

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OMEGA-6 YAĞ ASİTLERİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ VE TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TUĞBA GÖCEN

ŞUBAT 2018

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OMEGA-6 YAĞ ASİTLERİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ VE TİTREŞİM
SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Tuğba GÖCEN

DANIŞMAN : Prof. Dr. M. Halûk GÜVEN

İKİNCİ DANIŞMAN : Prof. Dr. Sevgi HAMAN BAYARI

ZONGULDAK
ŞUBAT 2018

KABUL:

Tuğba GÖCEN tarafından hazırlanan “Omega-6 Yağ Asitlerinin Moleküler Yapılarının ve Titreşim Spektrumlarının Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 05/02/2018

Danışman: Prof. Dr. M. Halûk GÜVEN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Üye: Prof. Dr. Yusuf KAYA

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü

Üye: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Üye: Doç. Dr. Aliekber AKTAĞ

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Üye: Yrd. Doç. Dr. A. Mustafa ERER

Karabük Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

09./02/2018

Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Tuğba GÖCEN

ÖZET

Doktora Tezi

OMEGA-6 YAĞ ASİTLERİNİN MOLEKÜLER YAPILARININ VE TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Tuğba GÖCEN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Halûk GÜVEN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Sevgi HAMAN BAYARI

Şubat 2018, 165 sayfa

Yağ asitleri, karboksilik asit gruplarıyla sonlanan çeşitli uzunluklarda ve doymamışlık derecelerine sahip hidrokarbon zincirleridir. İnsan sağlığı için gerekli olan yağ asitlerinden omega-3, omega-6 ve omega-9 olarak isimlendirilen temel (esansiyel) yağ asitleri, vücutta sentezlenememektedir. Yağ asitlerinin kimyasal yapılarının arasındaki farklılık, onların fiziksel özelliklerini değiştirmekte ve insan vücudundaki yaşamsal olaylarda önemli rol oynamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, temel yağ asitlerinden omega-6 grubuna ait çoklu doymamış yağ asidi moleküllerinin geometrik yapıları ve kuantum kimyasal tanımlayıcıları (HOMO, LUMO enerjiler, kimyasal sertlik ve yumuşaklık) teorik hesaplamalar yapılarak, titreşimsel özellikleri ise teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Hesaplamalar, Gaussian 09 paket programı ile yapılmıştır.

ÖZET (devam ediyor)

Tez çalışması üç ana kısımdan oluşmuştur. İlk kısımda, omega-6 yağ asitleri; Linoleik (18:2), γ -linolenik (18:3), Eikosadienoik (20:2), Dihomo- γ -linolenik (20:3), Araşidonik (20:4), Dokosapentaenoik (22:2), Adrenik (22:4), Dokosadienoik (22:5), Tetrakosatetraenoik (24:4) ve Tetrakosapentaenoik (24:5) moleküllerinin konformasyon analizi, yarı deneysel bir yöntem olan PM3 kullanılarak, gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Burada, parantez içi rakamlar sırasıyla moleküldeki karbon atomlarının ve çift bağların sayısı olarak verilmiştir.

Her bir omega-6 yağ asidi molekülü için yapılan konformasyon analizi sonucu belirlenen en düşük enerjili kararlı moleküler yapı -konformer- için, geometri optimizasyonu ve harmonik titreşim dalgasayısı (cm^{-1}) hesaplamaları, DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her yağ asidi molekülü için belirlenen kararlı yapılarda, kuantum kimyasal tanımlayıcıların hesaplanması amacıyla, HOMO ve LUMO enerjileri, kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri, DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Omega-6 yağ asitlerinin hidrokarbon zincir uzunluğunun ve doymamışlık derecelerinin fiziksel ve moleküler parametreler üzerine etkisi tartışılmıştır.

Tezin ikinci kısmında, omega-6 yağ asitlerinin kaynağını oluşturması ve pek çok biyolojik süreçte taşıdığı hayati önemi sebebiyle, linoleik asit (LA) ve araşidonik asit (AA) molekülleri ayrıntılı olarak teorik ve deneysel yöntemlerle incelenmiştir. LA ve AA moleküllerinin konformerlerinin bulunabilmesi amacıyla, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmıştır. LA ve AA'nın belirlenen konformerlerinin (monomer form) geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, açılar), harmonik titreşim dalgasayıları ve ayrıca en kararlı konformerin dimer formu için hesaplamalar aynı yöntemle yapılarak, deneysel ve teorik sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Sıvı haldeki LA'nın ATR, FTIR ve mikro-Raman spektrumları ve yine sıvı haldeki AA'nın ATR-FTIR spektrumu kaydedilmiştir.

Titreşim analizi için PED hesapları ve titreşim modlarının tanımlanması-spektral işaretleme- VEDA 4 programı ve GaussView 5.0 arayüz programı yardımıyla yapılmıştır.

ÖZET (devam ediyor)

Tez çalışmasının üçüncü kısmında, LA'nın sodyum tuzu (sodyum linoleat, NaLA) ve potasyum tuzu (potasyum linoleat, KLA) sentezlenmiştir. Elde edilen katı haldeki tuzların FTIR (ATR ve KBr) ve mikro-Raman spektrumları kaydedilmiştir. Tuzların geometrik yapı parametreleri ve harmonik titreşim dalgasayıları hesaplamaları yapılarak elde edilen sonuçlar, serbest haldeki LA ile karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Omega-6 yağ asitleri, Linoleik, Sodyum linoleat, Potasyum linoleat Araşidonik, FTIR, Raman, DFT

Bilim Kodu: 404.01.01



ABSTRACT

Ph. D. Thesis

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION OF MOLECULAR STRUCTURES AND VIBRATIONAL SPECTRUM OF OMEGA-6 FATTY ACIDS

Tuğba GÖCEN

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. M. Haluk GÜVEN
Co-Advisor: Prof. Dr. Sevgi HAMAN BAYARI**

February 2018, 165 pages

Fatty acids are hydrocarbon chains of various lengths and degrees of unsaturation that terminate with carboxylic acid groups. Omega-3, omega-6 and omega-9 fatty acids are considered essential fatty acids because they cannot be synthesized by the human body. They are necessary for humans. The differences in chemical structures among the fatty acids change their physical properties and play important roles for the biological processes in the human body.

In this thesis, geometric parameters and quantum chemical descriptors (HOMO, LUMO energies, hardness, softness) of the essential fatty acid molecules that belongs to the polyunsaturated omega-6 were calculated and vibrational properties were investigated theoretically and experimentally. The calculations were performed using the Gaussian 09 suite of programs.

ABSTRACT (continued)

This thesis consists of three basic sections. In the first section, conformational analysis of omega-6 fatty acids; Linoleic (18:2), γ -linolenic (18:3), Eicosadienoic (20:2), Dihomo- γ -linolenic (20:3), Arachidonic (20:4), Docosadienoic (22:2), Adrenic (22:4), Docosapentaenoic (22:5), Tetracosatetraenoic (24:4) and Tetracosapentaenoic (24:5) were performed using PM3 semi-empirical method in the gas phase. Number of carbon atoms and number of double bonds are given in parentheses, respectively.

Afterwards, the lowest energy conformer of each acid was selected for the geometric optimization step and PM3 geometries were fully optimized using the DFT method at the B3LYP/6-311++G(d,p). The optimized structural parameters were used in the vibrational wavenumbers (cm^{-1}) calculations at the DFT level to characterize all stationary points as minima. Quantum chemical descriptors that relate to electronic structure such as HOMO, LUMO energies, the values of chemical hardness and softness were calculated the DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) method. The effects of chain length and degree of unsaturation on physical and molecular parameters of omega-6 fatty acids were discussed.

In the second section of the thesis, due to their vital importance of forming omega-6 fatty acids and supporting in many biological processes, linoleic acid (LA) and arachidonic acid (AA) were investigated theoretically and experimentally, in detail. The conformational analysis of the LA and AA were performed by the potential energy surface scan with the DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) method. The geometrical parameters and harmonic vibrational wavenumbers were calculated by the same method for the conformers (monomer form) of LA and AA and also dimer forms of most stable conformers of them. The experimental and theoretical results were compared. ATR-FTIR and micro-Raman spectra of liquid LA and ATR-FTIR spectrum of liquid AA were recorded.

The assignments of fundamental vibrational modes were performed on the basis of PED calculations using VEDA 4.0 program and the GaussView 5.0 graphical interface used with Gaussian 09.

ABSTRACT (continued)

In the third part of the thesis, the sodium (sodium linoleate, NaLA) and the potassium (potassium linoleate, KLA) salts of LA were synthesized. FTIR (ATR and KBr) and micro-Raman spectra of salts were recorded. The geometrical parameters and harmonic vibrational wavenumbers were calculated and the results were compared with data of free LA.

Keywords: Omega-6 fatty acids, Linoleic, Sodium linoleate, Potassium linoleate, Arachidonic, FTIR, Raman, DFT

Science Code: 404.01.01





TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının planlanması ve çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında değerli bilgilerini ve tecrübelerini esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. M. Halûk GÜVEN'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışma konusunun belirlenmesi, araştırılması, oluşumu ve yürütülmesinde desteğini ve çok değerli zamanını bir an olsun esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sonsuz sabırla beni sürekli çalışmaya teşvik eden, çalışma disiplini ve sahip olduğu bilgi birikimi ile kendime örnek aldığım, çok kıymetli eş danışmanım sayın Prof. Dr. Sevgi HAMAN BAYARI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı sayın Doç. Dr. Haydar ARSLAN ve Prof. Dr. Yusuf KAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

İş istasyonu ve yazılımı edinmemizde destek sağlayan BEÜ Bilimsel Araştırma Proje Destek Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan ve yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Ali Kemal GARİP ve Arş. Gör. Dr. Seval ÇAPANLAR'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında manevi destekleriyle her zaman yanımda olan eşim Melih GÖCEN'e, ablam Nur IŞIK'a, aileme ve annesinin ders çalışmasına izin veren canım kızım Ada'ya sonsuz teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 TEORİK BİLGİ	11
2.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	11
2.1.1 İnfrared Spektroskopisi	12
2.1.2 Raman Spektroskopisi	16
2.1.2.1 Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Olayının Açıklanması	16
2.1.2.2 Klasik Görüş Altında Raman Olayının Açıklanması	18
2.2 MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ	18
2.2.1 Titreşim Modları	18
2.2.2 Molekülün Titreşim Türleri	19
2.2.2.1 Bağ gerilme titreşimleri.....	19
2.2.2.2 Açık bükülme titreşimleri.....	20
2.2.3 Titreşimsel İşaretleme	21
2.2.4 Grup Frekansları	21

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.3 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE KURAMSAL HESAPLAMALAR.....	23
2.3.1 Schrödinger Denklemi	23
2.3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı.....	25
2.4 ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	26
2.4.1 Yarı Deneysel (Semi-Empirik) Yöntemler	27
2.4.1.1 PM3 (Parametreleştirme Yöntemi 3)	28
2.4.2 Ab initio Yöntemler	28
2.4.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	29
2.4.4 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	32
2.5 GAUSSIAN 09 PROGRAMI.....	33
2.5.1 Gaussian Programında Kullanılan Baz Setleri.....	34
2.5.2 Gaussian Programında Molekülün En Kararlı Hali için Geometrik Parametrelerin Hesaplanması	36
2.5.3 Gaussian Programında Molekülün En Kararlı Hali için Titreşim Dalgasayılarının Hesaplanması.....	38
2.5.4 ZPE (Sıfır Nokta Enerjisi) ve Termodinamik Düzeltmeler	40
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1 GİRİŞ.....	43
3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.2.1 Tuzların Sentezi	43
3.2.2 Titreşim Spektrumlarının Kaydedilmesi.....	44
3.3 HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	44
3.3.1 Konformasyon Analizi ve Geometrik Yapı	45
3.3.2 Harmonik Titreşim Dalgasayılarının Hesabı	46
3.3.3 Teorik Raman Spektrumları.....	47
3.3.4 HOMO-LUMO Enerjileri, Enerji Düzey Aralığı ve Diğer Moleküler Parametrelerin Hesabı.....	48

