir sürede yapılır çünkü frekansların hepsi aynı anda ölçülür. Bakımı ve kullanımını daha kolaydır. [12,13,14]

3.3.RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi titreşim enerjisi üzerine kurulmuştur. Gelen ışının dalga boyuyla maddeden saçılan ışının dalga boyu arasındaki farklar orta infrared bölgesinde görülen dalga boylarının aynıdır. Bu bakımdan bu iki spektroskopi metodu arasında benzerlikler vardır. Ancak, bu iki spektroskopi metodunun dayandığı temel olaylar birbirinden çok farklıdır.

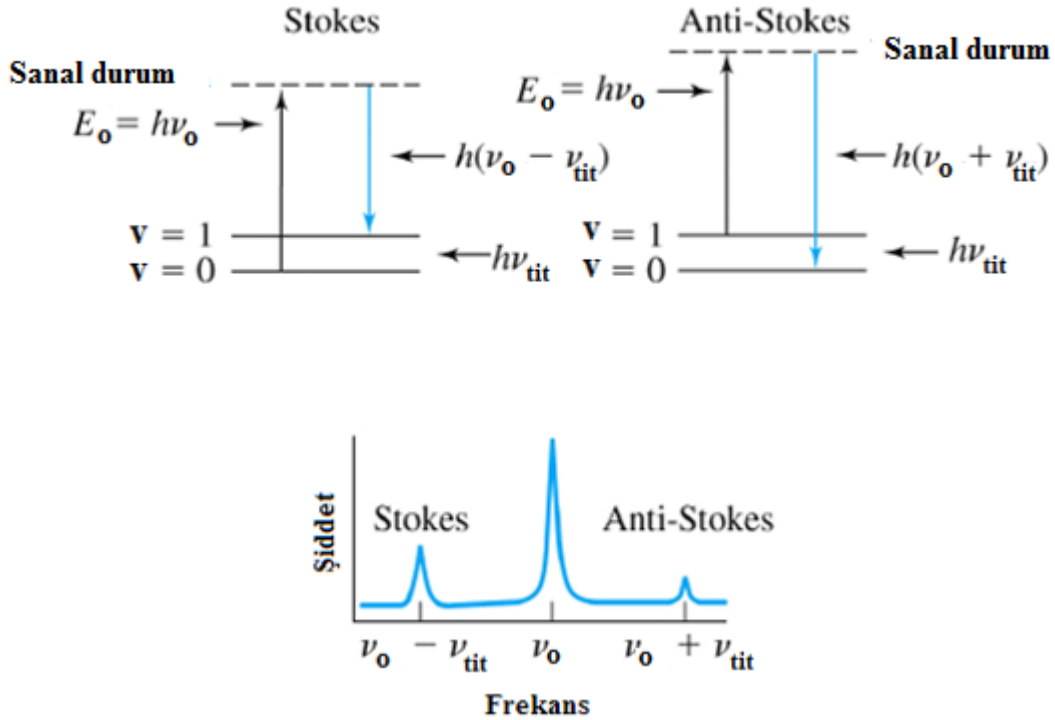
Raman spektroskopisinin infrared yöntemine kıyasla önemli bir avantajı suyun spektrumu engellememesidir; Raman spektrumu ile sulu çözeltiler çalışılabilir. Ayrıca cam ve kuvarz hücreler kullanılabilir, infrared yönteminde olduğu gibi, sodyum klorür gibi pencerelerle çalışma zorunluluğu yoktur.

Lazerler keşfedilmeden önce, Raman spektrumları çok zayıf oluyor ve bunlardan yararlanmak pek kolay olmuyordu. Ayrıca, bu spektroskopide kullanılan monokromatik ışın demeti maddede floresans olayı meydana getiriyordu. Eskiden Raman spektroskopisinde kısa dalga boylu ışınlar (cıva buharı ışınları gibi) kullanılırken, bugün artık infrared ışınları bile kullanılmaktadır (infrared ışınları maddede floresans veya fosforesans olayı meydana getirmez). Buna ilave olarak artık Fourier dönüşümlü Raman spektroskopisi cihazları da kullanılabilir. [11,15,16]

Çalışma Prensipleri

Bir numunenin görünür bölge veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Işın saçılması sırasında saçılan ışının büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışının enerjisine eşit olur ve bu tür elastik çarpışma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışının çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma yapar




ve bu olaya *Raman saçılması* adı verilir. Rayleigh saçılması Raman saçılmasına göre yaklaşık ~ 100 kez daha şiddetli bir saçılmadır. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelemesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Raman spektroskopisi yönteminde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar *Raman kayması* olarak adlandırılır [17]. Düşük enerjilerdeki Raman spektral çizgilerinin görünümü floresans deneylerinde gözlenen çizgilere benzer; bu nedenle bu yöndeki Raman kaymalarına “*Stokes kaymaları*” denir. Yüksek enerji yönündeki kaymalara “*anti-Stokes kaymaları*” denir. Anti-Stokes çizgileri, daima, karşılığı olan Stokes çizgilerinden daha zayıftır [15,16].



Şekil 3.5: Stokes ve Antistokes Saçılması.

Raman Olayının Kuantum Mekaniksel Açıklaması

Örnek moleküller ν_0 frekansında elektromanyetik dalga ile ışımlandığında, $h\nu_0$ enerjili fotonlarla bombardıman ediliyor demektir. Bu fotonlarla molekül elastik ve inelastik çarpışma yapar. Elastik çarpışma sonucu saçılan foton $h\nu_0$ enerjisine sahiptir. Eğer molekül ile foton arasında bir enerji alışverişi olmuşsa, çarpışma inelastiktir. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 \pm \nu_{tit})$ olur. Eğer molekül, başlangıçta taban titreşim enerji seviyesinde ise, fotondan belli bir enerji soğurarak uyarılmış duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 - \nu_{tit})$ 'dir. Molekül başlangıçta uyarılmış enerji seviyesinde ise fotona enerji aktararak taban duruma geçer. Bu durumda saçılan fotonun enerjisi $h(\nu_0 + \nu_{tit})$ olur. ν_{tit} , molekülün titreşim frekansıdır. Saçılmalarda çıkan enerji;

$h \nu_0$		Rayleigh Saçılması	
$h(\nu_0 - \nu_{tit})$		Stokes Saçılması	} <i>Raman</i>
$h(\nu_0 + \nu_{tit})$		Anti-Stokes Saçılması	

Raman Olayının Klasik Olarak Açıklaması

Örnek üzerine ν_0 frekanslı elektromanyetik dalga gönderildiğinde, elektromanyetik dalganın elektrik alanı ile molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri etkileyecektir. Molekülün başlangıçta dipol momenti yoksa, dış alanın etkisiyle molekülde + ve - yük merkezleri birbirinden ayrılarak bir dipol moment oluşacaktır. Eğer molekülde + ve - yük merkezleri varsa (yani bir dipol varsa), uygulanan alan etkisiyle indükleneyecektir. Bu etkileşme

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$

indüklenmiş dipol moment *molekülün kutuplanma yatkınlığı* *gelen emd'nin elektrik alanı*

(3.2)

ile verilir.

Bu terimler daha açık yazılacak olursa;

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (3.3)$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (3.4)$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (3.5)$$

elde edilir.

$\alpha_{i,j}$ = j doğrultusundaki elektrik alan bileşeninin i doğrultusunda indüklediği dipol moment katsayısıdır. Kutuplanma yatkınlığı Taylor Serisine açılırsa;

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (3.6)$$

elde edilir.

Burada α_e : molekülün denge konumunda kutuplanabilirliği

$Q = r - r_e$: titreşim koordinatı

r : verilen bir anda çekirdekler arası uzaklık

Eğer molekül ν_{tit} frekansıyla titreşiyorsa, Q 'nun kendisi, zamanın fonksiyonu olmalıdır.

$$Q = Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \quad (3.7)$$

(3.6) denkleminde ilk iki terim alınır ve (3.7) kullanılırsa,

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \quad (3.8)$$

Bu ifade ilk denkleminde yerine yazılırsa ve $E = E_0 \sin(2\pi\nu_0 t)$ olarak alınır,

$$\mu = E_0 \alpha_e \sin(2\pi\nu_0 t) + E_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 [\sin(2\pi\nu_{\text{tit}} t) \sin(2\pi\nu_0 t)] \quad (3.9)$$

elde edilir. Bu ifade trigonometri kullanılarak yeniden düzenlenecek olursa,

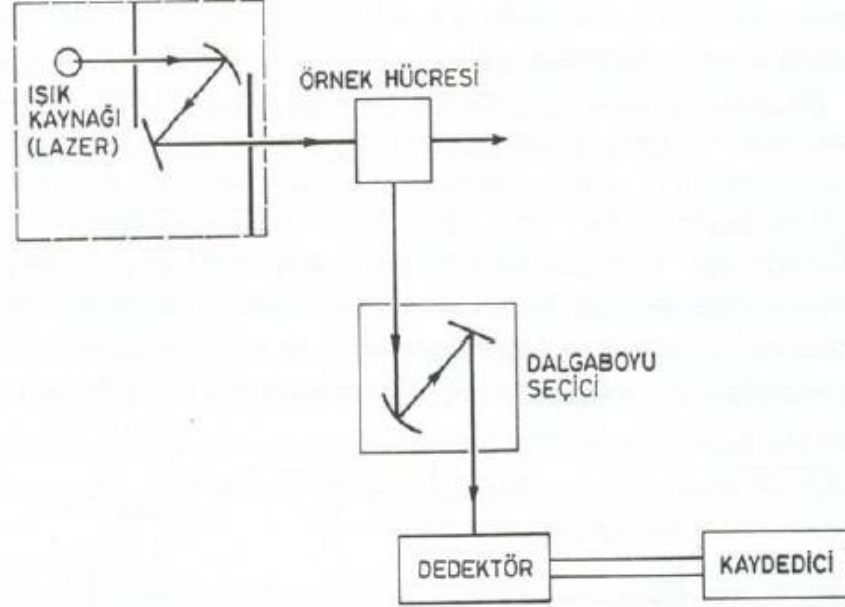
$$\mu = \underbrace{E_0 \alpha_e \sin(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh Saçılması}} + \frac{1}{2} E_0 Q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 [\underbrace{\cos 2\pi(\nu_{\text{tit}} - \nu_0) t}_{\text{Stokes Saçılması}} - \underbrace{\cos 2\pi(\nu_{\text{tit}} + \nu_0) t}_{\text{Anti-Stokes Saçılması}}] \quad (3.10)$$

bulunur.

Eğer molekülün titreşimi sırasında α değişiyorsa, o zaman bu titreşim Raman spektroskopisinde gözlenebilir. Buna Raman aktiflik (gözlem) şartı denir.

Ramanda $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$ ise o titreşim Ramanda gözlenebilir, yani Raman aktiftir. Özdeş iki atomlu moleküllerin (örneğin H_2) değişen bir dipol momentine olmadığı için IR'de gözlenemez (aktif değildir). Ancak Ramanda gözlenebilir [6].

3.3.1.Raman Spektrometresi



Şekil 3.6: Raman Spektrometresi Blok Diyagramı.

- *Lazer Kaynağı:* Kullandığımız NRS 3100 Dispersif Mikro Raman spektrometresinde iki lazer kaynağı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi 532 nm dalga boyuna sahip Nd:YAG lazeridir ve çıkış gücü yaklaşık 30-60 mW kadardır ve yeşil renktedir. İkinci lazer kaynağımız da 785 nm dalga boyuna sahip kırmızı diyot lazeridir. Çıkış gücü yaklaşık 250 mW kadardır. [10]
- *Örnek-Aydınlatma sistemleri:* Raman çalışmalarında örnek hazırlaması infraredde olduğundan daha basittir. Kaynak küçük bir alan üzerine tam olarak odaklanmıştır ve yayınlanan ışının bir yarık üzerine en etkin şekilde odaklanması sağlanmıştır. Bu durum çok küçük örneklerin bile incelenmesine olanak sağlar. Raman spektrometrelerinde dalga boyu ayırıcıları olarak grating (kırınım ağı) sistemi bulunur. Ayırma gücü yaklaşık $2-4 \text{ cm}^{-1}$ dir. Kullandığımız spektrometrede 3 grating (kırınım ağı) sistemi bulunmaktadır; 1800 çizgi/mm, 600 çizgi/mm, 1200 çizgi/mm.[10,15,16]

➤ *Dedektör:* Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüp veya CCD dedektör kullanılır.[10]

3.4.İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM ENERJİ SEVİYELERİ

Moleküller içindeki atomlar, elektronik taban hallerinde buldukları denge konumları civarında titreşim hareketi yapabilirler. Bu titreşimler moleküllerin optik spektrumlarında kendini gösterebilmektedir; bu hareketin frekansı spektrumun kırmızı altı (IR) bölgesine düşmektedir.

İki atomlu moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hesaplanırken atomların birbirlerine bir yay ile bağlı olduğu varsayılır.

Harmonik titreşici modeline göre iki atomlu bir molekülün titreşim frekansı;

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.11)$$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.12)$$

k: iki atomu birbirine bağladığı düşünülen yayın kuvvet sabiti

μ : iki atomun kütlelerinden oluşmuş indirgenmiş kütle.

3.4.1.Harmonik Titreşici Modeli

Bir fiziksel sistemin, örneğin bir yay ile asılmış bir ağırlığın yatay, sürtünmesiz yüzey üzerinde serbestçe hareket edebildiğini varsayalım. Yay gerilmemiş ve sıkıştırılmamış durumda ise bu sistem denge konumundadır. Eğer sistem denge konumundan ayrılır ise tekrar denge konumuna doğru yönelir. Bu yönelim geri-çağırıcı kuvvet olarak ifade edilen $F = -kx$ ile verilir.

Sistemin potansiyel enerjisi, tek boyutlu bir sistem için;

$$V(x) = - \int F dx = k \int x dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.13)$$

ile gösterilir.

Burada gösterilen k yay sabiti, x ise yer değiştirme ifadesidir. Bu ifadeyi iki atomlu bir sistem için yazabiliriz.

Atomlar denge noktasından (R_e) uzaklaştığında iki atomlu molekülün moleküler potansiyel enerjisi artar.

Denge noktası civarında küçük yer değiştirmeler, $x = R - R_e$ için potansiyel enerjiyi Taylor serisine açabiliriz.

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots \quad (3.14)$$

Burada 0 alt indisi $x=0$ denge noktasındaki türevleri göstermektedir. $V(0) = 0$ alınabilir. Denge noktasından 1. türev de sıfırdır çünkü burada moleküler potansiyel eğrisi minimuma gitmektedir. Denge noktası civarındaki küçük yer değiştirmeler için 3. türev ihmal edilebilir. Böylece potansiyel enerji ifadesi sadece x^2 'ye bağlı kalmıştır.

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k(R - R_e)^2 \quad (3.15)$$

$$k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 \quad (3.16)$$

m_1 ve m_2 kütleli iki atomlu molekülün hamiltonyenini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.17)$$

Buradaki hamiltonyeni bir toplam şeklinde de ifade edebiliriz:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.18)$$

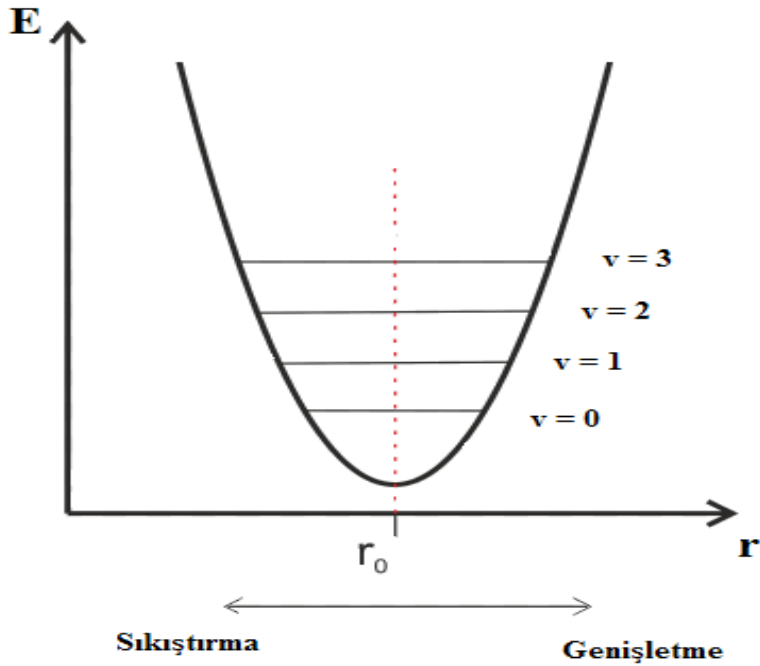
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.19)$$

$m_1 \gg m_2$ olduğunda $\mu \approx m_2$ dir. Çünkü hareketin daha hafif atom tarafından daha kuvvetli hissedildiğini varsayalım. Bu yüzden μ daha hafif olan parçacığın kütlesine eşittir. Parabolik potansiyel enerjili bir hamiltonyen harmonik osilatör karakterinde olduğundan harmonik osilatör için olan çözümlerden yararlanarak enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (3.20)$$

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (3.21)$$

$V=0,1,2,3\dots$ değerlerini alabilen titreşim kuantum sayılarıdır. Harmonik yaklaşıklıkta molekülün sonsuz uzunluktaki bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür. Buna göre molekül hiçbir zaman atomlarına ayrılamaz. Bunun için harmonik yaklaşıklık molekülün gerçek titreşim enerji seviyelerini göstermez.[10,18,19]



Şekil 3.7: Harmonik titreşici modeli çerçevesinde iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.

3.4.2. Anharmonik Titreşici Modeli

İki atomlu bir molekülün potansiyel eğrisi, harmonik titreşici modelindeki gibi parabolik değildir. Gerçek potansiyel farkına varılabileceği gibi R_d denge mesafesine göre simetrik olmamalıdır. r_o 'a göre çekirdekler arasındaki mesafedeki bir azalma, çekici Coulomb potansiyeli iki atomun birbirine girmesini engelleyen ve uygun bir denge mesafesi üreten kısa mesafeli itici potansiyelle değiş tokuş edildiğinden, iki atom arasındaki itmede bir artışla sonuçlanacaktır. Bu yüzden potansiyel eğrisi $r > r_o$ için daha derin hale gelecektir. Diğer yandan çekirdekler arası mesafedeki artış kimyasal bağda bir zayıflamaya ve ayrışmaya sebep olacaktır. Bu aralıkta, yani $r > r_o$ için, potansiyel eğrisi düzleşir. Harmonik titreşicinininkinden daha gerçekçi bir potansiyel eğrisi elde edilir. Anharmonik yaklaşıklık bize molekülün gerçek titreşim enerji düzeylerini verir. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gitgide azalır. Böylece molekül atomlarına ayrılabilir. [18,20]

Anharmonik yaklaşıklıkta Morse potansiyel enerjisi kullanır.

$$V(x) = hc D_e \{ 1 - e^{-ax} \} \quad (3.22)$$

Burada D_e spektroskopik ayrışma enerjisi, a ise moleküle ait bir sabittir.

Hamilton işlemcisinde Morse potansiyel enerjisi yerine konularak titreşim enerji düzeyleri bulunabilir.

$$E_v = (v+1/2)\hbar\omega - (v+1/2)^2 \hbar\omega \chi_e \quad (3.23)$$

$$\omega \chi_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu} \quad (3.24)$$

Burada χ_e anharmoniklik sabitidir. Enerji düzeyleri sınırlıdır ve kuantum sayısı büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ($v=0,1\dots$).

Sıfır noktası enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{1}{2} \chi_e\right) \quad (3.25)$$

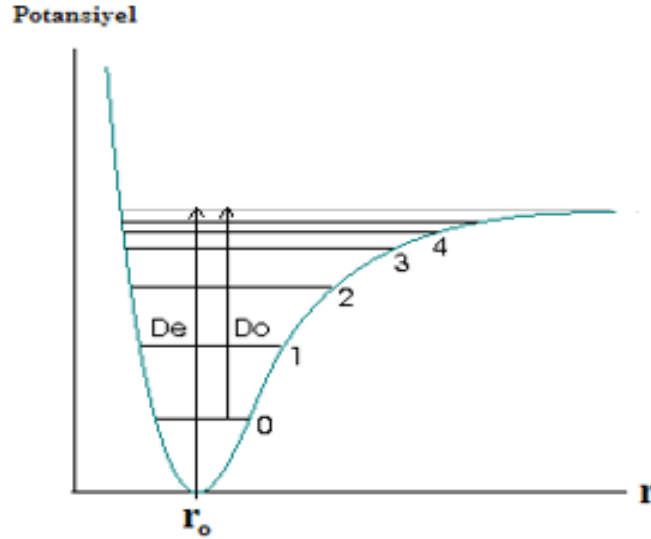
elde edilir.

Harmonik olmayan titreşicinin sıfır nokta enerjisi harmonik titreşicinininkinden bir miktar küçüktür. Buna göre, deneysel verilerle de uyuşma içinde olacak şekilde, artan v kuantum sayısı ile enerji seviyelerinin gerçek değerine daha yakın değerler vereceği söylenebilir.

Bu en büyük bağ seviyesi D_e enerjisindedir. D_e enerjisi için molekül artık ayrılmıştır denebilir. Bu bölge ayrışma sınırı süreklilik bölgesi olarak adlandırılır.

$$D_e = \hbar \omega_e \left[\left(v_{\max} + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \left(v_{\max} + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad (3.26)$$

Bir molekülün deneysel olarak ispat edilmiş D_0 kimyasal ayrışma enerjisi, molekülün ayrışma sınırıyla (D_e : spektroskopik ayrışma enerjisi) sıfır nokta enerjisi arasındaki enerji farkının bir ölçüsüdür.



Şekil 3.8: Anharmonik titreşici modeli çerçevesinde iki atomlu bir molekülün titreşimsel enerji seviyeleri.

3.5.BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIKLIĞI

Born-Oppenheimer yaklaşımı, genel moleküler problemi çekirdek ve elektronik hareketlere ayırarak, molekülün enerji ve dalga fonksiyonu hesaplarının zorluğunu azaltmak için kullanılır.

Çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesine göre çok büyük, buna bağlı olarak hızı ise ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Born-Oppenheimer'a göre elektronlar çekirdek etrafında dönerken çekirdek hareketsiz kabul edilir. Elektronların ve çekirdeğin hareketi birbirinden bağımsız kabul edilip, elektronik ve nükleer problemler bağımsız dalgafonksiyonları ile çözülebilir.

$$\Psi_{\text{molekül}} = \Psi_{\text{elektronik}} \times \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (3.27)$$

Bir molekülün çekirdeklerine ait hareket serbestlikleri dönü, öteleme ve titreşim modlarından oluşmaktadır. Bu üç ayrı hareket birer dalga fonksiyonu ile ifade edilebilir. Öteleme hareketi kuantize olmadığı için, çekirdeklere ait toplam dalga fonksiyonu, kuantize enerji düzeylerine sahip titreşim ve dönü modlarına ait dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$\Psi_{\text{molekül}} = \Psi_{\text{elektronik}} \cdot \Psi_{\text{titreşim}} \cdot \Psi_{\text{dönü}} \quad (3.28)$$

Gerçekte, elektronik, titreşim ve dönü modları etkileşim içindedirler, fakat bu modlara ait enerjiler arasında mertebeye çok büyük farkların bulunması, aralarındaki etkileşimin çok küçük değerlerde olmasına sebep olur. Buna göre, titreşim ve dönü modları için verilen dalga fonksiyonları bağımsız kabul edilebilir.

Moleküler sistem için hamiltonyen aşağıdaki gibidir;

$$H = T_{\text{elek}}(\vec{r}) + T_{\text{çek}}(\vec{R}) + V_{\text{çek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{elek-elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çek-çek}}(\vec{R}) \quad (3.29)$$

Çekirdeğe ait kinetik enerji çok küçük olduğu için ihmal edilip, elektronik hamiltonyen oluşturulabilir.

$$H_{\text{elek}} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{elek}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{\text{elek}} \sum_1^{\text{çek}} \left(\frac{Z_1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{\text{elek}} \sum_{j(i)}^{\text{elek}} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_1^{\text{çek}} \sum_{j(i)}^{\text{çek}} \left(\frac{Z_1 Z_j}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_j|} \right) \quad (3.30)$$

Serbest bir molekülün kuantize değerler alabilen toplam enerjisi, sahip olduğu toplam hamiltonyen dalga fonksiyonuna uygulanarak elde edilen;

$$H_{\text{elek}} \Psi_{\text{elek}} = E_{\text{mol}} \Psi_{\text{elek}} \quad (3.31)$$

ifadesi ile verilen Schrödinger dalga denkleminin çözümü ile hesaplanabilir.

Molekülün toplam enerjisi, Born Oppenheimer yaklaşıklığına göre;

$$E = E_E + E_C \quad (3.32)$$

şeklinde yazılabilir.

Molekülün çekirdek enerjisini öteleme, dönü ve titreşim olarak üçe ayırabiliriz. Öteleme enerjisi kuantumlu değildir, çünkü molekül herhangi bir hızla hareket edebilir. Bu yüzden ihmal edilebilir. Buna göre çekirdek hareketinin enerjisi

$$E_C = E_{\text{tit}} + E_{\text{dönü}} \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabilir.

Sonuç olarak, Born Oppenheimer yaklaşıklığı altında molekülün toplam enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir.[10,21,22,23,24]

$$E_{\text{top}} = E_{\text{tit}} + E_{\text{dönü}} + E_E \quad (3.34)$$

3.6.MOLEKÜLER ENERJİNİN HESAPLANMASI

3.6.1.Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemlerde, moleküllerin yapı ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasaları kullanılmaktadır. Moleküler mekanik hesaplamalarda, moleküle ait elektron etkileşimleri hesaba katılmaz sadece çekirdek etkileşimleri esas alınır. Elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak yer alır.

Çabuk sonuç veren bir yöntemdir. Ancak; moleküle ait elektronları hesaba katmadığı için elektronik etkileşmelerin ağırlıkta olduğu kimyasal problemlerle ilgili hesaplamaları içermez ve parametreler için ab-initio veya deneysel verilere ihtiyaç duyar. MM+, MMFF94, AMBER, CHARMM gibi programlarda kullanılır.

3.6.2. Kuantum Mekaniksel Yöntemler

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, molekülün elektronik yapısı, kuantum mekanik kurallar uygulanarak ve Schrödinger eşitliğinin çözümü ele alınarak sağlanır. Tüm kuantum mekaniksel metodlar Schrödinger eşitliğine dayanır.

Schrödinger denklemi çözüldüğünde moleküle ait özellikler ve molekülün enerjisi elde edilir. Schrödinger denkleminin tam çözümü tek elektronlu bir sistem olan hidrojen atomu dışındaki diğer tüm sistemler için mümkün değildir. Çözüm için varyasyon ve pertürbasyon yöntemleri kullanılır. Moleküler mekaniğe göre hesaplama süresi daha uzundur [25].

3.6.2.1. Ab-Initio Metodu

Ab-initio, deneysel verilerin kullanılmadığı, teorik ilkeler üzerine kurulu kuantum mekaniksel hesaplama yöntemidir. Ab-initio yönteminde fonksiyonun en basit yapısını kullanmak veya bir diferansiyel denklemin çözümünü yaklaşık olarak elde etmek için yaklaşıklıklar kullanılır. Yaklaşım şekillerine göre ab-initio yöntemleri çeşitlenir.

Ab-initio hesapları genel olarak çok iyi nitel sonuçlar verir ve molekül küçüldükçe nitel sonuçların kesinliği artar. Ab-initio yöntemlerinin avantajı, bütün yaklaşımlar yeterli küçüklükten yola çıkılarak yapıldığında kesin bir sonuca yaklaşıyor olmasıdır. Geniş aralıklı sistemler için kullanışlıdır, deneysel sonuçlara dayanmaz, bozulmuş ya da uyarılmış durumları hesaplar. Ab-initio hesaplamalarında iki yaklaşım kullanılır. Bunlar Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) dir.

Hartree-Fock (HF) yöntemi, en yaygın kullanılan ab-initio yöntemidir. Merkezi alan yaklaşımını temel alan HF yöntemi elektron-elektron etkileşmeleri için ortalama bir potansiyel alır. Merkezi alan yaklaşımında, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayıldığı için HF ile hesaplanan enerji

değerleri, gerçek enerji değerlerinden daha fazla çıkar. Yöntemin avantajlarından biri, çok elektronlu Schrödinger denklemini, tek elektronlu daha basit denklemlere dönüştürmesidir. HF hesaplamalarındaki sınırlamalardan biri ise elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı etmesidir.

DFT yönteminde, molekülün dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu hesaplanır. [10, 26]

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

Elektronik yapının belirlenmesi için Hartree Fock teorisinin bir tamamlayıcı yaklaşımı Hohenberg, Kohn ve Sham'ın yoğunluk fonksiyon teorisidir. Çok elektronlu hesaplama, çok boyutlu dalga fonksiyonu yerine Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) sadece elektron yoğunluk $\rho(r)$ hesaplaması ile ilgilidir. Çok elektronlu bir sistemin enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu aracılığıyla belirlenir. Matematiksel olarak terimler;

$$E_0 [\rho(r)] \quad (3.35)$$

şeklinde gösterilir. Burada, parantez bir fonksiyonun yapısını göstermektedir. Bir fonksiyonel, fonksiyonun tüm değerlerine bağlı olan bir matematiksel işlemdir, sadece özel bir noktadaki değeri değildir. Örneğin; fonksiyon

$$F[y] = \int_0^1 y(x) dx \quad (3.36)$$

$x=0$ ve $x=1$ arasındaki y fonksiyonunun tüm değerlerine bağlıdır.

Bir fonksiyon bir argüman olan yalnız bir değer alırken fonksiyoneller, fonksiyonlardan farklı olarak fonksiyonun kendini alır.

DFT'de, temel düzey enerji fonksiyoneli;

$$E[\rho(r)] = \int V(r)\rho(r)dr + E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.37)$$

olarak yazılır.

İlk terim dış potansiyel ile elektronların etkileşmesini verir. Burada,

$$\int V(r)\rho(r)dr = - \int \sum_{k=1}^M \frac{\rho(r)}{|r-R_k|} dr \quad (3.38)$$

ifadesi çekirdek ile elektronların etkileşmeleridir.

İkinci terim kinetik enerjiyi verir;

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \Psi_i(r) \left(- \frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr \quad (3.39)$$

Üçüncü terim, Hartree terimi, elektron-elektron etkileşmelerini verir;

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.40)$$

Son terim ise değiş-tokuş korelasyon terimi olup, elektronların ikili değiş tokuşları ile ilişkili enerjiyi, kinetik enerjiye ve Coulomb etkileşme enerjisine olan düzeltmeleri içerir.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r))dr \quad (3.41)$$

Bu ifadedeki ϵ_{XC} , sabit yoğunluğa sahip olan bir homojen elektron gazı içindeki her bir elektron için değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

DFT metodlarının kendi içinde birbirinden farklılaştığı nokta $E_{XC}[\rho]$ ifadesinden kaynaklıdır.

Bazı DFT metodları:

BLYP: Becke, Lee, Yang ve Parr isimli araştırmacıların ortaya koyduğu bir metoddur.

B3LYP: Becke'in 3 parametre hibrit fonksiyonunun BLYP'ye dahil edilmesiyle ortaya çıkan metoddur.

SVWN5: Slater, Vosko, Wilk ve Nusair tarafından verilen bir lokal korelasyon fonksiyonu içeren metoddur. [27]

3.7.MOLEKÜL TİTREŞİM FREKANSLARININ BELİRLENMESİ

Molekül içindeki bazı grupların tanımlanabilmesi için molekül için elde edilen spektrumun yorumlanması büyük önem taşımaktadır. IR spektrumlarının yorumlanmasını zorlaştıran etkenler mevcuttur. Üstton, kombinasyon bandı, Fermi rezonansı ve hidrojen bağ etkileşimleri bu etkenler içinde en yaygın olarak görülenlerdir.

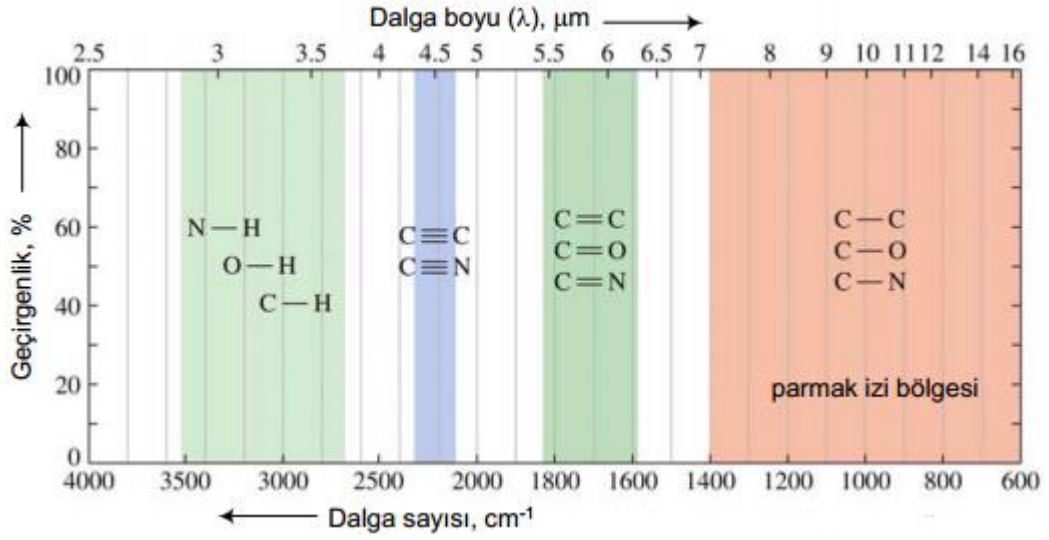
N atomlu bir molekülün $3N-6$ tane titreşimi vardır. Eğer molekül lineerse $3N-5$ tane titreşimi vardır. Çok atomlu moleküllerde titreşim karmaşık olduğu için, bu karmaşıklığı temel titreşimlere (normal titreşimlere) ayırarak giderebiliriz. Temel titreşim veya normal titreşim, moleküldeki tüm atomların aynı frekans ve fazda titreşmesine verilen addır.

Moleküle ait temel titreşimler teorik olarak Normal Koordinat Analizi yöntemi ile hesaplanabilir. Hesaplamalar için molekülün kuvvet alanı oluşturulur. Molekülün temel titreşim frekans ve kipleri, deneysel IR ve Raman spektrumlarının analizinden ve grup frekanslarından yararlanılarak bulunur.

3.7.1.Deneysel Yöntemler

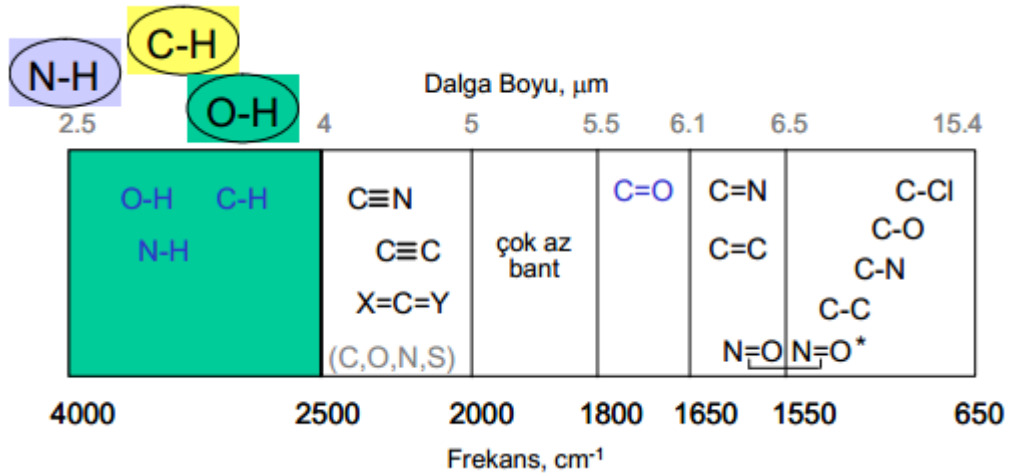
3.7.1.1.Grup Frekansları

Organik fonksiyonel grupların ($C=O$, CH_3 , $C\equiv C$ gibi) infrared ışını soğurdukları yaklaşık frekanslar, atomların kütleleri ve aralarındaki bağın sabiti ile hesaplanabilir. Bunlara, moleküldeki herhangi bir fonksiyonel grubun varlığını veya yokluğunu saptamaya olanak veren “grup frekansları” denir ve gruptaki atomlardan birinin veya ikisinin birden diğer titreşimlerden etkilenmesi ile değişebilir. Ancak bu tür etkileşimler çoğu kez zayıf olduğundan, bir fonksiyonel grubun absorpsiyon pikinin bulunabileceği bir tek frekans yerine frekans aralığından söz edilir. Çeşitli fonksiyonel grupların soğurdukları frekans aralıkları “ilişki çizelgeleri” şeklinde bir araya toplanarak kolay yararlanılabilir bir şekile getirilmiştir. [28]



Şekil 3.9: IR Spektra İlişki Çizelgesi.

O-H, N-H, C-H Gerilme Bölgesi: 4000-2500 cm⁻¹



Şekil 3.10: X-H Gerilme Bölgesi.

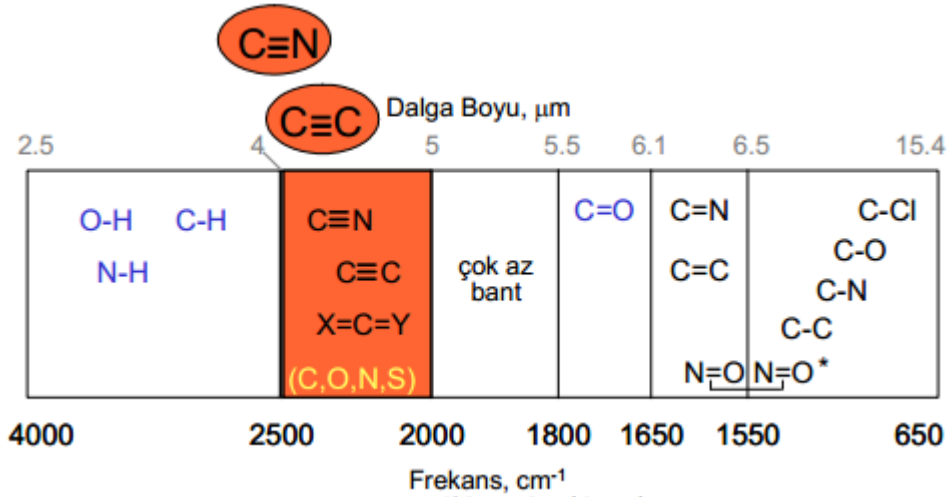
4000-2500 cm⁻¹ bölgesinde kuvvetli absorpsiyon piklerinin görülmesi, çoğunlukla hidrojen ve başka bir atomun arasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanır. Hidrojen atomu diğer atomlara göre daha hafif olduğu için hidrojen ile diğer atom arasındaki gerilme titreşimi büyük frekanslarda gözlenir. Ayrıca, X-H gerilme frekansının diğer

kimyasal bağlarla ilgili gerilme frekanslarına göre daha yüksek olması, bu titreşimin diğer titreşimlerle etkileşimini engeller.

O-H ve N-H gerilme titreşimleri, $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki absorpsiyon pikleriyle tanımlanır. O-H gerilmesine ait pikler daha yüksek dalga sayısında bulunma eğilimindedir. O-H bantları daha geniştir, hidrojen bağı oluşumu piklerin genişlemesine sebep olur ve daha düşük dalga sayısına kaydırır.

Aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimi $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik yapılarda ise C-H gerilme titreşimi $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ de gözlenir.

C≡N ve C≡C Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi: $2500-2000\text{ cm}^{-1}$



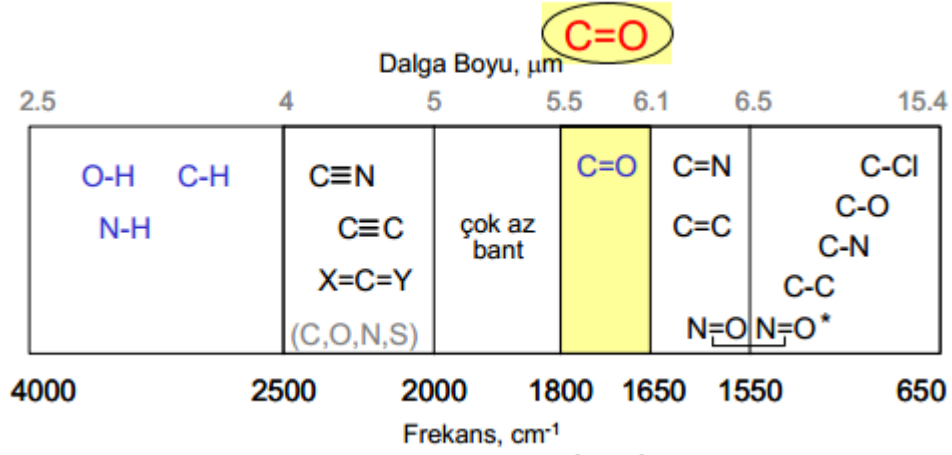
Şekil 3.11: Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi.

$2500-2000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde sınırlı sayıda grubun absorpsiyonu vardır ve bu nedenle de tanınması oldukça kolaydır.

C≡C gerilmesi $2260-2190\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C≡N gerilmesi ise $2250-2225\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. C≡C grubunun titreşim bandının şiddeti, C≡N grubunun titreşim bandının şiddetinden daha küçük olduğu için bu iki titreşim birbirinden kolayca ayırt edilebilir.

Bu bölgede ayrıca S-H, P-H, Si-H gibi bağ gerilmelerine ait titreşim frekans değerleri gözlenir.

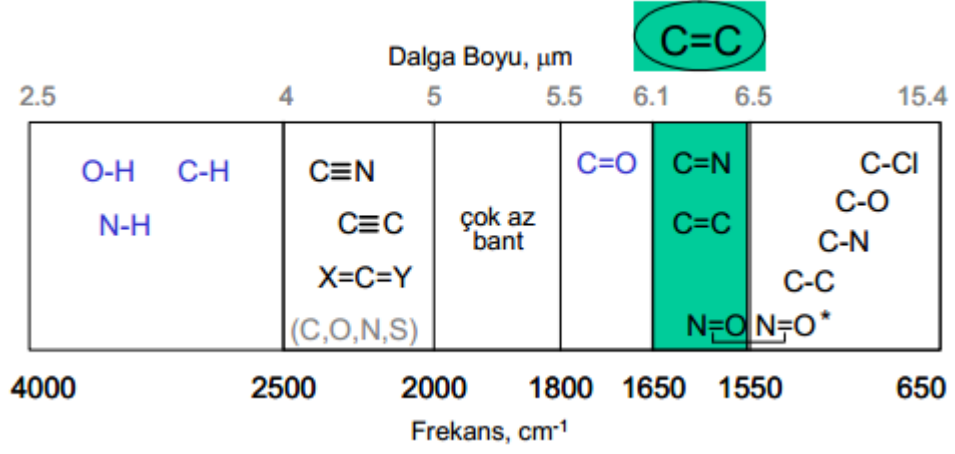
C=O Karboksil Grubu Gerilme Bölgesi: 1800-1650 cm⁻¹



Şekil 3.12: Karboksil Grubu Gerilme Bölgesi.

Karboksil gerilme titreşimi bu bölgedeki absorpsiyonu ile tanımlanır. C=O spektrumdaki en kuvvetli piktir; bu durum C=O dipol momentinin büyük olmasından ileri gelir.

C=C Çift Bağ Gerilme Bölgesi: 1650-1550 cm⁻¹

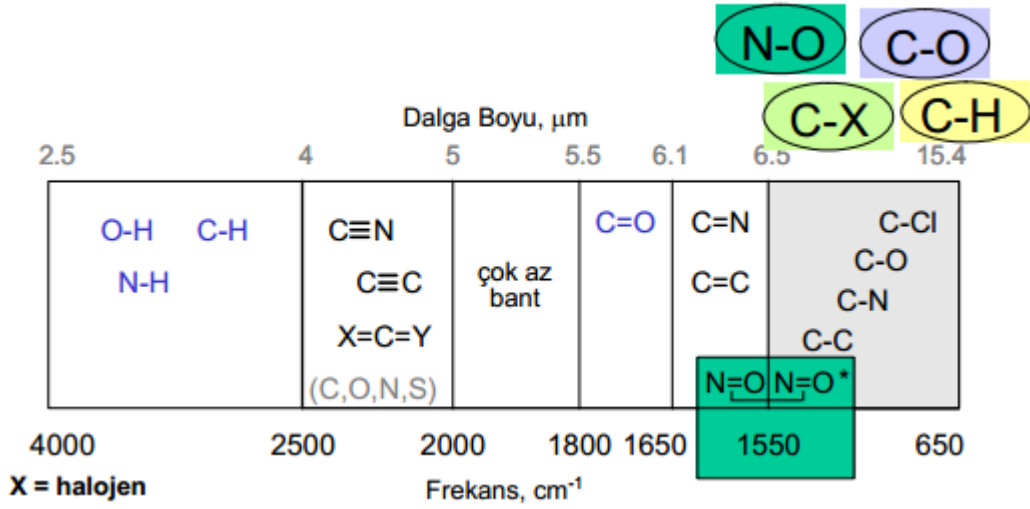


Şekil 3.13: Çift Bağ Gerilme Bölgesi.

C=C bağ gerilmesi çok zayıftır. 1650-1550 cm⁻¹ aralığında olmasına rağmen şiddeti çok zayıf olduğu için spektrumda zayıf olarak yada hiç gözlenmez.

C=N bağ gerilmesi de bu bölgede gözlenir. Amino gruplarına ait N-H açılı bükülme titreşimleri de bu bölgede bulunur.

Parmak İzi Bölgesi: 1500-650 cm^{-1}



Şekil 3.14: Parmak İzi Bölgesi.

Bir molekülün yapısı bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olur. Böylece, bilinmeyen bir örneğin spektrumu, standart spektrumlarla karşılaştırılarak parmak izi bölgesi belirlenir ve bilinmeyen madde bu yöntemle tanımlanabilir.

Birçok tekli bağ bu bölgede absorpsiyon bandı vermektedir; bu tekli bağların enerjileri birbirine yakın olduğu için komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler oluşur. Bu yüzden, çizilen absorpsiyon bantları bu çeşitli etkileşimlerin sonucunu gösterir ve molekülün tüm iskelet yapısına bağlıdır.

C-O gerilmesi bu bölgede 1300-1000 cm^{-1} aralığında kuvvetli pik verir. N=O gerilmesi de 1550 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} de pik verir.

Tekli açı bükülme frekansları maddenin karakteristik özelliğini veren parmak izi bölgesinde gözlenmektedir. Örneğin; C-C ve C-H açı bükülmeleri 1500 cm^{-1} de gözlenir.

N-H açı bükülmesi 1650-1490 cm^{-1} arasında, O-H açı bükülmesi 1450-1200 cm^{-1} ve aromatik halkada bulunan C-H düzlem içi ve düzlem dışı bükülme frekansları 1000-1300 cm^{-1} ve 700-100 cm^{-1} aralıklarında gözlenmektedir.

3.7.2. Teorik Yöntemler

3.7.2.1. Normal Koordinat Analizi

Çok atomlu moleküllerde titreşim hareketi çok karmaşıktır. Bu karmaşık hareketi, titreşimsel mod olarak tanımladığımız birbirinden bağımsız belirli sayıda temel titreşimlerin bir süperpozisyonu olarak tanımlayabilmek için, normal koordinatlar olarak bilinen Q_k (titreşim modları) koordinatlarının yeni bir baz setini tanıtmak gereklidir. Bu, hareketin her bir normal modu ile ilişkilendirilen bir normal koordinatı olduğu gösterir. Normal koordinatlar, kütle ağırlıklı Kartezyen yerdeğiştirme koordinatları q_i 'ye bağlı olarak belirlenir.

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ki} q_i \quad (3.42)$$

$$k=1,2,3,\dots,3N$$

İfadede, l_{ki} yeni koordinatlarına göre seçilen bir katsayıdır.

N atomlu bir molekül için kinetik enerji ifadesi kartezyen koordinatlar cinsinden normal koordinatlar cinsine çevrilirse;

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_N}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_N}{dt} \right)^2 \right] \quad (3.43)$$

Kütle ağırlıklı koordinata çevirirsek;

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1 \quad (3.44)$$

$$q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1 \quad (3.45)$$

$$q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1 \quad (3.46)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_k^2 \quad (3.47)$$

normal koordinatlara geçiş yapınca;

$$T = \frac{1}{2} \sum_1^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad (3.48)$$

Potansiyel enerjiyi de aynı şekilde yazacak olursak;

$$V(q) = V_0 + \sum_k^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_j} \right)_0 q_k q_j + \dots \quad (3.49)$$

Denge konumunda potansiyel enerji $V_0 = 0$ 'dır. Birinci türev de denge konumundaki teğetin eğimini verir. O da denge konumunda sıfırdır. Buna göre;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_j} \right)_0 q_k q_j = \frac{1}{2} \sum_{k,j}^{3N} \lambda_{kj} q_k q_j \quad (3.50)$$

Diğer yüksek terimlerde ihmal edilmiştir. Normal koordinatlar cinsinden yazacak olursak;

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad (3.51)$$

Newton eşitliğinde yerine koyalım;

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_k} = 0 \quad (3.52)$$

$$\ddot{q}_k + \sum_j b_{kj} q_j = 0 \quad (3.53)$$

$$i,j=1,2,\dots,3N$$

$$i \neq j \text{ için } b_{kj} = 0$$

$$\ddot{q}_k + \sum_k b_k q_k = 0 \quad (3.54)$$

bu eşitlik çözüldüğünde

$$q_k = q_k^0 \sin(\sqrt{b_k} t + \delta_k) \quad (3.55)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & & \downarrow \\ \text{genlik} & & \text{faz sabiti} \end{array}$$

Bu ifadeleri yine normal koordinatlara çevirirsek, kinetik ve potansiyel enerjileri tekrar Newton eşitliğinde yerine yazmamız gerekir.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = \ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad (3.56)$$

$$k=1,2,\dots,3N$$

Bu eşitlik çözüldüğünde

$$Q_k = Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_k} t + \delta_k) \quad (3.57)$$

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k} \quad (3.58)$$

Bu titreşime normal titreşim (temel titreşim) adı verilir [10,29].

3.8.LCAO/MO METODU

Bir atomik orbital bir elektronun veya bir atomdaki bir elektron çiftinin dalga gibi davranışını açıklayan matematiksel bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, bir atom çekirdeğinin etrafındaki belirli bir bölgedeki herhangi bir elektronun bulunma olasılığını hesaplamak için kullanılır. Bir orbital de elektronun bulunma olasılığının en fazla olduğu fiziksel bölgeye karşılık gelir.

Moleküller iki veya daha fazla atomdan meydana gelmektedirler. Moleküler orbitaller de, her bir atoma ait atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından oluşmaktadırlar.

Atomik orbitallerin bir lineer kombinasyonu, ya da LCAO, kuantum mekaniksel görüş altında moleküler orbitalleri hesaplamak için kullanılan bir tekniktir. Matematiksel anlamda bu dalgafonksiyonları, verilen bir atomun elektronlarını tanımlayan temel fonksiyonlardır.

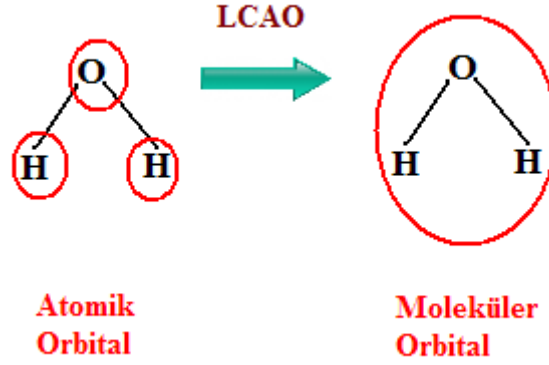
Atomik orbitallerin bir lineer kombinasyonu olarak bir molekül orbitali yazarsak;

$$\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 \dots \dots \dots \quad (3.59)$$

ya da

$$\Psi = \sum_i (C_i \phi_i) \quad (3.60)$$

Burada Ψ moleküler orbitalleri, ϕ 'ler farklı atomların merkezindeki atomik orbitalleri ifade etmektedir. C'ler ise moleküler orbital katsayılarıdır. Moleküler orbitalleri bulmak için, lineer kombinasyondaki katsayıları bulmak gerekir.[30,31,32]



Şekil 3.15: Atomik ve Moleküler Orbital Şeması.

3.9.ATOMİK ORBİTALLER

Baz fonksiyonları olarak bilinen atomik orbital fonksiyonlarının lineer kombinasyonu moleküler orbital fonksiyonlarını oluşturmaktadır. Atomik orbitaller iki tiptir. Bunlar Slater Tipi Atomik Orbitaller ve Gaussian Tipi Atomik Orbitallerdir.

3.9.1.Slater Tipi Atomik Orbitaller

Hidrojen atomu ve diğer hidrojenimsi atomlar için Schrödinger eşitliğinin çözümüyle elde edilen fonksiyonlar kullanılarak oluşturulmuş orbitallerdir. Slater hidrojen atomu fonksiyonu üstünden uygun değişiklikler yaparak çok elektronlu atomlar için kullanılabilir bir dalga fonksiyonu ifadesi oluşturur.

$$\Psi_{nlm}^{STO} = N \cdot r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.61)$$

Bu dalga fonksiyonunda N normalizasyon sabitini, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ hidrojene benzer yapıdaki (hidrojenimsi) tek elektrona sahip bir atomik sistem için küresel harmonikliği ifade ediyor. Dalga fonksiyonu ifadesindeki ξ , dalga fonksiyonunun ne kadar genişlikteki bir uzaya yayıldığını gösteriyor. Bu ifade kabuk numarasına bağımlılık gösterir.

Slater tipi orbitallerin dezavantajı, eksensel simetrik elektron dağılımında yetersiz kalmasıdır. Bu orbitaller küresel simetrik bir elektron dağılımı göstermektedir. Yetersiz kalmasından dolayı bu yetersizliği karşılayabilecek olan Gaussian tipi atomik orbitaller kullanılmaktadır.

3.9.2. Gaussian Tipi Atomik Orbitaller

Molekül fiziğinde, Gaussian fonksiyonları moleküllerdeki elektron orbitallerinin temsil edilmesi için LCAO metodunda atomik orbitaller olarak kullanılan fonksiyonlardır [33]. "Ab-Initio" metodunun kullanıldığı hesaplamalarda bu fonksiyonlar kullanılmaktadır.

Primitif Kartezyen Gaussian fonksiyonu;

$$g = N \cdot x^a \cdot y^b \cdot z^c \cdot e^{-ar^2} \quad (3.62)$$

a,b,c pozitif tamsayıdır. α eksponansiyel sabiti orbital boyutunu tanımlayan bir sabit olup, element türüne ve kabuk numarasına bağlı olarak değer alan pozitif bir sayıdır. x,y,z kartezyen koordinatlardır. $a+b+c = 0$ olduğunda g, s tipi bir Gaussian fonksiyonu, $a+b+c = 1$ olduğunda p tipi bir Gaussian fonksiyonu, $a+b+c = 2$ olduğunda d tipi bir Gaussian fonksiyonu olarak adlandırılır.

Ab-Initio aracılığıyla çalışan temel fonksiyonlara "sıkıştırılmış (contracted) Gaussian tipi fonksiyonlar" denir.

$$\chi_Y = \sum_{w=1}^b d_{wy} g_w \quad (3.63)$$

d_{wy} = sıkıştırma katsayısı

g_w = primitif Gaussian fonksiyonları

Optimize d_{wy} ve α değerleri yazılımda yüküdür ve bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu hesaplamalarda kullanıldığında bir sabit olarak işlenir. χ sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonların lineer kombinasyonu ile atomik orbitaller oluşturulabilir.

$$\Psi_Y = \sum_i C_{Yi} \chi_i \quad (3.64)$$

Kullanılan sıkıştırma şemasına bağlı olarak çok çeşitli, farklı avantaj ve dezavantajlara sahip baz fonksiyon setleri üretilmiştir. Bunlar içinde en popüler olanlardan biri “*Pople-style*” baz fonksiyon setidir. Bu sınıf içinde yer alan baz fonksiyon setleri ile yapılan atomik orbital tanımlamalarında, iç kabuk ve valans kabuğunda yer alan orbital için farklı adet ve boyutlarda sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu kullanılır. Bu sınıf iki alt gruba ayrılır;

m-npG : İkili zeta baz fonksiyon seti

m-np1G : Üçlü zeta baz fonksiyon seti

Bunlar, valans orbitallerini tanımlarken kullanılan sıkıştırılmış Gaussian fonksiyon adedini göstermektedir. İkili zeta baz fonksiyonu, valans orbitali tanımlamada iki adet sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyon göstermektedir. Üçlü zeta ise üç tane Gaussian tipi fonksiyon göstermektedir. Her iki baz fonksiyonu da kapalı kabuk orbitali tanımlamada bir sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu kullanmaktadır. Kapalı kabuk içindeki her atomik orbital için m tane primitif fonksiyon kullanılır. Açık kabukta ise ikili zeta baz fonksiyonu iki adet sıkıştırılmış Gaussian baz fonksiyonu kullanılırken, üçlü zeta baz fonksiyonu üç adet sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu kullanır. Baz set içinde ne kadar çok primitif Gaussian fonksiyonu varsa atomik orbitalleri tanımlamakta o kadar iyi olur. İkili zeta baz fonksiyonuna örnek vermek gerekirse; 3-21G, 6-31G, üçlü zeta baz fonksiyonuna da örnek verecek olursak 6-311G, 6-321G baz setleri örnek verilebilir.

Standart bir baz fonksiyonu moleküler sistemlerde çoğu zaman atomik orbital tanımlamada yetersiz kalıyor. Bunun nedeni standart tanım içindeki sıkıştırılmış Gaussian tipi fonksiyonların esnek olmayışdır. Ya geniş ya da dar uzay bölgesine yayılıyor. Ayrıca sistemdeki yük dağılımının kutuplanabilirliğini (polarizasyon) doğru bir biçimde tanımlayamamaktadır. Kutuplanabilirliği doğru bir biçimde tanımlamak için bu baz fonksiyonlarına ek primitif gaussian fonksiyonları eklemek gerekir. Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak moleküler orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerinden oluşturur. Örnek vermek gerekirse; 6-31G(d,p), 6-31G(d) polarizasyon fonksiyonu eklenmiş baz setlerdir. Burada “d” karbon atomları için, “p” hidrojen atomları için, “f” geçiş metalleri için verilen polarizasyon fonksiyonu sembolleridir.

Uzaysal boyut sorununu çözmek içinde diffuse (dağılım) fonksiyonları baz kümesine eklenir. Diffuse fonksiyonları “+” veya “++” sembolleri ile gösterilir. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için +, hem ağır atomlar hem hidrojen atomları için ++ sembolü kullanılır [10,34].

3.10.AMİNO ASİTLER

3.10.1.Amino Asitlerle İlgili Genel Bilgi

Amino asitler, proteinleri oluşturan temel yapı taşlarıdır. Bir amino asit amin, karboksil fonksiyonel gruplar ve hidrojen bağı içeren bir moleküldür. Amino asitlerin peptit bağlarıyla uç uca eklenmesiyle oluşturdukları kısa polimer zincirler "peptid", uzun polimer zincirler ise "polipeptid" veya "protein" olarak adlandırılırlar.

Doğada 20 temel amino asit bulunmaktadır. Farklı amino asitler, 20 temel amino asidin “farklılaşmaları” ile oluşur. Bu tür amino asit farklılaşmaları, proteinin özelliklerini ve işlevlerini oldukça fazla değiştirir. Örneğin çözünürlüklerini arttırabilir veya azaltabilir ya da diğer moleküllerle etkileşmelerini düzenleyebilir.

Polipeptidin ana zinciri, her amino asit için aynı olan grupların birleşimidir. Yan zincir veya R grubu ise, α -karbonuna bağlıdır ve 20 amino asitin her birinde farklıdır. Bu farklılık, proteinin kendine özgü oldukça değişik yapıları ve aktiviteleri kazandırır. Tüm amino asit yan zincirleri bir arada düşünüldüğünde, artı veya eksi yüklüden hidrofobiğe (suyu sevmeyen) kadar oldukça fazla çeşitli yapısal özellikler gösterirler. Ayrıca bu yan zincirler, oldukça farklı çeşitlilikte kovalent ve kovalent olmayan bağların yapısına katılabilirler.

Bir enzimin “aktif bölgesi”, birçok farklı organik reaksiyonu katalizleyebilir. Yan zincirlerin çeşitli karakteristiği, molekülün yapısını ve aktivitesini belirleyen molekül içi (intramoleküler) etkileşimlerden, peptidin diğer polipeptidler gibi moleküllerle aralarındaki ilişkiyi belirlerleyen moleküller arası etkileşimlere kadar birçok şeyi etkiler.[35,36]

Apolar Amino Asitler

Apolar aminoasitler, yan zincirlerinde hidrofobik özellik gösteren radikal grup bulundurulur. Elektrostatik bağlar yapamayan amino asitlerdir. Yan zincirlerinde, genellikle oksijen veya azot yoktur. Öncelikli olarak (bir proteindeki özel bir boşluğa hangi amino asitin en iyi şekilde uyabileceğini belirleyen) büyüklük ve şekillerine göre ayrılırlar. Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler sayesinde bir arada tutunurlar. Apolar amino asitler; Glisin, Alanin, Valin, Lösin, İzölösin, Fenilalanin, Triptofan, Metionin, Prolin'dir.

Polar Yüksüz Amino Asitler

Polar yüksüz aminoasitler, nötral pH'da yüksüzdürler. Bu gruptaki amino asitlerin yan zincirleri zayıf asit ve bazlardır. Fizyolojik pH'da tamamen yüklü değildirler, ancak kısmi artı (+) ve eksi (-) yükler içerirler. Bu sebeple, su da dahil olmak üzere, diğer moleküllerle H-bağı yapabilirler. Genelde oldukça reaktif amino asitlerdir. Serin, Treonin, Asparajin, Sistein, Glutamin, Tirozin polar yüksüz amino asitlerdir.

Polar Asidik Amino Asitler

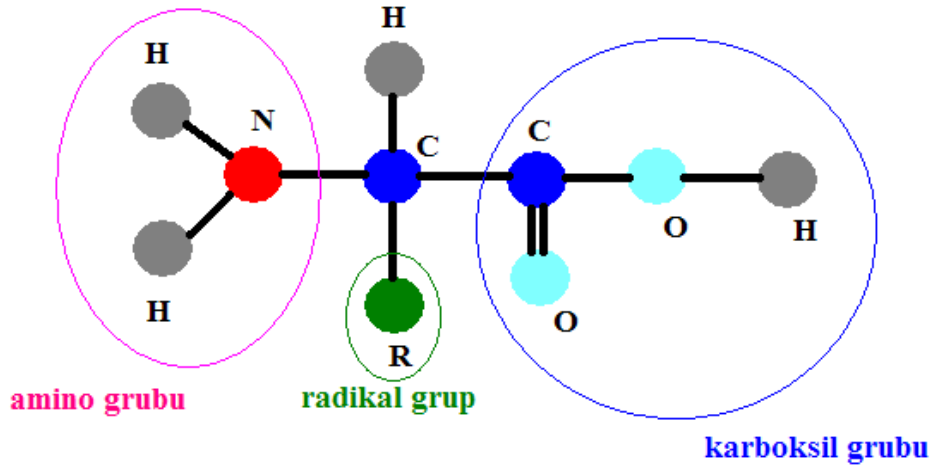
Polar asidik aminoasitler, fizyolojik pH'da negatif yüklüdürler ve asidik özellik gösterirler. Bunlar; Aspartik asit ve Glutamik asittir.

Polar Bazik Amino Asitler

Polar bazik aminoasitler, yan zincirlerinde proton alıcı moleküller taşırlar. Bunlar; Lizin, Arjinin, Histidin'dir.

3.10.2.Amino Asitlerin Yapısı

Her amino asitin, bir karboksil ve bir de amino grubu vardır. Bu gruplar birbirlerinden α -karbon adı verilen tek bir C atomuyla ayrılırlar. Nötral sulu çözeltilerde α -karboksil grubu bir protonunu kaybeder ve eksi (-) yüklü hale geçer (-COO-). Aynı şekilde α -amino grubuysa bir elektron kaybederek artı (+) yüklü olur (-NH₃⁺).



Şekil 3.16: Amino Asitlerin Genel Yapısı.

Proteinler içinde bulunan amino asitler, α -amino asitlerden ibarettir. Bu amino asitlerde NH₂ grubu amino asidin α karbon atomuna bağlanmıştır. Bilindiği gibi α karbon atomu -COOH grubundan sonra gelen ilk karbon atomuna verilen addır. Amino asitlerin en kısa zincirlisi olan glisin hariç diğer bütün amino asitlerde α karbon atomu asimettir. Sadece glisinde amino asitlerin genel formülünde (R) harfi ile gösterilen grup bir H atomundan ibaret olduğundan asimettik karbon atomu mevcut değildir. [37]

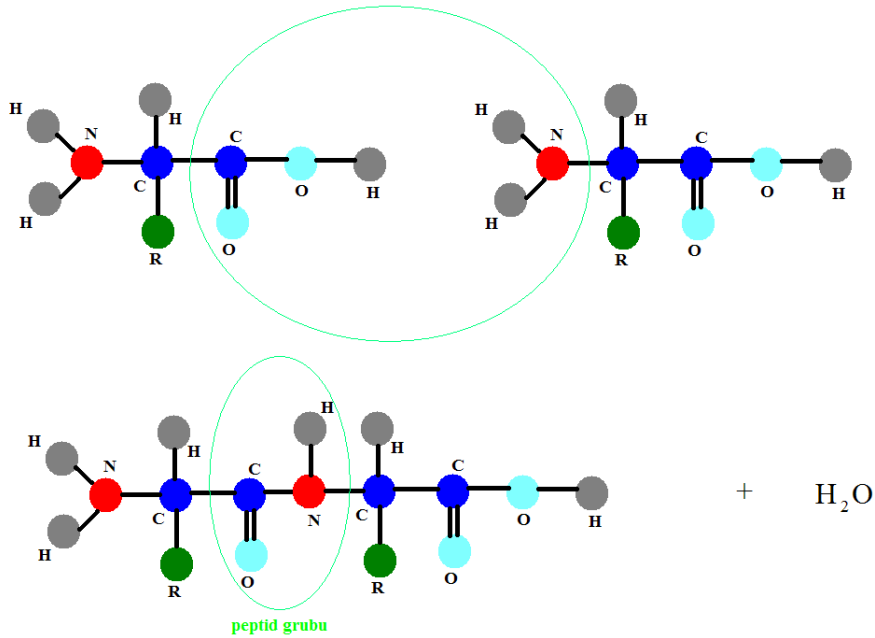
3.10.3.Amino Asitlerin Adlandırılması

Amino asitlerin yapısında birçok C ve H atomu olduğu için, aynı tip atomları birbirinden ayırabilmek için bazı özel adlar verilir. Karboksil grubundaki C atomu C' şeklinde gösterilir. Amino grubuna bağlı C atomu C ^{α} şeklinde gösterilir. Yan zincire doğru IUPAC-IUB komisyonunun belirlediği $\beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta$ şeklinde işaretlenir. İşaretleme, dalın ana zinciri üzerinde yer alan atomlar için verilir ve bu atomlara

bağlı diğer atomlar da aynı işaretle gösterilir. Örneğin; C^γ ya bağlı bir hidrojen atomu H^γ şeklinde adlandırılır [10].

3.10.4. Peptit Bağı

Bir amino asidin $-\text{COOH}$ grubu diğer amino asidin $-\text{NH}_2$ grubu ile birleşmek suretiyle aralarında peptid bağı meydana gelir. Böylece iki amino asidin birleşmesi ile dipeptid, üç amino asidin birleşmesi ile tripeptid ve birçok amino asitlerin birleşmesi ile de polipeptidler meydana gelirler. [37]



Şekil 3.17: Peptid Bağı Oluşumu.

Proteinler polipeptit moleküllerdir. Protein sentezi sırasında her amino asit, diğer amino aside sürekli, kırılmayan bir polimer olan polipeptit zincirleriyle bağlanır. Polipeptit yapısına katılan amino asitlerin her biri yapıya peptid bağlarıyla bağlanır. Peptid bağının oluşumu sırasında amino asitlerden birinin amino grubu ile diğerinin karboksil grubu, aradan bir su çıkması sonucu birleşirler.

Ortalama bir polipeptit zinciri 450 amino asitten oluşur. Bilinen en uzun polipeptit, yaklaşık 27,000 amino asitten oluşan, kas dokusunda bulunan “titin”dir. Polipeptid

zincirine katılan amino asitlere kalıntı (residue) adı verilir. Zincirin bir ucundaki kalıntı, bağ yapmamış, serbest amino grubu barındırır ve *N ucu* olarak adlandırılır. Aynı şekilde zincirin diğer ucundaki serbest α -karboksil grubu olan kalıntıya *C ucu* adı verilir.[35]

3.11.MOLEKÜLER MEKANİK YÖNTEM İLE PEPTİDLERİN İNCELENMESİ

3.11.1.TEORİK KONFORMASYON ANALİZİ

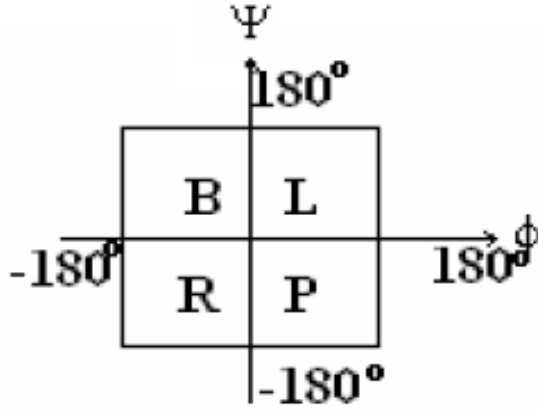
3.11.1.1.Teorik Konformasyon Analizi Yöntemi

Biyolojik moleküller doğada kararlı hale gelmek isterler. Çünkü bu moleküller kendi fonksiyonlarını yerine getirebilmek için en kararlı halde bulunmaları gerekir. Doğadaki sistemlerin en kararlı hali en düşük enerjide buldukları halleridir. Molekülün mümkün tüm konformasyonlarını belirleyip aralarında kararlı olanları belirlemek için “Teorik Konformasyon Analizi” uygun bir yöntemdir. Çünkü; teorik konformasyon analizi yöntemi, molekül içi etkileşimleri dikkate alarak molekülün toplam enerjisini veren ve kararlı konformasyonları belirleyen bir yöntemdir. Bu yöntemden elde edilen sonuçlara göre molekülün fonksiyonunu yerine getirip, getiremeyeceği hakkında bilgi edinilebilir.

Çalışmamız içinde kullandığımız teorik konformasyon analizi yöntemi, kuvvet alanı yaklaşımına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem, molekülün yapısını ve enerjisini belirlerken, molekülü oluşturan atomlar arasındaki valans bağ uzunlukları, valans açısı değerleri gibi bazı deneysel sonuçlardan da yararlanır.

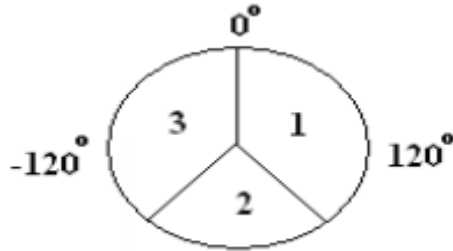
3.11.1.2.Teorik Konformasyon Analizinde Kullanılan Notasyonlar

Peptid zincirinin birinci yapısında bulunan ardışık amino asit artıklarının Ψ - ϕ konformasyon haritasında yer aldığı enerji bölgesi ana zincirin formu olarak adlandırılır.Bu forma bağlı olarak ana zincirin şekli ortaya çıkar.Şekilde Ψ - ϕ değerlerine göre belirlenen enerji bölgeleri verilmiştir.Molekülün konformasyonu yazılırken, sırasıyla her bir amino asit artığının kendine özgü enerji bölgesi yazılır.



Şekil 3.18: Amino Asitlerin Ψ ve ϕ Enerji Bölgeleri.

Konformasyon yazılırken ana zincirin yanında, yan zincirinde konumunu belirtmek gerekir.



Şekil 3.19: Amino Asitlerin Yan Zincir Bölgeleri.