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
4.1 KONFORMASYON ANALİZİ	51
4.1.1 Omega-6 Yağ Asitlerinin Yarı Deneysel PM3 Yöntemi İle Yapılan Konformasyon Analizi ve Molekül Özellikleri	51
4.2 LİNOLEİK ASİDİN DFT YÖNTEMİ İLE KONFORMASYON ANALİZİ.....	64
4.2.1 Monomer ve Dimer Formdaki Linoleik Asidin Optimize Geometrik Yapı Parametreleri.....	68
4.2.2 Linoleik Asidin Potasyum ve Sodyum Tuzlarının Geometrik Yapıları.....	73
4.3 ARAŞIDONİK ASİDİN DFT YÖNTEMİ İLE KONFORMASYON ANALİZİ.....	75
4.4 TİTREŞİM SPEKTRUMLARI VE YORUMLANMASI.....	87
4.4.1 Omega-6 Yağ Asitlerinin Teorik Titreşim Spektrumları.....	87
4.4.2 Linoleik Asit Konformerlerinin Teorik Titreşim Spektrumları	90
4.4.3 Monomer ve Dimer Yapıdaki Linoleik Asidin İnfrared ve Raman Titreşim Spektrumları	97
4.4.4. Linoleik Asidin Potasyum ve Sodyum Tuzlarının Titreşim Spektrumları	111
4.4.5 Monomer ve Dimer Yapıdaki Araşidonik Asidin Titreşim Spektrumları	124
4.5 OMEGA-6 YAĞ ASİTLERİNİN ELEKTRONİK, KUANTUM KİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE DİPOL MOMENTLERİ	143
4.5.1 LA ve Metal Tuzlarının Elektronik ve Kimyasal Özellikleri	145
BÖLÜM 5 GENEL SONUÇLAR.....	149
KAYNAKLAR.....	155
EK AÇIKLAMALAR A	163
ÖZGEÇMİŞ	165



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Bir yağ asidinin genel yapısı	2
Şekil 1.2	Yağ asitlerinde <i>cis</i> -form ve <i>trans</i> -form.	3
Şekil 1.3	Omega (ω -3, ω -6 ve ω -9) yağ asitlerinin kimyasal yapısı.	4
Şekil 1.4	Omega-6 yağ asitlerinin vücut içerisindeki sentez sıralaması.....	6
Şekil 2.1	Elektromanyetik Spektrum.	11
Şekil 2.2	Bir FTIR spektrometresinin temel bileşenleri.	14
Şekil 2.3	Michelson İnterferometre şeması.	15
Şekil 2.4	Kuantum mekaniksel görüş altında Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviyeleri diyagramı.	18
Şekil 2.5	CH ₂ (metilen) grubu için titreşim türleri; gerilme (simetrik ve antisimetrik), düzlem içi açı bükülme (makaslama ve sallanma), düzlem dışı açı bükülme (dalgalanma ve kıvrırma) hareketleri.....	20
Şekil 2.6	Potansiyel Enerji Yüzeyi.	37
Şekil 3.1	LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının sentez mekanizması.....	44
Şekil 4.1	a) Linoleik b) γ -linolenik c) Eikosadienoik d) Dihomo- γ -linolenik e) Araşidonik f) Dokosadienoik g) Adrenik h) Dokosapentaenoik i) Tetrakosatetraenoik i) Tetrakosapentaenoik'in potansiyel enerji yüzeyi taraması için seçilen dihedral açıları.	52
Şekil 4.2	Omega-6 yağ asitlerinin elde edilen en düşük enerjili konformerlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometrik yapıları.	54
Şekil 4.3	Omega-6 yağ asitlerinden <i>cis</i> -4,7,10,13,16-dokosapentaenoik asidin kimyasal yapısı ve atomik numaralandırılması.	55
Şekil 4.4	Toplam enerjinin a) molekül zincirinin içerdiği karbon atomu sayısına (zincir uzunluğuna), b) çift bağ sayısına, c) molekülün 1 nolu karbon atomundan son karbon atomuna olan mesafeye (C ₁ -C _N) bağlılığı.	59
Şekil 4.5	Erime noktasının a) molekül zincirinin içerdiği karbon atomu sayısına b) çift bağ sayısına bağlılığı.	62
Şekil 4.6	Yağ asitlerinde çift bağ sayısının geometrik yapılanma üzerine etkisi	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 4.7	LA'nın konformasyon taraması için seçilen dihedral açıları.	64
Şekil 4.8	LA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle yapılan konformasyon analizi (PES tarama sonuçları).	66
Şekil 4.9	LA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen konformerlerinin geometrik yapıları.	68
Şekil 4.10	LA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilmiş dimer formu.	70
Şekil 4.11	AA zincirine ait dihedral açıları.	76
Şekil 4.12	AA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle yapılan konformasyon analizi (PES tarama sonuçları).	79
Şekil 4.13	AA'nın konformasyon taraması sonucu elde edilen olası konformer yapıları ve “-COOH” gruplarının konumlarının gösterilmesi.	82
Şekil 4.14	AA'nın en kararlı konformeri olarak elde edilen konformer I'in (angle-iron/ <i>s-trans</i>) dimer yapısı.	83
Şekil 4.15	Omega-6 yağ asitlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan infrared spektrumları.	88
Şekil 4.16	LA'nın en düşük enerjili üç konformerine ait DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan teorik infrared spektrumlarının karşılaştırılması.	91
Şekil 4.17	LA'nın sıvı fazdaki deneysel ATR-FTIR spektrumu ile LA'nın monomer ve dimer formlarının gaz fazında hesaplanan teorik infrared spektrumlarının karşılaştırılması.	107
Şekil 4.18	LA'nın sıvı fazdaki deneysel mikro-Raman spektrumu ile LA'nın monomer ve dimer formlarının gaz fazında hesaplanan teorik Raman spektrumlarının karşılaştırılması.	108
Şekil 4.19	LA'nın (sıvı), NaLA ve KLA'nın (katı) a) deneysel ATR-FTIR b) teorik gaz fazı infrared spektrumlarının karşılaştırılması.	120
Şekil 4.20	LA'nın (sıvı), NaLA ve KLA'nın (katı) a) deneysel mikro-Raman spektrumları b) teorik gaz fazı Raman spektrumları.	121
Şekil 4.21	Metal karboksilat kompleksleri için bağlanma geometrileri ve isimlendirmeleri; a) iyonik form b) tek dişli (unidentate veya monodentate) c) iki dişli şelat (bidentate chelate) d) iki dişli köprü (bidentate bridge).	123
Şekil 4.22	AA'nın en düşük enerjili üç konformerine ait B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan teorik spektrumlarının karşılaştırılması.	125

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.23 AA'nın sıvı formdaki deneysel ATR-FTIR spektrumu ile AA'nın monomer ve dimer formlarının B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile gaz fazında hesaplanan teorik (ölçeklendirilmiş) infrared spektrumlarının karşılaştırılması.	133
Şekil 4.24 Omega-6 yağ asitlerinin moleküler orbital (HOMO ve LUMO) diyagramı, ΔE enerji aralığı, kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (s) değerleri	144
Şekil 4.25 LA, NaLA ve KLA için moleküler orbital (HOMO ve LUMO) diyagramı ve enerji aralıkları.	146





ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Omega-6 yağ asitleri.	5
Çizelge 2.1 Grup Frekansları.	22
Çizelge 4.1 Omega-6 yağ asitlerinin minimum enerjili konformerlerinin bazı dihedral açılarının karşılaştırılması.	56
Çizelge 4.2 Omega-6 yağ asitlerinin minimum enerjili konformerlerinin hesaplanan toplam enerjileri (E+ZPE), karbon atomu (C _n) sayısı, metilen sayısı (CH ₂) _n , çift bağ sayısı, C ₁ -C _N uzunluğu ve dipol moment değerleri.	57
Çizelge 4.3 LA'nın konformerlerinin toplam enerjileri (elektronik+ZPE), bağıl enerjileri (ΔE _{toplam}), denge popülasyonları ve dipol moment değerleri.	67
Çizelge 4.4 LA konformerlerinin ve konformer I'in dimer formunun DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometrilerinin parametreleri.	71
Çizelge 4.5 LA, LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının (NaLA ve KLA) DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreleri.	74
Çizelge 4.6 AA'nın konformerlerinin toplam enerjileri (Elektronik+ZPE), bağıl enerjileri (ΔE _{toplam}), denge popülasyonları ve dipol moment değerleri.	80
Çizelge 4.7 AA'nın konformerlerinin ve konformer I'in dimer formunun DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış optimize edilen geometrilerinin parametreleri.	84
Çizelge 4.8 LA konformerlerinin monomer formlarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim dalgasayılarının (cm ⁻¹) karşılaştırılması ve titreşim modu işaretlemeleri.	93
Çizelge 4.9 LA'nın en düşük enerjili konformerinin (konformer I) monomer ve dimer yapılarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹) ve deneysel titreşim dalgasayılarının (cm ⁻¹) karşılaştırılması ve titreşim modu işaretlemeleri.	99
Çizelge 4.10 LA, NaLA ve KLA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış harmonik titreşim dalgasayıları (cm ⁻¹).	113
Çizelge 4.11 LA (sıvı), NaLA (katı) ve KLA'nın (katı) infrared (KBr, ATR) ve Raman spektrumlarında gözlenen dalgasayıları (cm ⁻¹) ve işaretlemeleri.	118

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

- Çizelge 4.12 AA konformerlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim frekansları (cm^{-1}), I_{IR} İnfrared şiddeti (km/mol) ve titreşim modu işaretlemeleri..... 126
- Çizelge 4.13 AA'nın en düşük enerjili konformerinin (konformer I) monomer ve dimer yapılarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) ve deneysel titreşim dalgasayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması. I_{IR} İnfrared şiddetleri (km/mol) ve titreşim modu işaretlemeleri..... 134
- Çizelge A1. Omega-6 yağ asitlerine ait bazı titreşim bandlarının hesaplanan dalgasayıları (cm^{-1}). C_n ; karbon atomu sayısı, $(C=C)_n$; çift bağ sayısı..... 163



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

Sayfa

EK 1: Omega-6 Yağ Asitlerine Ait Bazı Titreşim Bandlarının Hesaplanan dalgasayıları 163





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

μ	: Elektriksel dipol moment
h	: Planck sabiti
ν	: Titreşim frekansı
ν_s	: Simetrik gerilme
ν_a	: Antisimetrik gerilme
δ	: Düzlem içi açı bükülme
γ	: Düzlem dışı açı bükülme
ρ	: Sallanma
ω	: Dalgalanma
t	: Kıvrırma
τ	: Burulma (torsiyon)
ψ	: Dalga fonksiyonu
T	: Kinetik enerji
V	: Potansiyel enerji

KISALTMALAR

AA	: Araşidonik Asit
ALA	: Alfa-Linolenik asit
ATR-FTIR	: Azaltılmış Toplam Yansımali Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
DDA	: Dokosadienoik Asit
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DGLA	: Dihomogammalinolenik Asit
DPA	: Dokosapentaenoik Asit
DTA	: Tetrakosatetraenoik Asit (Adrenik Asit)
EDA	: Eikosadienoik Asit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
GLA	: Gamma Linolenik asit
GTO	: Gaussian Tipi Yörünge
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
IR	: İnfrared
KBr	: Potasyum Bromür
KLA	: Potasyum Linoleat
MD	: Moleküler Dinamik
MUFA	: Mono Unsaturated Fatty Acid (Tekli Doymamış Yağ Asidi)
LA	: Linoleik Asit
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
NALA	: Sodyum Linoleat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PED	: Potansiyel Enerji Dağılımı
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
PUFA	: Poly Unsaturated Fatty Acid (Çoklu Doymamış Yağ Asidi)
SCF	: Öz Uyumlu Alan
STO	: Slater Tipi Yörünge
TPA	: Tetrakosapentaenoik Asit
TTA	: Tetrakosatetraenoik Asit
ZPE	: Sıfır Nokta Enerjisi