Yan zincirdeki açılar sırayla ve açı değerlerinin bulunduğu bölgeye uygun gelen 1,2,3 rakamları ile o amino asidin enerji bölgesini belirten harfin altına indis olarak yan yana yazılır. Örneğin; $L_{123}B_{12}$ şeklinde yazılan bir dipeptidin konformasyonu birinci amino asidin L, ikinci amino asidin B enerji bölgesinde olduğunu gösterir. İlkini altındaki üç indis üç yan zincir açısı bulunduğunu ifade eder. İkincideki iki indis de iki yan zinciri ifade eder.

Bir dipeptidin ana zinciri gerilmiş (extended) ya da katlanmış (folded) durumunda bulunur. Gerilmiş için **e**, katlanmış için **f** ifadeleri kullanılır. Ana zincirin şekli;

$$\theta = \Psi_i + \varphi_{i+1} \quad (3.65)$$

ifadesinden Ψ - φ iki yüzlü dihedral açılarına bağlı olarak bulunur. Amino asitlere ait kendi enerji bölgelerindeki Ψ ve φ açı değerleri bölge sınırlarının tam orta değeri olarak 90° yada -90° alınır. Ardışık amino asitlerin ilkinin Ψ açı değeri diğerinin φ açı değeri alınarak θ değeri belirlenir. Moleküle ait θ değeri; $\theta = \pm 180^\circ$ ise **f** şeklinde, $\theta = 0$ ise **e** şeklinde olduğu belirlenir.

Tablo 3.2: Bir Dipeptidin Bölgelere Göre Şekilleri.

e	f
BB	RR
BR	RB
LR	BL
RP	BP
RL	LL
LB	LP
PL	PR
PP	PB

Konformasyon haritaları, bir amino asidin en düşük enerjili halini gösteren, φ , Ψ ve χ dihedral açılarını göstermektedir. Peptid zinciri içindeki bir amino asidin konformasyonları, o amino asidin serbest haldeki düşük enerjili konformasyonlarından birinde olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden teorik konformasyon analizi çalışmalarında konformasyon haritalarından yararlanılır. Bazı amino asitlerin konformasyon haritaları ilk kez Ramachandran tarafından kurulmuştur.

Molekülün en kararlı halini bulmak için yani en düşük enerjili halini elde edebilmek için; molekülün N-terminalden C-terminale doğru atomlar numaralandırılır. Atomların hangileri ana zincirde, hangileri yan zincirde ise bunlar farklı kodlarla belirtilir. Bu işlemden sonra parametreler Dict1 ve Dict2 kısımlarla programa tanıtılır. Daha sonra peptid zincirini oluşturan amino asitlerin en düşük enerjideki φ , Ψ ve χ değerleri programa tanıtılır. Program bu verileri kullanarak moleküle ait hidrojen bağları, her

konformasyonun enerji katkısını, amino asitlerdeki ana ve yan zincir etkileşmelerini ve herhangi bir konformasyonun istenilen atomlar arasındaki uzaklıkları da verir.[10]

3.11.1.3.Molekülün Toplam Enerjisi

Molekülün enerjisi bulunduğu ortama göre değişim gösterebilir. Örneğin, vücudumuzdaki moleküllerin sulu ortamda olması sebebiyle aralarında birçok hidrojen bağı etkileşmesi ortaya çıkmakta ve bu sistemin toplam enerjisi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Molekülleri oluşturan atomlar farklı elektronegatiflik özelliklerine bağlı olarak farklı etkin yüklere sahip olurlar. Bunun sonucu olarak aralarında gözlenen elektrostatik etkileşmeler sistemin toplam enerjisini belirgin biçimde değiştirir. Aralarında kimyasal bağ bulunmayan atomlar arasında Van der Waals etkileşmeleri olarak tanımlanan zayıf elektrostatik temelli etkileşmeler gözlenebilir ve bu etkileşmeler sistemin toplam enerjisi üstünde belirgin bir değişime sebep olabilir. Moleküllerin toplam enerjileri üzerinde rol oynayan bir diğer önemli etken kimyasal bağlar etrafındaki burulmalardır. Bu burulmalar moleküllerin bir konformasyondan bir diğerine geçişinde ve toplam enerjilerinde önemli bir değişime sebep olur. Yukarıda belirtilen bu olası etkileşmeler çerçevesinde bir molekülün toplam enerjisi;

$$E = E_{hb} + E_{tor} + E_{elek} + E_{vw} \quad (3.66)$$

şeklinde yazılabilir.

Torsiyon Enerjisi

Kimyasal bağlar üzerinde meydana gelen burulmalar molekülün enerjisini etkiler. E_{tor} , bağların burulması için gerekli olan enerji olup, torsiyon enerjisi olarak tanımlanır. Burulma etkileşimleri potansiyeli;

$$E_{tor} = \frac{1}{2} k_{tor,1} (1 + \cos\phi) + \frac{1}{2} k_{tor,2} (1 + \cos 2\phi) + \frac{1}{2} k_{tor,3} (1 + \cos 3\phi) \quad (3.67)$$

şeklindedir.

ϕ , torsiyon açısıdır. $k_{tor,1}$, $k_{tor,2}$, $k_{tor,3}$ ifadeleri molekülün simetrisi ile ilgili sırasıyla 1 katlı, 2 katlı ve 3 katlı torsiyon katsayılarıdır [38].

Elektrostatik Etkileşme Enerjisi

Ortamdaki moleküller arasındaki elektrostatik etkileşmeler onların toplam enerjisi ve dolayısıyla kararlılıkları üzerinde rol oynar. Bir molekül içindeki atomlar ile ortamdaki diğer atomlar arasındaki elektrostatik etkileşme enerjisi;

$$U_e = K \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3.68)$$

şeklinde ifade edilir.

İfadedeki K, enerjiyi kcal/mol cinsinden ifade etmek için kullanılan dönüşüm katsayısı, ϵ ortamın dielektrik katsayısı, r_{ij} atomlar arası uzaklık ve $q_i q_j$ de etkileşen atomların yüklerini ifade etmektedir.

Peptid zincirinden dolayı dielektrik katsayısının suyunkinden daha küçük olması gerekir. Bunun için yapılan çalışmalar sonucu $\epsilon = 10$ değeri kabul edilmiştir [39].

Hidrojen Bağ Enerjisi

Uygun koşullar altında X-H olarak tanımlanan moleküller ortamda, hidrojen bağı olarak tanımlanan zayıf kimyasal bağlar oluşturabilirler. Elektronegatifliği yüksek bir atomla (N,O,Cl...) kovalent bağ yapmış olan bir hidrojen atomu ile elektronegatif olan bir başka atomun kimyasal bağ oluşumuna iştirak etmemiş olan elektron çifti arasında meydana gelen bir etkileşmenin sonucu olarak oluşan bağlara “hidrojen bağı” denir. Sembolik olarak $---X \text{ ---} H \text{ ---} Y \text{ ---}$ biçiminde gösterilen bu bağ büyük oranda elektrostatik etkileşime, ancak belli bir oranda da yük transferine dayanan bir bağ oluşumudur.

Bu sembolik gösterimde yer alan X yüksek elektronegatif bir atom, Y elektronegatifliği yüksek başka bir atom, kesik çizgiler ise hidrojen bağıdır.

Hidrojen bağı moleküller arası etkileşimlerin en kuvvetlisidir. Elektronegatif bir atomla (X) bağ yapan hidrojen elektronu, elektronegatif atoma (X) doğru çekildiği için kısmi pozitif yüklenir. Pozitif etkin bir yüke sahip olan hidrojen atomu ile üzerinde ortaklaşmamış (lone pair) elektronları taşıyan bir diğer elektronegatifliği yüksek atom (Y) arasında ağırlıklı olarak çekimsel bir elektrostatik etkileşmenin yanı sıra, yük transferine de dayalı olan bağlanma tipidir.

Biyolojik moleküller söz konusu olunca, molekülün toplam enerjisine hidrojen bağı belirten ifade de girmelidir. Hidrojen bağına karşılık gelen bu potansiyel enerji ifadesi Morse potansiyelidir.

$$U_{hb} = D [1 - \exp(-n\Delta r)]^2 \quad (3.69)$$

İfadedeki D, hidrojen bağı koparmak için gerekli olan enerji, $\Delta r = r - r_0$ hidrojen bağı uzunluğunun denge konumuna göre değişimin ifadesi de deneysel yoldan bulunacak olan bir sabittir.

Hidrojen bağları sadece moleküller arasındaki değil, aynı zamanda molekül içinde yer alan ve birbiri ile kimyasal bağ oluşturmamış atomlar arasında da gözlenebilir.

Hidrojen bağları protein, nükleik asitler gibi biyolojik makromoleküllerin hem yapılarının oluşmasında hem de fonksiyonlarını yerine getirmesinde önemli bir rol oynamaktadır.[10,40,41,42]

Tablo 3.3 : Hidrojen Bağ Uzunlukları.

	Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ Enerjisi (kcal/mol)
Çok Güçlü H Bağı	1,2-1,5 Å	15-40 kcal/mol
Güçlü H Bağı	1,5-2,2 Å	4-15 kcal/mol
Zayıf H Bağı	2,2-3,2 Å	1-4 kcal/mol

Van der Waals Etkileşme Enerjisi

Moleküllerden veya atomlardan oluşan ortam içinde daima gözlenen bu göreceli olarak zayıf elektrostatik etkileşmelerde parçacıklar arası uzaklıklar büyük değerler aldığı anda çekimsel Coulomb kuvvetleri baskın olurken parçacıklar arası uzaklıklar küçük değerler aldığı anda itici Coulomb kuvvetleri baskın olur. İki bağlanmamış atom arasında karakteristik olan belirli bir uzaklıkta aynı zamanda etki yapan çekme ve itme

kuvvetlerinden (London dispersiyon kuvvetleri) dolayı dipol etkiler oluşur. Bu dipol etkilerde zayıf bağlanmalara diğer bir deyişle Van der Waals bağlarına sebep olur.

Uzaklığın çok küçük değişimi enerjinin çok fazla değişimine sebep olur. Genellikle atomlar arası itme enerjisi;

$$U = \frac{B}{r^m} \quad (3.70)$$

şeklinde verilir.

Moleküller arası itme enerjisinin (çekim enerjisine göre) moleküller arası uzaklıkla daha keskince değiştiği durumda r'nin üstündeki büyüklük, çekimi belirten ilgililik derecesi olan 6'dan büyük olmalıdır. m için genelde 12 kullanılmaktadır.

Sonuç olarak atomlar arasındaki mesafeye bağlı olarak Van der Waals etkileşme enerjisi;

$$U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (3.71)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Enerji ifadesindeki A ve B karşılıklı etkileşen atomların polariteleri ile ilgili sabitlerdir. Negatif ifade çekmeyi, pozitif ifade ise itmeyi temsil etmektedir. Van der Waals bağları molekülün 3 boyutlu yapısının devamlılığı için önem taşımaktadır [10,40,43].

3.12.GAUSSIAN PROGRAMI

Çok çeşitli şartlar altında bulunan ve geniş bir yelpaze oluşturan moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmış olan Gaussian, kuantum mekaniğinin temel yasalarını kullanarak hesaplamalar yapar.

Gaussian, moleküllerin özelliklerini ve reaksiyonlarını içeren; moleküler enerjiler ve yapıları, titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, atomik yükler, elektron ilgileri ve iyonlaşma potansiyelleri, polarizebilite ve hiperpolarizebilite, elektrostatik potansiyeller ve elektron yoğunluklarının belirlenmesi için kullanılabilir.

Gaussian View programı ise, Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları ve hesaplamalar sonucu elde edilen dalga sayıları ve kiplerinin görüntülenmesi için kullanılan bir programdır [10,44,45,46].

Program kullanılırken öncelikle bir teori düzeyi belirlenmelidir. Teori düzeyi hesaplamada kullanılacak olan metod ve seçilen baz fonksiyon seti üzerinden yapılan teknik bir tanımlamadır. Gaussian programı primitif Gaussian fonksiyonları üzerinden tanımlanmış çok farklı türden baz fonksiyon setini içerir. Program içinde kullanılabilen bazı metodlar Tablo 3.4 ' de verilmiştir.

Tablo 3.4: Gaussian Programındaki Bazı Teori Düzeyleri.

HF	Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	2. Derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
MP4	4. Derece Moller-Plesset Pertürbasyon Teorisi
QCISD(T)	2. Derece Konfigürasyon Etkileşmesi

4. BULGULAR

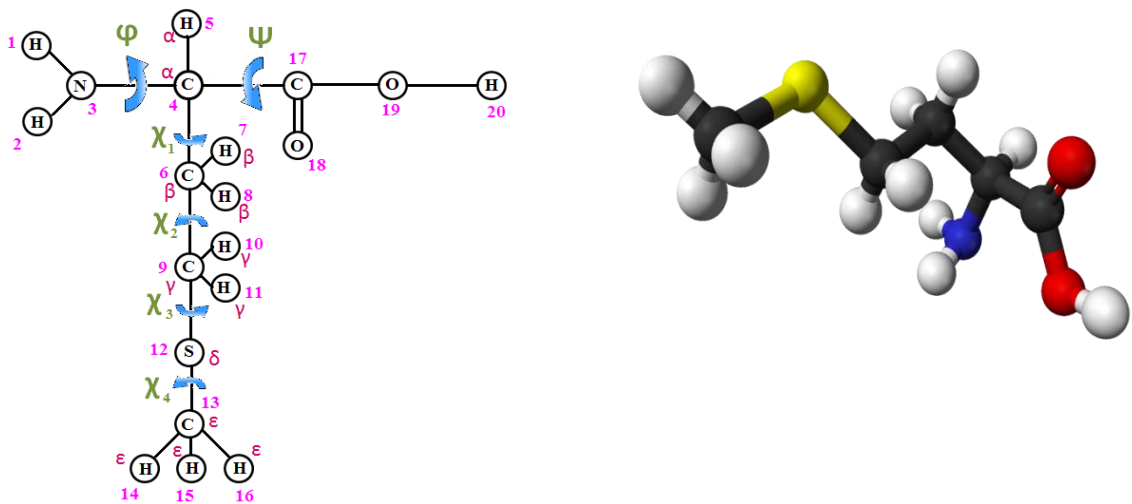
4.1.MET-SER DİPEPTİDİ

4.1.1. Met-Ser Dipeptidini Oluşturan Amino Asitler

4.1.1.1 Metionin ve Serin Amino Asitleri

Metionin: Metionin sülfür içeren amino asitlerden biridir . Vücudun doğal antioksidanı olan glutatyonun üretimine, sistein ve taurin amino asitlerinin üretimine yardımcı olur. Metionin, kreatin üretimi için gereklidir. Kreatin tüm kas fonksiyonları için gereklidir ve kasların hareket için ihtiyaç duyduğu enerjiyi sağlar. Bununla birlikte kalp ve dolaşım sistemini destekler. Metionin ayrıca kolajen üretimi için de gereklidir. Kolajen bağ dokusu, tırnak ve cilt formlarında kullanılır. Metionin parkinson hastalığı, pankreas semptomları ve üriner bölge enfeksiyonlarının tedavisine yardımcı olmaktadır. Memelilerin diyetinde normal büyümeyi sağlamak için mevcut olması gerekir.

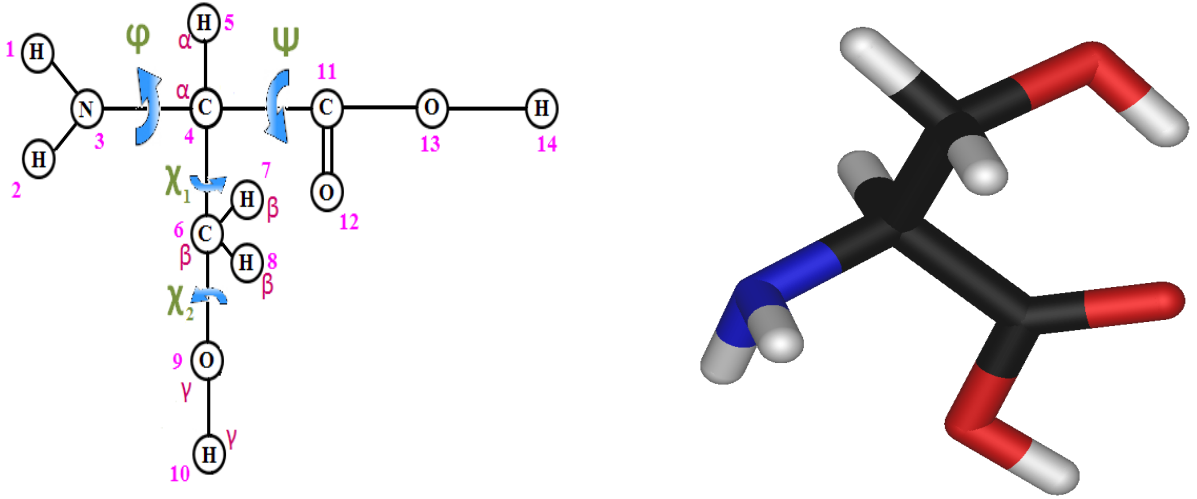
Metionin kaynakları: Fasulye, yumurta, balık, sarımsak, mercimek, et, soğan, soya fasulyesi, çekirdek ve yoğurt içeren doğal besin kaynaklarının çeşitlerinde bulunur. [1,2,3]



Şekil 4.1: Metionin Amino Asidinin Yapısı.

Serin: Serin, proteinlerde bulunan, glisin amino asidinden elde edilen bir amino asittir. Hem fiziksel hem de zihinsel sağlık için gereklidir. Serin, özellikle merkezi sinir sistemi ve beyin fonksiyonları için gereklidir. Serin, sağlıklı bağışıklık sistemi savunmasında, kas oluşumunda, yağ ve yağ asidi metabolizmasında, RNA ve DNA fonksiyonlarında bulunur. Serin, güçlü bir bağışıklık sistemi için antikor ve immunoglobulin üretimine yardımcı olur. Kreatin emilimine ve vücuttaki her hücre için gerekli olan fosfolipitlerin oluşumuna yardım eder. Beyindeki proteinlerin oluşumunun yanında sinirleri kaplayan koruyucu miyelin kılıflar serin içerir. Serinsiz miyelin kılıflar yıpranır ve bunun sonucunda zihinsel fonksiyonların işleyişinde problem oluşur. Vücutta yapılacak olan Serin için sırasıyla B3 vitamini, B6 vitamini ve folik asit yeterli miktarlarda mevcut olmalıdır.

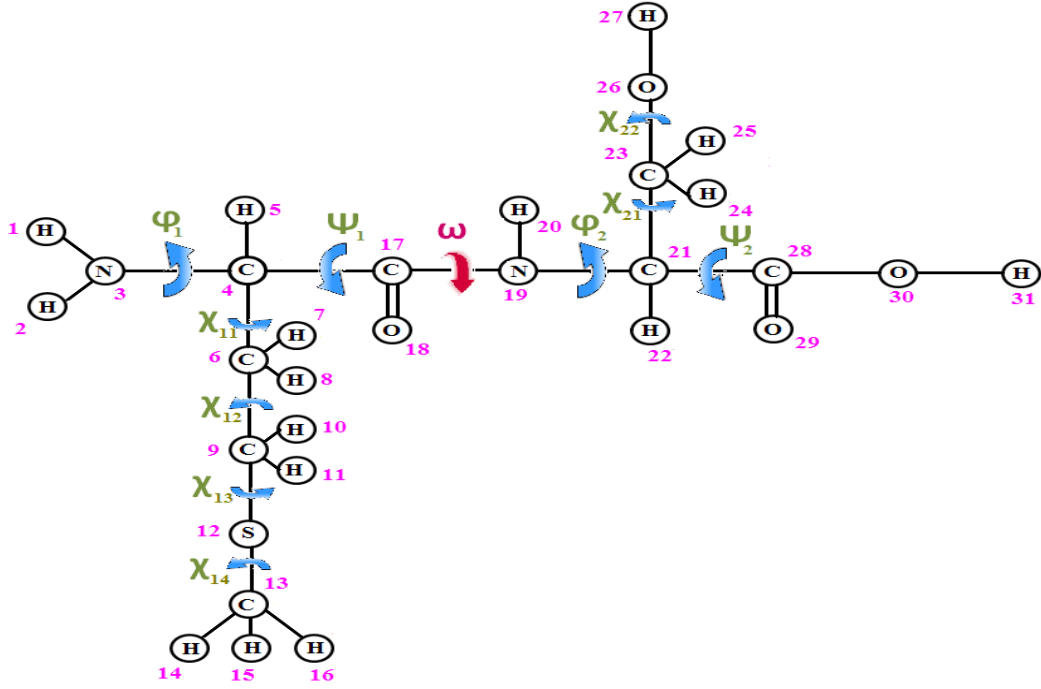
Serin Kaynakları: Et ve soya gıdaları, süt ürünleri , buğday gluteni ve fıstık , serinin doğal kaynaklarıdır. [47,48]



Şekil 4.2: Serin Amino Asidinin Yapısı.

4.1.2. Met-Ser Dipeptidi ile ilgili Teorik Konformasyon Analizi Sonuçları

4.1.2.1. Nötral Met-Ser Dipeptidinin Programa Tanıtılması



Şekil 4.3: Nötral haldeki Met-Ser dipeptidinin, atom numaraları yazılmış, dihedral dönüleri tanımlanmış ve programa tanıtılan 2 boyutlu yapısı.

Nötral Met-Ser dipeptidinin 31 atomu ve 11 dihedral dönüsü vardır.

4.1.2.2. Metionin ve Serin'in Konformasyon Bölgeleri

Tablo 4.1: Metionin amino asidinin konformasyon bölgeleri.

<i>Metionin</i>	ϕ	ψ	χ^1	χ^2	χ^3	χ^4
R	-120	-40	60	60	60	60
	-120	-60	180	180	180	180
	-120	-60	-60	-60	-60	-60
B	-120	160	60	60	60	60
	-120	140	180	180	180	180
	-120	140	-60	-60	-60	-60
L	50	60	60	60	60	60
	50	80	180	180	180	180
	50	60	-60	-60	-60	-60

Tablo 4.2: Serin amino asidinin konformasyon bölgeleri.

<i>Serin</i>	ϕ	ψ	χ^1	χ^2
B	-100	140	60	60
	-100	140	180	180
	-100	100	-60	-60
R	-100	-80	60	60
	-100	-60	180	180
	-100	-60	-60	-60
L	40	60	60	60
	60	80	180	180
	60	60	-60	-60

4.1.2.3. Nötral Met-Ser Teorik Konformasyon Analizi Sonuçları

Tablo 4.3: Nötral Met-Ser dipeptidinin tüm konformasyon bölgelerine göre incelenen konformasyon sayıları ve minimum enerjinin (global enerjinin) bulunduğu konformasyon bölgesi.

Konformasyon bölgeleri	Konformasyon sayısı	Minimum enerji (kcal/mol)
BB	324	
BL	486	
BR	324	
RB	324	
RL	486	
RR	324	
LB	324	3.12
LR	324	
LL	486	

Nötral Met-Ser dipeptidinin toplam 3402 konformasyonu incelenmiş ve minimum enerjisi **LB** konformasyon bölgesinde gözlenmiştir ve değeri 3.12 kcal/mol'dür. Global konformasyon **L₁B₁** formunda ve ana zincir **e** (extended) gerilmiş halde bulunmaktadır.

Tablo 4.4: Nötral Met-Ser dipeptidinin 3.12 kcal/mol enerjiye sahip en kararlı konformasyon için dönü açıları.

Açılar	Φ_1	χ_{11}	χ_{12}	χ_{13}	χ_{14}	Ψ_1	w	Φ_2	χ_{21}	χ_{22}	Ψ_2
Giriş	50.00	180.00	60.00	180.00	180.00	60.00	180.00	-100.00	60.00	60.00	140.00
Çıkış	46.63	180.99	57.77	181.96	179.09	131.31	178.38	-92.07	54.72	57.98	122.68

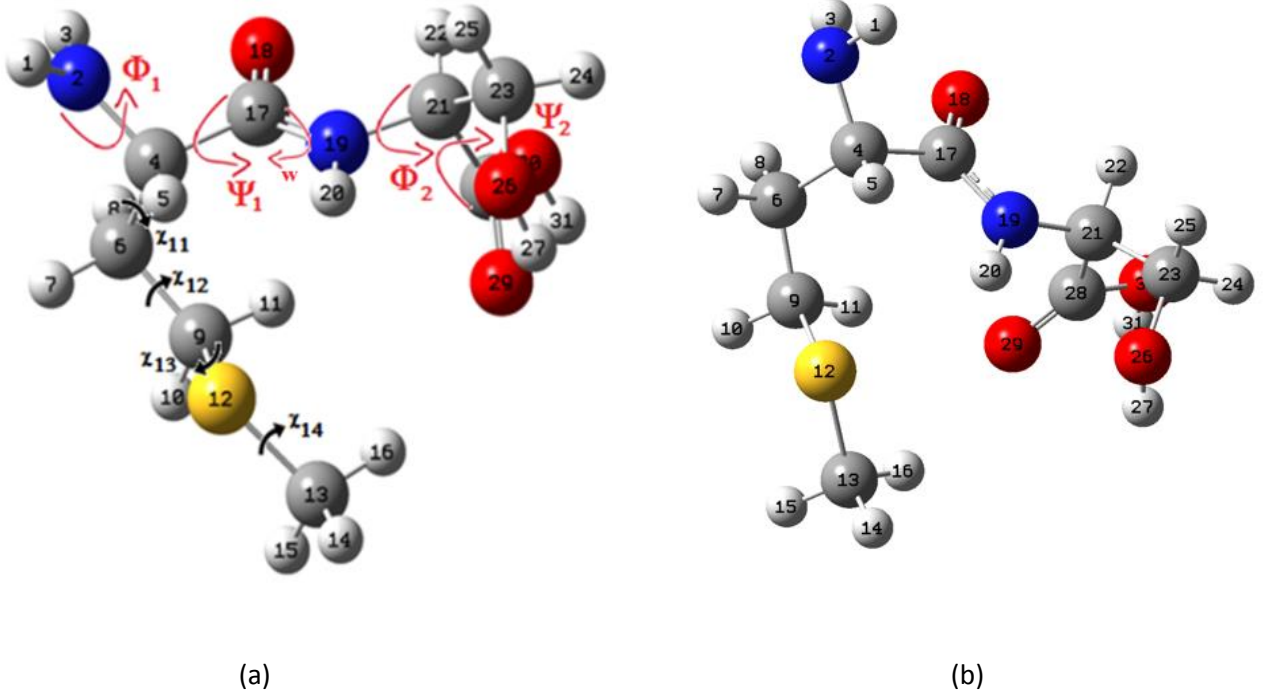
Tablo 4.5: Nötral Met-Ser dipeptidinin 3.12 kcal/mol enerjiye sahip global konformasyona etki eden zincir etkileşimleri.

Global konformasyon için ana zincir ve yan zincir etkileşim enerjileri (kcal/mol)				
Met-Ana zincir	Met-Yan zincir	Ser-Ana zincir	Ser-Yan zincir	
4.66	0.34	-1.92	0.67	Met-Ana zincir
	-0.73	-2.88	0.61	Met-Yan zincir
		3.99	-1.18	Ser-Ana zincir
			0.18	Ser-Yan zincir

Tablo 4.6: Nötral Met-Ser dipeptidinin 3.12 kcal/mol enerjiye sahip global konformasyona etki eden diğer etkileşme enerjileri.

$E_{\text{Van der Waals}}$	$E_{\text{elektrostatik}}$	E_{torsiyon}	E_{toplam}
-5.40 kcal/mol	7.77 kcal/mol	0.75 kcal/mol	3.12 kcal/mol

4.1.3. Met-Ser Dipeptidinin Teorik Titreşim Dalga Sayıları Hesaplamaları



Şekil 4.4: (a) Nötral Met-Ser dipeptidi için Teorik Konformasyon analizi sonucu ile elde ettiğimiz en düşük enerjiye sahip (3.12 kcal/mol) konformasyonun Gaussian 03 programına giriş geometrisi ve (b) Gaussian 03 programında DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) baz setiyle hesaplanması.

Met-Ser dipeptidinin monomer yapısı 31 atomludur. $3N-6 = 87$ tane titreşim frekansına sahiptir. Konformasyon analizi sonucu en düşük enerjiye sahip konformasyon Gaussian 03 programına tanıtılarak DFT metodu [49] kullanılarak farklı baz setlerde titreşim dalga sayıları hesaplanmıştır.

Kartezyen koordinatlardaki kuvvet alanları, MOLVIB programı [50,51] yardımıyla “doğal” iç koordinatlara dönüştürülmüştür. Met-Ser molekülünün monomer ve dimer formlarının harmonik kuvvet alanı, ölçeklendirilmiş kuantum mekanik kuvvet alanı yöntemi ile sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) baz setlerinde değerlendirilmiştir [52]. IR şiddetleri, Raman aktiviteleri ve potansiyel enerji dağılımları (PED) MOLVIB programı kullanılarak hesaplanmıştır. Gaussian programı ile hesaplanan Raman aktiviteler, MOLVIB programı kullanılarak ölçeklendirme işlemi ile tekrar hesaplanmıştır. MOLVIB programı ile elde edilen ölçeklendirilmiş Raman aktiviteleri (EK.8.), Simirra programı [53] yardımıyla Raman şiddetlerine

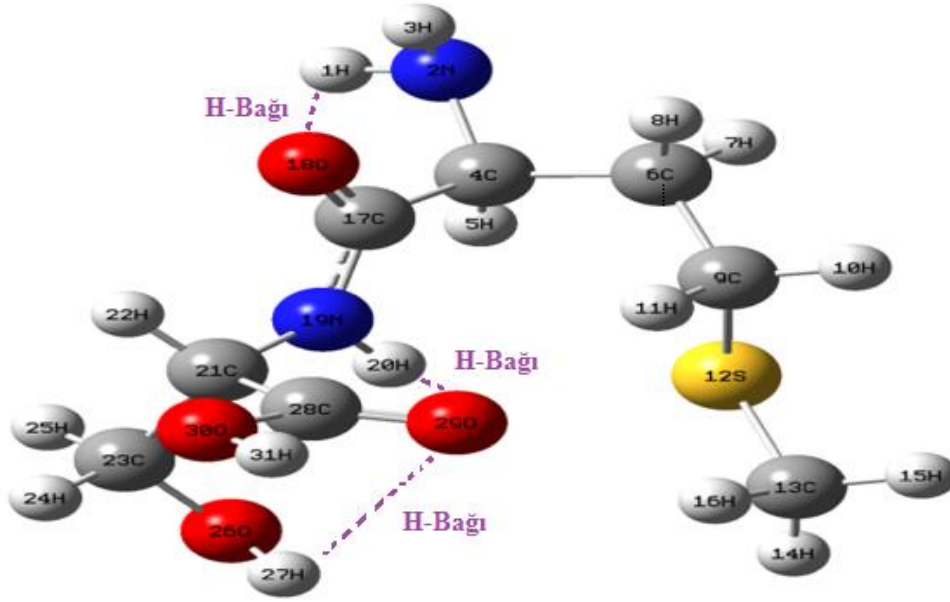
dönüştürülmüştür. Teorik olarak elde edilen IR ve Raman spektrumlarının bant genişlikleri Lorentzian dağılımına göre 10 cm^{-1} alınmıştır [54,55].

DFT teori düzeyinde farklı baz setlerde çalışın molekölümüzün enerji değerleri aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.7: Konformasyon analizi sonucu enerjisi 3.12 kcal/mol olarak belirlenen konformasyonun DFT teori düzeyinde farklı baz setler kullanılarak elde edilen enerji değerleri.

DFT/B3LYP			
MONOMER	Enerji (a.u.)	Enerji (kcal/mol)	ΔE Enerji farklar (kcal/mol)
6-311++G(d,p)	-1123.356	-704917.383	0 (global)
6-31++G(d,p)	-1123.158	-704793.124	124.2593
6-31G(d,p)	-1123.122	-704770.536	146.8478

Nötral Met-Ser dipeptidinin kimyasal formölü $C_8H_{16}N_2O_4S$ olup, moleköl içinde birçok H bağı bulundurmaktadır. H atomları ve elektronegativitesi yüksek atomlar bulunduğu ana ve yan zincirlerde birbirleri ile etkileşerek H bağları oluştururlar.



Şekil 4.5: Met-Ser Dipeptidinin Molekül İçi Bağları.

Tablo 4.8: Nötral Met-Ser dipeptidindeki molekül içi H bağları ve uzunlukları.(6-31G(d,p))

<i>Molekül içi H-bağları</i>	
Atomlar	Bağlar(Å)
1H-18O	3.121
3H-18O	2.427
20H-26O	2.396
20H-29O	3.098
27H-29O	2.244
29O-31H	2.290

Tablo 4.9: Met-Ser dipeptidinin optimize olmuş bağ uzunlukları.

Bağ	MONOMER			Bağ	DİMER	Ref.[56,57]	Ref.[48,58,59]	
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)		(A)	(B)
H ₁ -N ₂	1.018	1.017	1.015	H ₁ -N ₂ (H ₃₂ -N ₃₃)	1.018	1.035 ⁵⁶		
N ₂ -H ₃	1.021	1.019	1.017	N ₂ -H ₃ (N ₃₃ -H ₃₄)	1.020	1.035 ⁵⁶		
N ₂ -C ₄	1.463	1.463	1.462	N ₂ -C ₄ (N ₃₃ -C ₃₅)	1.463	1.468 ⁵⁶	1.485 ⁴⁶	1.467 ⁴⁶
C ₄ -H ₅	1.095	1.095	1.093	C ₄ -H ₅ (C ₃₅ -H ₃₆)	1.095	1.113 ⁵⁶		
C ₄ -C ₆	1.544	1.544	1.543	C ₄ -C ₆ (C ₃₅ -C ₃₇)	1.545	1.523 ⁵⁶	1.525 ⁴⁶	1.531 ⁴⁶
C ₄ -C ₁₇	1.540	1.541	1.541	C ₄ -C ₁₇ (C ₃₅ -C ₃₈)	1.540	1.509 ⁵⁶	1.547 ⁴⁶	1.528 ⁴⁶
C ₆ -H ₇	1.094	1.095	1.093	C ₆ -H ₇ (C ₃₇ -H ₃₉)	1.094	1.113 ⁵⁶		
C ₆ -H ₈	1.098	1.098	1.096	C ₆ -H ₈ (C ₃₇ -H ₄₀)	1.097	1.113 ⁵⁶		
C ₆ -C ₉	1.532	1.532	1.53	C ₆ -C ₉ (C ₃₇ -C ₄₁)	1.532	1.523 ⁵⁶	1.511 ⁴⁶	1.511 ⁴⁶
C ₉ -H ₁₀	1.095	1.095	1.093	C ₉ -H ₁₀ (C ₄₁ -H ₄₄)	1.094	1.113 ⁵⁶		
C ₉ -H ₁₁	1.095	1.095	1.092	C ₉ -H ₁₁ (C ₄₁ -H ₄₅)	1.095	1.113 ⁵⁶		
C ₉ -S ₁₂	1.843	1.843	1.843	C ₉ -S ₁₂ (C ₄₁ -S ₄₆)	1.843	1.815 ⁵⁶	1.832 ⁴⁶	1.792 ⁴⁶
S ₁₂ -C ₁₃	1.827	1.827	1.826	S ₁₂ -C ₁₃ (S ₄₆ -C ₄₉)	1.826	1.815 ⁵⁶	1.805 ⁴⁶	1.718 ⁴⁶
C ₁₃ -H ₁₄	1.092	1.092	1.090	C ₁₃ -H ₁₄ (C ₄₉ -H ₅₃)	1.092	1.113 ⁵⁶		
C ₁₃ -H ₁₅	1.093	1.094	1.091	C ₁₃ -H ₁₅ (C ₄₉ -H ₅₄)	1.093	1.113 ⁵⁶		
C ₁₃ -H ₁₆	1.093	1.093	1.091	C ₁₃ -H ₁₆ (C ₄₉ -H ₅₅)	1.093	1.113 ⁵⁶		
C ₁₇ -O ₁₈	1.229	1.231	1.224	C ₁₇ -O ₁₈ (C ₃₈ -O ₄₂)	1.229	1.208 ⁵⁶	1.230 ⁴⁶	1.246 ⁴⁶

Tablo 4.9: (devam)

Bağ	MONOMER			Bağ	DİMER	Ref.[56,57]	Ref.[48,58,59]	
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)		(A)	(B)
C ₁₇ -N ₁₉	1.366	1.367	1.366	C ₁₇ -N ₁₉ (C ₃₈ -N ₄₃)	1.367			
N ₁₉ -H ₂₀	1.016	1.017	1.015	N ₁₉ -H ₂₀ (N ₄₃ -H ₄₇)	1.016			1.016 ⁵⁹
N ₁₉ -C ₂₁	1.448	1.446	1.443	N ₁₉ -C ₂₁ (N ₄₃ -C ₄₈)	1.448	1.485 ⁵⁷	1.48 ⁵⁸	1.504 ⁵⁹
C ₂₁ -H ₂₂	1.092	1.093	1.093	C ₂₁ -H ₂₂ (C ₄₈ -H ₅₀)	1.092			1.082 ⁵⁹
C ₂₁ -C ₂₃	1.544	1.545	1.542	C ₂₁ -C ₂₃ (C ₄₈ -C ₅₁)	1.544	1.510 ⁵⁷	1.55 ⁵⁸	1.526 ⁵⁹
C ₂₁ -C ₂₈	1.528	1.53	1.53	C ₂₁ -C ₂₈ (C ₄₈ -C ₅₂)	1.527	1.527 ⁵⁷	1.53 ⁵⁸	1.552 ⁵⁹
C ₂₃ -H ₂₄	1.101	1.098	1.095	C ₂₃ -H ₂₄ (C ₅₁ -H ₃₆)	1.101			1.088 ⁵⁹
C ₂₃ -H ₂₅	1.094	1.093	1.091	C ₂₃ -H ₂₅ (C ₅₁ -H ₅₇)	1.094		1.10 ⁵⁸	1.082 ⁵⁹
C ₂₃ -O ₂₆	1.415	1.420	1.422	C ₂₃ -O ₂₆ (C ₅₁ -O ₅₈)	1.414	1.433 ⁵⁷		1.392 ⁵⁹
O ₂₆ -H ₂₇	0.97	0.968	0.963	O ₂₆ -H ₂₇ (O ₅₈ -H ₆₁)	0.97			0.952 ⁵⁹
C ₂₈ -O ₂₉	1.22	1.216	1.205	C ₂₈ -O ₂₉ (C ₅₂ -O ₅₉)	1.241	1.240 ⁵⁷	1.21 ⁵⁸	1.237 ⁵⁹
C ₂₈ -O ₃₀	1.34	1.348	1.353	C ₂₈ -O ₃₀ (C ₅₂ -O ₆₀)	1.308	1.247 ⁵⁷	1.36 ⁵⁸	1.237 ⁵⁹
O ₃₀ -H ₃₁	0.973	0.973	0.97	O ₃₀ -H ₃₁ (O ₆₀ -H ₆₂)	1.007			

Tablo 4.10: Met-Ser dipeptidinin optimize olmuş açı değerleri.