BÖLÜM 1

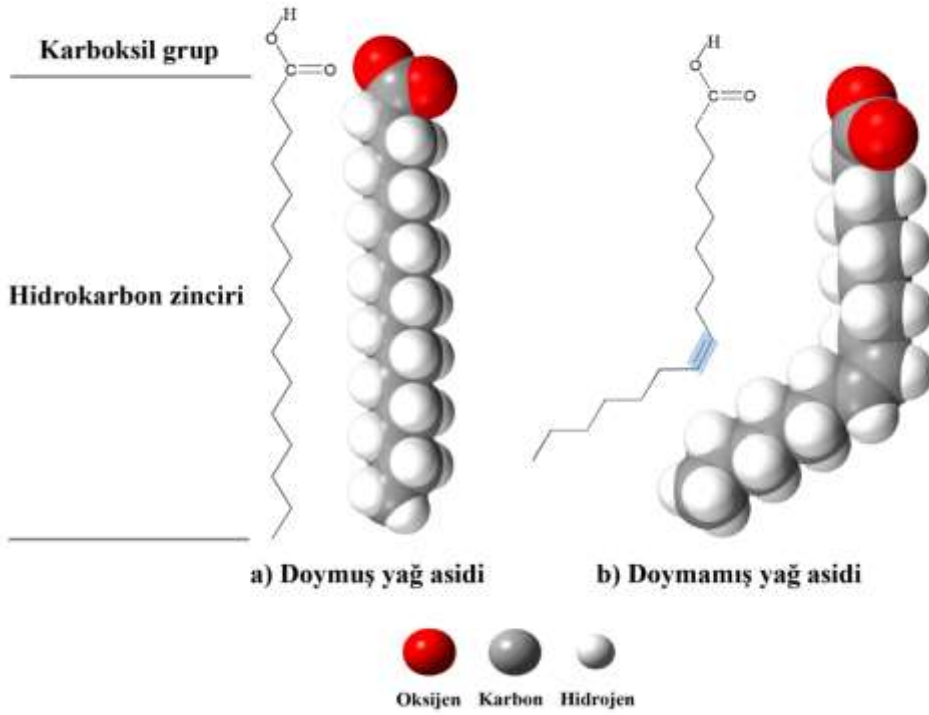
GİRİŞ

İnsan beslenmesinde karbonhidrat ve proteinlerle birlikte önemli rol oynayan bitkisel ve hayvansal kökenli yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri, insan sağlığına etkisi ve bu yağların saklanma koşulları molekül yapılarına bağlıdır.

Tüm yağların temel bileşeni olan yağ asitleri, genelde, farklı zincir uzunluğuna sahip alifatik hidrokarbon zincirli, genel formülleri $C_nH_{2n}O_2$ olan ve yapılarında bir karboksil grubu (-COOH) bulunduran monokarboksilik asitlerdir.

Yağ asitleri, zincir uzunluğuna göre, kısa zincirli yağ asitleri (4-10 karbon atomlu), orta zincirli yağ asitleri (12-14 karbon atomlu) ve uzun zincirli yağ asitleri (16 ve daha uzun karbon atomlu) olarak üç sınıfa ayrılabilir.

Yağ asitleri hidrokarbon zincirde çift bağ içerip içermediklerine göre de doymuş yağ asitleri ve doymamış yağ asitleri olarak iki ana gruba ayrılabilir (Şekil 1.1). Bir yağ asidinin doymamışlık derecesi yapıda bulunan çift bağların sayısı ile ifade edilir. Doymamış çift bağların sayısı bir veya daha fazla olabilir ve yapıda bir çift bağ içeren yağ asitleri tekli doymamış, iki veya daha fazla bağ içeren yağ asitleri ise çoklu doymamış yağ asitleri olarak isimlendirilir. Yağ asidi moleküllerinin hidrokarbon zincirinin doymuş veya doymamış yapıda olmalarına, düz zincirli, dallanmış veya halka içermelerine, konfigürasyonlarına (*cis* veya *trans*), molekül ağırlıkları gibi özelliklerine göre fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal özellikleri değişmektedir.



Şekil 1.1 Bir yağ asidinin genel yapısı

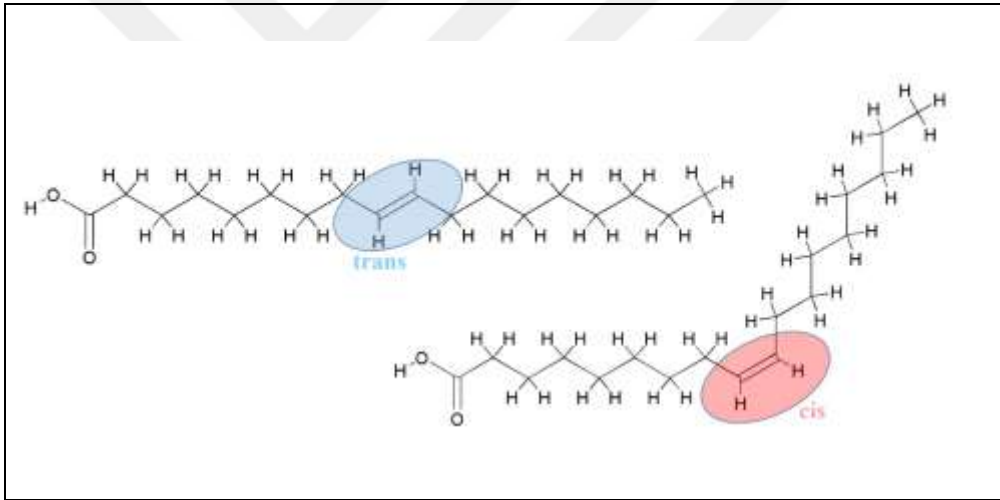
Doymuş yağ asitleri kararlı yağ asitleridir ve düzenli bir konfigürasyona sahiptirler. Erime noktaları yüksektir ve artan zincir uzunluğuna bağlı olarak erime noktaları artar. Doymamış yağ asitlerinde çift bağ sayısı yani doymamışlık derecesi arttıkça erime noktası düşmektedir. Doymamış yağ asitlerinin yoğunlukları ve kırılma indisleri, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine göre daha yüksektir. Doymamış yağ asitleri kolaylıkla okside olabilirler. Özellikle çift bağın sayısının artması oksidasyonu kolaylaştırırken, metal, ısı, ışık gibi dış etkiler oksidasyonu hızlandırmaktadır. Doymamış yağ asitleri taşıdıkları çift bağlar sayesinde, doymuş yağ asitlerinden kimyasal olarak daha reaktiftir. Reaktivite yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısına göre artmaktadır.

Yağ asitleri Cenevre sistemine göre aynı sayıda karbon atomu bulunan hidrokarbonlara göre adlandırılabilir. Bu sistemde hidrokarbonun adındaki son “-e” yerine “-oik” konur. Bu nedenle doymuş yağ asitlerinin sonuna “-anoik” eki getirilir. Örneğin 10 karbonlu doymuş bir yağ asidi olan dekanoik asit = kaprik asit olarak veya 18 karbonlu doymuş bir yağ asidi; oktadekanoik asit = stearik asit olarak isimlendirilir. Çift bağa sahip doymamış yağ asitleri de hidrokarbonun sonuna “-enoik” eki getirilerek isimlendirilir. Örneğin 18 karbon atomuna sahip ve içerdiği çift bağlarının yeri 9-10 ve 12-13 olan LA 9,12-Octadekadienoik asit olarak isimlendirilir.

Doymamış bağın yerini göstermek için çift bağın başladığı karbon atomunun numarası ve içerdiği çift bağ sayısını belirtmek için de “en” hecesinin başına bu sayıyı gösteren terim getirilmiştir.

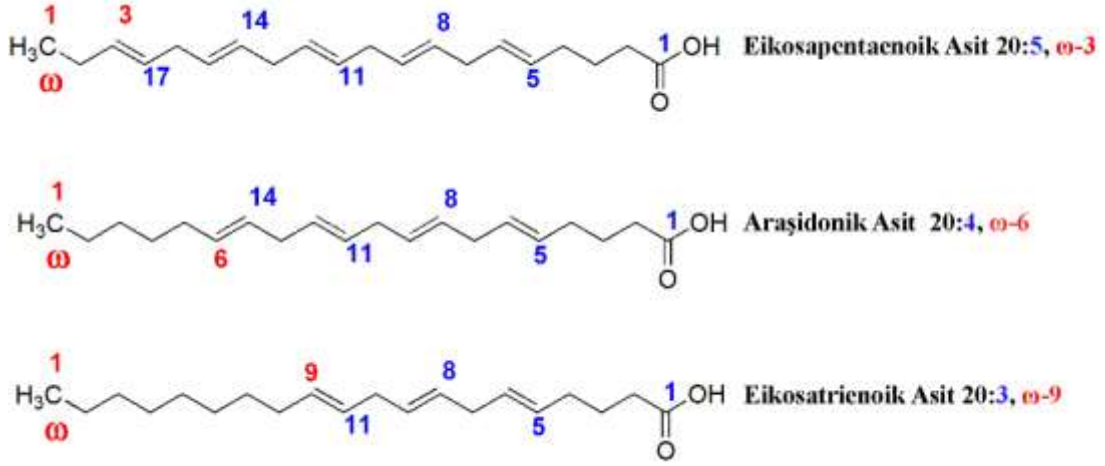
Yağ asitlerinde, çift bağları oluşturan (C=C) karbon atomlarına bağlı hidrojen atomlarının geometrik konfigürasyonuna bağlı olarak *cis* veya *trans* şeklinde iki yapısal izomer (kapalı formülü aynı atomlarının bağlanma düzeni farklı olan) vardır [1].

Karbon zincirindeki hidrojen atomları çift bağı aynı tarafında ise *cis* izomerler, ters yönde ise *trans* izomerler oluşur (Şekil 1.2). *Cis* form molekülde bükülmeye yol açarken, *trans* form doymuş yağ asitlerinin düz zincirine benzerlik göstermektedir. *Trans* yağ asitlerinin çift bağ açısı daha küçük, hidrokarbon zinciri daha doğrusaldır.



Şekil 1.2 Yağ asitlerinde *cis*-form ve *trans*-form.

Yağ asidi molekülünde hidrokarbon zincirinin ucundaki metil (CH₃) grubundan başlayarak ilk çift bağın yeri omega (ω) veya “n” şeklinde gösterilmektedir (Şekil 1.3). Doymamış yağ asitleri ω -3, ω -6 ve ω -9 olarak 3 grupta incelenmektedir.



Şekil 1.3 Omega (ω -3, ω -6 ve ω -9) yağ asitlerinin kimyasal yapısı.

Çoklu doymamış yağ asitleri içinde beslenme açısından büyük önem taşıyan omega-3 (ω -3) ve omega-6 (ω -6) yağ asitleridir. Omega-3 yağ asitlerinin temel kaynağını ALA oluştururken, omega-6 yağ asitlerinin temel kaynağını ise LA oluşturur. Birden fazla doymamış bağa sahip olan LA ve ALA hayvansal organizmada sentez edilemez ve mutlaka dışarıdan alınması gereklidir. İnsan organizmasında sentez edilemeyen bu yağ asitleri esansiyel yağ asitleri olarak tanımlanır ve yüksek biyolojik aktivite gösterirler. Esansiyel yağ asitlerinin içerdiği çift bağ sayısı ve bu çift bağın yeri biyolojik aktivitesini etkilemektedir. Esansiyel yağ asitleri biyolojik açıdan hücre membranlarının asıl yapısal bileşenleri olup sağlıklı hücre fonksiyonları için hem omega-6 hem de omega-3 yağ asitlerinin dengeli bir şekilde tüketilmesi gerekmektedir [2].