Açı	MONOMER			Açı	DİMER	Ref.[48,56]	Ref.[57,59]	
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)		(A)	(B)
H ₁ -N ₂ -H ₃	105.2	106.6	106.4	H ₁ -N ₂ -H ₃	105.3	104.5 ⁵⁶		
H ₁ -N ₂ -C ₄	109.2	110.5	110.4	H ₁ -N ₂ -C ₄	109.3	109.5 ⁵⁶		
H ₃ -N ₂ -C ₄	107.1	109.0	109.0	H ₃ -N ₂ -C ₄	107.2	109.5 ⁵⁶		
N ₂ -C ₄ -H ₅	108.3	107.7	107.7	N ₂ -C ₄ -H ₅	108.3	108.8 ⁵⁶		
N ₂ -C ₄ -C ₆	108.3	108.6	108.6	N ₂ -C ₄ -C ₆	108.4	108.8 ⁵⁶	110.8 ⁵⁷	107.4 ⁵⁷
N ₂ -C ₄ -C ₁₇	111.6	111.9	112.0	N ₂ -C ₄ -C ₁₇	111.6	110.7 ⁵⁶	109.3 ⁵⁷	110.0 ⁵⁷
H ₅ -C ₄ -C ₆	108.9	108.9	108.8	H ₅ -C ₄ -C ₆	109.0	109.4 ⁵⁶		
H ₅ -C ₄ -C ₁₇	109.3	109.1	108.9	H ₅ -C ₄ -C ₁₇	109.3	107.9 ⁵⁶		
C ₆ -C ₄ -C ₁₇	110.3	110.5	110.7	C ₆ -C ₄ -C ₁₇	110.2	109.9 ⁵⁶	112.3 ⁵⁷	110.7 ⁵⁷
C ₄ -C ₆ -H ₇	107.2	107.0	106.9	C ₄ -C ₆ -H ₇	107.1	109.4 ⁵⁶		
C ₄ -C ₆ -H ₈	107.8	108.0	108.0	C ₄ -C ₆ -H ₈	107.9	109.4 ⁵⁶		
C ₄ -C ₆ -C ₉	116.2	116.2	116.3	C ₄ -C ₆ -C ₉	116.2	109.5 ⁵⁶	111.1 ⁵⁷	117.8 ⁵⁷
H ₇ -C ₆ -H ₈	106.8	107.0	106.9	H ₇ -C ₆ -H ₈	106.9	109.4 ⁵⁶		
H ₇ -C ₆ -C ₉	110.7	110.6	110.5	H ₇ -C ₆ -C ₉	110.6	109.4 ⁵⁶		
H ₈ -C ₆ -C ₉	107.7	107.8	107.8	H ₈ -C ₆ -C ₉	107.7	109.4 ⁵⁶		
C ₆ -C ₉ -H ₁₀	109.5	109.2	109.3	C ₆ -C ₉ -H ₁₀	109.5	109.4 ⁵⁶		
C ₆ -C ₉ -H ₁₁	111.1	111.3	111.5	C ₆ -C ₉ -H ₁₁	111.2	109.4 ⁵⁶		
C ₆ -C ₉ -S ₁₂	111.9	111.8	111.8	C ₆ -C ₉ -S ₁₂	111.8	106.5 ⁵⁶	107.3 ⁵⁷	113.4 ⁵⁷
H ₁₀ -C ₉ -H ₁₁	108.0	108.0	108.3	H ₁₀ -C ₉ -H ₁₁	107.9	109.4 ⁵⁶		
H ₁₀ -C ₉ -S ₁₂	108.6	108.4	108.2	H ₁₀ -C ₉ -S ₁₂	108.5	112.0 ⁵⁶		

Tablo 4.10: (devam)

Açı	MONOMER			Açı	DİMER	Ref.[48,56]	Ref.[57,59]	
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)		(A)	(B)
H ₁₁ -C ₉ -S ₁₂	107.7	108.0	107.7	H ₁₁ -C ₉ -S ₁₂	107.8	112.0 ⁵⁶		
C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	99.2	99.2	99.2	C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	99.2	96.3 ⁵⁶	99.8 ⁵⁷	101.8 ⁵⁷
S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₄	107.1	107.1	107.0	S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₄	107.1	109.3 ⁵⁶		
S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₅	111.	110.9	110.8	S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₅	111.1	109.3 ⁵⁶		
S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₆	110.5	110.6	110.5	S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₆	110.6	109.3 ⁵⁶		
H ₁₄ -C ₁₃ -H ₁₅	108.	108.8	108.9	H ₁₄ -C ₁₃ -H ₁₅	109.0	109.0 ⁵⁶		
H ₁₄ -C ₁₃ -H ₁₆	109.5	109.4	109.5	H ₁₄ -C ₁₃ -H ₁₆	109.3	109.0 ⁵⁶		
H ₁₅ -C ₁₃ -H ₁₆	109.8	109.9	110.0	H ₁₅ -C ₁₃ -H ₁₆	109.7	109.0 ⁵⁶		
C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	121.4	121.6	121.6	C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	121.4	122.5 ⁵⁶	117.6 ⁵⁷	118.8 ⁵⁷
C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	116.4	116.4	115.9	C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	116.5			
O ₁₈ -C ₁₇ -N ₁₉	122.2	122.0	122.4	O ₁₈ -C ₁₇ -N ₁₉	122.0			
C ₁₇ -N ₁₉ -H ₂₀	119.7	119.2	119.1	C ₁₇ -N ₁₉ -H ₂₀	120.0			
C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁	120.6	120.8	121.1	C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁	120.6			
H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁	117.0	117.4	117.8	H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁	117.2			
N ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₂	109.3	109.1	108.4	N ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₂	109.4		105.2 ⁵⁹	
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	109.0	109.7	110.3	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	109.0	109.7 ⁴⁸	107.6 ⁵⁹	
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈	111.8	112.2	112.3	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈	112.0	110.8 ⁴⁸	111.1 ⁵⁹	
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃	110.6	109.1	108.4	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃	110.5			
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₈	108.5	107.8	106.7	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₈	107.6			
C ₂₃ -C ₂₁ -C ₂₈	107.7	108.9	110.6	C ₂₃ -C ₂₁ -C ₂₈	108.3	112.6 ⁴⁸	117.5 ⁵⁹	
C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	109.2	109.5	109.7	C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	109.2			
C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	108.7	108.4	108.0	C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	108.6			

Tablo 4.10: (devam)

Açı	MONOMER			Açı	DİMER	Ref.[48,56]	Ref.[57,59]	
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)		(A)	(B)
C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	111.8	112.7	112.7	C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	112.0	110.2 ⁴⁸	111.8 ⁵⁹	
H ₂₄ -C ₂₃ -H ₂₅	108.1	108.5	108.6	H ₂₄ -C ₂₃ -H ₂₅	108.0		108.6 ⁵⁹	
H ₂₄ -C ₂₃ -O ₂₆	112.3	111.8	111.8	H ₂₄ -C ₂₃ -O ₂₆	112.3		112.6 ⁵⁹	
H ₂₅ -C ₂₃ -O ₂₆	106.6	105.8	105.8	H ₂₅ -C ₂₃ -O ₂₆	106.6			
C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	107.5	109.7	109.9	C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	107.4		115.0 ⁵⁹	
C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	124.0	124.8	126.2	C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	120.9	118.4 ⁴⁸	115.8 ⁵⁹	
C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	113.0	112.0	110.8	C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	114.8	116.3 ⁴⁸	115.2 ⁵⁹	
O ₂₉ -C ₂₈ -O ₃₀	122.9	123.1	123.0	O ₂₉ -C ₂₈ -O ₃₀	124.2	125.2 ⁴⁸	129.0 ⁵⁹	
C ₂₈ -O ₃₀ -H ₃₁	107.0	107.8	107.7	C ₂₈ -O ₃₀ -H ₃₁	110.8			
				C ₂₈ -O ₂₉ -H ₆₂	124.2			

Tablo 4.11: Met-Ser dipeptidinin optimize olmuş dihedral açı değerleri (°).

Dihedral	MONOMER			Dihedral	DİMER
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)
H ₁ -N ₂ -C ₄ -H ₅	50.8	50.5	50.4	H ₁ -N ₂ -C ₄ -H ₅	50.9
H ₁ -N ₂ -C ₄ -C ₆	168.8	168.3	168.1	H ₁ -N ₂ -C ₄ -C ₆	168.9
H ₁ -N ₂ -C ₄ -C ₁₇	-69.5	-69.4	-69.3	H ₁ -N ₂ -C ₄ -C ₁₇	-69.4
H ₃ -N ₂ -C ₄ -H ₅	164.3	167.3	167.0	H ₃ -N ₂ -C ₄ -H ₅	164.5
H ₃ -N ₂ -C ₄ -C ₆	-77.7	-74.8	-75.2	H ₃ -N ₂ -C ₄ -C ₆	-77.5
H ₃ -N ₂ -C ₄ -C ₁₇	43.9	47.4	47.3	H ₃ -N ₂ -C ₄ -C ₁₇	44.1
N ₂ -C ₄ -C ₆ -H ₇	-57.6	-56.9	-56.4	N ₂ -C ₄ -C ₆ -H ₇	-56.9
N ₂ -C ₄ -C ₆ -H ₈	57.1	57.9	58.3	N ₂ -C ₄ -C ₆ -H ₈	57.9
N ₂ -C ₄ -C ₆ -C ₉	178.0	179.1	179.6	N ₂ -C ₄ -C ₆ -C ₉	178.9
H ₅ -C ₄ -C ₆ -H ₇	60.0	60.2	60.6	H ₅ -C ₄ -C ₆ -H ₇	60.7
H ₅ -C ₄ -C ₆ -H ₈	174.7	175.0	175.3	H ₅ -C ₄ -C ₆ -H ₈	175.5
H ₅ -C ₄ -C ₆ -C ₉	-64.4	-63.8	-63.4	H ₅ -C ₄ -C ₆ -C ₉	-63.5
C ₁₇ -C ₄ -C ₆ -H ₇	179.9	179.9	-179.7	C ₁₇ -C ₄ -C ₆ -H ₇	-179.3
C ₁₇ -C ₄ -C ₆ -H ₈	-65.3	-65.2	-65.1	C ₁₇ -C ₄ -C ₆ -H ₈	-64.6
C ₁₇ -C ₄ -C ₆ -C ₉	55.5	55.9	56.3	C ₁₇ -C ₄ -C ₆ -C ₉	56.4
N ₂ -C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	-38.0	-41.3	-38.4	N ₂ -C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	-37.5
N ₂ -C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	141.2	137.5	140.2	N ₂ -C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	141.8
H ₅ -C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	-157.8	-160.4	-157.5	H ₅ -C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	-157.3
H ₅ -C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	21.4	18.4	21.2	H ₅ -C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	22.1

Tablo 4.11: (devam)

Dihedral	MONOMER			Dihedral	DİMER
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)
C ₆ -C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	82.5	79.9	83.0	C ₆ -C ₄ -C ₁₇ -O ₁₈	83.0
C ₆ -C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	-98.3	-101.3	-98.4	C ₆ -C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉	-97.7
C ₄ -C ₆ -C ₉ -H ₁₀	178.9	178.8	178.2	C ₄ -C ₆ -C ₉ -H ₁₀	178.7
C ₄ -C ₆ -C ₉ -H ₁₁	-61.9	-62.0	-62.1	C ₄ -C ₆ -C ₉ -H ₁₁	-62.1
C ₄ -C ₆ -C ₉ -S ₁₂	58.6	58.8	58.5	C ₄ -C ₆ -C ₉ -S ₁₂	58.4
H ₇ -C ₆ -C ₉ -H ₁₀	56.4	56.7	56.1	H ₇ -C ₆ -C ₉ -H ₁₀	56.3
H ₇ -C ₆ -C ₉ -H ₁₁	175.5	175.9	175.8	H ₇ -C ₆ -C ₉ -H ₁₁	175.5
H ₇ -C ₆ -C ₉ -S ₁₂	-64.0	-63.3	-63.6	H ₇ -C ₆ -C ₉ -S ₁₂	-64.0
H ₈ -C ₆ -C ₉ -H ₁₀	-60.1	-59.9	-60.4	H ₈ -C ₆ -C ₉ -H ₁₀	-60.2
H ₈ -C ₆ -C ₉ -H ₁₁	59.1	59.3	59.3	H ₈ -C ₆ -C ₉ -H ₁₁	59.0
H ₈ -C ₆ -C ₉ -S ₁₂	179.5	-179.9	179.9	H ₈ -C ₆ -C ₉ -S ₁₂	179.5
C ₆ -C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	-173.2	-175.4	-175.6	C ₆ -C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	-174.7
H ₁₀ -C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	65.9	64.1	64.0	H ₁₀ -C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	64.5
H ₁₁ -C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	-50.7	-52.7	-52.8	H ₁₁ -C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃	-52.2
C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₄	175.6	176.5	176.5	C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₄	177.0
C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₅	-65.6	-64.8	-64.9	C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₅	-64.1
C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₆	56.4	57.4	57.3	C ₉ -S ₁₂ -C ₁₃ -H ₁₆	58.0
C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉ -H ₂₀	15.1	15.4	13.5	C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉ -H ₂₀	14.0
C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁	176.1	176.7	177.2	C ₄ -C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁	177.0
O ₁₈ -C ₁₇ -N ₁₉ -H ₂₀	-165.7	-165.8	-167.9	O ₁₈ -C ₁₇ -N ₁₉ -H ₂₀	-166.6
O ₁₈ -C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁	-4.7	-4.5	-4.2	O ₁₈ -C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁	-3.6
C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₂	45.9	43.5	34.4	C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₂	46.2

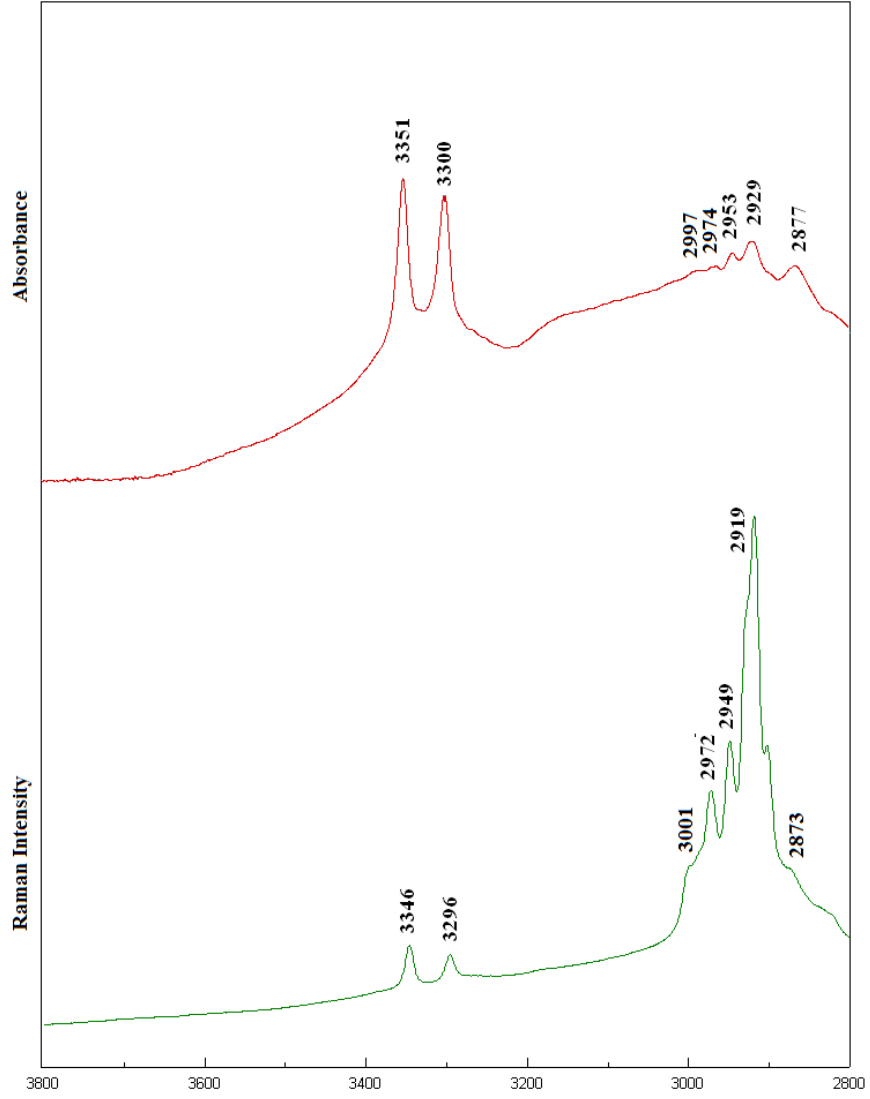
Tablo 4.11: (devam)

Dihedral	MONOMER			Dihedral	DİMER
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311+G(d,p)		6-31G(d,p)
C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	166.8	163.1	152.9	C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	167.1
C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈	-74.3	-75.8	-83.2	C ₁₇ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈	-73.1
H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₂	-152.6	-154.8	-161.7	H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁ -H ₂₂	-150.3
H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	-31.6	-35.3	-43.2	H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃	-29.5
H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈	87.3	85.8	80.7	H ₂₀ -N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈	90.4
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	177.3	177.4	179.7	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	176.3
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	-65.0	-64.4	-62.1	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	-66.2
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	52.4	52.4	54.4	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	51.2
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	-62.5	-63.1	-61.9	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	-63.5
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	55.1	55.1	56.4	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	54.0
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	172.6	171.9	172.9	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	171.4
C ₂₈ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	55.8	54.4	54.8	C ₂₈ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₄	54.2
C ₂₈ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	173.5	172.5	173.1	C ₂₈ -C ₂₁ -C ₂₃ -H ₂₅	171.7
C ₂₈ -C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	-69.1	-70.7	-70.4	C ₂₈ -C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆	-70.9
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	-50.0	-38.5	-19.1	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	-53.5
N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	134.5	145.8	163.2	N ₁₉ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	130.3
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	-170.6	-158.6	-137.7	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	-173.8
H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	13.9	25.7	44.6	H ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	10.1
C ₂₃ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	69.7	83.1	104.6	C ₂₃ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉	66.7
C ₂₃ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	-105.8	-92.6	-73.1	C ₂₃ -C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀	-109.4
C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	54.7	61.9	76.0	C ₂₁ -C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	55.2
H ₂₄ -C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	-68.4	-61.9	-48.0	H ₂₄ -C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	-68.1

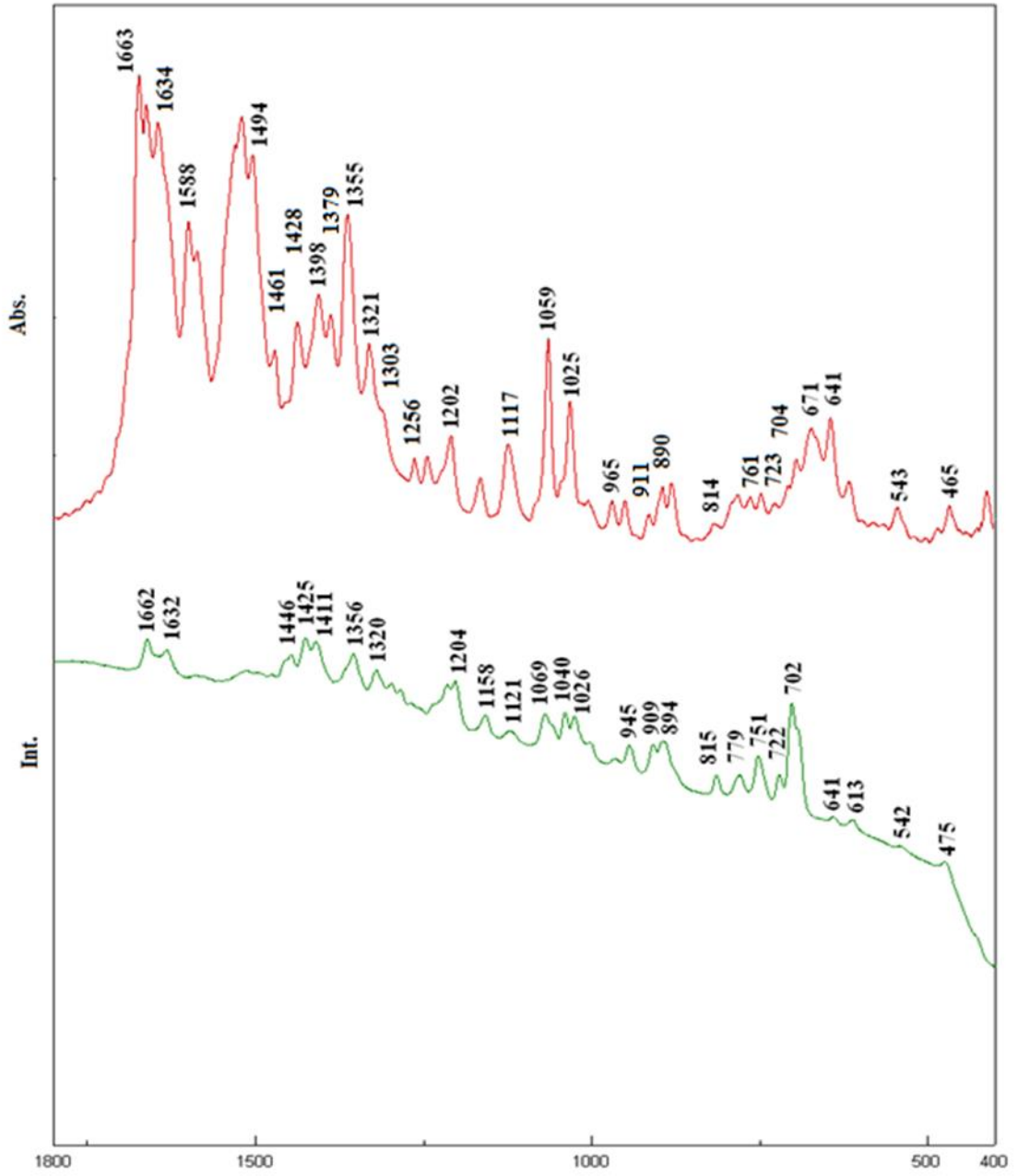
Tablo 4.11: (devam)

Dihedral	MONOMER			Dihedral	DİMER
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)		6-31G(d,p)
H ₂₅ -C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	173.4	-179.8	-166.1	H ₂₅ -C ₂₃ -O ₂₆ -H ₂₇	173.8
C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀ -H ₃₁	176.9	177.1	179.5	C ₂₁ -C ₂₈ -O ₃₀ -H ₃₁	178.9
O ₂₉ -C ₂₈ -O ₃₀ -H ₃₁	1.3995	1.4084	1.6882	O ₂₉ -C ₂₈ -O ₃₀ -H ₃₁	3.0
				C ₂₁ -C ₂₈ -O ₂₉ -H ₆₂	-177.7
				O ₃₀ -C ₂₈ -O ₂₉ -H ₆₂	-2.0
				C ₂₈ -O ₂₉ -O ₆₀ -C ₅₂	-1.9
				C ₂₈ -O ₃₀ -O ₅₉ -C ₅₂	-1.9

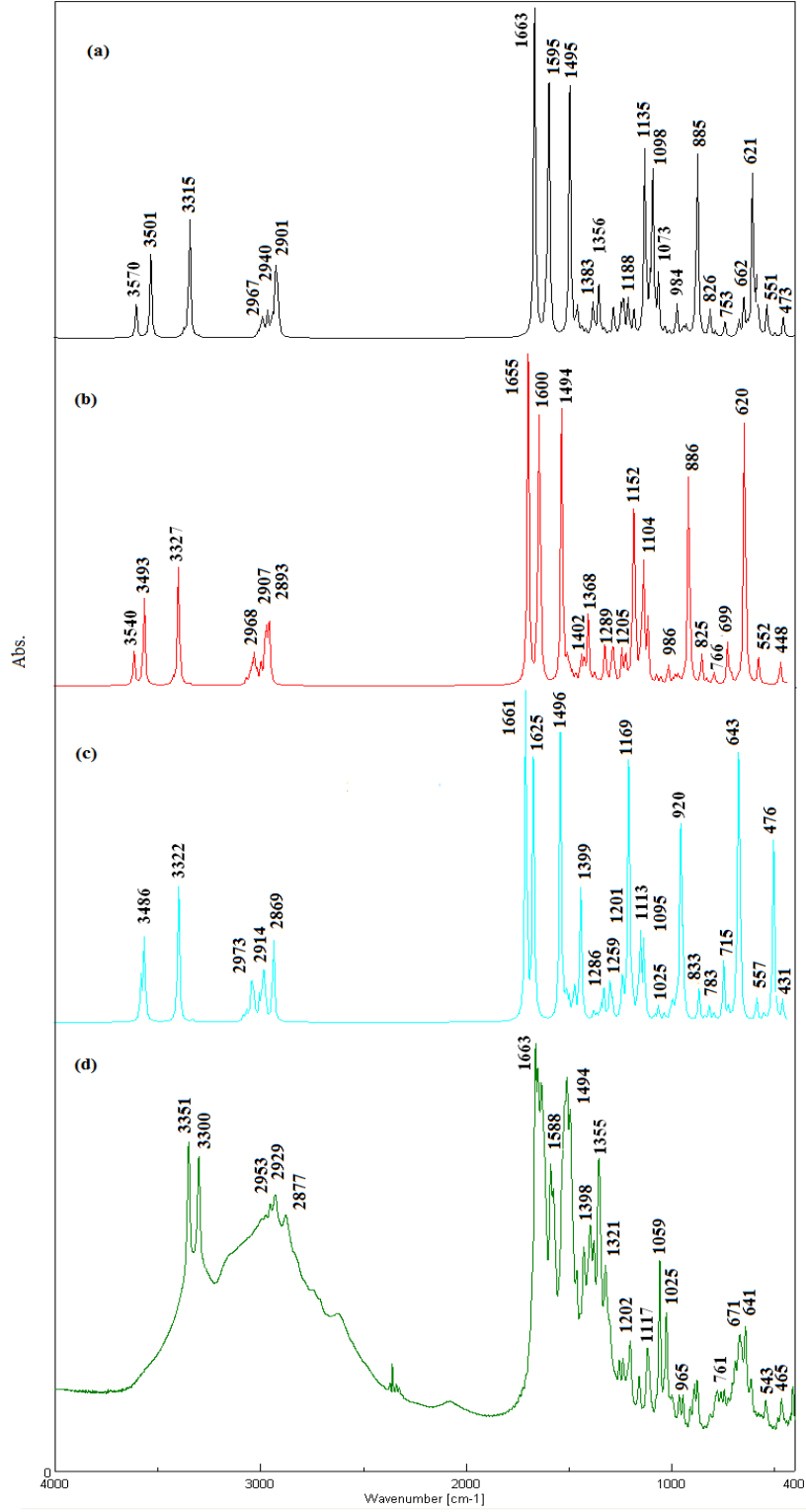
4.1.4. Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Spektrumlar



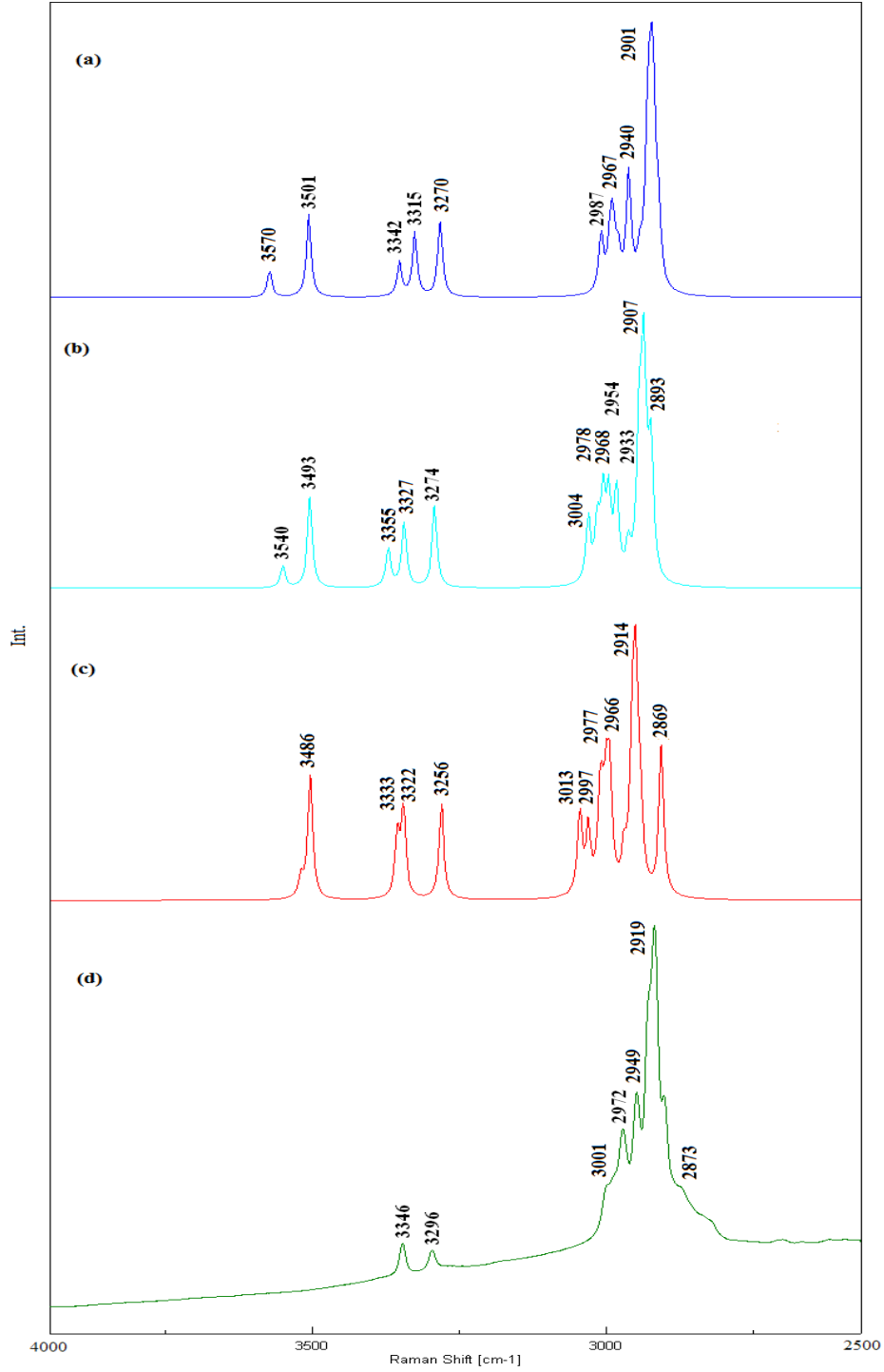
Şekil 4.6: Met-Ser Dipeptidine Ait 3800-2800 cm⁻¹ Bölgesi Deneysel IR ve Raman Spektrumları.



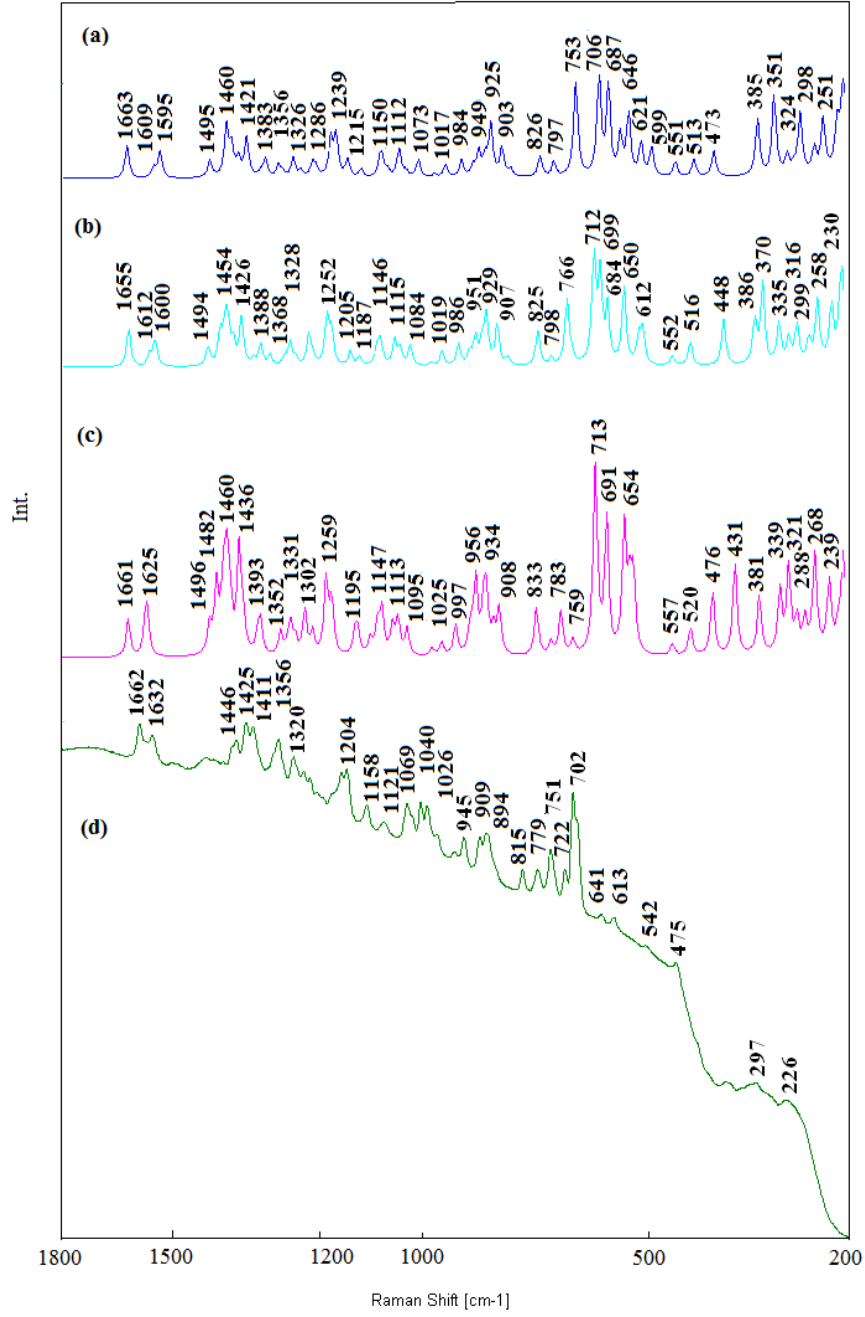
Şekil 4.7: Met-Ser Dipeptidine Ait 1800-400 cm^{-1} Bölgesi Deneysel IR ve Raman Spektrumları.



Şekil 4.8: Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel IR Spektrumları Karşılaştırması (a) 6-311++G(d,p) Baz Seti (b)6-31++G(d,p) Baz Seti (c)6-31G(d,p) Baz Seti (d) Deneysel.



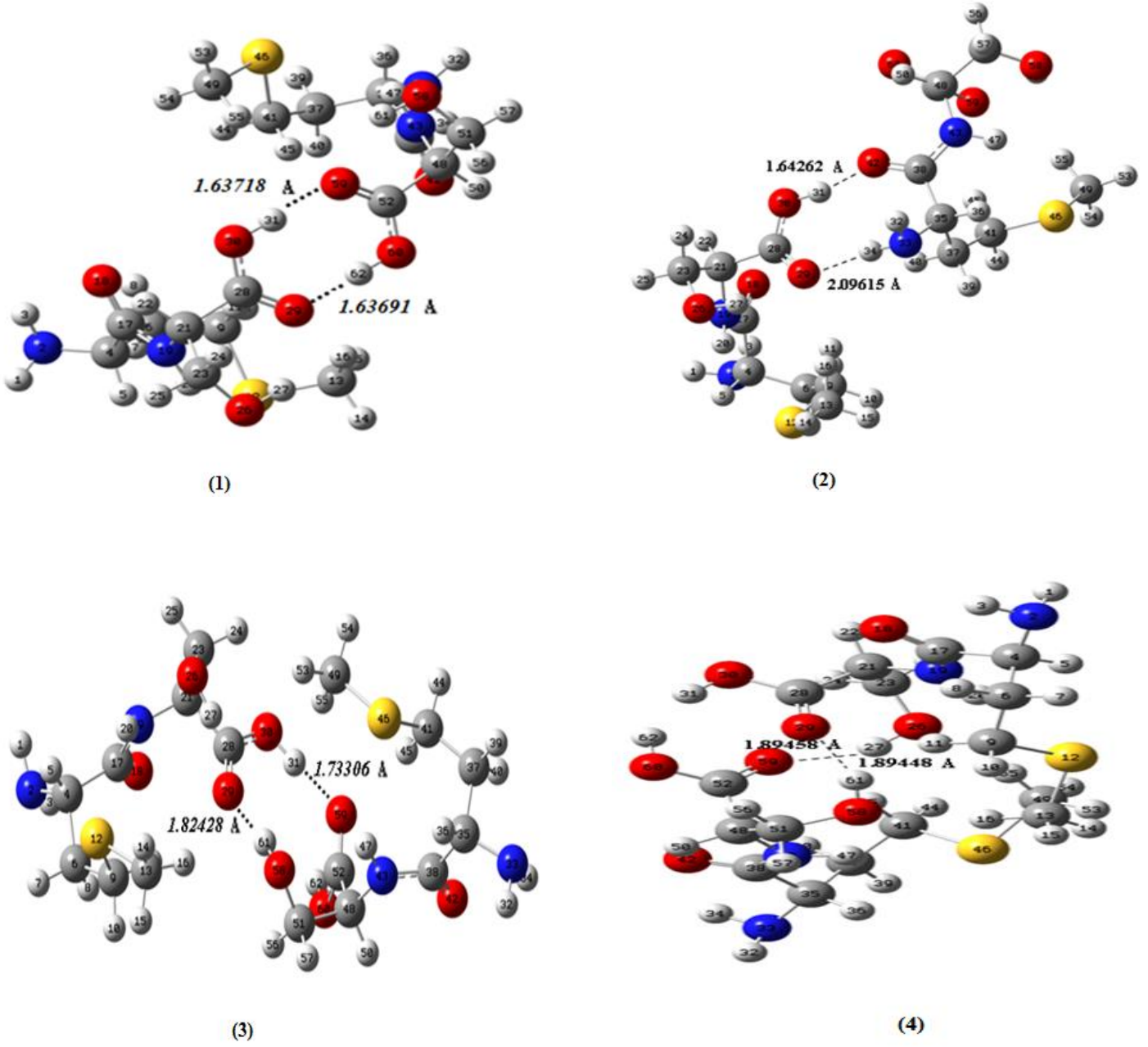
Şekil 4.9: Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Raman 4000-2500 cm^{-1} Bölgesi Spektrum Karşılaştırması (a) 6-311++G(d,p) Baz Seti (b)6-31++G(d,p) Baz Seti (c)6-31G(d,p) Baz Seti (d) Deneysel.



Şekil 4.10: Met-Ser Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Raman 1800-200 cm^{-1} Bölgesi Spektrum Karşılaştırması (a) 6-311++G(d,p) Baz Seti (b)6-31++G(d,p) Baz Seti (c)6-31G(d,p) Baz Seti (d) Deneysel.

4.1.5. Met-Ser Dipeptidinin Çalışılmış Dimer Yapıları

4.1.5.1. Met-Ser Dipeptidine ait Dimer Yapılar



Şekil 4.11: Nötral Met-Ser dipeptidinin çalışılmış dimer yapıları.

Tablo 4.12: Nötral Met-Ser dipeptidine ait dimer yapıların DFT-B3LYP/6-31G(d,p) baz seti ile elde edilmiş enerji değerleri.

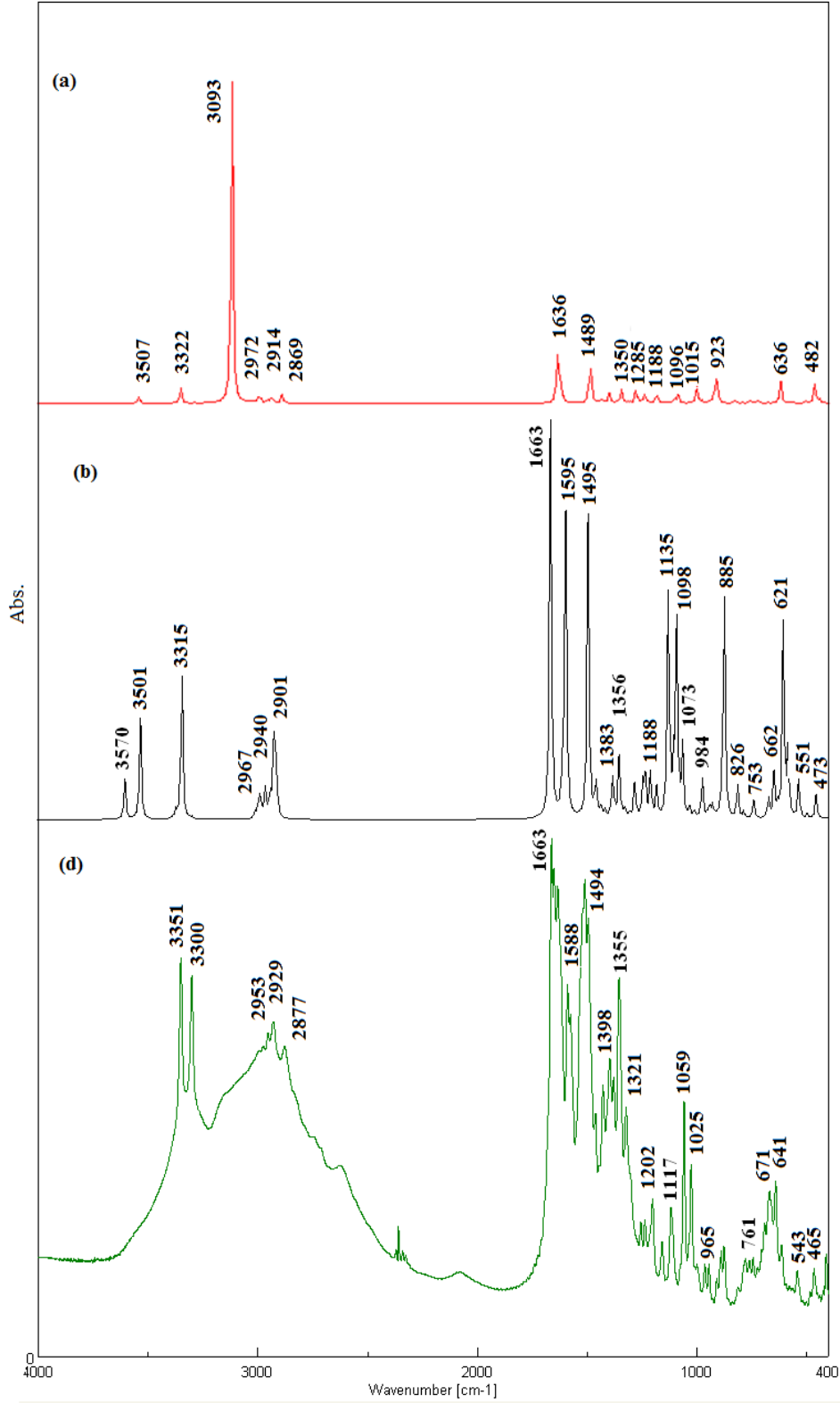
DFT/B3LYP/6-31G(d,p)			
DİMERLER	Enerji (a.u.)	Enerji (kcal/mol)	Dimerler için bağıl enerjiler (kcal/mol)
DİMER-1	-2246.274	-1409559.174	0 (global)
DİMER-2	-2246.268	-1409555.346	3.828
DİMER-3	-2246.267	-1409554.967	4.207
DİMER-4	-2246.265	-1409554.002	5.172

Nötral Met-Ser dipeptidi kullanılarak dimer formları elde edilmiştir. En düşük enerjili dimer yapı Dimer 1 yapısıdır. Diğer dimer yapılar gibi Gaussian 03 paket programında DFT-B3LYP/6-31G(d,p) baz seti ile teorik titreşim dalga sayıları elde edilmiştir. Kipler belirlenirken global enerjiye sahip Dimer 1 formu esas alınmıştır.

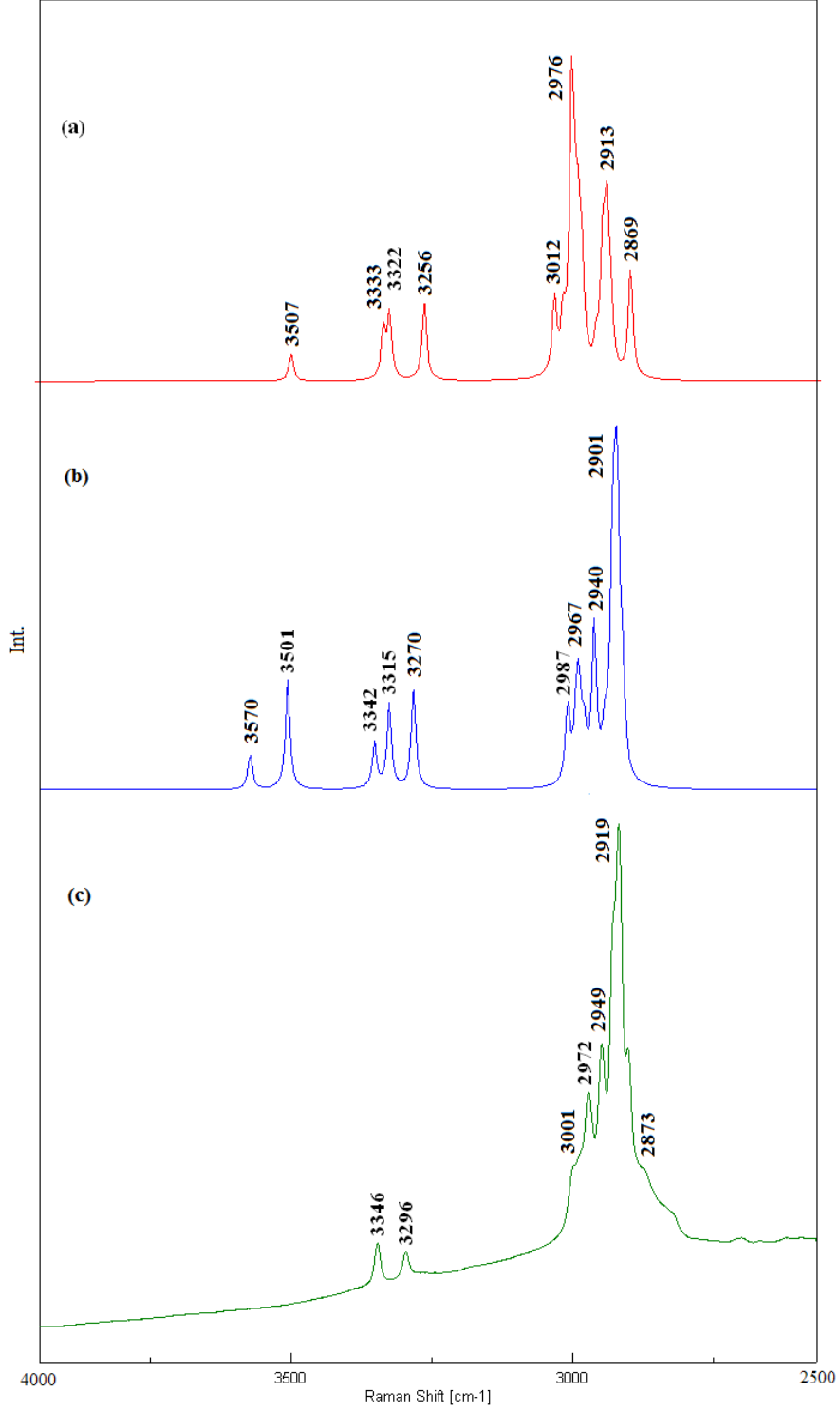
62 atomlu dimer yapılarda nötral Met-Ser dipeptidinde olduğu gibi molekül içi ve moleküller arası H bağ etkileşimleri olmaktadır.

Tablo 4.13: Met-Ser dipeptidine ait dimer yapıların molekül içi ve moleküller arası H bağ etkileşimleri.

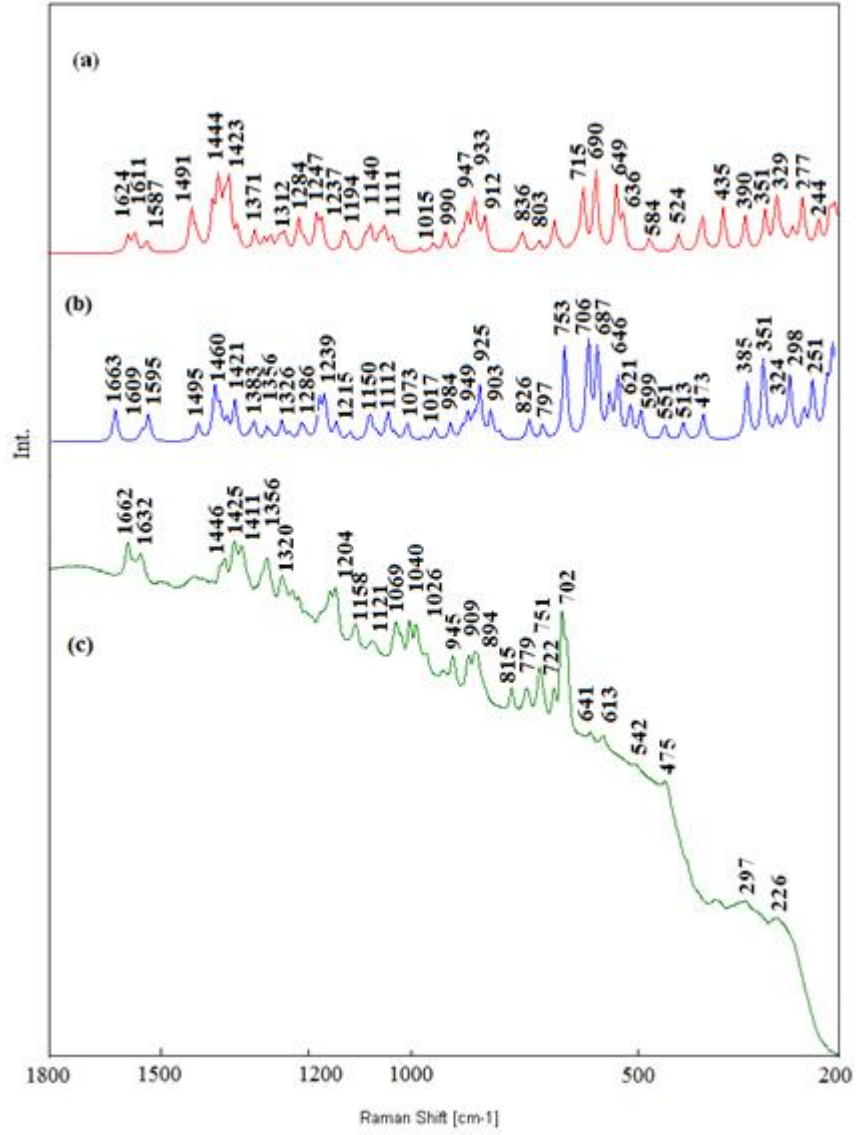
<i>DİMER I</i>		<i>DİMER II</i>		<i>DİMER III</i>		<i>DİMER IV</i>	
<i>Molekül içi H-bağları</i>		<i>Molekül içi H-bağları</i>		<i>Molekül içi H-bağları</i>		<i>Molekül içi H-bağları</i>	
Atomlar	Bağlar(Å)	Atomlar	Bağlar(Å)	Atomlar	Bağlar(Å)	Atomlar	Bağlar(Å)
1H-18O	3.116	1H-18O	3.113	1H-18O	3.166	1H-18O	3.074
3H-18O	2.429	3H-18O	2.403	3H-18O	2.468	3H-18O	2.411
20H-26O	2.385	20H-26O	2.389	20H-26O	2.400	20H-26O	2.459
20H-29O	3.104	20H-29O	3.04	20H-29O	3.038	20H-29O	3.142
27H-29O	2.212	27H-29O	2.177	27H-29O	2.386	27H-29O	3.143
29O-31H	2.367	29O-31H	2.378	29O-31H	2.354	29O-31H	2.26
32H-42O	3.115	32H-42O	3.096	32H-42O	3.113	32H-42O	3.074
34H-42O	2.428	34H-42O	2.764	34H-42O	2.433	34H-42O	2.411
47H-58O	2.386	47H-58O	2.354	47H-58O	2.366	47H-58O	2.459
47H-59O	3.104	47H-59O	3.103	47H-59O	3.088	47H-59O	3.142
59O-61H	2.210	59O-61H	2.258	59O-61H	2.961	59O-61H	3.143
59O-62H	2.367	59O-62H	2.300	59O-62H	2.311	59O-62H	2.26
<i>Moleküller arası H-bağları</i>		<i>Moleküller arası H-bağları</i>		<i>Moleküller arası H-bağları</i>		<i>Moleküller arası H-bağları</i>	
29O-62H	1.637	29O-34H	2.096	29O-61H	1.822	27H-59O	1.894
31H-59O	1.637	31H-42O	1.643	31H-59O	1.733	29O-61H	1.895



Şekil 4.12: Met-Ser Dipeptidine Ait En Düşük Dimer, Monomer ve Deneyisel IR Spektrumları (a) Dimer (6-31g(d,p)) (b) Monomer (6-311++G(d,p)) (c) Deneyisel IR spektrumları.



Şekil 4.13: Met-Ser Dipeptidine Ait En Düşük Dimer, Monomer ve Deneysel Raman Spektrumları ($4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) (a) Dimer (6-31G(d,p)) (b) Monomer (6-311++G(d,p)) (c) Deneysel Raman spektrumları.



Şekil 4.14: Met-Ser Dipeptidine Ait En Düşük Dimer, Monomer ve Deneysel Raman Spektrumları (1800-200 cm⁻¹) (a) Dimer (6-31G(d,p)) (b) Monomer (6-311++G(d,p)) (c) Deneysel Raman spektrumları.

Tablo 4.14: Dimer 1 formunun hesaplanan dalga sayıları ve Met-Ser dipeptidinin monomer yapısının titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımları, hesaplanan ve deneysel dalga sayıları.

MET-SER ASSIGMENT TABLOSU							DFT/B3LYP											MOLVIB PED% Met-Ser		
MET-SER		METİONİN		SERİN		MONOMER						DİMER								
						6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-31G(d,p)					
IR		R		IR		R		IR		R		IR		R		IR		R		
V _{exp}		V _{exp}		V _{exp}		V _{exp}		V _{cal}		I _{int}		R _{int}		V _{cal}		I _{int}		R _{int}		
V _{OH}	3512					3468	3463	3503	33	11	3540	29	8	3570	31	10	3507;3507	52;29	8;8	V _{OH(SER-CH2-OH)} (100)
V _{OH}								3486	65	45	3493	76	33	3501	79	30	3093;2980	4256;4	1;98	V _{OH(SER-COOH)} (100)
V _{NH (asim)}	3351	3346						3333	4	28	3355	6	15	3342	6	13	3334;3333	5;3	18;18	V _{NH(MET)} (99) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
V _{NH}	3300	3296						3322	108	35	3327	103	24	3315	112	24	3322;3322	88;118	22;22	V _{NH(PEPTID)} (100)
V _{NH (sim)}			3157					3256	2	35	3274	1	30	3270	2	27	3258;3256	4;0	22;24	V _{NH(MET)} (100) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
V _{CH (asim)}	2997	3001	3049					3013	4	33	3004	5	27	2987	5	24	3012;3012	3;7	27;27	V _{CH(MET-CH3)} (98) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
V _{CH (asim)}			2986	2979				2997	8	30	2988	7	31	2972	7	32	2996;2996	7;11	27;27	V _{CH(MET-CH3)} (97) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
V _{CH (asim)}	2974	2972			2998	2995		2977	8	49	2978	13	42	2967	13	36	2967;2967	1;50	66;66	V _{CH(SER-CH2)} (ASİMETRİK BAĞ G.) (99)
V _{CH (asim)}			2957	2956				2973	19	49	2968	6	41	2957	9	24	2974;2972	19;27	79;72	V _{CH(MET-S-CH2)} (ASİMETRİK BAĞ G.) (84)+ V _{CH(MET-CH2)} (ASİMETRİK BAĞ G.) (12)
V _{CH}					2957	2958		2966	17	59	2967	18	41	2940	10	46	2976;2974	12;3	87;79	V _{CH(SER-CH)} (98)
V _{CH (asim)}	2953	2949						2960	10	58	2954	10	39	2938	13	46	2961;2960	9;8	52;49	V _{CH(MET-CH2)} (ASİMETRİK BAĞ G.) (73)+ V _{CH(MET-CH)} (12)+ V _{CH(MET-S-CH2)} (ASİMETRİK BAĞ G.) (15)
V _{CH}	2929		2938	2931				2935	18	26	2933	16	21	2919	16	26	2933;2933	18;16	20;20	V _{CH(MET-CH)} (84)+ V _{CH(MET-CH2)} (14)
V _{CH (sim)}			2916	2912				2920	22	85	2914	26	82	2906	27	83	2921;2921	9;22	53;53	V _{CH(MET-S-CH2)} (SİMETRİK BAĞ G.) (94)
V _{CH (sim)}		2919			2905	2901		2914	27	98	2907	33	100	2901	35	97	2869;2869	65;53	34;34	V _{CH(SER-CH2)} (SİMETRİK BAĞ G.) (99)
V _{CH (sim)}								2905	10	50	2902	11	73	2896	34	96	2914;2913	12;34	62;60	V _{CH(MET-CH3)} (SİMETRİK BAĞ G.) (99)
V _{CH (sim)}	2877	2873	2903	2851				2869	64	56	2893	47	60	2887	10	46	2907;2907	6;10	41;41	V _{CH(MET-CH2)} (SİMETRİK BAĞ G.) (91)
V _{CO}	1663	1662			1635			1661	259	8	1655	286	8	1663	312	7	1636;1587	601;1	1;3	V _{CO(SER-COOH)} (77)+ V _{CC(SER-CH-COOH)} (6) + $\delta_{COH(SER-COOH)}$ (6)
V _{CO}	1634	1632	1633					1625	177	11	1600	229	6	1595	236	6	1624;1624	89;193	5;5	V _{CO(PEPTID)} (74)+ V _{CN(PEPTID)} (7)
δ_{HNH} (makas)	1588		1616	1615				1621	43	11	1612	31	4	1609	35	3	1611;1611	15;38	6;6	$\delta_{HNH(MET)}$ (47)+ $\delta_{CNH(MET)(NH2)}$ (36)
V _{CN} + δ_{CNH}	1494							1496	230	9	1494	240	5	1495	238	4	1491;1489	8;377	8;8	V _{CN(PEPTID)} (35)+ V _{CN(SER)} (10)+ $\delta_{CNH(SER)}$ (21)+ $\delta_{CNH(PEPTID)}$ (20)
δ_{HCH} (makas)	1447	1446	1448					1482	8	18	1469	16	9	1460	13	12	1444;1444	1;2	21;21	$\delta_{HCH(MET-S-CH2)}$ (MAKAS) (32)+ $\delta_{CCH(MET)}$ (12)+ Γ_{CSCH} (13)+ $\Gamma_{HCH(MET-CH2-CH2)}$ (6)

Tablo 4.14 : (devam)

MET-SER ASSIGMENT TABLOSU							DFT/B3LYP									MOLVIB PED% Met-Ser			
	MET-SER		METIONIN		SERİN		MONOMER						DİMER						
	IR	R	IR	R	IR	R	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)				6-31G(d,p)		
							V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}		V _{cal}	I _{int}	R _{int}
δ _{HCH} (makas)	1461				1470	1474	1468	15	23	1459	9	13	1462	12	12	1455;1456	2;13	14;14	δ _{HCH} (SER-CH ₂)(MAKAS) (30)+ δ _{OCH} (SER-CH ₂ -OH) (13)+ Γ _{NCCH} (SER) (12)+ Γ _{CCCH} (SER) (6)
δ̃ _{HCH} (makas)							1454	14	19	1443	8	8	1437	7	6	1439;1439	11;22	17;17	δ̃ _{HCH} (MET-CH ₂)(MAKAS)(80)+ Γ _{CSCH} (11)
δ̃ _{HCH} (makas)							1460	2	28	1454	5	13	1451	4	9	1431;1431	6;5	17;17	Γ _{SCCH} (5)+ δ̃ _{HCH} (MET-CH ₂)(MAKAS)(22)+ Γ _{HCCH} (MET) (12)+ Γ _{CCCH} (MET) (11)
δ̃ _{HCH} (makas)	1428	1425	1423				1436	8	26	1426	6	11	1421	5	9	1423;1423	5;5	21;21	Γ _{CSCH} (7)+ δ̃ _{HCH} (MET-CH ₂)(MAKAS) (82)
δ̃ _{NCH}	1398						1428	23	14	1402	22	3	1392	6	2	1371;1371	19;3	6;6	V _{CC} (MET) (9)+ V _{CC} (SER-CH-COOH) (5) + δ̃ _{NCH} (MET)(13)+ Γ _{HCCH} (MET-CH-CH ₂) (5)
ω _{CH₂} (SER)					1382	1381	1393	16	9	1388	18	5	1383	30	5	1339;1272	11;28	5;5	δ̃ _{CC} (SER-CH-CH ₂) (11)+ δ̃ _{OCH} (SER-CH ₂ -OH)(WAGGING) (18)+ V _{CC} (SER-CH-COOH) (10)+ V _{CO} (SER-COOH) (8)
δ̃ _{OCH}	1355	1356					1399	99	7	1368	60	3	1356	49	3	1339;1271	1;16	5;5	V _{CC} (SER-CH-COOH) (8)+ V _{CO} (SER-COOH) (6) + δ̃ _{OCH} (38)+ Γ _{HCCH} (SER-CH-CH ₂) (5)
τ _{CH₂} (SER)	1379	1411			1411	1413	1352	0	6	1316	3	3	1348	1	2	1402;1406	119;17	5;8	δ̃ _{COH} (SER-CH ₂ -OH)(TWIST) (51)+ δ̃ _{CC} (SER-CH-CH ₂) (20)
δ̃ _{CCH}			1330	1332			1321	4	6	1340	5	3	1333	6	2	1323;1322	6;5	5;5	δ̃ _{CCH} (MET-CH-CH ₂) (23)+ δ̃ _{CCH} (MET-CH ₂ -CH ₂) (20)+V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (10)+ V _{CC} (MET-CH ₂ -CH ₂) (11) WAGGING(MET CH ₂ LER)
δ̃ _{SCH}							1338	6	6	1335	5	3	1310	3	2	1318;1318	1;0	5;5	δ̃ _{HCH} (MET-CH ₂) (25)+ δ̃ _{SCH} (S-CH ₂) (40) UMBRELLA
δ̃ _{CCH} (WAG) MET-CH ₂	1321	1320	1316	1318			1331	2	9	1328	1	6	1326	2	5	1312;1311	6;7	6;6	δ̃ _{CCH} (MET-CH ₂ -CH ₂) (5)+ δ̃ _{CCH} (MET-CH-CH ₂) (14)+V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (6)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (9) WAGGING(MET-CH ₂)
τ _{CH₂} (MET)	1303				1303	1297	1286	11	11	1281	7	4	1286	27	4	1285;1284	128;28	9;9	δ̃ _{CCH} (MET-CH ₂ -CH ₂) (10)+ δ̃ _{SCH} (13)+ δ̃ _{COH} (SER-COOH) (11) WAGGING(MET-S-CH ₂)+TWISTING(MET-CH ₂)
δ̃ _{COH}					1248	1246	1302	24	7	1289	31	8	1279	2	3	1352;1350	1;174	4;4	δ̃ _{COH} (SER-COOH) (36)+ V _{CO} (SER-COOH) (18)
δ̃ _{CNH}	1256		1242				1248	13	14	1243	15	10	1249	26	10	1247;1247	27;81	11;11	V _{CN} (PEPTID) (6)+ δ̃ _{CCH} (MET-CH ₂ -CH ₂) (9)+ δ̃ _{CNH} (MET) (15) TWISTING(MET-NH ₂)
V _{CC}	1237						1259	28	18	1252	34	12	1239	30	11	1237;1237	32;14	9;9	V _{CC} (SER-CH-CH ₂) (16)+ δ̃ _{CCH} (SER-CH-CH ₂) (8)
V _{CN}					1218	1217	1195	13	8	1205	28	4	1215	34	5	1188;1187	54;13	5;5	V _{CN} (SER) (39)+ V _{CC} (SER-CH-CH ₂) (8)+ V _{CN} (PEPTID) (6)+ δ̃ _{COH} (SER-CH ₂ -OH) (10) TWISTING(SER-CH ₂)

Tablo 4.14: (devam)

MET-SER ASSIGMENT TABLOSU							DFT/B3LYP												MOLVIB PED% Met-Ser	
	MET-SER		METİONİN		SERİN		MONOMER									DİMER				
	IR	R	IR	R	IR	R	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-31G(d,p)				
							V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}		V _{cal}
V _{CN}	1202	1204			1180		1201	25	7	1187	21	3	1188	23	2	1194;1194	21;52	6;6	V _{CN} (PEPTID) (28)+ δ _{COH} (SER-CH ₂ -OH) (16)+ δ _{CNH} (SER) (8)+ δ _{CNH} (PEPTID) (8) TWISTING(SER-CH ₂)	
δ _{CCH}	1159	1158	1150	1149			1155	18	10	1146	61	7	1150	3	6	1150;1150	1;2	6;6	V _{CC} (MET-CH ₂ -CH ₂) (14)+ δ _{CCH} (MET-CH ₂ -CH ₂) (23)+ δ _{SCH} (9)+ δ _{CNH} (MET) (14)	
τ _{CH₂} (MET) + V _{CN}							1169	203	5	1143	40	6	1146	3	6	1140;1140	3;3	8;8	V _{CN} (MET) (24)+ δ _{CNH} (MET) (8)+ δ _{CCH} (MET-CH ₂ -CH ₂) (8)+δ _{CCH} (MET-CH-CH ₂) (5) MET CH ₂ DE CH ₂ TWİST HAREKETİ	
V _{CO}	1117	1121			1126	1122	1147	7	12	1152	109	3	1135	173	3	1122;1121	1;4	6;6	V _{CO} (SER-COOH) (32)+ δ _{COH} (SER-COOH) (21)+ δ _{COH} (SER-CH ₂ -OH) (8)	
V _{CN} + V _{CC}			1119				1125	14	8	1115	30	7	1112	39	7	1111;1111	35;22	8;8	V _{CN} (MET) (26)+ V _{CO} (SER-COOH) (12)+ V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (15)+ V _{CN} (SER) (7)+ δ _{COH} (SER-COOH) (6)+ δ _{CNH} (MET) (7) WAGGING (MET-NH ₂)	
V _{CN}					1086	1086	1113	64	9	1104	98	5	1098	150	2	1498;1482	81;124	12;5	V _{CN} (SER) (21)+ V _{CN} (MET) (13)+ V _{CO} (SER-COOH) (17)+ V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (7)+ δ _{COH} (SER-COOH) (8)+ δ _{COH} (SER-CH ₂ -OH) (5)	
V _{CO}	1078	1069					1095	61	7	1084	53	5	1073	54	4	1096;1096	4;121	5;5	V _{CO} (SER-CH ₂ -OH) (64)+ V _{CC} (SER-CH-CH ₂) (20)	
V _{CC}	1059	1040					1045	4	2	1041	7	1	1040	7	1	1041;1041	5;1	1;1	V _{CC} (MET-CH ₂ -CH ₂) (48)+ V _{CN} (MET) (11)+ V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (9)+ δ _{CNH} (MET) (9)	
V _{CC} + δ _{SCH}	1025	1026	1025				1025	11	4	1019	5	4	1017	5	3	1015;1015	1;11	3;3	V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (13)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (12)+ V _{CN} (MET) (5)+ δ _{SCH} (MET-S-CH ₂) (13)+ Γ _{HCH} (5) S-CH ₂ DE CH ₂ TWİST HAREKETİ	
δ _{COH} + V _{CC}	1000				1013	1007	997	6	7	986	16	5	984	31	4	990;990	26;3	6;6	δ _{COH} (SER-CH ₂ -OH) (20)+ V _{CC} (SER-CH-COOH) (11)+ V _{CO} (SER-CH ₂ -OH) (10) SER CH ₂ -OH DA CH ₂ ROCK HAREKETİ	
δ _{SCH}	965	964	982				966	10	10	963	3	4	961	3	4	960;959	10;12	6;6	V _{CC} (MET-CH ₂ -CH ₂) (18)+ δ _{SCH} (MET-S-CH ₃) (54)+ V _{CS} (6)	
δ̂ _{SCH}	945	945	952	950			956	11	19	951	6	8	949	7	7	947;947	12;16	11;11	δ̂ _{SCH} (MET-S-CH ₃) (71)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (5)	
δ̂ _{SCH}	930						940	9	16	937	7	9	936	9	7	930;930	28;33	13;13	V _{CC} (MET-CH ₂ -CH ₂) (10)+ δ̂ _{SCH} (23) ROCKING(MET-CH ₂)	

Tablo 4.14 : (devam)