Tez kapsamında çalışılan omega-6 yağ asitleri, çoklu doymamış grubuna ait temel yağ asitleri olup, hidrokarbon zincirinin bir ucunda CH_3 metil grubu, bu gruptan sonra 6. karbon atomu ve 7. karbon atomu arasında ilk çift bağı vardır. Zincirin diğer ucunda ise aktifliğini veren karboksilik asit ($-\text{COOH}$) grubu bulunmaktadır ve değişen çift bağ sayısı da doymamışlık derecesini vermektedir. Bu asitler en az iki çift bağ ve 18 karbon (C) atomuna sahiptir. Omega-6 yağ asitleri temel asitlerdir ve rafine bitkisel yağlarda ve tohumlarda bulunur. Bunlar normal büyüme ve gelişme ile birlikte, kalp ve beyin fonksiyonlarında çok önemli bir rol oynamaktadır [2].

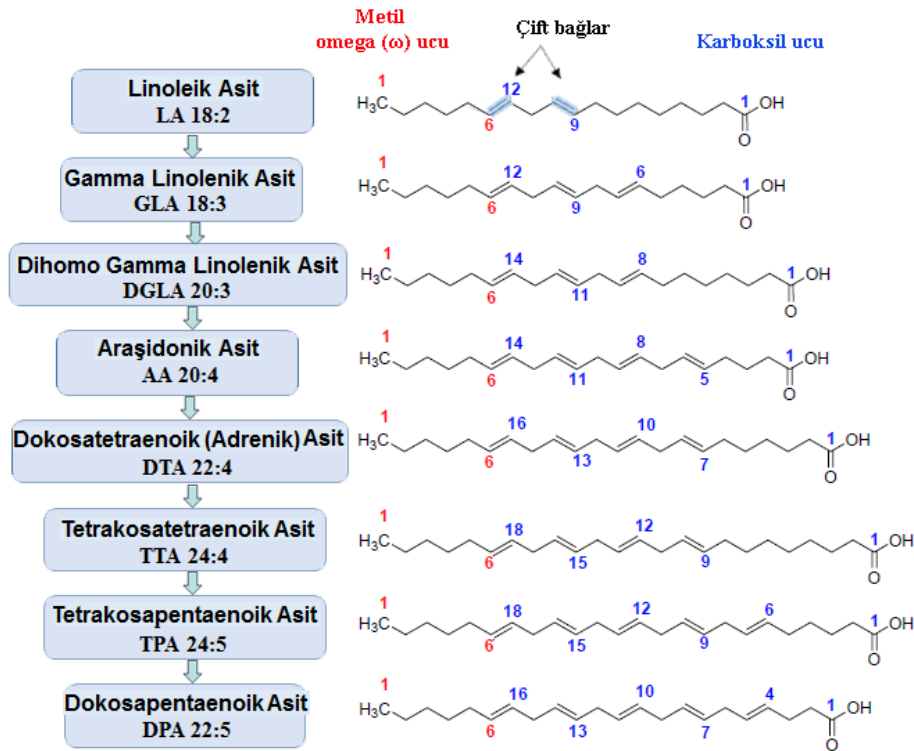
Beslenmede büyük önem taşıyan ve tez çalışması kapsamında çalışılan omega-6 yağ asitlerinin sistematik isimleri, içerdiği karbon sayısı ve çift bağın yeri, molekül formülleri ve yağ kaynaklarına ait bilgiler Çizelge 1.1’de verilmiştir. Burada “ Δ ” molekülün hidrokarbon zincirinin içerdiği çift bağların hangi karbon atomunda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1.1 Omega-6 yağ asitleri.

Yağ asitleri	Sistemik adı	Karbon sayısı ve çift bağın yeri	Molekül Formülü	Kaynak
GLA	6Z,9Z,12Z- Oktadekatrienoik asit	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	$C_{18}H_{30}O_2$	Çuha çiçeği yağı, susam yağı, hodan yağı ve siyah frenk üzümü yağı
LA	9Z,12Z- Oktadekadienoik asit	18:2 $\Delta^{9,12}$	$C_{18}H_{32}O_2$	Ayçiçek yağı, mısır yağı, pamuk yağı, soya fasülyesi yağı, Aspir, kenevir, buğday tohumu ve mısır yağları
AA	5Z,8Z,11Z,14Z- Eikosatetraenoik asit	20:4 $\Delta^{5,8,11,14}$	$C_{20}H_{32}O_2$	Et, yumurta, kabuklu deniz hayvanları, anne sütü yağı, balık
DGLA	8Z,11Z,14Z- Eikosatrienoik asit	20:3 $\Delta^{8,11,14}$	$C_{20}H_{34}O_2$	Çuha yağı, hodan yağı, fıstık tohumları
EDA	11Z,14Z- Eicosadienoik asit	20:2 $\Delta^{11,14}$	$C_{20}H_{36}O_2$	İnsan sütü, yağlı balıklar, kabuklu deniz ürünleri
DPA	4Z,7Z,10Z,13Z,16Z- Dokosapentaenoik asit	22:5 $\Delta^{4,7,10,13,16}$	$C_{22}H_{34}O_2$	Yağlı balıklar
DTA	7Z,10Z,13Z,16Z- Dokosatetraenoik asit	22:4 $\Delta^{7,10,13,16}$	$C_{22}H_{36}O_2$	Kanola yağı, keten tohumu, soya yağı
DDA	13Z,16Z- Dokosadienoik asit	22:2 $\Delta^{13,16}$	$C_{22}H_{40}O_2$	Kabuklu yemiş (ceviz, fındık, çam fıstığı, pıkan cevizi, Brezilya cevizi gibi)
TPA	6Z,9Z,12Z,15Z,18Z- Tetrakosapentaenoik asit	24:5 $\Delta^{6,9,12,15,18}$	$C_{24}H_{38}O_2$	Yalancı safran yağı, ceviz, balkabağı çekirdeği
TTA	9Z,12Z,15Z,18Z- Tetrakosatetraenoik asit	24:4 $\Delta^{9,12,15,18}$	$C_{24}H_{40}O_2$	Keten tohumu yağı, çuha yağı

Omega-6 yağ asitleri pek çok biyolojik süreçte önemli rol oynarlar. Hücre zarının fosfolipid yapısında bulunurlar, hücre sinyal sistemini modifiye ederler. Hücre içinde gen aktivitesinin düzenlenmesinde önemli bir rol oynarlar. Omega-6 yağ asitleri antiinflamatuvar, analjezik, antitrombotik ve antimitojenik özelliklere sahiptirler. Hücre büyümesinde önemli rol oynarlar ve bu nedenle beyin ve kas gelişimi için büyük önem taşırlar. Son yıllarda yapılan araştırmalar, çoklu doymamış yağ asitlerinin beslenmede ve insan sağlığındaki önemini açıkça göstermiştir [3]. Omega-6 yağ asitlerinin, kanser hücrelerinin tedavisinde yaygın olarak kullanılan çeşitli kemoterapötik ilaçların etkinliğini de arttırdığı gösterilmiştir [4].

Omega-6 çoklu doymamış yağ asitleri, eikozanoidler (prostoglandin, tromboksan ve lökotrien) olarak bilinen hormon benzeri bileşiklerin öncü maddeleridir ve bu bileşikler insan vücudunda bazı önemli biyolojik reaksiyonlarda yer almaktadırlar. Omega-6 yağ asitlerinin biyolojik etkileri büyük oranda vücudun her dokusunda bulunan çeşitli reseptörlere bağlanan n-6 eikozanoidlere dönüştürülmesiyle sağlanır [5]. Omega-6 yağ asitlerinin vücutta izlediği metabolik yol Şekil 1.4’de görülmektedir [2].



Şekil 1.4 Omega-6 yağ asitlerinin vücut içerisindeki sentez sıralaması.

Vücut içinde sentezlenemeyen temel yağ asidi olan ve omega-6 yağ asitlerinin kaynağını oluşturan LA, 18 karbonlu olup iki çift bağ içerir, ilk çift bağı metil grubuna en yakın 6. karbondadır (C18:2:ω-6). Hücre zarı ve prostaglandinlerin biyosentezinde kullanılır. Hormon benzeri habercilerin üretiminde kritik rol oynar. Bunlar, depresyon, şizofreni, dikkat eksikliği ve hiperaktivite bozukluğu engelleyici etkidir. Sinir impulslarının ileticisidir ve derinin gelişmesine yardımcı olur. LA aynı zamanda tümör hücresi büyümesi üzerinde uyarıcı etki gösteren yağ asidinden türeyen eikozanoidlerin biyosentezi için de önemlidir [6]. Ayrıca LA'nın anti-tümör aktivitesi gösterdiği [7,8] ve çeşitli antikanser ilaçlarının kinetiğine farklı etkilerde bulunduğu bilinmektedir. Besinlerle alınan LA'nın bir kısmı vücutta çeşitli enzimler aracılığıyla AA'ya, GLA'ya ve DGLA'ya dönüştürülür [9].

AA, insan vücudundaki yağların önemli bir bileşenidir ve beyinde, karaciğerde, kaslarda ve bez dokusunda bol miktarda bulunmaktadır. Beyin gelişimi için gerekli olan AA hücre zarında (membran) bulunur ve fosfolipidlerin yapımından sorumludur. Yüksek kolesterol, hipertansiyon, bağışıklık sistemi bozukluklarında olumlu yönde etkiler gösterir. Nöronların büyümesinde ve onarımında yer almakla birlikte sinir sisteminin sağlığı için hayati önem taşımaktadır. Ayrıca AA'nın bebeklerdeki erken nörolojik gelişimini artırıp, zekalarının gelişiminde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Eksikliği Alzheimer hastalığı ve bipolar bozukluk ile ilişkilendirilmiştir. Alzheimer hastalığının erken aşamalarında AA takviyesinin hastalığın belirtilerini ve ilerlemesini azalttığı bulunmuştur [10].

Omega-6 yağ asitlerinin fiziksel özellikleri ilk girişte belirtildiği gibi, karbon zincirinin doymamışlık derecesi ve zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Örneğin suda çözünürlükleri karbon zincir uzunlukları arttıkça azalmaktadır. Erime sıcaklığı da hem zincir uzunluğuna hem de bulunan çift bağ sayısına, yani doymamışlığa bağlıdır. Erime sıcaklığı zincir uzunluğu ile artar ancak doymamışlık derecesi ile azalır. Erime noktası hidrokarbon zincirindeki çift bağların yeri ve karbon atomlarının tek veya çift sayıda oluşu gibi diğer faktörlerden de etkilenir [11].

Yağ asitlerinin doymamışlığı ve oksidasyona yatkınlıkları, önemli biyolojik sonuçlar doğurur [12-14]. Bu sebeple moleküllerin zincir uzunluğu, doymamışlık derecesi ve metilen grubu (CH₂) sayısının, molekül yapı parametreleri ve titreşim modlarına etkisinin incelenmesi literatür için önemli bilgiler sağlayabilir.

Moleküllerin konformerleri (farklı moleküler yapıları) farklı biyolojik aktifliğe sahip olduklarından, konformasyon analizi oldukça önemlidir. Biyolojik bir molekülün aktivitesi, molekülün sahip olduğu geometrik yapıya doğrudan bağlıdır. Örneğin bir ilaç molekülünün bir konformeri olumlu etki gösterirken bir diğer konformer toksik etki gösterebilir.

Doymamış hidrokarbon zincirinde yer alan komşu çift bağlar arasında metilen grubu içeren omega-6 yağ asitleri, çift bağlar etrafında grupların serbestçe dönme hareketliliğine sahiptir. Bir omega-6 molekülünün çift bağ sayısına bağlı olarak birden fazla konformeri olduğu gösterilmiştir [15].