MET-SER ASSIGMENT TABLOSU							DFT/B3LYP											MOLVIB PED% Met-Ser	
	MET-SER		METIONIN		SERIN		MONOMER									DİMER			
	IR	R	IR	R	IR	R	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-31G(d,p)			
							V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	
V _{CO}							934	6	17	929	2	13	925	1	12	934;933	18;36	14;15	V _{CO} (SER-CH ₂ -OH) (23)+ V _{CC} (SER-CH-CH ₂) (7)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (6)+ V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (6)+ δ _{CNC} (6)
ρ _{CH₂(SER)}	911	909					920	147	9	907	5	9	903	4	7	923;922	204;86	7;7	V _{CC} (SER-CH-CH ₂) (22)+ V _{CC} (SER-CH-COOH) (8)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (8)+ V _{CN} (SER) (8)+ δ _{CNH} (MET) (5) SER CH ₂ ROCK HAREKETİ
δ _{CNH}	890	894	874				908	52	12	886	181	3	885	173	3	912;910	10;13	9;10	V _{CN} (MET) (22)+ δ _{CNH} (MET) (38) NH ₂ WAG HAREKETİ
δ _{CNH}	838	815					833	25	11	825	26	8	826	25	5	843;836	34;7	4;6	V _{CC} (SER-CH-COOH) (10)+ V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (9)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (6)+ δ _{CNH} (MET) (11) WAG(MET NH ₂)-ROCK(SER-CH ₂) HAREKETLERİ
ρ _{CH₂(MET)}		779					804	3	4	798	4	3	797	5	4	803;801	9;1	3;3	δ _{NCO} (PEPTID) (6)+ V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (9) MET CH-CH ₂ DEKİ CH ₂ ROCK HAREKETİ
ρ _{CH₂(MET)}	723	722					783	12	10	766	10	15	757	1	14	764;761	19;0	4;4	V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (15)+ Γ _{CNCO} (7)+ Γ _{NCCO} (MET) (5) MET S-CH ₂ DEKİ CH ₂ ROCK HAREKETİ
V _{CC}	761	751			731		759	5	4	756	2	5	753	13	21	737;727	27;5	3;6	V _{CC} (SER-CH-COOH) (27)+ V _{CC} (SER-CH-CH ₂) (17)+ V _{CO} (SER-COOH) (9)+ δ _{OCO} (SER-COOH) (7)+ δ _{COH} (SER-COOH) (6)+ Γ _{OCO} (SER-COOH) (5)
V _{CS}	704	702	706	718			715	43	40	712	0	25	706	1	23	715;715	2;1	17;17	V _{CS} (S-CH ₃) (86)+ V _{CS} (S-CH ₂) (10)
V _{CS}	692	694	682	679			713	5	41	699	36	23	687	15	21	690;689	6;2	22;22	V _{CC} (MET-CH-CO) (14)+ V _{CS} (21)+δ _{CCO} (MET-CH-CO) (9)
V _{CS}	671						691	9	31	684	7	15	662	34	11	778;773	4;17	5;8	V _{CS} (MET-S-CH ₂) (17)+ V _{CO} (SER-COOH) (7)+ δ _{CCO} (SER-CH-COOH) (8)+ δ _{OCO} (SER-COOH) (7)+ Γ _{OCO} (SER-COOH) (15)+ Γ _{CCO} (SER-CH-COOH) (7)
V _{CS}	641	641	644	642			654	11	31	650	3	18	646	8	15	649;649	9;6	18;18	V _{CS} (MET-S-CH ₂) (39)+ V _{CC} (MET-CH-CO) (5)
Γ _{CCNH}	614	613					643	197	22	620	219	8	621	153	8	636;635	147;138	11;11	Γ _{CCNH} (17)+ Γ _{CCNH} (SER) (30)+ Γ _{OCNH} (PEPTID) (13)+ Γ _{HNCH} (SER) (11)
Γ _{CCOH}					610	608	636	51	22	612	34	9	599	52	7	969;1010	0;203	3;2	Γ _{OCO} (SER-COOH) (24)+ Γ _{CCO} (SER-CH-COOH) (30)
δ _{OCO}	543	542			574		557	18	3	552	23	3	551	30	4	584;581	11;2	3;4	V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (5)+ V _{CC} (SER-CH-COOH) (5)+ δ _{CCO} (SER-CH-COOH) (9)+ δ _{OCO} (SER-COOH) (13)+ δ _{CCN} (7) SER CH ₂ -OH DA CH ₂ ROCK HAREKETİ

Tablo 4.14: (devam)

MET-SER ASSIGMENT TABLOSU							DFT/B3LYP											MOLVIB PED% Met-Ser	
	MET-SER		METİONİN		SERİN		MONOMER									DİMER			
	IR	R	IR	R	IR	R	6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-31G(d,p)			
							V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	
V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}													
δ _{CCC}	518		502				520	5	6	516	1	5	513	3	4	525;524	7;18	5;5	V _{CC} (MET-CH-CH ₂) (7)+ V _{CS} (MET-S-CH ₂) (5)+ δ _{CCN} (MET) (5)+ δ _{CCO} (SER-CH-CH ₂ -OH) (8)+ δ _{CCC} (MET-CH-CH ₂ -CH ₂) (10)+ Γ _{CCOH} (SER-CH-COOH) (7)
δ _{CCO}	465						476	144	14	448	19	10	473	19	6	460;435	50;1	2;12	Γ _{CCOH} (SER-CH-COOH) (9)+ δ _{CCO} (SER-CH-CH ₂ -OH) (14)+ δ _{CCO} (SER-CH-COOH) (9)+ δ _{CCC} (MET-CH-CH ₂ - CH ₂) (6)
δ _{CCC}							431	16	20	386	38	11	385	12	13	397;390	36;1	4;10	V _{CC} (SER-CH-COOH) (8)+ δ _{CCC} (MET-CH-CH ₂ -CH ₂) (10)
Γ _{HCOH}	479	475					381	8	13	370	97	19	351	5	18	482;476	250;10	7;10	Γ _{HCOH} (SER-CH ₂ -OH) (36)+ Γ _{CCOH} (SER-CH-CH ₂ -OH) (11)+ δ _{CCO} (SER-CH-COOH) (10)
Γ _{HCOH}							339	15	16	335	31	10	324	70	6	329;326	2;85	15;14	Γ _{HCOH} (SER-CH ₂ -OH) (45)+ Γ _{CCOH} (SER-CH-CH ₂ -OH) (15)
Γ _{HCOH}							321	28	21	316	28	7	311	34	5	315;307	8;3	6;4	Γ _{HCOH} (SER-CH ₂ -OH) (39)+ Γ _{CCOH} (SER-CH-CH ₂ -OH) (15)+ Γ _{CCNH} (MET) (5)
Γ _{HCOH}		360					304	2	11	299	8	10	298	61	15	370;351	7;9	2;12	Γ _{HCOH} (SER-CH ₂ -OH) (49)+ Γ _{CCOH} (SER-CH-CH ₂ -OH) (19)
Γ _{CCNH}							288	36	10	275	31	7	269	32	8	277;274	30;3	14;13	Γ _{CCNH} (MET) (34)+ Γ _{HNCH} (MET) (12)
Γ _{CCNH}							268	5	23	258	11	15	251	9	14	245;244	2;1	9;9	Γ _{CCNH} (MET) (59)+ Γ _{HNCH} (MET) (20)
Γ _{CCNH}		297					239	4	17	230	8	14	223	17	15	298;295	2;60	7;7	Γ _{CCNH} (MET) (57)+ Γ _{HNCH} (MET) (21)
δ _{CSC}		226					220	3	12	212	2	19	215	2	18	215;211	5;1	13;13	δ _{CSC} (MET-CH ₂ -S-CH ₃) (13)
δ _{CSC}							211	1	23	208	0	22	209	2	21	199;195	5;9	14;14	δ _{CSC} (MET-CH ₂ -S-CH ₃) (33)
Γ _{CSCH}							191	1	13	191	1	8	188	3	8	187;183	1;10	11;10	Γ _{CSCH} (CH ₂ -S-CH ₃) (63)+δ _{CSC} (MET-CH ₂ -S-CH ₃) (5)
Γ _{CSCH}							172	4	20	164	3	9	161	2	6	164;159	0;9	14;10	Γ _{CSCH} (CH ₂ -S-CH ₃) (84)
Γ _{CCCO}							147	5	13	120	3	18	122	2	15	145;109	2;1	7;14	Γ _{CCCO} (SER) (7)+ Γ _{CCCH} (SER) (6)+ δ _{CCC} (SER-CH-CH ₂ - COOH) (6)
Γ _{CCCS} + Γ _{SCCH} + δ _{CCC}							119	1	22	117	1	18	115	1	18	117;117	3;0	16;16	Γ _{CCCS} (5)+ Γ _{SCCH} (5)+ δ _{CCC} (MET-CH-CH ₂ -CH ₂) (5)
Γ _{NCCH}							106	9	34	94	8	28	90	7	32	111;100	4;0	14;25	Γ _{NCCO} (SER) (8)+ Γ _{NCCH} (SER) (13)+ Γ _{CCCO} (SER) (7)+ Γ _{OCCH} (SER) (6)+ Γ _{CCCH} (SER) (6)

Tablo 4.14: (devam)

MET-SER ASSIGMENT TABLOSU							DFT/B3LYP												MOLVIB PED% Met-Ser	
MET-SER		METİONİN		SERİN			MONOMER									DİMER				
							6-31G(d,p)			6-31++G(d,p)			6-311++G(d,p)			6-31G(d,p)				
IR	R	IR	R	IR	R		V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}	V _{cal}	I _{int}	R _{int}		
V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}	V _{exp}															
Γ _{CSCH}							83	2	62	77	3	51	77	3	60	99;95	3;9	25;21	Γ _{CCSC(MET)} (15)+ Γ _{CSCH(MET)} (29)+ Γ _{NCCO(SER)} (7)+ Γ _{NCCH(SER)} (6)+ Γ _{CCCO(SER)} (5)	
Γ _{CCNC}							64	1	173	65	0	105	71	1	77	70;69	1;3	67;69	Γ _{CCNC} (28)+ Γ _{CCSC(MET)} (6)+ Γ _{CNCO} (8)+ Γ _{CSCH(MET)} (5)	
Γ _{CCCN}							56	4	355	55	4	201	60	4	182	57;55	4;0	141;157	Γ _{CCCN} (24)+ Γ _{NCCN} (8)+ Γ _{CCCO(MET)} (7)+ Γ _{NCCO(MET)} (6)	
Γ _{CCCO}							53	0	352	43	0	145	44	0	136	46;45	0;1	233;250	Γ _{CCCO(SER)} (13)+ Γ _{NCCO(SER)} (6)+ Γ _{CCSC(MET)} (6)+ Γ _{CSCH(MET)} (11)	
Γ _{CCCO}							45	2	370	26	5	646	34	2	261	38;27	1;1	284;499	Γ _{CCCO(SER)} (23)+ Γ _{NCCO(SER)} (22)+ Γ _{OCCH(SER)} (17)	
Γ _{CCCO}							15	1	1080	19	2	966	14	1	1690	13;12	0;2	1200;1210	Γ _{CCCO(SER)} (24)+ Γ _{NCCO(SER)} (22)+ Γ _{OCCH(SER)} (19)	

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada antioksidan olarak kullanılan ve bunun yanında bağırsak ve antikanser ilaçlarda kullanılan Met-Ser dipeptidinin yapı-fonksiyon ilişkisi incelenmiştir.

İlk olarak Teorik Konformasyon Analizi Yöntemi ile kararlı konformasyonlar belirlenmeye çalışılmıştır. Kararlı konformasyonları belirlemek için Godjayeve ve çalışma grubu tarafından yazılan Fortran programı kullanılmıştır. Öncelikle programa dipeptidin kimyasal yapısını; dipeptidi oluşturan atomlar, bağ uzunlukları, iki yüzlü dönü açılı, valans açı değerleri, atomların etkin yükleri tanıtılmış ve her bir amino asidin ana zincir ve yan zincir formunu veren konformasyon bölgeleri girilerek mümkün konformasyonlar ve enerjileri elde edilmiştir.

Met-Ser dipeptidine ait 3402 tane konformasyon incelenmiştir. Bunların arasında en düşük enerjiye sahip konformasyon LB bölgesinde görülmüştür. Met-Ser dipeptidine ait en kararlı konformer 3.12 kcal/mol enerji değerine sahiptir. Bu konformere bakıldığında ana zincir LB konformasyonunda e (extended) formdadır. En kararlı yapıdaki konformasyonun enerjisine en büyük katkı -5.40 kcal/mol enerji ile Van der Waals enerjisinden gelmektedir (Tablo 4.6). Kararlı konformasyonun oluşmasında ana ve yan zincir etkileşimleri büyük önem taşımaktadır. Serin'in ana zinciri ile Metionin'in yan zinciri arasındaki etkileşme enerjisi -2.88 kcal/mol'dür (Tablo 4.5).

Teorik Konformasyon Analizi sonucu elde edilen en düşük enerjiye sahip en kararlı konformasyonun optimizasyonunun yapılması ve temel titreşim dalga sayılarının elde edilmesi için DFT teori düzeyinde ve B3LYP metodunda 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak harmonik titreşici modeli ile hesaplanmıştır. Serbest halde dipeptidimiz 31 atomlu olup $3N-6 = 87$ tane temel titreşim dalga sayısına sahiptir. Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen geometrik yapı ile konformasyon analizi sonucu elde edilmiş yapılar birbirine benzerdir. Dipeptidimize ait 87 tane temel titreşim dalga sayısı hesaplanmış ve titreşimsel kiplerin analiz edilmesi için potansiyel enerji dağılımından (%PED) faydalanılmıştır. Bunun yanında nötral Met-Ser dipeptidimizin hiperpolarizebilite, naturel bağ orbital (NBO) analizi, BSSE hesabı ve

HOMO-LUMO hesapları da yapılmıştır. Teorik hesaplamalar dışında Met-Ser dipeptidinin, NRS 3100 Micro Raman spektrometresi kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arasında ayrı ayrı bölgelerde Raman spektrumları elde edilmiş, belirgin pikler spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Ayrıca yine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ IR bölgesinde Jasco 300E FT-IR spektrometresi (2 cm^{-1} çözünürlük) ile IR soğurma spektrumları elde edilmiş, belirgin pikler şekil üstünde işaretlenmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7).

Teorik olarak hesaplanan dalga sayıları, deneysel dalga sayıları, teorik IR, Raman şiddet değerleri karşılaştırmalı olarak (Tablo 4.14) da verilmiştir.

Nötral Met-Ser dipeptidi, karboksil grubuna sahip olduğu için dimerizasyona elverişli bir yapıya sahiptir. Buna göre Met-Ser dipeptidinin oluşturabileceği dört farklı dimer yapısı da çalışmamız içinde incelenmiştir (Tablo 4.12). DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak bu dimer yapıları içinde en düşük enerjiye sahip olan Dimer 1 olarak belirlenmiştir.

Dimer 1 yapısında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağ sayısı daha fazladır. Bu yüzden yapımız diğerleri içinde en kararlı yapıya yani en düşük enerjiye sahiptir.

Met-Ser dipeptidinin monomer yapısındaki peptid bağının DFT/B3LYP-6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmış optimize bağ uzunluğu ($C_{17}-N_{19}$) 1.366 \AA olarak ölçülmüştür. 6-31G(d,p) baz setinde de bu uzunluk 1.366 \AA olarak hesaplanmıştır. Dimer 1 yapısında ise DFT/B3LYP-6-31G(d,p) baz setinde peptid bağı 1.367 \AA olarak ölçülmüştür (Tablo 4.9).

Peptid bağının düzlemi, $O_{18}-C_{17}-N_{19}-H_{20}$ monomer yapı için 6-311++G(d,p) baz setinde -167.9° , 6-31G(d,p) baz setinde -165.7° olarak hesaplanmıştır. Molekülün dimer yapısında bu düzlem -166.6° olarak belirlenmiştir (Tablo 4.11).

Peptid bağının her iki amino asit arasındaki dihedral dönü açısı monomer yapı için ($C_4-C_{17}-N_{19}-C_{21}$) 6-311++G(d,p) de 177.2° , 6-31G(d,p) de 176.1° olarak ölçülmüştür. Dimer 1 için dihedral dönüşü 177.0° dir. Bunun sebebi dimer yapısındaki H bağlarıdır.

Dimer yapıda karboksil grubundaki oksijen ile karşı moleküldeki hidrojen atomları arasında ($O_{29}-H_{62}, H_{31}-O_{59}$) moleküller arası hidrojen bağları oluşturan dimer yapısını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca dipeptidi oluşturan amino asitlerin arasında dihedral dönünün

(C₄-C₁₇-N₁₉-C₂₁) düzlemsele yaklaşmasına neden olmuştur. Dimer 1 'in molekül içi ve moleküller arası H bağları Tablo 4.13'da verilmiştir.

Monomer yapıda Serin'e ait COOH grubundaki C=O bağı (C₂₈-O₂₉) 6-311++G(d,p) baz setinde 1.205 Å, 6-31G(d,p) baz setinde 1.22 Å olarak hesaplanmıştır. Dimer yapısında hidrojen bağından dolayı 1.241 Å olmuştur. Hidrojen bağından kaynaklanan bu uzama yaklaşık ~.021 Å dur. Aynı şekilde karboksil grubundaki O-H bağı da (O₃₀-H₃₁) monomerde 6-311++G(d,p) baz setinde 0.97 Å iken, 6-31G(d,p) de 0.973 Å dur. Dimer 1 yapısında bu bağıın uzunluğu 1.007 Å dur. Hidrojen bağından dolayı bağda uzama meydana gelmiştir. Bu uzama miktarı ~.024 Å dur.

Monomer yapıda OCO açısı (O₂₉-C₂₈-O₃₀) 6-311++G(d,p) de 123.0° iken, 6-31G(d,p) de 122.9° dir. Dimer 1 yapısında bu açı 124.2° dir. Aynı şekilde COH açısı (C₂₈-O₃₀-H₃₁) monomerde 6-311++G(d,p) de 107.7°, 6-31G(d,p) de 107.0° dir. Dimerde bu açı değeri 110.8° dir.

Karboksil grubunun yönelimini belirten O₁₈-C₁₇-N₁₉-C₂₁ dihedral açı monomer yapıda 6-311++G(d,p) de -4.2°, 6-31G(d,p) de -4.7° dir. Dimer yapıda yönelimi belirten dihedral açının değeri -3.6° dir. Bunun sebebi Serin'e ait karboksil ucunda oluşan hidrojen bağlarıdır. Bu yönelme ile birlikte C₁₇-N₁₉-C₂₁-C₂₃ dihedral dönüşü monomer yapıda 6-311++G(d,p) baz setinde 152.9°, 6-31G(d,p) de 166.8°, dimer yapıda 167.1° olmuştur.

BSSE (Basis Sets Superposition error) Düzeltme Hesabı

BSSE etkisi, dimer yapıların enerji ve yapısı üzerinde oldukça önemlidir. BSSE, dimerik formların optimizasyonuna bir düzeltme getirir.[60]

Met-Ser dipeptidinin dimer yapılarının hesaplanan toplam enerjileri, etkileşim enerjileri Ek 1.'de gösterilmiştir. Dimerlerin BSSE de düzeltilmiş ve düzeltilmemiş etkileşme enerjilerinin farkı hata büyüklüğünü gösterir. Analiz edilen dimerlerin etkileşim enerjileri (ΔE), dimerin hesaplanmış toplam enerjisi ve iki izole edilmiş monomerin enerjileri arasındaki fark olarak hesaplanır. ($\Delta E = E_{\text{dimer}} - 2.E_{\text{monomer}}$)

Ek 1.'deki etkileşme enerjileri Dimer 1'in en kararlı dimer olduğunu gösteriyor. Dimer 1 güçlü etkileşme enerjisi, en düşük enerji ve güçlü stabilizasyona sahiptir. Dimer 1'in

toplam enerjisi ve etkileşim enerjisi -1409559.1 ve 27.07 kcal/mol olarak DFT hesabı kullanılarak hesaplanmıştır. Dimer 2, Dimer3 ve Dimer 4'ün etkileşim enerjileri sırasıyla 30.9, 31.2 ve 32.2 kcal/mol 'dür. Dimer formlar için hesaplanan etkileşim enerjileri, standart counterpoise metodu aracılığıyla BSSE için düzeltilmiştir ve Dimer 1,Dimer 2,Dimer 3 ve Dimer 4 için sırasıyla -17.0, -12.1, -9.4, -9.7 kcal/mol olarak bulunmuştur. Dört dimer formunun BSSE değerleri sırasıyla 1.29, 1.19, 1.73 ve 2.16 kcal/mol 'dür.

HOMO-LUMO Analizi

Elektronlarca işgal edilen enerjisi en yüksek olan molekül orbital (E_{HOMO}) ve boş durumda olan enerjisi en küçük molekül orbital (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi bir elektronu elde etme yeteneğini yani elektron alma özelliğini ifade eder.

HOMO ve LUMO, kimyasal kararlılıkta rol alan esas orbitallerdir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark (ΔE) molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani ΔE ne kadar küçükse reaksiyon o kadar kolay olacaktır.[60,61,62,63]

DFT metodu ile B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile en düşük enerji değerine sahip monomer için HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO farkı sırasıyla (Ek 6.); -6.195 eV, -0.92 eV, 5.275 eV ve yine aynı metod kullanılarak 6-31G(d,p) baz seti ile belirlenen en düşük enerjiye sahip dimer için HOMO, LUMO ve HOMO-LUMO farkının enerji değerleri sırasıyla (Ek7.); -6.131 eV, -0.895 eV ve 5.236 eV'dir.

Hiperpolarizebilite Hesaplamaları

Birinci derece hiperpolarizebilite (β_0) ve moleküle ilgili özellikleri (μ ve α) monomer ve dimerler için, sonlu alan yaklaşımı altında DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır.

β 'nın bileşenleri toplamı, dış elektrik alandaki enerjinin Taylor serisinde katsayılar olarak tanımlanır. Dış elektrik alan zayıf ve homojen olduğu zaman, bu büyüme

$$E=E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - 1/2 \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - 1/6 \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \dots \quad (5.1)$$

şeklinde olur. E^0 uyarılmamış molekülün enerjisi, F_α başlangıç noktasındaki alan ve μ_α , $\alpha_{\alpha\beta}$ ve $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ dipol momentin, polarizebilitenin ve ilk hiperpolarizebilitenin bileşenleridir. Toplam statik dipol moment (μ), ortalama polarizebilite (α), polarizebilitenin anizotropisi ($\Delta\alpha$) ve toplam birinci derece hiperpolarizebilite (β_{top}), x,y,z bileşenleri kullanılarak aşağıdaki şekilde belirlenir;

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx}}{3} + \frac{\alpha_{yy}}{3} + \frac{\alpha_{zz}}{3} \quad (5.3)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2]^{1/2} \quad (5.4)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (5.5)$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (5.6)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \quad (5.7)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xzz} + \beta_{yyz} \quad (5.8)$$

Gaussian 03 çıkış dosyasında polarizebilite (α) ve hiperpolarizebilite (β_0) değerleri atomik birimde (a.u.) olduğu için değerleri elektrostatik birime (esu) çevrilir.

$$(\alpha = 1 \text{ a.u.} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{ esu} ; \beta = 1 \text{ a.u.} = 8.639 \times 10^{-33} \text{ esu})$$

Polarizebiliteler normalde cm^3 biriminde ifade edilir. Temel seviye polarizebiliteleri

$10^{-24} \text{ cm}^3 = 1 \text{ \AA}^3$ aralığındadır ve sıklıkla Å^3 biriminde verilir. Teorisyenler, Bohr yarıçapı (a_0) cinsinden a_0^3 'ün atomik birimini kullanmaya meyillidirler. Dönüşüm;

$$a (\text{cm}^3) = 0.148184 \times 10^{-24} \cdot a (a_0^3) \text{ şeklindedir. [60]}$$

Elektronik dipol moment μ_i ($i = x, y, z$), polarizebilite α_{ij} ve birinci derece hiperpolarizebilite β_{ijk} 'nın DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) sonuçları Ek 2. 'de verilmiştir.

Met-Ser dipeptidinin monomer ve dimer formları için toplam moleküler dipol moment 1.382D (monomer), 1.798D (Dimer 1), 2.532D (Dimer 2), 0.4448 (Dimer 3) ve 1.004D (Dimer 4) dir. Hiperpolarizebilitenin hesaplanmış değerleri 684.450×10^{-33} esu (monomer), 578.689×10^{-33} esu (Dimer 1), 927.714×10^{-33} esu (Dimer 2), 230.583×10^{-33} esu (Dimer 3), 599.005×10^{-33} esu (Dimer 4) dur. Monomerin birinci derece hiperpolarizebilitesi üreninkinden [Ürenin μ_{top} , α_{top} ve β_{top} ları 1.373D, 3.8312×10^{-24} esu ve 0.37289×10^{-30} esu B3LYP/6-31G(d) metodu ile elde edilmiştir. [64]] 1.835 kez daha büyüktür. Dimer 1,2,3,4 de sırasıyla 1.551, 2.487, 0.618, 1.606 kez üreninkinden daha büyüktür. Monomer ve dimer için hesaplanan hiperpolarizebilite ile HOMO-LUMO farkları 0.684×10^{-30} esu, 5.275 ve 0.578×10^{-30} esu, 5.236 dır.

NBO (Naturel Bağ Orbital) Analizi

NBO analizi, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağ etkileşmeleri, moleküller arası yük transferi (geçiş), rehibridizasyon, moleküler sistemlerdeki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu ve konjugatif etkileşmelerini anlamak için yapılan bir hesaptır.

Molekül içi ve moleküller arası etkileşmelerin belirlenmesi için ikinci derece pertürbasyon teorisi kullanılarak bileşiğin kararlı enerjileri hesaplanır. Verici $\text{NBO}_{(i)}$ ve alıcı $\text{NBO}_{(j)}$ arasındaki elektron delokalizasyonu, kararlı enerji $E^{(2)}$ ile ilişkilidir ve;

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (5.9)$$

şeklinde hesaplanır.

Burada q_i donör (verici) orbital doluluğunu, ε_i ve ε_j diagonal elemanları yani orbital enerjilerini, F_{ij} de diagonal olmayan NBO Fock matris elemanını ifade etmektedir. Yani; elektron delokalizasyonu, verici-alıcı etkileşmesinin kararlılığına karşılık gelir. [60,61,65,66,67,68]

NBO hesaplamaları, Gaussian 03 paket programı kullanılarak DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde molekül içi ve moleküllerin arası hidrojen bağ etkileşmeleri, moleküller arası yük geçişi, rehibridizasyon, elektron yoğunluğunun delokalizasyonu ve moleküler sistemlerdeki konjugatif etkileşmeleri anlamak için yapılmıştır.

Met-Ser dipeptidine ait monomer ve dimer NBO analizleri arasındaki kıyaslama, $n(O)$ 'nin dolu yalnız elektron çiftlerinden iki güçlü $O_{30} - H_{31}$ ve

$O_{30} - H_{31} \dots O_{59}$ ve $O_{60} - H_{62}$ ve $O_{60} - H_{62} \dots O_{29}$ hidrojen bağları vasıtasıyla σ^* (O-H) antibağ orbitallerine, elektron yoğunluk geçişi ve hiperkonjugatif etkileşme sağlar. İkinci derece pertürbasyon enerjileri $E^{(2)}$, hiperkonjugatif etkileşmeler

$n_1(O_{29}) \longrightarrow \sigma^*(O_{60}-H_{62})$, $n_2(O_{29}) \longrightarrow \sigma^*(O_{60}-H_{62})$, $n_1(O_{59}) \longrightarrow \sigma^*(O_{30}-H_{31})$ ve

$n_2(O_{59}) \longrightarrow \sigma^*(O_{30}-H_{31})$, sırasıyla, 10.85, 27.98, 10.85 ve 27.94 kcal/mol ile bağdaştırılır ve bu moleküller arası hidrojen bağının olduğunu belirtir (Ek 3.).

NBO'ların etkileşmesi için onların enerjileri ile işgal değerleri Ek 4.'de verilmiştir. Dimerizasyondan dolayı, dimer ve monomer yapısı arasındaki yük ve enerji farkları oluşmuştur. $\sigma^*(O_{30} - H_{31})$ ve $\sigma^*(O_{60} - H_{62})$ antibağ orbitalleri işgal değerleri ve enerjileri 0.06999e, 0.07005e ve -0.0242, -0.02422 a.u. dur. Hidrojen bağlı O atomların $n(O_{59})$ ve $n(O_{29})$ yalnız çiftlerinden, $\sigma^*(O_{30} - H_{31})$ ve $\sigma^*(O_{60} - H_{62})$ antibağ orbitallerine yük transferi, ilgili bağların zayıflığı, gerilmeleri ve buna bağlı gerilme frekanslarının değişimini ortaya çıkarır. Karboksil grubunda $O_{30} - H_{31}$ bağ uzunluğu monomer için 0.973 Å olarak hesaplanmıştır. Dimer yapı için bu uzunluk 1.007 Å dur. Uzama miktarı ~.024 Å dur. Hesaplanan gerilme frekansı ($\nu_{OH(karboksil)}$) monomer için 3486 cm^{-1} (6-31G(d,p)), dimer için 3093 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Gerilme frekansındaki azalma yaklaşık ~393 cm^{-1} dir. Bağda uzama olduğu için ν_{OH} bağ gerilmesi frekansı monomer ve dimerde farklı değerler alır.

Hidrojen bağı NBO'ların yapısı Ek 5.' de verilmiştir. O₃₀-H₃₁ uzayıp kısalması sonucu O₃₀-H₃₁ hibrit orbitalinin s-karakterinin yüzdesi %22.30(sp^{3.48}) den %27.28(sp^{2.66}) ya monomerden dimere doğru artar. O₃₀-H₃₁ bağındaki doğal yüklerin yeniden dağılımı nedeniyle H₃₁ bağı kararlı değildir (H₃₁ de -0.0367). O-H bağlarının uzayıp kısalması, karşı taraftaki hiperkonjugatif etkisi ve rehibridizasyon nedeniyle olmaktadır. Hiperkonjugatif etkileşme, rehibridizasyondan daha etkilidir. Bu yüzden, gerilmiş bağ (O₃₀-H₃₁) gerilme frekansındaki değişim (~393 cm⁻¹) konjugasyonda 0.024 Å miktarına sahiptir. Dimerizasyon sonucu, C=O daki antibağ orbitalleri $\sigma^*(C_{28}-O_{29})$ ve $\pi^*(C_{28}-O_{29})$ elektron yoğunluğu önemli ölçüde artar (0.00924e ve 0.06735e). C₂₈-O₂₉ bağ uzunluğu monomerde 1.22 Å (6-31G(d,p)), dimerde 1.241 Å dur. Bağdaki uzama miktarı yaklaşık 0.021 Å dur, gerilme frekansı (~25 cm⁻¹) nın küçülmesi ile ilişkilidir.

Titreşim Analizi

Tez çalışmamızda incelediğimiz biyolojik aktif bir molekül olan Met-Ser dipeptidinin monomer yapısı için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-31G(d,p) seviyelerinde, dimer yapıları için DFT/B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde harmonik titreşim dalgasayıları hesaplanmış, dipeptidin FT-IR ve Raman dalga sayıları elde edilmiş ve dipeptidin monomer yapısına ait titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımı (PED) ile Tablo 4.14.'de gösterilmiştir. Tabloda ayrıca deneysel olarak elde ettiğimiz MET-SER, Metionin ve Serin moleküllerine ait titreşim dalgasayıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Deneysel olarak elde edilmiş frekanslar ve ölçeklendirilmiş teorik frekanslar, IR ve Raman şiddetleri Tablo 4.14.'de listelenmiştir. Dipeptide ait deneysel IR ve Raman spektrumlarının 3800-2800 ve 1800-400 cm⁻¹ bölgeleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Teorik ve deneysel spektrum karşılaştırmaları da 4000-400 cm⁻¹ (IR), 4000-2500 cm⁻¹ (Ra) ve 1800-200 cm⁻¹ (Ra) bölgelerinde Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 da gösterilmiştir. Ayrıca dipeptidin teorik dimer ve monomer spektrumları, deneysel spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de verilmiştir.

O-H Gerilme Titreşimi

Dipeptide ait OH gerilmeleri monomer için 6-311++G(d,p) de 3570 ve 3501 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de ise 3503 ve 3486 cm^{-1} hesaplanmıştır. Dimer için bu gerilme 3507 ve 3093-2980 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Saf serin amino asidine ait IR spektrumunda bu titreşim 3468 cm^{-1} de, Ramanda 3463 cm^{-1} de gözlenmiştir. Dipeptide ait IR spektrumunda bu mod 3512 cm^{-1} de gözlenmiştir. O-H gerilmesi literatürde 3550-3350 cm^{-1} civarında görülmekte ve bizim değerlerimizle uyushmaktadır.[69]

N-H Gerilme Titreşimi

NH gerilmesi, NH_2 asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 3500-3300, 3500-3420 ve 3420-3340 cm^{-1} bölgelerinde gözlenir [60]. Yaptığımız litaratür çalışmasında Pro-Tyr dipeptidindeki peptid grubuna ait N-H gerilme modu monomerik yapı için 3411 ve 3381 cm^{-1} de, dimerik yapı için 3409 ve 3393 cm^{-1} de hesaplanmış, IR ve Raman spektrumlarında bu mod 3318 cm^{-1} ve 3317 cm^{-1} de görülmüştür [70].

Met-Ser dipeptidindeki metionine ait NH_2 asimetric ve simetric bağ gerilmeleri monomer yapıda 6-311++G(d,p) baz setinde 3342 ve 3270 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de ise 3333 ve 3256 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dimer yapıda bu gerilme titreşimi 3334-3333 ve 3258-3256 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Deneysel IR ve Raman spektrumunda bu mod 3351 cm^{-1} ve 3346 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Dipeptidin peptid grubundaki NH gerilmesi 3315 cm^{-1} de hesaplanmış, bu mod IR ve Raman spektrumunda 3300 ve 3296 cm^{-1} de gözlenmiştir.

NH_2 'ye ait makas hareketi monomer için 6-311++G(d,p) de 1609 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 1621 cm^{-1} de, dimer için 1611 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Metionine ait deneysel IR ve Raman spektrumlarında sırasıyla bu hareket 1616 ve 1615 cm^{-1} de gözlenmiştir. Dipeptide ait IR spektrumunda da 1588 cm^{-1} de görülmüştür.

NH_2 'ye ait twisting hareketi monomer için 6-311++G(d,p) de 1249 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 1248 cm^{-1} de, dimer için 1247 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Metionine ait IR spektrumunda bu hareket 1242 cm^{-1} de, dipeptide ait IR spektrumunda 1256 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Monomer yapıda, NH₂ wagging titreşimleri ile güçlü çiftlenim gösteren (coupling) CN bağ gerilme titreşimi için karşılık gelen dalgasayısı, 6-311++G(d,p) baz seti ile 1112 cm⁻¹ olarak bulunurken, 6-31G(d,p) de aynı titreşim için dalgasayısı 1125 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir. Dimerde bu hareket 1111 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Metionine ait deneysel IR spektrumunda bu hareket 1119 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

C-S Titreşimi

CS gerilme modu 710-570 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir. Literatürde C-S gerilmesi saf metionin spektrumunda 725 cm⁻¹ gözlenmiştir [72]. Met-Gly dipeptidine ait IR spektrumunda bu mod 730 cm⁻¹ de elde edilmiştir [71].

Met-Ser dipeptidinde CS gerilme titreşim modu monomerik yapıda 6-311++G(d,p) de 706 ve 646 cm⁻¹ de, 6-31G(d,p) de ise 715 ve 654 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dimerik yapıda bu mod 715 ve 649 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Metionine ait deneysel IR spektrumunda 706 ve 644 cm⁻¹, Raman spektrumunda 718 ve 642 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Dipeptide ait IR spektrumunda bu mod 704 ve 641 cm⁻¹, Raman spektrumunda 702 ve 641 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

C-N Titreşimi

CN titreşimi 1335-1250 cm⁻¹ civarında pik vermektedir. Dipeptidin peptid grubundaki CN amid titreşimi (amid III) monomerde 6-311++G(d,p) de 1188 cm⁻¹ de, 6-31G(d,p) de 1201 cm⁻¹ de, dimerde ise 1194 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dipeptid içinde bu gerilme hareketi IR de 1202, Ramanda 1204 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Serin amino asidine ait CN gerilmesi monomer için 6-311++G(d,p) baz setinde 1215 cm⁻¹ de, 6-31G(d,p) de 1195 cm⁻¹ de, dimer için 1188-1187 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Serine ait IR spektrumunda bu gerilme 1218 cm⁻¹ de, Ramanda 1217 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Metionine ait CN gerilmesi monomer için 6-311++G(d,p) de 1146 cm⁻¹ de, 6-31G(d,p) de 1169 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dimer yapıda bu gerilme 1140 cm⁻¹ de hesaplanmıştır.

ν_{CN} (amid II) amid titreşimi 6-311++G(d,p) baz setinde 1495 cm⁻¹ de, 6-31G(d,p) baz setinde 1496 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dimer yapıda bu harekete karşılık gelen dalga sayısı 1491-1489 cm⁻¹ dir. Dipeptide ait IR spektrumunda bu titreşim 1494 cm⁻¹ de işaretlenmiştir.

C=O, C-O Titreşimleri

C=O gerilme titreşimi 1730-1660 cm^{-1} bölgesinde güçlü bir band verir [73,74,75]. Yapılan literatür çalışmasında Met-Gly dipeptidinde karboksil (COOH) grubuna ait C=O gerilme titreşimi 1710 cm^{-1} de, peptid grubundaki C=O ise 1648 cm^{-1} de işaretlenmiştir [71].