Titreşim spektroskopisi (infrared ve Raman), biyolojik moleküllerin yapı tayininde kullanılan çok önemli bir spektroskopi yöntemidir. Ayrıca teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak molekülün geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı gibi), enerjileri, titreşim spektrumlarında gözlenen bandlara ait titreşim modlarının belirlenmesi ve yorumlanması mümkün olduğundan, deneysel ve teorik hesaplamalarla moleküller hakkında önemli yapısal bilgiler edinilebilmektedir.

Esansiyel yağ asitlerinin yaşamsal önemi olduğundan yapısal özelliklerinin aydınlatılması büyük önem taşımaktadır. Kromatografi (GC veya HPLC) [16,17], kütle spektrometresi [18], NMR [19], Raman [20-23] ve infrared spektroskopisi [24,25] kullanılarak, bazı yağ asitlerinin yapısal ve titreşimsel analizi yapılmıştır.

LA için yapılan tek kristal çalışması, LA molekülünün düz gerilmiş zincir *-cis* geometrisinde ve kristal içinde dimer formunda olduğunu göstermiştir [26].

Rich [27] vakum ortamında araşidonik, linoleik, oleik, araşidik ve stearik yağ asitlerinin olası konformasyonlarını moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile araştırmıştır. LA'nın sıcaklığa bağlı FTIR spektrumu -80 ile -30 °C sıcaklık aralığında ölçülmüştür [28]. Başka bir çalışmada, oksidasyonun LA üzerindeki etkisi Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir [29]. Bu çalışmalar omega-6 yağ asitlerinin konformasyonel yapısının aydınlatılmasında yardımcı olmasına rağmen, bunların titreşimsel özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilememiştir.

Tez çalışması kapsamında çalışmamızın ilk kısmında, omega-6 yağ asitlerinden; LA (18:2), GLA (18:3), EDA (20:2), DGLA(20:3), AA (20:4), DPA (22:2), DTA (22:4), DDA (22:5), TTA (24:4) ve TPA (24:5) asitlerinin olası minimum enerjili yapılarının belirlenmesi için, PM3 yarıdeneysel yöntem kullanılarak gaz fazında konformasyon analizi yapılmıştır. Her bir yağ asidinin en düşük enerjili konformeri için geometri optimizasyonu ve harmonik titreşim dalgasayısı (cm^{-1}) hesaplamaları, DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca moleküllerin elektronik parametreleri olan HOMO ve LUMO enerjileri, bu enerjiler arası fark ve moleküllerin kimyasal özellikleri olan kimyasal sertlik ve yumuşaklık aynı yöntem kullanılarak hesaplanmıştır.

Omega-6 yağ asitlerinin zincir uzunluğu, doymamışlık derecesi ve metilen grubu sayısının, fiziksel, moleküler ve elektronik parametreler üzerine etkisi tartışılmıştır. Bütün hesaplamalar Gaussian 09 programında yapılmıştır [30].

Çalışmanın ikinci kısmında omega-6 yağ asitlerinin kaynağını oluşturması ve pek çok biyolojik süreçte taşıdığı hayati önemi sebebiyle LA ve AA yapısal ve spektroskopik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deneysel olarak, sıvı fazda olan iki molekülün ATR-FTIR spektrumları (4000-650 cm^{-1} aralığında) kaydedilmiştir. LA ve AA moleküllerinin konformerlerinin (minimum enerjili geometrik yapılar) bulunabilmesi için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmıştır.

LA ve AA'nın en düşük enerjili konformerlerine ait monomer ve en kararlı konformerin dimer yapıları için, geometrik parametreler ve harmonik titreşim dalgasayıları aynı yöntem ile hesaplanmış, elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Titreşim analizi için PED hesapları ve titreşim bandlarının tanımlanması -spektral işaretleme- VEDA 4 programı ve GaussView 5.0 arayüz programı yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca deneysel spektrumda gözlenen temel titreşim bandlarının işaretlemeleri, herbir konformer ile deneysel spektrum arasındaki uyum göz önünde bulundurularak ve molekülün içerdiği fonksiyonel grupların literatürde bilinen titreşim dalgasayıları, titreşim türleri, benzer yapıdaki moleküllerde belirlenen titreşim işaretlemelerden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

Geçmişte yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, yağ asitlerinin metallerle kompleks oluşturma reaksiyonlarının sadece onların elektronik yapısını değil, aynı zamanda biyolojik aktivitelerini de değiştirdiğini göstermiştir. Aynı zamanda yağ asitlerinin kararsız yapılarını kararlı hale getirmek için yağ asidi tuzlarının oluşturulduğu da yapılan çalışmalardan bilinmektedir [31-34]. LA'nın sodyum (Na) ve potasyum (K) tuzlarının XRD desenleri kullanılarak olası polimorfik formları tartışılmıştır [35].

Serbest haldeki yağ asitleri suda az çözünürken, alkali tuzları özellikle potasyum veya sodyum tuzları hidrofilik yapıda olduğundan sudaki çözünürlükleri artmaktadır. Yağ asitlerinin bazı potasyum tuzları çok amaçlı gıda katkı maddeleri olarak da kullanılır. Bu sebeple, çalışmanın üçüncü kısmında, sodyum ve potasyum metal iyonlarının biyolojik açıdan aktif temel yağ asidi olan LA'nın yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. LA'nın sodyum tuzu (sodyum linoleat, NaLA) ve potasyum tuzu (potasyum linoleat, KLA) sentezlenmiştir. LA tuzlarının moleküler

yapı ve titreşimsel analizi yapılarak, LA'nın alkali metal atomları ile etkileşim mekanizmasının belirlenmesi amaçlanmıştır. LA (sıvı) ve tuzlarının (katı-jel formda) FTIR spektrumları hem ATR (4000-650 cm^{-1} aralığında) sistemi ile hem de KBr (Potasyum Bromür) (4000-450 cm^{-1} aralığında) disk hazırlanarak kaydedilmiştir. Ayrıca LA ve tuzlarının mikro-Raman spektrumları (3500-100 cm^{-1} aralığında) kaydedilmiştir. Bu moleküllerin moleküler yapı optimizasyonu ve harmonik titreşim dalgasayıları hesaplamaları DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle yapılmıştır. Teorik sonuçlarla deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

Dipol moment değerleri, molekül orbitalleri olan HOMO ve LUMO enerjileri, bu enerji değerleri arasındaki fark, kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri aynı yöntemle hesaplanmış, metal bağlanmasının geometrik yapı parametreleri, titreşim spektrumları ve diğer parametreler üzerinde meydana getirdiği değişimler analiz edilmiş ve tartışılmıştır.

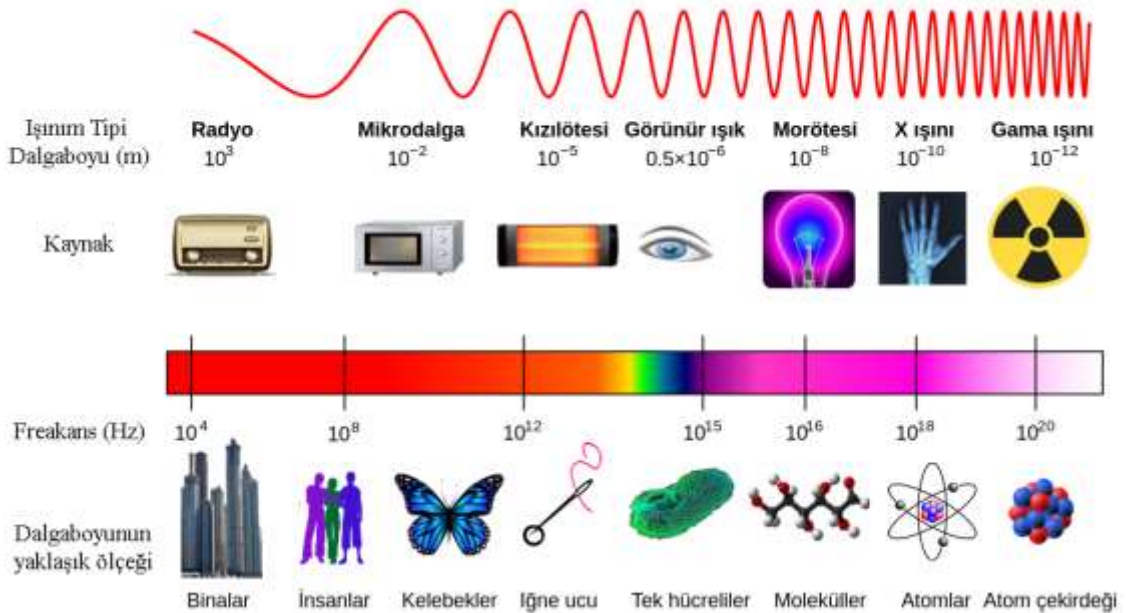
BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİ

2.1 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Çeşitli frekanslarda ve enerjilerdeki elektromanyetik ışınının moleküller ile etkileşmesi sonucu elde edilen moleküler spektrumlar ve analizler, moleküler spektroskopi bilim dalının temelini oluşturmaktadır. Moleküllerin enerji seviyeleri, geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), bağ kuvvetleri, dipol momentleri gibi birçok bilgiyi elde etmek için kullanılan en önemli araç moleküler spektroskopi teknikleridir.

Elektromanyetik ışınının frekansı ve dalgaboyuna bağlı olarak farklı isimlendirilen ancak kesin sınırlarla ayrılmayan bölgelerin tümüne “elektromanyetik spektrum” ismi verilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik Spektrum.

Bir molekülün elektronik, titreşim ve dönme enerji düzeyleri vardır. Molekül üzerine gönderilen elektromanyetik ışınının enerjisi uygun olduğunda, ışınım ile molekül arasındaki etkileşim sonucu (soğurma, salma, saçılma) molekülün enerji düzeyleri arasında geçişler meydana gelir. Molekülden gelen elektromanyetik ışınının frekansları, infrared spektrum bölgesinde ise ve kuantumsal olarak izin verilen geçiş kurallarına uyması halinde iki farklı titreşim enerji düzeyi arasında geçişler olduğunda, moleküle ait infrared spektrumu elde edilir.

Molekülün saf dönme spektrumu mikrodalga spektroskopisi ile titreşim ve titreşim-dönme spektrumu titreşim spektroskopisi (infrared ve raman) ile, elektronik spektrumu ise mor-ötesi (UV) spektroskopisi ile incelenir.

Moleküller infrared bölgedeki elektromanyetik ışınlar ile etkileştiğinde atomlar arası bağlar veya açılardaki titreşim hareketi sonucu molekülde değişen bir elektrik dipol momenti varsa molekül ışını soğurur (infrared aktiflik). Raman spektroskopisi, görünür bölgede ışık üreten bir lazer kaynaktan çıkan tek frekanslı ışığın molekülden saçılmasını inceler. Gelen ve saçılan ışınının dalgasayıları arasındaki farka (Raman kayması) karşılık gelen enerjiler, molekülün enerji düzeyleri arasında geçiş sağlayabiliyorsa, moleküle ait Raman spektrumu elde edilir. Bu teknik infrared spektroskopinin tamamlayıcısı olup infrared spektrumunda gözlenmeyen bir band, Raman aktiflik şartını sağladığında, Raman spektrumunda gözlenebilir.

2.1.1 İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi ile infrared spektrum bölgesindeki elektromanyetik ışınının molekül ile etkileşimi sonucu soğurulan (veya geçen) ışınların analizi ile elde edilen spektrumdaki titreşim bandları incelenerek; molekül yapısı, moleküllerin etkileşimleri, incelenen örnek içinde bulunan moleküler fonksiyonel grupların miktarları hakkında bilgi edinilir. İnfrared spektroskopisi, organik kimyada sentez aşama kontrolü, gıda alanında farklı örnekleri birbirinden ayırma tanısı, boya sanayiinde, adli tıpta, yer bilimlerinde, malzeme karakterizasyonunda ve son yıllarda arkeolojide sıkça kullanılan zararsız, ucuz ve hızlı bir tekniktir.

İnfrared spektroskopisinde enerji ile direk orantılı olduğu için dalgaboyu yerine dalgasayısı (cm^{-1}) birimi kullanılmaktadır. İnfrared spektrum bölgesi, dalgasayısı aralığına bağlı olarak

yakın-infrared bölgesi, orta- infrared bölgesi ve uzak- infrared bölgesi olmak üzere üç bölgeye ayrılmaktadır.

Uzak-infrared bölgesinde ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri incelenir. Bu bölge 200-10 cm^{-1} aralığındadır. Aynı zamanda dönü enerjileri arasındaki geçişler de bu bölgede olduğundan saf titreşim spektrumu yoktur. Yakın-infrared bölgede, 12000-4000 cm^{-1} aralığında, molekülün temel enerji düzeylerinden geçişler yerine olasılıklı, daha üst seviyelere geçişlere ait üst tonlar ve harmonikler incelenir. Orta-infrared bölgesi, molekülün temel geçişlerine ait oluşan bandları inceler ve 4000-200 cm^{-1} aralığındadır. Spektroskopik cihazların çoğunluğunda, ucuz olması ve molekülün parmak izi bölgesi olarak bu bölgede çalışılması nedeniyle, orta-infrared bölgesi dalgasız aralığında ışınım kaynakları kullanılır.

İnfrared spektrumunda bir titreşim bandının gözlenebilmesi, molekülün değişen bir elektrik dipol momentinin varlığı ile mümkündür. Molekülün bağ veya bağ açılarında karşılık gelen elektriksel dipol momentler titreşime bağlı olarak değişiyorsa, bu değişim dipol titreşimi oluşturacak ve infrared ışınımın elektrik alan bileşeninin frekansı ile değişim frekansı aynı olduğunda, molekül ışınımı soğuracak ve enerji seviyeleri arasında geçiş olacaktır. Bu nedenle aynı cinsli (homo) moleküllerde infrared aktiflik sağlanmamaktadır. Kuantum teorisine göre geçiş olabilmesi için geçiş dipol moment integrali

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu_{nm} \psi_m d\tau \neq 0 \quad (2.1)$$

olarak verilen eşitliğin sıfırdan farklı olması gereklidir. Burada, Ψ_n ve Ψ_m üst ve alt enerji durumlarına karşılık gelen fonksiyonlar, μ elektrik dipol momentini, $d\tau$ ise hacim elemanıdır. Geçiş dipol momentini, aynı zamanda oluşan band şiddetini belirler ve μ_{nm} 'nin büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. Bu şiddet, klasik olarak dipol momentin titreşim genliğine karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, klasik düşüncede genliğin sıfır olduğu geçiş yasaklanmışsa, kuantum mekaniğin olarak $\mu_{nm} = 0$ ise, bu soğurma da yasaklanmıştır.

İnfrared spektroskopisinin en büyük avantajlarından biri, sıvılar, solüsyonlar, filmler, gazlar ve katı örneklerin incelenebilir olmasıdır. Geçmişte kullanılan infrared spektrometreleri, spektrum kayıt hızının düşüklüğü, kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunlar içermektedir.

Çağımızda kullanılan FTIR cihazında ise spektrum çok hızlı kaydedilir ve yarık, prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek çözünürlükte bir spektrum elde edilmektedir.

FTIR spektroskopisi, matematiksel fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalgasayısını ölçen bir sistemdir. Monokromatör kullanılmayan sistemde kaynaktan yayılan infrared bölgenin tüm dalgaboylarındaki ışınım örnekten geçirilip bilgisayar tarafından analizlenmektedir. Bir FTIR spektrometresinin temel bileşenleri Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir [36].

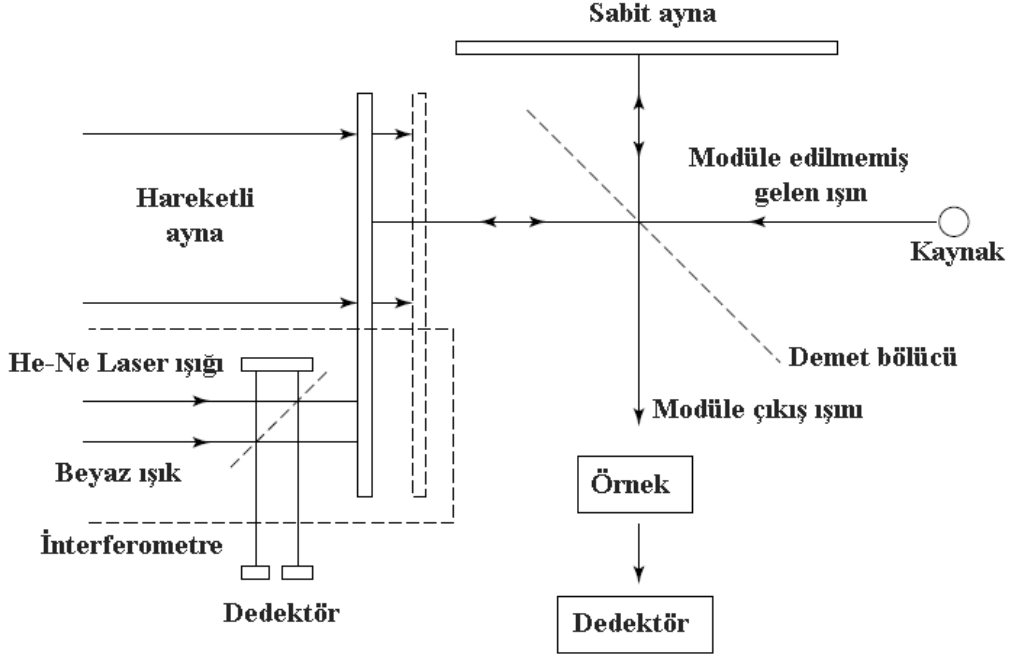
Kaynaktan çıkan ışınım, dedektöre ulaşmadan önce sistemde bulunan interferometreden geçer ve daha sonra örneğe gelir. Geçen ışınımın amplifikasyonu sonucunda, bir analogdan dijitale çevirici ile dijital forma dönüştürülür ve fourier dönüşümü için bilgisayara aktarılır.



Şekil 2.2 Bir FTIR spektrometresinin temel bileşenleri.

FTIR spektrometresinde kullanılan en yaygın interferometre, Michelson interferometresidir (Şekil 2.3). Michelson interferometresi, biri düzleme dik doğrultuda sabit hızla hareket edebilen hareketli ayna ve diğeri ise sabit konumdaki iki düzlem aynadan ve gelen ışının bir kısmını geçiren bir kısmını yansıtan yarı geçirgen bir film ve demet bölücünden oluşur. Demet bölücünün malzemesi, incelenecek bölgeye göre seçilmelidir. Orta veya yakın infrared bölgelerde demet bölücü üretmek için germanyum veya demir oksit gibi malzemeler, potasyum bromür veya sezyum iyodür gibi bir “infrared geçirgen” ile kaplanır. Uzak infrared bölgede ise polietilen tereftalat gibi ince organik filmler kullanılır.

Tek renkli (monokromatik) bir ışın demeti, ideal bir demet bölücünden geçirilirse, gelen ışınımın %50’si sabit aynaya, %50’si sabit hızlı hareketli aynaya gidecektir. İki ışın bu aynalardan yansıtılarak, demet bölücüyeye geri döner ve burada yeniden birleşip girişime uğrarlar. Sabit aynadan yansıyan ışınımın %50’si demet bölücünden geçirilirken % 50’si ise kaynak yönünde geri yansıtılır.



Şekil 2.3 Michelson İnterferometre şeması.

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, tek renkli (monokromatik) lazer kaynak tarafından yayınlanan tek renkli ışın demeti, ideal bir demet bölücünden geçirilirse şiddetleri birbirine eşit olan iki demete ayrılır ve böylece gelen ışınının % 50'si bir aynadan geçerken, % 50'si diğer aynadan yansıtacaktır.

Demet bölücünün aynalara olan uzaklığına bağlı olarak iki ışın arası yol farkının $\left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ olması durumunda yıkıcı girişim $n\lambda$ olması durumunda yapıcı girişim meydana gelir. Burada n bir tamsayıdır. Hareketli ayna demet bölücünden uzaklaştıkça veya yaklaştıkça ışınının şiddetindeki değişim dedektör tarafından algılanır. Burada aynanın zamana karşı hareketi çok kanallı bilgisayar ile dedektörden gelen sinyalleri toplar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Elde edilen interferogram fourier dönüşümü yöntemi ile spektruma dönüştürülmektedir. İnterferogram, fourier dönüşümlü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve dalgaboyuna karşı soğurma elde edilir. Alette bulunan bilgisayar ters fourier dönüşümü yaparak zaman ölçeğinde alınan bilgileri frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürür. İnterferogramı spektruma dönüştürmekte kullanılan fourier dönüşüm çifti olarak bilinen ifadeler aşağıda verilmektedir. Burada $I(\delta)$ yol farkının fonksiyonu olarak dedektöre düşen ışın şiddeti, $B(\bar{\nu})$ ise spektral güç yoğunluğunu göstermektedir:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (2.2)$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2.3)$$

Denklem (2.2) güç yoğunluğundaki değişimi, yol farkının fonksiyonu olarak gösteren interferogramı, (2.3) denklemi ise şiddetteki değişimi dalgasayısının bir fonksiyonu olarak ifade eden spektrumu göstermektedir.

Fourier dönüşümlü spektrometrelerin en önemli avantajlarından birisi hızlı olmasıdır. Dolayısıyla bu tip spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezo elektrik dedektörler kullanılır. İnfrared bölgesinde tüm dalgaboylarını içeren bir ışın kaynağı kullanılarak örnekten geçen veya soğurulan ışın incelenir.

2.1.2 Raman Spektroskopisi

Infrared spektroskopi tekniğinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde, örnek üzerine lazerden üretilen görünür bölgedeki tek frekanslı (tek renk) ışık gönderilerek örnekten saçılan ışık incelenir. Gelen ve saçılan ışık frekansları arasındaki değişim (Raman kayması) örneğin titreşim düzeyleri arasında geçişe neden oluyorsa elde edilen spektrum “Raman spektrumu” ve bunu inceleyen teknik ise “Raman spektroskopisi” olarak isimlendirilir [37].

2.1.2.1 Kuantum Mekaniksel Görüş Altında Raman Olayının Açıklanması

Kuantum mekaniksel görüşe göre moleküller, $h\nu$ enerjisine sahip fotonlar ile esnek veya esnek olmayan çarpışmalar yapabilirler. Esnek çarpışmada saçılan fotonun enerjisi, gönderilen fotonun enerjisine eşittir ve bu saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Eğer moleküller fotonlarla esnek olmayan çarpışma yaparlarsa molekül tarafından soğurulan enerji, kuantum mekaniğine uygun olarak enerji seviyeleri arasında geçişe neden olabilir.

E molekülün çarpışma öncesi titreşim ve dönü, E' molekülün çarpışma sonrası titreşim ve dönü enerjisi: $h\nu$ gelen fotonun enerjisi ve $h\nu'$ saçılan fotonun enerjisini göstermek üzere çarpışma öncesi ve sonrası foton ve molekül için enerji korunumunu

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (2.4)$$

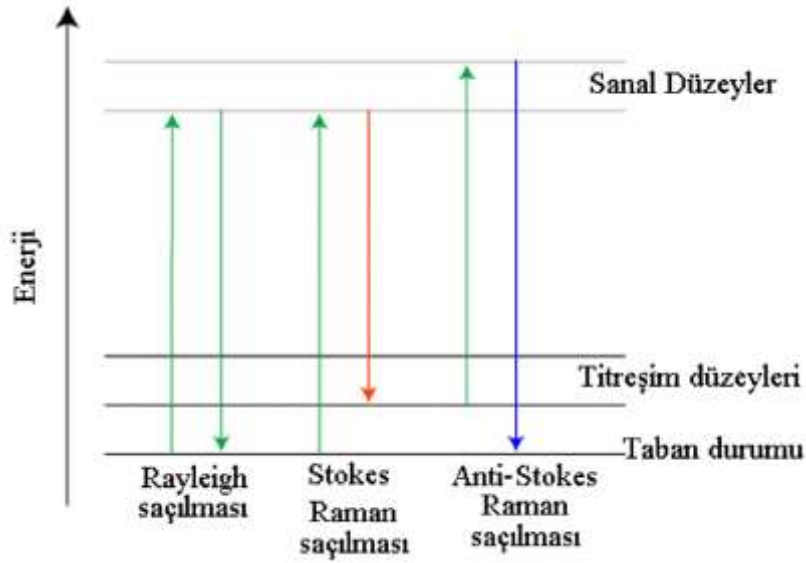
şeklinde yazılabilir.