Met-Ser dipeptidi içinde karboksil (COOH) grubu içinde bulunan C=O bağına ait gerilme modu, monomer yapı için 6-311++G(d,p) baz setinde 1663 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 1661 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dimer yapı için bu gerilme modu 1636-1587 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dipeptidin deneysel IR ve Raman spektrumunda bu mod sırasıyla 1663 cm^{-1} ve 1662 cm^{-1} de işaretlenmiştir. Serin amino asidinin saf halinin spektrumunda 1635 cm^{-1} (Ra) de gözlenmiştir. Bir diğer C=O bağı peptid grubu içinde yer almaktadır (amid I). Bu bağına ait gerilme titreşimi 6-311++G(d,p) de 1595 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 1625 cm^{-1} de, dimer formunda da bu titreşim 1624 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu mod, Met-Ser dipeptidine ait IR spektrumunda 1634 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 1632 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu mod, Met-Ser dipeptidi içindeki metionin amino asidinin saf halinin spektrumunda 1633 cm^{-1} (IR) de gözlenmiştir.

Dipeptidimiz içinde bulunan serin aminoasidine ait C-O bağları da monomerde 6-311++G(d,p) de 1073 cm^{-1} , 6-31G(d,p) de 1095 cm^{-1} ve dimerde 1096 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Met-Ser dipeptidine ait IR spektrumunda 1078 cm^{-1} de, Ramanda 1069 cm^{-1} de zayıf şiddette gözlenmiştir.

CH, CH₂ ve CH₃ Titreşimleri

Metilen grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 3000±50 cm^{-1} ve 2965±30 cm^{-1} civarında görülür [73,76].

Met-Ser dipeptidi içindeki Metionine ait CH₂ ve CH₃ asimetric bağ gerilmeleri monomer yapıda 6-311++G(d,p) de 2987, 2972, 2957, 2938 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 3013, 2997, 2973, 2960 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dimer yapıda bu gerilme modu 3012, 2996, 2974-2972, 2961-2960 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Bu mod Met-Ser dipeptidinin deneysel IR spektrumunda 2997, 2953 cm^{-1} de, Ramanda 3001 ve 2949 cm^{-1} de

gözlenmiştir. Ayrıca metionin amino asidine ait deneysel IR spektrumunda bu mod 3049 ve 2957 cm^{-1} de, Ramanda 2956 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Dipeptid içindeki Serin'e ait CH_2 asimetric bağ gerilmesi 6-311++G(d,p) baz setinde 2967 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) baz setinde 2977 cm^{-1} de, dimer yapıda 2967 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dipeptide ait IR spektrumunda 2974 cm^{-1} de, Ramanda 2972 cm^{-1} de gözlenmiştir. Serin amino asidinin deneysel IR ve Raman spektrumunda bu mod 2998 cm^{-1} ve 2995 cm^{-1} de gözlenmektedir.

Dipeptide ait Serin amino asidindeki CH gerilmesi monomer yapı için 6-311G(d,p) baz setinde 2940 cm^{-1} , 6-31G(d,p) baz setinde 2966 cm^{-1} de, dimer yapıda 2976-2974 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Amino aside ait deneysel IR ve Raman spektrumunda gerilme titreşimi 2957 cm^{-1} ve 2958 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Metionin amino asidine ait CH gerilmesi monomer yapı için 6-311++G(d,p) de 2919 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 2935 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dimer yapı için bu gerilme 2933 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Amino aside ait deneysel IR ve Raman spektrumlarında bu gerilme 2938 cm^{-1} ve 2931 cm^{-1} de gözlenmiştir. Met-Ser dipeptidinde bu mod 2929 cm^{-1} de IR spektrumunda işaretlenmiştir.

Met-Ser dipeptidinde Serin amino asidine ait CH_2 'nin simetric bağ gerilmesi monomer yapıda 6-311++G(d,p) de 2901 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 2914 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dimer yapı için bu mod 2869 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dipeptide ait Raman spektrumunda bu gerilme titreşimi 2919 cm^{-1} da gözlenmiştir. Serin amino asidine ait deneysel IR ve Raman spektrumunda bu mod sırasıyla 2905 ve 2901 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Dipeptid içindeki Metionine ait CH_2 ve CH_3 simetric bağ gerilme titreşimleri monomer için 6-311++G(d,p) de 2906, 2896 ve 2887 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 2920, 2905 ve 2869 cm^{-1} hesaplanmıştır. Dimer için bu titreşim 2921, 2914-2913, 2907 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dipeptide ait IR spektrumunda bu mod 2877 cm^{-1} de, Ramanda 2873 cm^{-1} de gözlenmiştir. Metionin amino asidinin IR spektrumunda CH_2 simetric bağ gerilmesi 2916 ve 2903 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 2912 ve 2851 cm^{-1} de görülmektedir.

Yapılan literatür çalışmasında, CH₂ makas (δ CH₂), wagging (ω CH₂), twisting (τ CH₂) ve rocking (ρ CH₂) titreşimleri prolin amino asidi için sırasıyla 1455±55 cm⁻¹, 1350±85 cm⁻¹, 1290±45 cm⁻¹ ve 890±55 cm⁻¹ bölgelerinde görülmektedir [74].

Met-Ser dipeptidindeki Metionin amino asidine ait makas titreşimleri monomer yapı için 6-311++G(d,p) baz setinde 1460, 1437, 1451 ve 1421 cm⁻¹ de, 6-31G(d,p) baz setinde 1482, 1454, 1460 ve 1436 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dimer yapı için de 1444, 1439, 1431 ve 1423 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dipeptidin IR spektrumunda bu titreşim 1447 ve 1428 cm⁻¹ de, Ramanda 1446 ve 1425 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Ayrıca metionine ait deneysel IR spektrumunda bu titreşim 1448 ve 1423 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Dipeptid içinde yer alan Serin amino asidine ait CH₂ makas titreşimi monomer yapı için 6-311++G(d,p) de 1462 cm⁻¹, 6-31G(d,p) de 1468 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dimer yapıda bu hareket 1455-1456 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Serin amino asidinin deneysel IR ve Raman spektrumlarında bu mod 1470 ve 1474 cm⁻¹ de, Met-Ser dipeptidine ait IR spektrumunda da 1461 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Serin'e ait CH₂ nin wagging hareketi monomerde 6-311++G(d,p) baz setinde 1383 cm⁻¹, 6-31G(d,p) baz setinde 1393 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dimer formunda bu hareket 1339-1272 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Serin amino asidine ait deneysel IR ve Raman spektrumunda bu hareket 1382 ve 1381 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Serin'in CH₂ twisting hareketi monomer için 6-311++G(d,p) de 1348 cm⁻¹, 6-31G(d,p) de 1352 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dimer için bu hareket 1402-1406 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Serin'e ait IR ve Raman spektrumlarında bu hareket sırasıyla 1411 ve 1413 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Dipeptide ait IR ve Raman spektrumlarında ise bu hareket 1379 ve 1411 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Serin'e ait CH₂ rocking hareketi monomer için 6-311++G(d,p) de 903 cm⁻¹, 6-31G(d,p) de 920 cm⁻¹ de, dimer yapı için 923-922 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Dipeptide ait IR ve Raman spektrumlarında bu hareket 911 ve 909 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Metionin'e ait CH₂ lerin wagging hareketleri monomer için 6-311++G(d,p) baz setinde 1333 ve 1326 cm⁻¹, 6-31G(d,p) de 1321 ve 1331 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Bu hareket dimer formunda 1323-1322 ve 1312-1311 cm⁻¹ de hesaplanmıştır. Metionin'e ait

spektrumunda bu hareket IR de 1330 ve 1316 cm^{-1} de, Ramanda 1332 ve 1318 cm^{-1} de gözlenmiştir. Dipeptide ait IR ve Raman spektrumunda ise 1321 ve 1320 cm^{-1} de gözlenmiştir.

CH_2 'lerin twisting hareketi monomer için 6-311++G(d,p) de 1286 ve 1146 cm^{-1} , 6-31G(d,p) de 1302 ve 1169 cm^{-1} de, dimer için 1285-1284 ve 1140 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dipeptide ait IR spektrumunda 1303 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Metionin'e ait CH_2 lerin rocking hareketleri de monomer için 6-311++G(d,p) de 797 ve 757 cm^{-1} de, 6-31G(d,p) de 804 ve 783 cm^{-1} de, dimer için 803-801 ve 764-761 cm^{-1} de hesaplanmıştır. Dipeptide ait IR spektrumunda 723 cm^{-1} de, Ramanda 779 ve 722 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Metionin'in içinde bulunan CH_3 'e ait umbrella hareketi CH_2 'ye ait twisting hareketinin katkısıyla birlikte monomer için 6-311++G(d,p) de 1310 cm^{-1} , 6-31G(d,p) de 1338 cm^{-1} , dimer için 1318 cm^{-1} de hesaplanmıştır.

Yapılan literatür taramasında bugüne kadar serbest yapıdaki Met-Ser dipeptidinin monomer ve dimer formları ile ilgili herhangi bir teorik ve spektroskopik çalışmaya rastlanılmamıştır. Antioksidan olarak ve antikanser ilaçlarda kullanılan dipeptidin en kararlı konformasyonları teorik ve deneysel spektroskopik yöntemler kullanılarak hesaplanan çalışmamız orijinal bir çalışmadır.

KAYNAKLAR

- [1]. Brown, T. L., Lemay, H. E., Jr., Bursten, B. E., 1994, *Chemistry the Central Science*, 6th ed., Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, Chapter26, p 982.
- [2]. Martignoni, E., Tassorelli, C., Nappi, G., Zangaglia, R., Pacchetti, C., Blandini, F., 2007, Homocysteine and Parkinson's Disease: a dangerous liaison?, *J. Neurol. Sci.*, 257(1-2), 31-7.
- [3]. Barnham, K.J., Fjuran, M.I., Murdoch, P.D.S., Ranford, J.D., Sadler, P.J., 1995, L-Methionine increases the rate of reaction of 5'-guanosine monophosphate with the anticancer drug cisplatin: mixed-ligand adducts and reversible methionine binding, *J.Chem.Soc.*, 3721-3726.
- [4]. Chapkanov, A., Zareva, S., 2010, Dipeptide L-Seryl-L-Methionine-Linear Dichroic IR and Theoretical Characterization, *Spectroscopy Letter*, Taylor&Francis, 43, 79-83.
- [5]. Omkvist, D.H., Trangbæk, D.J., Mildon, J., Paine, J.S., Brodin, B., Begtrup, M., Nielsen, C.U., 2011, Affinity and translocation relationships via hPEPT1 of H-X_{aa}-Ser-OH dipeptides: Evaluation of H-Phe-Ser-OH as a pro-moiety for ibuprofen and benzoic acid prodrugs, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Elsevier, 77, 327-331.
- [6]. Yurdakul, Ş., 2010, *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders Notları*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN:978-605-5543-25-9.
- [7]. Barrow, G.M., 1962, *Molecular Spectroscopy*, Mc.Graw-Hill, New York. ISBN:0070859043.
- [8]. Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., 1995, *Molecular Vibrations*, Dover Pub., New York, ISBN:048663941-X.
- [9]. Serdyuk, N.I., ZACCAI, J., 2007, *Methods in Molecular Biophysics*, Cambridge Uni.Press, UK, ISBN: 0521-81524-X.
- [10]. Kecel, S., 2009, *Pro-Tyr, Glu-Asn Ve Ala-Gln Dipeptidlerinin Konformasyon Analizi Ve Ab-Initio Dft Yöntemleri İle Titreşim Frekans Ve Kiplerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İÜ Fen Bil.Enst.
- [11]. Gündüz, T., 2007, *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN:9789757313434
- [12]. Chalmers, J.M., Griffiths, P.R., 2002, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley, Vol 1

- [13]. Jasco, C., 1994, *Model FT/IR-300E Fourier Transform Infrared Spectrometer Hardware Manual*, Tokyo.
- [14]. Hollas, J.M., 1996, *Modern Spectroscopy*, Wiley, ISBN:0471965235.
- [15]. Skoog, D.A., West, D.M., 1981, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Pub., Philadelphia.
- [16]. Lewis, I.R., Edwards, H.G.M., 2001, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, USA, ISBN:0-8247-0557-2.
- [17]. Schrader, B., 2001, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Tokyo, ISBN:3-527-26446-9.
- [18]. Kecel, S., 2005, *Kinaldin (Qinaldine) Molekülünün Titreşimsel Spektrumunun, Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleri İle Yorumlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İÜ Fen Bil.Enst.
- [19]. Chang, R., 1971, *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Japan, p:17, ISBN: 0882756133.
- [20]. Haken, H., Wolf, H.C., 2004, *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, Değişim Y., İstanbul, ISBN:978-605-4031-03-0.
- [21]. Que, L., 2000, *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry*, Sausalito: University Science Books, Springer, California, ISBN 1-891389-02-5.
- [22]. McQuarrie, Donald A., Simon, J.D., 1997, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, Sausalito: University Science Books, CA, ISBN: 0-935702-99-7.
- [23]. Celik, S., 2011, *Bazı Dipeptidlerin Konformasyon Analizi Ve Dft Yöntemi İle Titreşim Frekans Ve Kiplerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İÜ Fen.Bil.Enst.
- [24]. Balcı, K., 2003, *Primidin Ve Aminoprimidin Moleküllerinin Serbest Halde Ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması*, Doktora Tezi, İÜ Fen Bil.Enst.
- [25]. Warren, J.H., 2003, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, Wavefunction, USA, ISBN:1-89-0661-18-X.
- [26]. Young, David, C., 2001, *Computational Chemistry*, Wiley Interscience, NY, ISBN:0-471-22065-5.
- [27]. Shell, M.S., 2009, *Ab Initio Methods*, [http://www.engr.ucsb.edu/~shell/che210d/Ab Initio methods.pdf](http://www.engr.ucsb.edu/~shell/che210d/Ab%20Initio%20methods.pdf), [Ziyaret tarihi: 27 Mayıs 2014].
- [28]. Beşergil, B., 2002, *Enstrümantal Analiz : Ders Notları*, http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_3_uygulamalar.pdf, [Ziyaret tarihi: 3 Haziran 2014].

- [29]. Nakamoto, K., 1986, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, U.S.A, Syf:335, ISBN:0-471-01066-9.
- [30]. Roothaan, C.C.J., 1951, *LCAO-MO: Hartree-Fock-Roothaan-Hall equation*, Rev. Mod. Phys., 23, 69.
- [31]. Lewars, E., 2004, *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Springer, Ch. 5, ISBN: 978-1-4020-7285-7.
- [32]. Demtröder, W., 2006, *Atoms, Molecules and Photons*, Springer, Germany, ISBN-10 3-540-20631-0.
- [33]. Gill, P.M.W., 1994, “*Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions*”, Advances in Quantum Chemistry, 25: 141-205.
- [34]. Lowe, J.P., 1978, *Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 315-319.
- [35]. Kyte, J., Doolittle, R.F., 1982, A simple method for displaying the hydrophobic character of a protein, *J. Mol. Biol.*, 157, 105-132.
- [36]. Imura, K., Okada, A., 1998, *Amino acid metabolism in pediatric patients*, Nutrition 14 (1), 143-8, PMID 9437700.
- [37]. Bingöl, G., 1974, *Proteinler*, Ankara Üni. Eczacılık Fakültesi Yayınları, Sayı:30.
- [38]. Shattuck, T.W., 2008, *Molecular Mechanics Tutorial 2008*, www.colby.edu/chemistry/CompChem/MMtutor.pdf, [Ziyaret tarihi: 15 Eylül 2014].
- [39]. Gocayev, N., Akyüz, S., Akverdiyeva, G.A, 1997, *A Molecular Mechanics Conformational Study of Peptid T*, J.Mol.Struc., 403,95-110.
- [40]. Godjajev, N., Şahin, Y., 1993, *Molekülün Yapısı 1.Cilt*, Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Erzurum.
- [41]. Petrucci, R.H. and Harwood, W.S., 1994, *Genel Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [42]. Erdik, E., Sarıkaya, Y., 1984, *Temel Üniversite Kimyası*, Hacettepe-Taş Kitapçılık Ltd.Şti., Ankara.
- [43]. Schulz, G.E., R.H.Schirmer, 1978, *Principles of Protein Structure*, Springer, New York, ISBN-13:978-0-387-90334-7.
- [44]. Hehre, W.J., Lathan, W.A., Ditchfield, R., Newton, M.D., Pople, J.A., 1970, *Gaussian 70*, No.237.
- [45]. van Kampen, P.N., de Leeuw, F.A.A.M, Smits, G.F., Altona, C., 1982, *GAUSSIAN 80*, IBM Version, QCPE 15,437.

- [46]. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, Jr.T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., 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., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford CT
- [47]. Dunlop, R., Cox, P.A., Banack, S.D., Rodgers, K.J., 2013, The Non-Protein Amino Acid BMAA Is Misincorporated into Human Proteins in Place of L-Serine Causing Protein Misfolding and Aggregation, *PLOS One*.
- [48]. Zhang Ying, Yin Wen, Zhang Peng, Xu Chang-Ye, Han Sheng-Hao, Li Ji-Chen, Chin., 2005, *Vibrational Analysis of L-Serine using Density Function Analysis*, Phys. Soc. And IOP Publishing Ltd, Vol 14 No 12.
- [49]. Becke, A. D., 1993, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- [50]. Sundius, T., (1990), Molvib – A flexible program for force field calculations., *Journal of Molecular Structure*, 218, 321–326.
- [51]. Sundius, T., 2002, Scaling of ab initio force fields by MOLVIB, *Vibrational Spectroscopy*, 29, 89–95.
- [52]. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., & Vargha, A., 1983, Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene, *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7037–7047.
- [53]. Istvan, K., 2002, Simirra, A program for simulation of IR and Raman Spectra., *Chemical Research Center*, Budapest.
- [54]. Keresztury, G., Holly, S., Varga, J., Besenyi, G., Wang, A. Y., & Durig, J. R. (1993). Vibrational spectra of monothiocarbamates- II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab-initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate. *Spectrochimica Acta Part A*, 49, 2007–2017.
- [55]. Michalska, D., & Wysokinski, R., 2005, The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory., *Chemical Physics Letters*, 403, 211–217.

- [56]. Gunasekarana, S., Brightb, A., Devib, T.S.R., Arunbalajic, R., Anandd, G., Dhanalakshmie, J., Kumaresanf, S., 2010, Experimental and Semi-empirical computations of the vibrational spectra of Methionine, Homocysteine and Cysteine, *Scholar Research Library*, 1(1), 12-26.
- [57]. Torii, K., Yoichi, I., 1973, Crystal Structures and Molecular Conformations of L-Methionine and L-Norleucine, *Acta Crys.*, B 29, 2799.
- [58]. Galano, A., Alvarez-Idaboy, J. R., Cruz-Torres,A., Ruiz-Santoyo, M.E., 2003, Rate coefficients and mechanism of the gas phase OH hydrogen abstraction reaction from serine: a quantum mechanical approach, *Theochem*, 629, 165–174.
- [59]. Chakraborty, D., Manogaran, S., 1997, Ground state vibrational spectra of cysteine and serine zwitterion: a theoretical prediction, *Theochem*, 429, 31-40.
- [60]. Kecel-Gunduz, S., Celik, S., E.Ozel, A., Akyuz, S., 2014,Structural and vibrational spectroscopic elucidation of sulphuric acid in solid state, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*.
- [61]. Günay, N., Pir, H., Atalay, Y., 2011, L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, *SAU Fen Edebiyat Dergisi*, 1, 15-31.
- [62]. Rui-Zhou, Z., Xiao-Hong, L., xian-Zhou, Z., 2011, Molecular structure, vibrational spectra and NBO analysis on 1N-acetyl-3-(2,4dichloro-5-fluorophenyl)-5-(p-methyl-phenyl)-2-pyrazoline using DFT method, *Indian Journal of Pure&Applied Physics*, Vol.49, 731-739.
- [63]. Celik, S., Kecel-Gunduz, S., E.Ozel, A., Akyuz, S., 2014, Structural and vibrational study of primidone based on monomer and dimer calculations, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*.
- [64]. Sun, Y.X., Hao, Q.L., Wei, W.X., Yu, Z.X., Lu, L.D., Wang, X., Wang, Y.S., 2009, Experimental and density functional studies on 4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino)antipyrine, and 4-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)antipyrine, *Journal of Molecular Structure, Theochem*, 904, 74-82.
- [65]. Günay, N., Pir, H., Avcı, D., Atalay, Y., 2013, NLO and NBO Analysis of Sarcosine-Maleic Acid by Using HF and B3LYP Calculations, *Journal of Chemistry*, Volume 2013, Article ID 712130, 16 sayfa.
- [66]. Mary, Y.S., Panicker, C.Y., Varghese, H.T., Alsenoy, C.V., Prochazkova, M., Sevcik, R., Pazdera, P., 2014, Acid-base properties, FT-IR, FT-Raman spectroscopy and computational study of 1-(pyrid-4-yl)piperazine, *Spectrachim.Acta Part A*, 121, 436-444.
- [67]. Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Asiri, A.M., Cinar, M., 2013, An experimental and theoretical of Acenaphthene-5-boronic acid: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and FT-IR, FT-Raman, NMR and UV spectra, *Spectrachim.Acta Part A*, 115, 753-766.

- [68]. Zeyrek, T., 2013, Theoretical Study of the N-(2,5-Methylphenyl)salicylalimine Schiff Base Ligand: Atomic Charges, Molecular Electrostatic Potential, Nonlinear Optical(NLO) Effects and Thermodynamic Properties, *Journal of the Korean Chemical Society*, Vol 57, No.4.
- [69]. Jarmelo, S., Reva, I., Carey, P.R., Fausto, R., 2007, Infrared and Raman spectroscopic characterization of the hydrogen-bonding network in L-serine crystal, *Vibrational Spectroscopy*, 43, 395-404.
- [70]. Kecel, S., E.Ozel, A., Akyuz, S., Celik, S., Agaeva, G., 2011, Conformational analysis and vibrational spectroscopic investigation of L-Proline-tyrosine (L-Pro-Tyr) dipeptide, *Journal of Molecular Structure*, 993, 349-356.
- [71]. Koleva, B.B., KOLEV, T.M., TODOROV, S., 2007, Structural and Spectroscopic Analysis of Dipeptide L-Methionyl-Glycine and its Hydrochloride, *Chem.Pap.*, 61 (6), 490-496.
- [72]. Cao, X., Fischer, G., 2002, Conformational and Infrared spectral studies of L-Methionine and Its N-Deuterated Isotopomer as Isolated Zwitterions, *J.Phys.Chem.*, A 106, 41-50.
- [73]. Roeges, N.P.G., 1994., *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, New York.
- [74]. Mary, Y.S., Ushakumar, L., Harikumar, Varghese, B.T.H., Panicker, Y.C., Iran, J., 2008, Ft-IR, FT-Raman and SERS spectra of L-Proline, *Chem.Soc.6*, 138.
- [75]. Padmaja, L., Ravikumar, C., James, C., Jayakumar, V.S., Joe, I., 2008, Analysis of vibrational spectra of L-alanylglycine based on density functional theory calculations, *Spectrochim.Acta Part A*, 71, 252-262.
- [76]. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberly, S.E., 1975, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York.

EKLER

EK 1. BSSE Hesabı Sonuçları.

Met-Ser Dipeptidinin dimerlerinin etkileşim enerjileri			
	BSSE düzeltilmemiş ΔE (kcal/mol)	BSSE düzeltilmiş ΔE (kcal/mol)	BSSE (kcal/mol)
DİMERLER			
DİMER-1	27.07430173	-17.03488483	1.29082790245227
DİMER-2	30.90253944	-12.12202779	1.19923892739027
DİMER-3	31.28169353	-9.479543897	1.7338780454073
DİMER-4	32.24606345	-9.782320672	2.16322924847601

EK 2. Met-Ser Dipeptidinin Monomer Ve Dimer Yapılarına Ait Dipol Moment, Polarizebilite ve Hiperpolarizebilite.

Met-Ser dipeptidinin monomer ve dimer yapılarına ait elektrik dipol moment μ (D) ,ortalama polarizebilite α_{top} ($\times 10^{-24}$ esu) ve birinci hiperpolarizebilite β_{top} ($\times 10^{-33}$ esu)					
Parametre	Monomer	Dimer I	Dimer II	Dimer III	Dimer IV
μ_x	-1.2162338	-0.0040285	2.3162273	-0.1534353	-0.0001065
μ_y	0.5965927	-1.7981617	- 1.0184967	0.008349	-1.0048281
μ_z	-0.2752514	0.0000203	0.1150195	-0.4212527	0.0006477
μ	1.382356987	1.798166213	2.532878583	0.448403763	1.004828314
α_{xx}	152.596285	291.0486854	313.1790124	333.1444905	334.2122688
α_{xy}	-3.3935481	0.0247761	1.8732804	0.4337857	-0.0057836
α_{yy}	157.144297	291.733216	282.5941533	276.0235196	285.3181473
α_{xz}	0.6317848	6.1952808	5.9687817	8.6355631	5.6473055
α_{yz}	1.3749931	-0.0382554	-1.2889386	1.5324566	0.0022226
α_{zz}	129.0416051	290.6440135	282.8279996	266.50804	254.7925778
$\langle \alpha_o \rangle$	146.260729	291.1419716	292.8670551	291.8920167	291.440998
$\langle \alpha_{tot(esu)} \rangle$	21.675840037 8×10^{-24}	43.147240191 12×10^{-24}	43.40289756582 $\times 10^{-24}$	43.258396874 94×10^{-24}	43.191555903 6×10^{-24}
β_{xxx}	-5.5502644	-0.5268998	-125.6965396	23.726138	-0.080972
β_{xxy}	-2.8645159	-31.488921	89.1665825	1.217454	-24.2601455
β_{xyy}	-21.7831792	0.0198224	25.2499902	6.1486335	-0.0287449
β_{yyy}	21.5477036	67.4474256	-54.9091072	-60.2366558	66.2628711
β_{xxz}	-1.0964558	0.0066791	-9.2817009	-6.6636377	0.0138579
β_{xyz}	72.8171568	32.0722607	6.5964839	-3.9066526	-6.5997482
β_{yyz}	-5.1959764	-0.0520991	-16.273922	-36.5922209	0.004303
β_{xzz}	-5.6416963	0.1335109	55.9299109	-40.2886233	0.0705923
β_{yzz}	16.0168933	-102.9431117	27.389069	61.6456677	-111.3400365
β_{zzz}	-56.8393404	-0.0087226	101.3837014	18.8209798	0.0263235
β_o	79.22800127	66.98567064	107.3868009	26.69100849	69.33733621
$\beta_o(esu)$	684.45070297 153×10^{-33}	578.68920865 896×10^{-33}	927.7145729751 $\times 10^{-33}$	230.58362234 511×10^{-33}	599.00524751 819×10^{-33}
$\beta_o(esu)$	0.6844507029 7153×10^{-30}	0.5786892086 5896×10^{-30}	0.927714572975 1×10^{-30}	0.2305836223 4511×10^{-30}	0.5990052475 1819×10^{-30}
<p>• Gaussian'den çıkan polarizebilite(α) and hiperpolarizebilite(β_o) değerleri atomik birimde(a.u.) verilmektedir,hesaplanan değerler elektrostatik birime (esu) çevrilir.</p> <p>• (α:1 a,u,=0,1482$\times 10^{-24}$esu; β:1 a,u,=8,639$\times 10^{-33}$esu)</p>					

EK 3. NBO Temelinde Fock Matrisinin İkinci Derece Pertürbasyon Teorisi Analizi.

Verici (i)	Alıcı (j)	$E(2)^a$ (kcal/mol ⁻¹)	$E(j) - E(i)^b$ (a.u.)	$F(i, j)^c$ (a.u.)
------------	-----------	---------------------------------------	---------------------------	-----------------------

Birim 1 içinde

$\sigma(\text{H}_1 - \text{N}_2)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	2.88	0.97	0.047
$\sigma(\text{N}_2 - \text{H}_3)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	2.55	1.04	0.046
$\sigma(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	0.53	1.07	0.021
$\sigma(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	2.04	1.09	0.042
$\sigma(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	$\pi^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	0.67	0.73	0.021
$\sigma(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	1.78	1.17	0.041
$\sigma(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	$\sigma^*(\text{N}_2 - \text{H}_3)$	2.43	1	0.044
$\sigma(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	0.51	0.87	0.019
$\sigma(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{H}_8)$	1.98	0.95	0.039
$\sigma(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	4.91	1.07	0.065
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	$\sigma^*(\text{H}_1 - \text{N}_2)$	1.51	1.08	0.036
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	0.62	1.03	0.023
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{H}_{10})$	0.99	1.04	0.029
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	$\pi^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	3.66	0.62	0.045
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	0.65	1.06	0.024
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{H}_7)$	1.27	1.09	0.033
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	0.51	1.19	0.022
$\sigma(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	3.89	0.97	0.055
$\sigma(\text{C}_6 - \text{H}_7)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	2.84	0.85	0.045
$\sigma(\text{C}_6 - \text{H}_7)$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{H}_{11})$	2.33	0.94	0.042
$\sigma(\text{C}_6 - \text{H}_8)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{H}_5)$	2.3	0.93	0.041
$\sigma(\text{C}_6 - \text{H}_8)$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{S}_{12})$	4.17	0.65	0.046
$\sigma(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	$\sigma^*(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	1.71	0.98	0.036
$\sigma(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{H}_{10})$	0.6	1.06	0.022
$\sigma(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{H}_{11})$	0.59	1.06	0.022
$\sigma(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	$\sigma^*(\text{S}_{12} - \text{C}_{13})$	0.56	0.78	0.019
$\sigma(\text{C}_9 - \text{H}_{10})$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	3.31	0.88	0.048
$\sigma(\text{C}_9 - \text{H}_{10})$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	0.62	0.89	0.021
$\sigma(\text{C}_9 - \text{H}_{11})$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{H}_7)$	2.17	0.98	0.041
$\sigma(\text{C}_9 - \text{S}_{12})$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{H}_8)$	1.71	1.02	0.037
$\sigma(\text{C}_9 - \text{S}_{12})$	$\sigma^*(\text{C}_{13} - \text{H}_{14})$	0.81	1.02	0.026
$\sigma(\text{S}_{12} - \text{C}_{13})$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	1.41	0.96	0.033
$\sigma(\text{C}_{13} - \text{H}_{14})$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{S}_{12})$	1.31	0.68	0.027
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	0.8	1.4	0.031
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	0.53	1.51	0.026
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	1.3	1.48	0.039

EK 3. (devam)

$\pi(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	$\sigma^*(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	0.52	0.75	0.018
$\pi(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	1.08	0.75	0.026
$\pi(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	$\pi^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	1.02	0.41	0.02
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	$\sigma^*(\text{N}_2 - \text{C}_4)$	0.66	1.2	0.025
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	0.82	1.27	0.029
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	1.15	1.18	0.033
$\sigma(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{C}_{23})$	0.86	1.17	0.028
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	4.51	1.23	0.067
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	$\pi^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	0.94	0.69	0.024
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	0.56	1.13	0.023
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{H}_{22})$	1.14	1.1	0.032
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	2.35	1.13	0.047
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	1.1	1.23	0.033
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	$\sigma^*(\text{C}_{23} - \text{H}_{24})$	0.75	1.17	0.027
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	$\pi^*(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	0.94	0.72	0.025
$\sigma(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	$\sigma^*(\text{C}_{28} - \text{O}_{30})$	1.28	1.15	0.035
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{H}_{22})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	2.79	0.97	0.047
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{H}_{22})$	$\sigma^*(\text{C}_{23} - \text{O}_{26})$	3.56	0.81	0.048
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{H}_{22})$	$\sigma^*(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	5.01	1.04	0.065
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{23})$	$\sigma^*(\text{C}_{17} - \text{N}_{19})$	2.62	1.1	0.048
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{23})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{H}_{22})$	0.63	1.07	0.023
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{23})$	$\pi^*(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	3.7	0.59	0.045
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{23})$	$\sigma^*(\text{C}_{28} - \text{O}_{30})$	1.11	1.02	0.03
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{28})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{H}_{20})$	0.57	1.11	0.022
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{28})$	$\sigma^*(\text{C}_{23} - \text{H}_{25})$	1.28	1.1	0.034
$\sigma(\text{C}_{21} - \text{C}_{28})$	$\sigma^*(\text{O}_{30} - \text{H}_{31})$	2.81	1.06	0.049
$\sigma(\text{C}_{23} - \text{H}_{24})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	3.21	0.88	0.048
$\sigma(\text{C}_{23} - \text{H}_{25})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{C}_{28})$	2.59	0.86	0.043
$\sigma(\text{C}_{23} - \text{H}_{25})$	$\sigma^*(\text{O}_{26} - \text{H}_{27})$	2.35	0.99	0.043
$\sigma(\text{C}_{23} - \text{O}_{26})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{H}_{22})$	0.77	1.28	0.028
$\sigma(\text{O}_{26} - \text{H}_{27})$	$\sigma^*(\text{C}_{23} - \text{H}_{25})$	2.13	1.16	0.045
$\sigma(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{C}_{28})$	0.61	1.42	0.027
$\pi(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	$\sigma^*(\text{N}_{19} - \text{C}_{21})$	0.79	0.77	0.022
$\pi(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{C}_{23})$	0.71	0.76	0.021
$\pi(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	$\sigma^*(\text{O}_{26} - \text{H}_{27})$	0.97	0.88	0.026
$\pi(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	$\pi^*(\text{C}_{28} - \text{O}_{29})$	1.25	0.38	0.021
$\sigma(\text{O}_{30} - \text{H}_{31})$	$\sigma^*(\text{C}_{21} - \text{C}_{28})$	4.86	1.12	0.067
$n_1(\text{N}_2)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_6)$	1.49	0.68	0.029
$n_1(\text{N}_2)$	$\sigma^*(\text{C}_4 - \text{C}_{17})$	7.43	0.68	0.064
$n_1(\text{N}_2)$	$\sigma^*(\text{C}_6 - \text{C}_9)$	0.5	0.69	0.017
$n_1(\text{N}_2)$	$\pi^*(\text{C}_{17} - \text{O}_{18})$	0.81	0.34	0.016
$n_2(\text{S}_{12})$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{H}_{10})$	3.22	0.68	0.042
$n_2(\text{S}_{12})$	$\sigma^*(\text{C}_9 - \text{H}_{11})$	2.6	0.68	0.038

EK 3. (devam)

$n_2(S_{12})$	$\sigma^*(C_{13} - H_{15})$	3.66	0.68	0.045
$n_2(S_{12})$	$\sigma^*(C_{13} - H_{16})$	3.12	0.68	0.042
$n_2(S_{12})$	$\sigma^*(N_{19} - H_{20})$	3.21	0.67	0.042
$n_1(O_{18})$	$\sigma^*(C_4 - C_{17})$	1.93	1.05	0.041
$n_1(O_{18})$	$\sigma^*(C_{17} - N_{19})$	1.7	1.16	0.04
$n_2(O_{18})$	$\sigma^*(N_2 - H_3)$	0.78	0.75	0.022
$n_2(O_{18})$	$\sigma^*(C_4 - C_{17})$	19.57	0.62	0.099
$n_2(O_{18})$	$\sigma^*(C_{17} - N_{19})$	25.3	0.72	0.122
$n_2(O_{18})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{23})$	0.54	0.59	0.016
$n_1(N_{19})$	$\sigma^*(C_{17} - O_{18})$	1.42	0.83	0.033
$n_1(N_{19})$	$\pi^*(C_{17} - O_{18})$	55.95	0.3	0.115
$n_1(N_{19})$	$\sigma^*(C_{21} - H_{22})$	2.41	0.71	0.04
$n_1(N_{19})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{23})$	0.66	0.6	0.019
$n_1(N_{19})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{28})$	9.66	0.6	0.072
$n_1(N_{19})$	$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	1.25	0.23	0.015
$n_1(O_{26})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{23})$	1.36	0.95	0.032
$n_1(O_{26})$	$\sigma^*(C_{23} - H_{24})$	1.07	1.02	0.03
$n_1(O_{26})$	$\sigma^*(C_{23} - H_{25})$	1.88	1.04	0.04
$n_2(O_{26})$	$\sigma^*(N_{19} - H_{20})$	1.32	0.75	0.028
$n_2(O_{26})$	$\sigma^*(C_{21} - H_{22})$	0.54	0.75	0.018
$n_2(O_{26})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{23})$	6.31	0.65	0.057
$n_2(O_{26})$	$\sigma^*(C_{23} - H_{24})$	6.52	0.73	0.062
$n_1(O_{29})$	$\sigma^*(O_{26} - H_{27})$	0.83	1.17	0.028
$n_1(O_{29})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{30})$	6.45	1.1	0.076
$n_2(O_{29})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{28})$	16.87	0.69	0.098
$n_2(O_{29})$	$\sigma^*(O_{26} - H_{27})$	0.87	0.81	0.025
$n_2(O_{29})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{30})$	17.43	0.74	0.104
$n_1(O_{30})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{28})$	0.96	0.93	0.027
$n_1(O_{30})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{29})$	12.39	1.1	0.104
$n_2(O_{30})$	$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	67.2	0.31	0.13
$\pi^*(C_{17} - O_{18})$	$\sigma^*(N_2 - C_4)$	1.13	0.34	0.046
$\pi^*(C_{17} - O_{18})$	$\sigma^*(C_4 - C_6)$	1.6	0.34	0.054
$\pi^*(C_{17} - O_{18})$	$\sigma^*(C_{17} - O_{18})$	3.03	0.54	0.094
$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	$\sigma^*(N_{19} - C_{21})$	1.65	0.38	0.057
$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	$\sigma^*(C_{21} - C_{23})$	1.27	0.37	0.049
$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{29})$	0.75	0.55	0.045