Böylece gelen ve saçılan fotonun frekansı arasındaki ilişki

$$\nu - \nu' = \frac{E' - E}{h} \quad (2.5)$$

şeklindedir.

Taban titreşim enerji düzeyinde bulunan bir molekül $h\nu$ enerjisini soğurarak üst enerji seviyesine uyarılır. Bu durumda $h(\nu - \nu')$ enerjili foton yayınlayarak üst enerji seviyesinden birinci uyarılmış titreşim seviyesine geçiş yapar. Saçılan fotonun frekansının, gelen fotonun frekansından küçük olduğu bu saçılma “Stokes saçılması” olarak isimlendirilir. Birinci uyarılmış titreşim düzeyinde bulunan moleküllerde $h\nu$ enerjisi alarak daha üst kararsız enerji seviyesine geçerler. Bu durumda $h(\nu + \nu')$ enerjili foton yayınlayarak taban enerji düzeyine geçiş yaparlar. Saçılan fotonun frekansının, gelen fotonun frekansından büyük olduğu durumdaki $(\nu + \nu')$ frekanslı bu saçılma “Anti Stokes saçılması” olarak adlandırılır. Stokes, Rayleigh ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviyeleri diyagramı Şekil 2.4’te gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Kuantum mekaniksel görüş altında Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviyeleri diyagramı.

2.1.2.2 Klasik Görüş Altında Raman Olayının Açıklanması

Moleküller üzerine ν frekanslı bir elektromanyetik ışınım gönderildiği zaman, molekülün elektron ve çekirdekleri ışınımın elektrik alanı tarafından etkileyen bir kuvvet etkisinde kalır. Eğer molekülün başlangıçta bir elektrik dipol momentini yoksa dipol moment oluşur. Başlangıçta bir elektriksel dipol moment varsa, indüklenmiş dipol moment oluşur. Bu oluşan veya değişime uğrayan dipol moment, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni \vec{E} ile orantılıdır. Molekülün $\vec{\mu}$ indüklenmiş dipol momentini ile \vec{E} uygulanan elektrik alanı doğru orantılıdır:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (2.6)$$

Orantı katsayısı α molekülün kutuplanma yatkınlığı olarak bilinir ve titreşim koordinatları ile tanımlanır. Raman aktiflik için kutuplanma yatkınlığı katsayısında değişim olması gerekir.

2.2 MOLEKÜL TİTREŞİMLERİ

2.2.1 Titreşim Modları

İki atomlu bir molekül arasında oluşan bağın değişimi sonucu tek bir titreşim hareketi olmasına karşın N sayıda atoma sahip olan bir molekülde her atomun konumu $3N$ uzaysal koordinatla

belirlenir (üç boyutlu uzayda N atomlu daha doğrusu N çekirdeğe sahip olan bir molekülün konumunu belirleyen sayı $3N$). Dolayısıyla N atomlu bir molekül ötelenme, titreşim ve dönme hareketlerini içeren $3N$ sayıda serbestlik derecesine sahip olur.

Bir molekülde farklı frekanstaki titreşim hareketleri molekülün normal modları olarak isimlendirilir. Genelde bir normal mod, moleküldeki atomların hareketinin diğer modlardan bağımsız yaptıkları tek bir frekanstaki titreşim hareketidir.

$3N$ serbestlik derecesine sahip olan N atomlu bir sistemdeki lineer olmayan moleküllerde $3N-6$ tane normal titreşim modu vardır. Eğer molekül lineer ise molekülün $3N-5$ tane normal titreşim modu olacaktır.

2.2.2 Molekülün Titreşim Türleri

Bir molekülün atomları arasındaki bağ ve açıların değişimine neden olan titreşim hareketi, genelde bağ gerilme ve açı bükülme titreşimleri olarak isimlendirilir. Bu titreşim türlerinin hareketleri Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Burada (+), kağıt düzleminde dışarı doğru, (-) ise içeri doğru hareket anlamındadır.

2.2.2.1 Bağ gerilme titreşimleri

Molekülü oluşturan atomlar arasındaki kimyasal bağların uzunluklarında değişime yol açan hareketler gerilme titreşimi olarak ifade edilmektedir. Gerilme titreşim frekansı, titreşime katkı veren atomların kütlelerine ve atomlar arası bağların kuvvetine yani kuvvet sabitlerine bağlıdır. Ağır atomlar hafif atomlara oranla daha yavaş ve daha düşük frekanslarda titreşirler.

Kuvvetli bağlar zayıf bağlara oranla daha güçlüdür ve bu bağları germek veya sıkıştırmak için uygulanması gereken enerji, zayıf bağlara oranla daha fazladır; bu sebepten güçlü bağlar, zayıf bağlara oranla yüksek frekanslarda titreşir. Atomlar arasında tekli, ikili ve üçlü bağlar olabilir. Bu durumda gerilme titreşim frekansının artış sırası, üçlü > ikili > tekli bağlar olacaktır (Hidrojen bağları gibi istisnalar hariç).

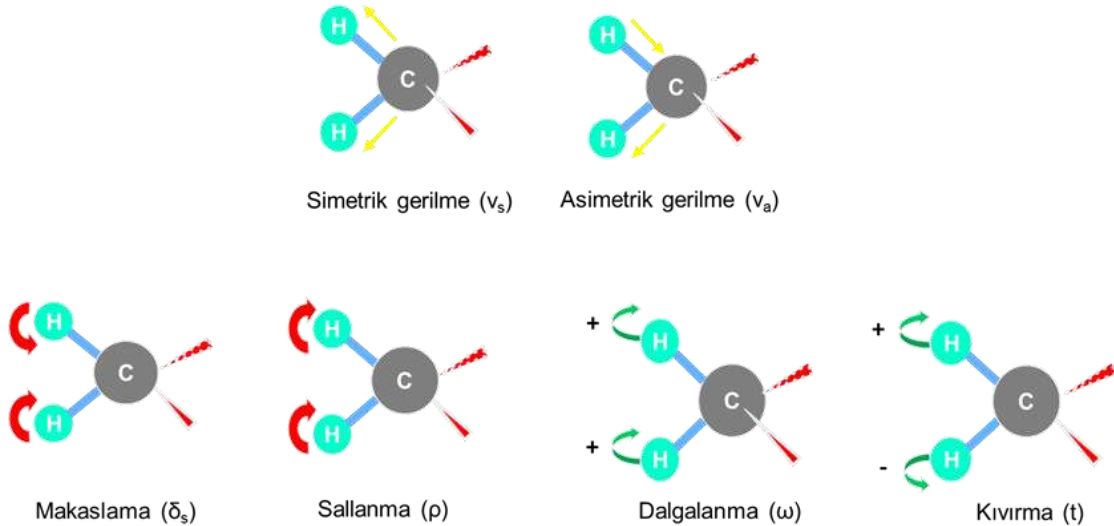
Molekülün bağ gerilme titreşimleri simetrik (v_s) ve antisimetrik (v_a) olarak sınıflandırılmaktadır. Simetrik titreşimde bir merkezi atoma bağlı diğer atomlar aynı zamanda

merkezi atom ile aralarındaki bağ uzunluğu değişecek şekilde aynı doğrultuda, antisimetrik titreşimde ise zıt doğrultuda hareket etmektedir.

2.2.2.2 Açık bükülme titreşimleri

Atomlar arasında bağ uzunluğu değişmediği halde bağlar arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketlerine açı bükülme (bending veya deformasyon) titreşimleri denir. Bükülme titreşimleri, düzlem içi ve düzlem dışı olarak iki grupta incelenir. Düzlem içi açı bükülme titreşimleri makaslama titreşimi (δ , scissors) ve sallanma titreşimi (ρ , rocking) olarak ikiye ayrılır. Makaslama titreşiminde yerdeğiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. Sallanma titreşiminde ise yerdeğiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedirler.

Düzlem dışı açı bükülme titreşimleri, dalgalanma (ω , wagging), burulma (τ , torsion) ve kıvrırma (t, twisting) titreşimleri olarak alt gruplara ayrılır. Dalgalanma titreşimi bir bağ ile bir düzlem arasındaki açının değişimidir. Tüm atomlar denge konumunda zıt düzlemedir. Atomlardan birinin bu düzleme dik hareket etmesine dalgalanma denir. Kıvrırma titreşimi bir bağ ile düzlem arasındaki açı değişimidir. Yer değiştirme zıt yöndedir. Burulma titreşimi iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı bozarak periyodik olarak değişim hareketidir.



Şekil 2.5 CH₂ (metilen) grubu için titreşim türleri; gerilme (simetrik ve antisimetrik), düzlem içi açı bükülme (makaslama ve sallanma), düzlem dışı açı bükülme (dalgalanma ve kıvrırma) hareketleri.

2.2.3 Titreşimsel İşaretleme

Bir molekülün infrared spektrumunda gözlenen titreşim bandlarının hangi tür titreşim hareketinden veya hareketlerinden oluştuğunun belirlenmesine titreşimsel işaretleme denir. N atomlu moleküle ait 3N-6 titreşim modu olduğundan özellikle çok atomlu moleküllerde bu titreşimlerin hangi tür titreşim olup olmadığının ve hangi dalgasayısında band verip vermeyeceğinin anlaşılması için bazı kolaylıklar vardır. Bir molekülde bilinen fonksiyonel grupların titreşimleri için oluşturulan grup frekans çizelgeleri en çok yararlanılan kaynaklar arasındadır. Benzer moleküllerin titreşimsel işaretleme yöntemlerinden yararlanmak da bilinen yollardan biridir. Titreşimsel işaretleme yapabilmenin en iyi yöntemlerinden biri de potansiyel enerji dağılımı (PED), TED gibi hesaplarının yapılması ve bunların yardımıyla işaretleme yapmaktır. Ancak bir örneğin titreşim spektrumunda gözlenen bandların sayısı beklenenden daha farklı olabilir. Bir maddenin gaz, sıvı veya katı durumunda kaydedilen titreşim spektrumlarında farklılıklar olacaktır. Bu farklılıkların birçok nedeni vardır. Moleküllerin birbiriyle veya aynı maddede bulunan farklı moleküllerle etkileşimleri, hidrojen bağları, polimorf durumları, dimer formlar gibi etmenler bu farklılıklardan bazılarıdır.

2.2.4 Grup Frekansları

Karakteristik moleküler grupların (CH₃, CH₂, C=O v.b) infrared spektrumlarında gözlenen titreşim bandlarına ait titreşim modlarının dalgasayıları ve /veya gözleendiği spektral dalgasayıları aralıkları farklı birçok bileşik için “grup frekansları” adında çizelgeler halinde verilmiştir. Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında bu çizelgelerden çokça yararlanılmaktadır.

Grup frekansları çizelgeleri, bir molekülde bulunan gruplar içinde diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar (CCl, CBr, CI gibi) içeren grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilerek hazırlanmıştır. Bu grupların titreşim hareketi sırasında titreşim genliğinin molekülün diğer atomlara oranla daha büyük veya daha küçük olması düşüncesi grup frekans çizelgelerine temel olmuştur. Molekülde bu grupların, molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülmesi bizi iki atomlu bir harmonik titreşicinin titreşim frekansının hesaplanması formülüne götürmektedir:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}} \quad (2.7)$$

Burada; k bağ kuvvet sabiti ve m' indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların hareketinin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme titreşim frekansları, tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının (dalgasayısı olarak) bazıları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Grup Frekansları.