EK 3. (devam)**Birim 1 den birim 2****ye**

$\sigma(C_{21} - C_{28})$	$\sigma^*(O_{60} - H_{62})$	0.27	1.06	0.015
$\sigma(C_{28} - O_{29})$	$\sigma^*(O_{60} - H_{62})$	0.68	1.47	0.029
$\sigma(O_{30} - H_{31})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{59})$	0.2	1.29	0.015
$\sigma(O_{30} - H_{31})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{60})$	0.05	1.17	0.007
$n_1(O_{29})$	$\sigma^*(O_{60} - H_{62})$	10.85	1.1	0.098
$n_2(O_{29})$	$\sigma^*(O_{60} - H_{62})$	27.98	0.74	0.131
$n_1(O_{30})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{59})$	0.06	1.1	0.007
$n_2(O_{30})$	$\pi^*(C_{52} - O_{59})$	0.06	0.31	0.004

Birim 2 den birim 1 e

$\sigma(C_{48} - C_{52})$	$\sigma^*(O_{30} - H_{31})$	0.27	1.06	0.015
$\sigma(C_{52} - O_{59})$	$\sigma^*(O_{30} - H_{31})$	0.68	1.47	0.029
$\sigma(O_{60} - H_{62})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{29})$	0.2	1.29	0.015
$\sigma(O_{60} - H_{62})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{30})$	0.05	1.17	0.007
$n_1(O_{59})$	$\sigma^*(O_{30} - H_{31})$	10.85	1.1	0.098
$n_2(O_{59})$	$\sigma^*(O_{30} - H_{31})$	27.94	0.74	0.131
$n_1(O_{60})$	$\sigma^*(C_{28} - O_{29})$	0.06	1.1	0.007
$n_2(O_{60})$	$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	0.06	0.31	0.004

Birim 2 içinde

$\sigma(H_{32} - N_{33})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{37})$	2.88	0.97	0.047
$\sigma(N_{33} - H_{34})$	$\sigma^*(C_{35} - H_{36})$	2.55	1.04	0.046
$\sigma(N_{33} - C_{35})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{37})$	0.53	1.07	0.021
$\sigma(N_{33} - C_{35})$	$\sigma^*(C_{37} - C_{41})$	2.04	1.09	0.042
$\sigma(N_{33} - C_{35})$	$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	0.67	0.73	0.021
$\sigma(N_{33} - C_{35})$	$\sigma^*(C_{38} - N_{43})$	1.78	1.17	0.041
$\sigma(C_{35} - H_{36})$	$\sigma^*(N_{33} - H_{34})$	2.43	1	0.044
$\sigma(C_{35} - H_{36})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{37})$	0.51	0.87	0.019
$\sigma(C_{35} - H_{36})$	$\sigma^*(C_{37} - H_{40})$	1.98	0.95	0.039
$\sigma(C_{35} - H_{36})$	$\sigma^*(C_{38} - O_{42})$	4.9	1.07	0.065
$\sigma(C_{35} - C_{37})$	$\sigma^*(H_{32} - N_{33})$	1.51	1.08	0.036
$\sigma(C_{35} - C_{37})$	$\sigma^*(C_{35} - H_{36})$	0.62	1.03	0.023
$\sigma(C_{35} - C_{37})$	$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	3.66	0.62	0.045
$\sigma(C_{35} - C_{37})$	$\sigma^*(C_{38} - N_{43})$	0.64	1.06	0.024
$\sigma(C_{35} - C_{37})$	$\sigma^*(C_{41} - H_{44})$	0.99	1.04	0.029
$\sigma(C_{35} - C_{38})$	$\sigma^*(C_{37} - H_{39})$	1.27	1.09	0.033
$\sigma(C_{35} - C_{38})$	$\sigma^*(C_{38} - O_{42})$	0.51	1.19	0.022
$\sigma(C_{35} - C_{38})$	$\sigma^*(N_{43} - C_{48})$	3.89	0.97	0.055
$\sigma(C_{37} - H_{39})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{38})$	2.84	0.85	0.045
$\sigma(C_{37} - H_{39})$	$\sigma^*(C_{41} - H_{45})$	2.33	0.94	0.042
$\sigma(C_{37} - H_{40})$	$\sigma^*(C_{35} - H_{36})$	2.3	0.93	0.041
$\sigma(C_{37} - H_{40})$	$\sigma^*(C_{41} - S_{46})$	4.17	0.65	0.046
$\sigma(C_{37} - C_{41})$	$\sigma^*(N_{33} - C_{35})$	1.71	0.98	0.036

EK 3. (devam)

$\sigma(C_{37} - C_{41})$	$\sigma^*(C_{41} - H_{44})$	0.6	1.06	0.022
$\sigma(C_{37} - C_{41})$	$\sigma^*(C_{41} - H_{45})$	0.59	1.06	0.022
$\sigma(C_{37} - C_{41})$	$\sigma^*(S_{46} - C_{49})$	0.56	0.78	0.019
$\sigma(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{38})$	0.8	1.4	0.031
$\sigma(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(C_{38} - N_{43})$	0.53	1.51	0.026
$\sigma(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(N_{43} - H_{47})$	1.31	1.48	0.039
$\pi(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(N_{33} - C_{35})$	0.52	0.75	0.018
$\pi(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{37})$	1.08	0.75	0.026
$\pi(C_{38} - O_{42})$	$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	1.02	0.41	0.02
$\sigma(C_{38} - N_{43})$	$\sigma^*(N_{33} - C_{35})$	0.66	1.2	0.025
$\sigma(C_{38} - N_{43})$	$\sigma^*(N_{43} - H_{47})$	0.82	1.27	0.029
$\sigma(C_{38} - N_{43})$	$\sigma^*(N_{43} - C_{48})$	1.15	1.18	0.033
$\sigma(C_{38} - N_{43})$	$\sigma^*(C_{48} - C_{51})$	0.86	1.17	0.028
$\sigma(C_{41} - H_{44})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{37})$	3.31	0.88	0.048
$\sigma(C_{41} - H_{44})$	$\sigma^*(C_{37} - C_{41})$	0.62	0.89	0.021
$\sigma(C_{41} - H_{45})$	$\sigma^*(C_{37} - H_{39})$	2.17	0.98	0.041
$\sigma(C_{41} - S_{46})$	$\sigma^*(C_{37} - H_{40})$	1.71	1.02	0.037
$\sigma(C_{41} - S_{46})$	$\sigma^*(C_{49} - H_{53})$	0.81	1.02	0.026
$\sigma(N_{43} - H_{47})$	$\sigma^*(C_{38} - O_{42})$	4.53	1.23	0.067
$\sigma(N_{43} - H_{47})$	$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	0.91	0.69	0.024
$\sigma(N_{43} - H_{47})$	$\sigma^*(C_{38} - N_{43})$	0.56	1.13	0.023
$\sigma(N_{43} - H_{47})$	$\sigma^*(C_{48} - H_{50})$	1.14	1.1	0.032
$\sigma(N_{43} - C_{48})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{38})$	2.35	1.13	0.047
$\sigma(N_{43} - C_{48})$	$\sigma^*(C_{38} - N_{43})$	1.1	1.23	0.033
$\sigma(N_{43} - C_{48})$	$\sigma^*(C_{51} - H_{56})$	0.75	1.17	0.027
$\sigma(N_{43} - C_{48})$	$\pi^*(C_{52} - O_{59})$	0.95	0.72	0.025
$\sigma(N_{43} - C_{48})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{60})$	1.28	1.15	0.035
$\sigma(S_{46} - C_{49})$	$\sigma^*(C_{37} - C_{41})$	1.41	0.96	0.033
$\sigma(C_{48} - H_{50})$	$\sigma^*(N_{43} - H_{47})$	2.8	0.97	0.047
$\sigma(C_{48} - H_{50})$	$\sigma^*(C_{51} - O_{58})$	3.56	0.81	0.048
$\sigma(C_{48} - H_{50})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{59})$	5.01	1.04	0.065
$\sigma(C_{48} - C_{51})$	$\sigma^*(C_{38} - N_{43})$	2.61	1.1	0.048
$\sigma(C_{48} - C_{51})$	$\sigma^*(C_{48} - H_{50})$	0.63	1.07	0.023
$\sigma(C_{48} - C_{51})$	$\pi^*(C_{52} - O_{59})$	3.69	0.59	0.045
$\sigma(C_{48} - C_{51})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{60})$	1.12	1.02	0.03
$\sigma(C_{48} - C_{52})$	$\sigma^*(N_{43} - H_{47})$	0.57	1.11	0.022
$\sigma(C_{48} - C_{52})$	$\sigma^*(C_{51} - H_{57})$	1.28	1.1	0.034
$\sigma(C_{48} - C_{52})$	$\sigma^*(O_{60} - H_{62})$	2.81	1.06	0.049
$\sigma(C_{49} - H_{53})$	$\sigma^*(C_{41} - S_{46})$	1.31	0.68	0.027
$\sigma(C_{51} - H_{56})$	$\sigma^*(N_{43} - C_{48})$	3.21	0.88	0.048
$\sigma(C_{51} - H_{57})$	$\sigma^*(C_{48} - C_{52})$	2.59	0.86	0.043
$\sigma(C_{51} - H_{57})$	$\sigma^*(O_{58} - H_{61})$	2.35	0.99	0.043
$\sigma(C_{51} - O_{58})$	$\sigma^*(C_{48} - H_{50})$	0.77	1.28	0.028

EK 3. (devam)

σ (C ₅₂ - O ₅₉)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₂)	0.61	1.42	0.027
π (C ₅₂ - O ₅₉)	σ^* (N ₄₃ - C ₄₈)	0.8	0.77	0.022
π (C ₅₂ - O ₅₉)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₁)	0.71	0.76	0.021
π (C ₅₂ - O ₅₉)	π^* (C ₅₂ - O ₅₉)	1.25	0.38	0.021
π (C ₅₂ - O ₅₉)	σ^* (O ₅₈ - H ₆₁)	0.97	0.88	0.026
σ (O ₅₈ - H ₆₁)	σ^* (C ₅₁ - H ₅₇)	2.13	1.16	0.045
σ (O ₆₀ - H ₆₂)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₂)	4.86	1.12	0.067
n ₁ (N ₃₃)	σ^* (C ₃₅ - C ₃₇)	1.5	0.68	0.029
n ₁ (N ₃₃)	σ^* (C ₃₅ - C ₃₈)	7.43	0.68	0.064
n ₁ (N ₃₃)	σ^* (C ₃₇ - C ₄₁)	0.5	0.69	0.017
n ₁ (N ₃₃)	π^* (C ₃₈ - O ₄₂)	0.8	0.34	0.016
n ₁ (O ₄₂)	σ^* (C ₃₅ - C ₃₈)	1.93	1.05	0.041
n ₁ (O ₄₂)	σ^* (C ₃₈ - N ₄₃)	1.7	1.16	0.04
n ₂ (O ₄₂)	σ^* (N ₃₃ - H ₃₄)	0.78	0.75	0.022
n ₂ (O ₄₂)	σ^* (C ₃₅ - C ₃₈)	19.57	0.62	0.099
n ₂ (O ₄₂)	σ^* (C ₃₈ - N ₄₃)	25.31	0.72	0.122
n ₂ (O ₄₂)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₁)	0.53	0.59	0.016
n ₁ (N ₄₃)	σ^* (C ₃₈ - O ₄₂)	1.39	0.83	0.033
n ₁ (N ₄₃)	π^* (C ₃₈ - O ₄₂)	56.18	0.29	0.116
n ₁ (N ₄₃)	σ^* (C ₄₈ - H ₅₀)	2.4	0.71	0.04
n ₁ (N ₄₃)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₁)	0.67	0.6	0.019
n ₁ (N ₄₃)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₂)	9.65	0.6	0.072
n ₁ (N ₄₃)	π^* (C ₅₂ - O ₅₉)	1.26	0.23	0.015
n ₂ (S ₄₆)	σ^* (C ₄₁ - H ₄₄)	3.22	0.68	0.042
n ₂ (S ₄₆)	σ^* (C ₄₁ - H ₄₅)	2.6	0.68	0.038
n ₂ (S ₄₆)	σ^* (N ₄₃ - H ₄₇)	3.22	0.67	0.042
n ₂ (S ₄₆)	σ^* (C ₄₉ - H ₅₄)	3.66	0.68	0.045
n ₂ (S ₄₆)	σ^* (C ₄₉ - H ₅₅)	3.12	0.68	0.042
n ₁ (O ₅₈)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₁)	1.36	0.95	0.032
n ₁ (O ₅₈)	σ^* (C ₅₁ - H ₅₆)	1.07	1.02	0.03
n ₁ (O ₅₈)	σ^* (C ₅₁ - H ₅₇)	1.88	1.04	0.04
n ₂ (O ₅₈)	σ^* (N ₄₃ - H ₄₇)	1.32	0.75	0.028
n ₂ (O ₅₈)	σ^* (C ₄₈ - H ₅₀)	0.54	0.75	0.018
n ₂ (O ₅₈)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₁)	6.31	0.65	0.057
n ₂ (O ₅₈)	σ^* (C ₅₁ - H ₅₆)	6.52	0.73	0.062
n ₁ (O ₅₉)	σ^* (C ₅₂ - O ₆₀)	6.44	1.1	0.076
n ₁ (O ₅₉)	σ^* (O ₅₈ - H ₆₁)	0.84	1.17	0.028
n ₂ (O ₅₉)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₂)	16.87	0.69	0.098
n ₂ (O ₅₉)	σ^* (C ₅₂ - O ₆₀)	17.44	0.74	0.104
n ₂ (O ₅₉)	σ^* (O ₅₈ - H ₆₁)	0.88	0.81	0.025
n ₁ (O ₆₀)	σ^* (C ₄₈ - C ₅₂)	0.96	0.93	0.027
n ₁ (O ₆₀)	σ^* (C ₅₂ - O ₅₉)	12.39	1.1	0.104
n ₂ (O ₆₀)	π^* (C ₅₂ - O ₅₉)	67.22	0.31	0.13

EK 3. (devam)

$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(N_{33} - C_{35})$	1.13	0.34	0.046
$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(C_{35} - C_{37})$	1.6	0.34	0.054
$\pi^*(C_{38} - O_{42})$	$\sigma^*(C_{38} - O_{42})$	2.94	0.54	0.092
$\pi^*(C_{52} - O_{59})$	$\sigma^*(N_{43} - C_{48})$	1.66	0.38	0.057
$\pi^*(C_{52} - O_{59})$	$\sigma^*(C_{48} - C_{51})$	1.27	0.37	0.049
$\pi^*(C_{52} - O_{59})$	$\sigma^*(C_{52} - O_{59})$	0.75	0.55	0.045

^aE(2) : hiper konjugatif etkileşme enerjisi (stabilizasyon enerjisi). ^bVerici (i) ve alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkı. ^cF(i, j) : i ve j NBO orbitalleri arasındaki fock matris elemanı.

EK 4. NBO'ların Etkileşmelerinin Doluluk Miktarı İle Onlara Ait Enerjileri.

<i>Parametre</i>	<i>Doluluk (e)</i>			<i>Enerji (a.u)</i>		
	<i>Monomer</i>	<i>Dimer</i>	ΔOcc	<i>Monomer</i>	<i>Dimer</i>	ΔE
$\sigma(H_1 - N_2)$	1.98956	1.98902	-0.00054	-0.61339	-0.61248	0.00091
$\sigma(N_2 - H_3)$	1.98956	1.98891	-0.00065	-0.61009	-0.60917	0.00092
$\sigma(N_2 - C_4)$	1.98559	1.98567	0.00008	-0.71474	-0.71618	-0.00144
$\sigma(C_4 - H_5)$	1.97218	1.97235	0.00017	-0.51223	-0.51656	-0.00433
$\sigma(C_4 - C_6)$	1.97101	1.9701	-0.00091	-0.5986	-0.60191	-0.00331
$\sigma(C_4 - C_{17})$	1.97692	1.97665	-0.00027	-0.63006	-0.63503	-0.00497
$\sigma(C_6 - H_7)$	1.98041	1.98015	-0.00026	-0.49535	-0.4994	-0.00405
$\sigma(C_6 - H_8)$	1.97528	1.97516	-0.00012	-0.49729	-0.50106	-0.00377
$\sigma(C_6 - C_9)$	1.98613	1.9863	0.00017	-0.61782	-0.62316	-0.00534
$\sigma(C_9 - H_{10})$	1.98673	1.98681	0.00008	-0.51614	-0.52121	-0.00507
$\sigma(C_9 - H_{11})$	1.98825	1.98834	0.00009	-0.5176	-0.52415	-0.00655
$\sigma(C_9 - S_{12})$	1.98516	1.98512	-0.00004	-0.57388	-0.57883	-0.00495
$\sigma(S_{12} - C_{13})$	1.98899	1.98919	0.0002	-0.58703	-0.59269	-0.00566
$\sigma(C_{13} - H_{14})$	1.9912	1.99119	-0.00001	-0.52557	-0.53024	-0.00467
$\sigma(C_{13} - H_{15})$	1.99646	1.99641	-0.00005	-0.52587	-0.53072	-0.00485
$\sigma(C_{13} - H_{16})$	1.9962	1.99608	-0.00012	-0.52498	-0.53159	-0.00661
$\sigma(C_{17} - O_{18})$	1.99387	1.99387	0	-1.03274	-1.04829	-0.01555
$\pi(C_{17} - O_{18})$	1.9905	1.99049	-0.00001	-0.39498	-0.39615	-0.00117
$\sigma(C_{17} - N_{19})$	1.98979	1.98976	-0.00003	-0.83747	-0.84397	-0.0065
$\sigma(N_{19} - H_{20})$	1.98106	1.98176	0.0007	-0.66891	-0.67741	-0.0085
$\sigma(N_{19} - C_{21})$	1.98282	1.98106	-0.00176	-0.76971	-0.77265	-0.00294
$\sigma(C_{21} - H_{22})$	1.96526	1.96859	0.00333	-0.53896	-0.54496	-0.006
$\sigma(C_{21} - C_{23})$	1.96714	1.96817	0.00103	-0.63733	-0.6418	-0.00447
$\sigma(C_{21} - C_{28})$	1.97341	1.97425	0.00084	-0.67346	-0.68152	-0.00806
$\sigma(C_{23} - H_{24})$	1.9867	1.98626	-0.00044	-0.54339	-0.54571	-0.00232
$\sigma(C_{23} - H_{25})$	1.97937	1.97976	0.00039	-0.53632	-0.53972	-0.0034
$\sigma(C_{23} - O_{26})$	1.99582	1.99529	-0.00053	-0.84515	-0.84945	-0.0043
$\sigma(O_{26} - H_{27})$	1.98964	1.98865	-0.00099	-0.74187	-0.74348	-0.00161
$\sigma(C_{28} - O_{29})$	1.99677	1.99638	-0.00039	-1.11569	-1.09478	0.02091
$\pi(C_{28} - O_{29})$	1.9911	1.99075	-0.00035	-0.42058	-0.43502	-0.01444
$\sigma(C_{28} - O_{30})$	1.99556	1.99624	0.00068	-0.97239	-1.01767	-0.04528
$\sigma(O_{30} - H_{31})$	1.98644	1.98353	-0.00291	-0.7841	-0.79586	-0.01176
$n_1(N_2)$	1.94752	1.94927	0.00175	-0.30999	-0.32122	-0.01123
$n_1(S_{12})$	1.98921	1.9892	-0.00001	-0.62142	-0.62651	-0.00509
$n_2(S_{12})$	1.93581	1.93361	-0.0022	-0.23877	-0.24349	-0.00472
$n_1(O_{18})$	1.97685	1.97668	-0.00017	-0.69548	-0.70017	-0.00469

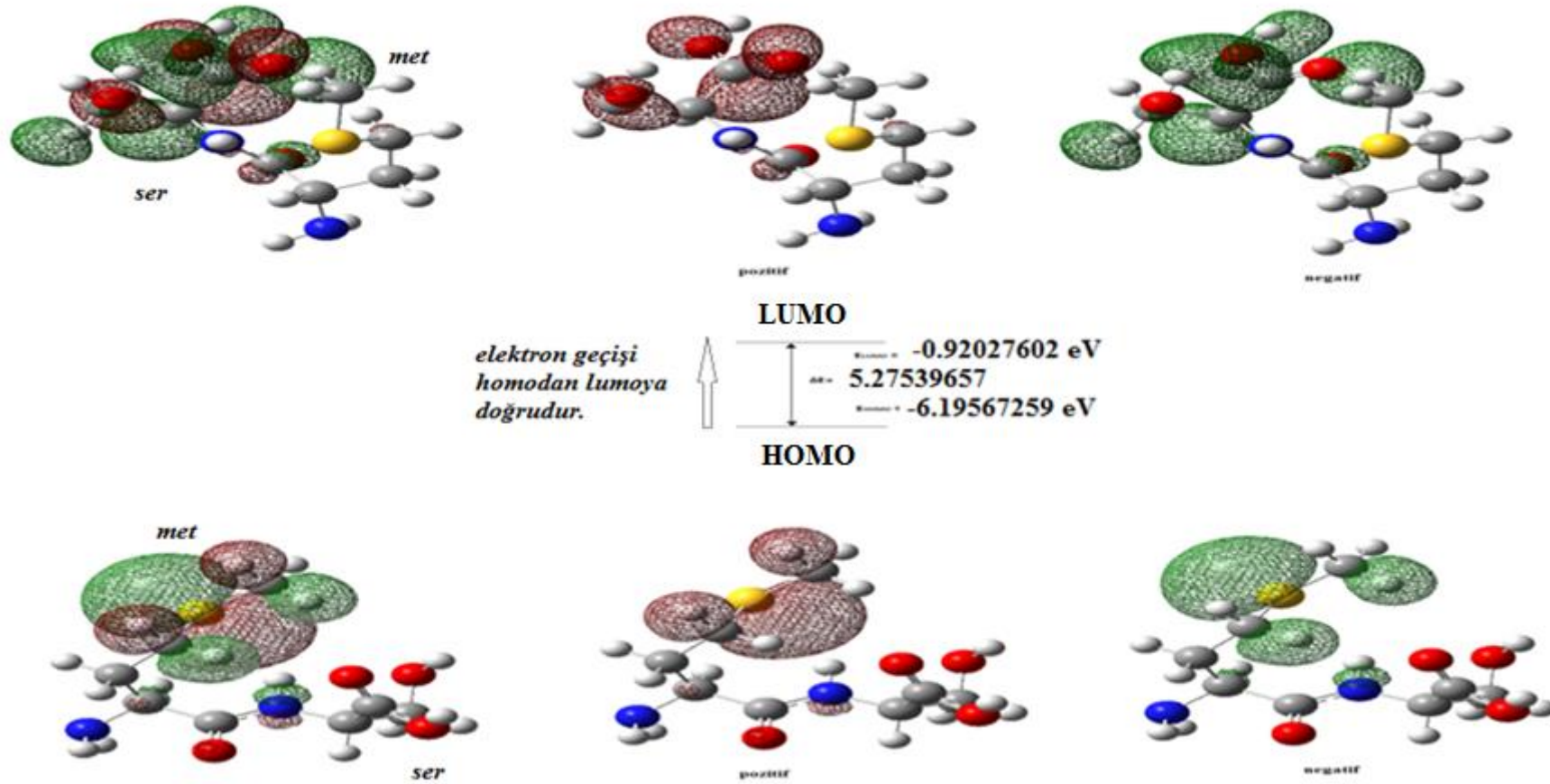
EK 4. devam

$n_2(O_{18})$	1.86971	1.86796	-0.00175	-0.25856	-0.26451	-0.00595
$n_1(N_{19})$	1.70639	1.70664	0.00025	-0.27337	-0.27807	-0.0047
$n_1(O_{26})$	1.98002	1.97846	-0.00156	-0.61996	-0.6234	-0.00344
$n_2(O_{26})$	1.94964	1.9471	-0.00254	-0.32528	-0.32564	-0.00036
$n_1(O_{29})$	1.97549	1.94985	-0.02564	-0.73746	-0.72619	0.01127
$n_2(O_{29})$	1.85366	1.85035	-0.00331	-0.30025	-0.36577	-0.06552
$n_1(O_{30})$	1.97349	1.96373	-0.00976	-0.64301	-0.6063	0.03671
$n_2(O_{30})$	1.80958	1.74163	-0.06795	-0.36583	-0.3623	0.00353
$\sigma^*(H_1 - N_2)$	0.00454	0.00447	-0.00007	0.48471	0.47855	-0.00616
$\sigma^*(N_2 - H_3)$	0.00999	0.01088	0.00089	0.49099	0.48476	-0.00623
$\sigma^*(N_2 - C_4)$	0.01243	0.01204	-0.00039	0.35631	0.35267	-0.00364
$\sigma^*(C_4 - H_5)$	0.02049	0.02063	0.00014	0.43279	0.42959	-0.0032
$\sigma^*(C_4 - C_6)$	0.02691	0.02717	0.00026	0.3587	0.35423	-0.00447
$\sigma^*(C_4 - C_{17})$	0.08413	0.08401	-0.00012	0.35773	0.35388	-0.00385
$\sigma^*(C_6 - H_7)$	0.01188	0.01183	-0.00005	0.4564	0.45425	-0.00215
$\sigma^*(C_6 - H_8)$	0.01218	0.01211	-0.00007	0.44191	0.43842	-0.00349
$\sigma^*(C_6 - C_9)$	0.01249	0.01263	0.00014	0.37494	0.37125	-0.00369
$\sigma^*(C_9 - H_{10})$	0.01698	0.01696	-0.00002	0.43606	0.43552	-0.00054
$\sigma^*(C_9 - H_{11})$	0.01977	0.01989	0.00012	0.44801	0.4372	-0.01081
$\sigma^*(C_9 - S_{12})$	0.022	0.02217	0.00017	0.15013	0.14513	-0.005
$\sigma^*(S_{12} - C_{13})$	0.00655	0.00655	0	0.16139	0.15739	-0.004
$\sigma^*(C_{13} - H_{14})$	0.00492	0.00494	0.00002	0.43879	0.43653	-0.00226
$\sigma^*(C_{13} - H_{15})$	0.01431	0.01418	-0.00013	0.43882	0.43706	-0.00176
$\sigma^*(C_{13} - H_{16})$	0.0135	0.01398	0.00048	0.44941	0.43923	-0.01018
$\sigma^*(C_{17} - O_{18})$	0.02692	0.02409	-0.00283	0.55129	0.55479	0.0035
$\pi^*(C_{17} - O_{18})$	0.26987	0.27163	0.00176	0.02675	0.01723	-0.00952
$\sigma^*(C_{17} - N_{19})$	0.07238	0.07257	0.00019	0.46156	0.45732	-0.00424
$\sigma^*(N_{19} - H_{20})$	0.03172	0.03467	0.00295	0.43573	0.42773	-0.008
$\sigma^*(N_{19} - C_{21})$	0.02861	0.02935	0.00074	0.34235	0.33305	-0.0093
$\sigma^*(C_{21} - H_{22})$	0.01837	0.01888	0.00051	0.43305	0.42719	-0.00586
$\sigma^*(C_{21} - C_{23})$	0.03412	0.03293	-0.00119	0.32847	0.32301	-0.00546
$\sigma^*(C_{21} - C_{28})$	0.08389	0.07442	-0.00947	0.32922	0.3209	-0.00832
$\sigma^*(C_{23} - H_{24})$	0.02275	0.02467	0.00192	0.40765	0.39976	-0.00789
$\sigma^*(C_{23} - H_{25})$	0.01679	0.01717	0.00038	0.42342	0.41957	-0.00385
$\sigma^*(C_{23} - O_{26})$	0.01342	0.01212	-0.0013	0.26971	0.26908	-0.00063
$\sigma^*(O_{26} - H_{27})$	0.00887	0.01456	0.00569	0.45165	0.44748	-0.00417
$\sigma^*(C_{28} - O_{29})$	0.02599	0.03523	0.00924	0.56254	0.49622	-0.06632
$\pi^*(C_{28} - O_{29})$	0.21642	0.28377	0.06735	-0.02449	-0.05155	-0.02706
$\sigma^*(C_{28} - O_{30})$	0.09611	0.06831	-0.0278	0.32043	0.3774	0.05697
$\sigma^*(O_{30} - H_{31})$	0.01323	0.08322	0.06999	0.40111	0.37691	-0.0242

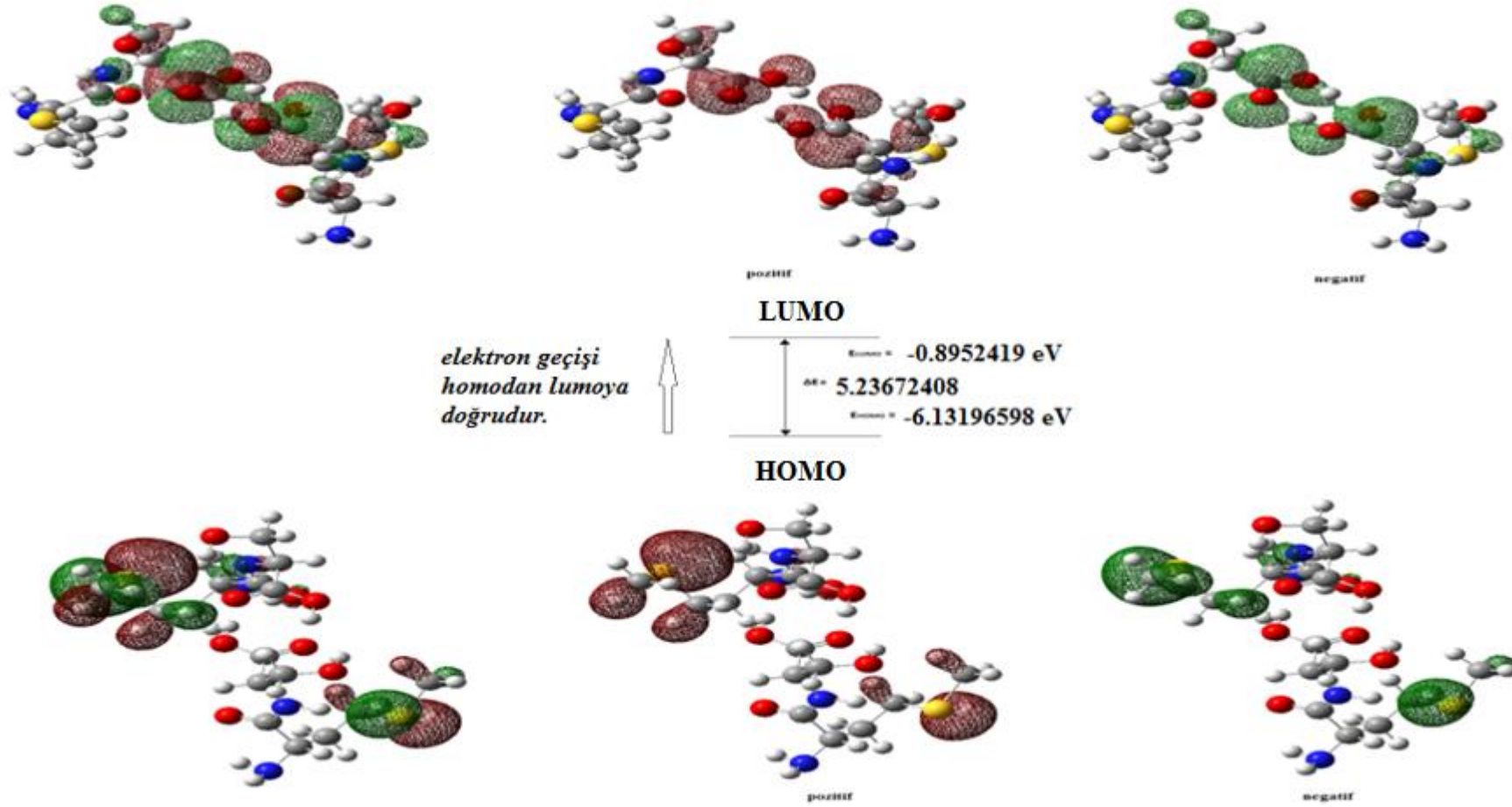
EK 5. H Bağlı NBO'ların Yapısı (Naturel Atomik Hibritler Açısından).

NBO	Monomer	Dimer	Δ_{NBO}
$\text{sp}^n(\text{C}_{28}\text{-O}_{29})$	$\text{sp}^{1.98}$	$\text{sp}^{2.10}$	-s
% s-char	33.55	32.22	-1.33
pol. $\text{C}_{28}\%$	34.39	33.82	-0.57
pol. $\text{O}_{29}\%$	65.61	66.18	+0.57
$q(\text{C}_{28})/e$	0.5865	0.5816	-0.0049
$q(\text{O}_{29})/e$	0.8100	0.8135	+0.0035
$\text{sp}^n(\text{O}_{30}\text{-H}_{31})$	$\text{sp}^{3.48}$	$\text{sp}^{2.66}$	+s
% s-char	22.30	27.28	+4.98
pol. $\text{O}_{30}\%$	76.52	79.94	+3.42
pol. $\text{H}_{31}\%$	23.48	20.06	-3.42
$q(\text{O}_{30})/e$	0.8748	0.8941	+0.0193
$q(\text{H}_{31})/e$	0.4846	0.4479	-0.0367

EK 6. HOMO-LUMO Monomer.



EK 7. HOMO-LUMO Dimer.



EK 8. MOLVIB programında kullanılan ölçek (scale) faktörleri.

N-H bağ gerilmesi	0.88	Monomer ve Dimer yapıları
C-H bağ gerilmesi	0.91	Monomer ve Dimer yapıları
C=O bağ gerilmesi	0.82	Monomer ve Dimer yapıları
O-H bağ gerilmesi (Serin içindeki)	0.87	Dimer yapısı
O-H bağ gerilmesi	0.87	Monomer yapısı
N-H/C-H açısı bükülmesi	0.92	Monomer ve Dimer yapıları
Diğerleri	0.98	Monomer ve Dimer yapıları

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Bilge BIÇAK
Uyruğu	T.C
Doğum tarihi, Yeri	29.04.1990,Fatih
Telefon	0555 631 05 83
E-mail	bilgebicak@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Fizik/Atom ve Molekül Fiziği	2014
Lisans	İstanbul Üniversitesi/Fizik Bölümü	2012
Lise	Bağcılar Orhan Gazi Lisesi	2007

Makaleler / Bildiriler

Bicak,B.,2012,Conformational Analysis of L-Methionyl-L-Serine, <i>TFD 29.Uluslararası Fizik Kongresi Özet Kitabı</i> ,5-8 Eylül 2012 Bodrum-Türkiye,syf: 369
Bicak,B.,2013,Vibrational Spectroscopic Studies of Analgesic Peptide, <i>TFD 30.Uluslararası Fizik Kongresi Özet Kitabı</i> ,2-5 Eylül 2013 İstanbul-Türkiye,syf: 325
Bicak,B.,2013,Vibrational Spectroscopic Investigation of Proline-Tyrosine Dipeptide, <i>10th International Student Conference of the Balkan Physical Union Book Of Abstract</i> ,3-5 Eylül 2013 İstanbul-Türkiye,,Syf:18