Grup	Gösterim	Titreşim dalgasayısı aralığı (cm ⁻¹)
O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3700–3000
N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500–3380
C-H gerilme (aromatik halkalarda)	$\nu(\text{CH})$	3100–3000
C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000–2900
CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962±10 ve 2872±5
CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926±10 ve 2853±10
C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260–2100
C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200–2000
C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800–1600
NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600–1540
CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465–1450
CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450–1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho(\text{CH}_3)$	1150–850
S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080–1000
C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200–1050
C-H düzlem dışı açı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	650–800

Moleküllerin orta infrared bölgesinde (4000-400 cm⁻¹) kaydedilen spektrumlarda 4000-1450 cm⁻¹ dalgasayısı aralığında titreşim bandlarının gözleendiği bölge grup dalgasayıları bölgesi, 1800-600 cm⁻¹ (genelde 1450–500 cm⁻¹) dalgasayısı aralığı bölgesi ise parmak izi bölgesi olarak bilinmektedir. 500 cm⁻¹'den daha küçük dalgasayıları bölgesi özellikle metal-azot, metal-oksijen bağlarına ait titreşimleri vermekte ve bu bölge uzak infrared bölgesi olarak isimlendirilmektedir. Bu bölgede spektrum alabilmek için farklı bir infrared ışınım kaynağına ihtiyaç olduğundan genelde malzeme üretiminde çalışanlar ve katıhal fizikçileri Raman spektrumlarını (4000-100 cm⁻¹) daha yaygın olarak kullanmaktadırlar.

2.3 MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE KURAMSAL HESAPLAMALAR

2.3.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniği ile bir molekülün enerjisini ve diğer fiziksel özelliklerini belirlemek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir [38]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.8)$$

Burada, ψ dalga fonksiyonu, m parçacığın kütlesi, \hbar planck sabitini, V potansiyel enerji ve ∇^2 Laplace operatörüdür. Dalga fonksiyonu genelde karmaşık olduğundan bu dalga fonksiyonunun mutlaklığının karesi $|\psi|^2$, parçacığın bulunma olasılığı olarak tanımlanır.

Schrödinger denklemi bir molekül için yazıldığında tek parçacıklı sistem için olan forma benzerlik göstermekle beraber çözümü oldukça zordur. Moleküldeki tüm parçacıkların koordinatlarını içeren ψ dalga fonksiyonu için Schrödinger denkleminin uygun sınır şartları altında çözümü ile molekül enerjisi, orbitaller, elektron yoğunluğu hakkında bilgi alınabilir.

Eğer V zamana bağlı bir fonksiyon değil ise, Schrödinger denklemi matematiksel bir yöntem olan, değişkenlerine ayırma yöntemi ile yeniden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\tau(t) \quad (2.9)$$

Bu yeni dalga fonksiyonu, Eşitlik (2.8)'de yerine yazılırsa zamandan bağımsız ve zamana bağlı iki kısımdan oluşan zamandan bağımsız Schrödinger denklemi elde edilir:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Burada E parçacığın enerjisinin özel değerleri için verilen özdeğerler, \hat{H} sistemin toplam enerjisi ile ilgili hamiltoniyen operatörüdür ve aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.10)'un çeşitli çözümleri parçacık veya molekülün farklı sınır şartlarıyla ilişkilidir. Çözüm sonucu elde edilen izinli enerjilerin en düşük enerjisine, taban durumu enerjisi denir. Eşitlik (2.10), parçacıkların hızlarının ışık hızına yakın olmadığı durumdaki rölativistik olmayan sistemler için geçerlidir. Böylece bu eşitlik büyük çekirdeklerin iç yörüngedeki (core) elektronları için doğru bir tanım vermez. Eşitlik (2.10)'un genel formu,

$$Op f = c f \quad (2.12)$$

olan bir özdeğer denklemdir. Burada Op bir operatör, f bir fonksiyon ve c bir sabittir. Schrödinger denkleminde, özdeğerler sistemin farklı sınır şartlarındaki enerjilerine karşılık gelir.

Bir molekül sistemi için, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ dalga fonksiyonu içerisindeki \vec{r} ve \vec{R} sırasıyla molekül içindeki elektron ve çekirdeğin konumlarını göstermektedir.

Hamiltoniyen, kinetik ve potansiyel enerji terimleri toplanarak bulunur:

$$H = T + V \quad (2.13)$$

Kinetik enerji,

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial}{\partial^2 x_k} + \frac{\partial}{\partial^2 y_k} + \frac{\partial}{\partial^2 z_k} \right) \quad (2.14)$$

şeklindedir. Potansiyel enerji terimi

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.15)$$

ile verilen coulomb itmesidir.

Burada Δr_{jk} iki parçacık arasındaki mesafe, e_j ve e_k , j ve k parçacıklarının yükleridir. Bir elektron için yük $-e$ iken, bir çekirdek için Ze 'dir. Burada Z ilgili atomun numarasını göstermektedir. Böylece potansiyel enerji aşağıdaki gibi yazılır:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i \sum_l \overset{\text{elektronlar çekirdekler}}{\left(\frac{Z_l e^2}{\Delta r_{il}} \right)} + \sum_i \sum_{j<i} \overset{\text{elektronlar}}{\left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right)} \right) + \sum_i \sum_{j<i} \overset{\text{çekirdek}}{\left(\frac{Z_i Z_j e^2}{\Delta R_{ij}} \right)} \quad (2.16)$$

2.3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşıklığı

Molekül iki veya daha fazla atomdan oluşan çok elektronlu kuantum mekaniksel sistem şeklinde düşünülebilir. En basit moleküllerde dahi Schrödinger denkleminin çözümü tam olarak mümkün olmamakla birlikte bir molekül için çekirdek ve elektron sistemi arasındaki bağımlılık Schrödinger denkleminin çözümü için iyi model üretebilmeyi zorlaştırmaktadır. Elektronun kütlesi bir çekirdeğin kütlesinden, yaklaşık bin kat daha küçük olduğundan elektronlar çekirdeğe göre çok daha hızlı hareket ederler ve böylece çekirdekler elektronların hareketine göre hareketsiz kabul edilebilir. Bu yaklaşım Born Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir.

Bu yaklaşıma göre serbest haldeki molekülün toplam enerjisini belirlemek için kullanılan Hamiltoniyen aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$H_{\text{serbest molekül}} = H_{\text{elektronik}} + H_{\text{çekirdek}} \quad (2.17)$$

Bir molekülün enerji düzeylerini anlayabilmek için en temel yaklaşım olan Born-Oppenheimer yaklaşımında bir molekülün toplam enerjisi, elektronik enerji, titreşimsel enerji ve dönü enerjilerinin toplamı olarak alınırken, ötelenme enerjisi kuantumsal olmadığından (sürekli) göz önüne alınmaz. Bu yaklaşıma göre molekül için toplam dalga fonksiyonu molekülü oluşturan çekirdeklere ve elektronlara ait dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Psi_{\text{serbest molekül}} = \Psi_{\text{elektronik}} \cdot \Psi_{\text{çekirdek}} \quad (2.18)$$

Böylece çekirdekler için kinetik enerji teriminin ihmal edildiği elektronik Hamiltoniyen oluşturulabilir:

$$H^{elek} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elektronlar} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i \sum_l \left(\frac{Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i \sum_{j<i} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_l \sum_{j<l} \left(\frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_l - \vec{R}_j|} \right) \quad (2.19)$$

Böylece Schrödinger eşitliği aşağıdaki ifade ile verilir:

$$H^{elek} \psi^{elek}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{eff}(\vec{R}) \psi^{elek}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.20)$$

Elektronik dalga fonksiyonu olan $\psi^{elek}(\vec{r}, \vec{R})$ için bu eşitliğin çözümü, çekirdek koordinatlarına dayanan ve sistemin potansiyel enerji yüzeyinde tanımlanan efektif nükleer potansiyel fonksiyonu E^{eff} 'i üretecektir. Böylece E^{eff} , nükleer hamiltoniyen için efektif potansiyel olarak kullanılır.

$$H^{çek} = T^{çek}(\vec{R}) + E^{eff}(\vec{R}) \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilen Hamiltoniyen, Schrödinger denkleminde kullanılır ve molekülün dönme ve titreşim seviyelerini bulmak için gereklidir.

2.4 ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Elektronik yapı hesaplama yöntemlerinin ortak amacı Schrödinger dalga denklemini yaklaşık bir yöntemle çözerek çok elektronlu molekül sistemlerinin özelliklerini belirlemektir. Çok elektronlu bir molekül sisteminin enerjisini hesaplarken karşılaşılan en önemli problem, anlık elektron-elektron etkileşmelerini içeren iki elektron integrallerinin hesaplanmasıdır. İki elektron integrallerini ele alma biçimlerine göre kullanılan elektronik yapı hesaplama yöntemleri yarı-deneysel ve ab-initio yöntemler olarak ikiye ayrılır [39].

2.4.1 Yarı Deneysel (Semi-Empirik) Yöntemler

Yarı deneysel elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniksel esaslara dayanır ve bir Hamiltoniyen ve dalga fonksiyonu içerir. Yarı deneysel yöntemlerde (ab initio da olduğu gibi) orbitaller hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlanır. Dalga fonksiyonları Slater ve Gaussian tipi orbitaller kullanılarak belirlenir.

Bir sistemin varyasyon yöntemi ile hesaplanması için öncelikle bir Hamiltoniyen yazılır. Bir sonraki adımda dalga fonksiyonu belirlenir ve enerji minimumlaştırılır. Genellikle, iç yörüngede bulunan elektronlar hesaplamaya dahil edilmez. Ayrıca, iki-elektron integrallerinin bir kısmı atlanmıştır. Hesaplamanın bir bölümünün ihmal edilmesiyle ortaya çıkan hataları düzeltmek için moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler kullanılarak yöntem parametreleştirilir. İhmal edilen değerleri tahmin etmek için parametreler, sonuçların deneysel verilere veya ab initio hesaplamalara fit edilmesiyle elde edilir. Bu parametreler çoğu zaman ihmal edilen integrallerin yerini almıştır.

Yarı deneysel hesaplamaların avantajı, etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresinin, ab initio yöntemlerin hesaplama süresiyle karşılaştırılmayacak kadar kısa olmasıdır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük molekül sistemleri için de kullanılabilir. Yarı deneysel hesaplamaların dezavantajı ise sonuçların düzensiz olabilmesi ve daha az özelliğin güvenilir şekilde tahmin edilebilir olmasıdır. Hesaplanan molekül, yöntemi parametreleştirmek için kullanılan veri tabanındaki moleküllere benziyorsa, sonuçlar çok iyi olabilir. Hesaplanan molekül, parametreleştirme setindeki herhangi bir terimden belirgin olarak farklıysa, sonuçlar çok zayıf olabilir. Bununla birlikte, yarı deneysel yöntemler, moleküler mekanik hesaplamalarında olduğu gibi parametreleştirme setine duyarlı değildir.

Elektronik spektrumlar veya NMR kimyasal kaymaları gibi belirli bir özelliği elde etmek için birkaç yöntem parametreleştirilmiştir. Birçok yarı deneysel yöntem, enerjileri oluşum ısısı olarak hesaplar.

Yarı deneysel yöntemler molekülün geometrisi ve molekülün enerjisi için genellikle iyi sonuçlar verir. Yarı deneysel yöntemler, titreşim modlarını ve geçiş yapılarını öngörmek için de kullanılabilir, ancak ab initio yöntemlerden daha güvenilir değildir.

Yarı deneysel yöntemler ab initio hesaplama yöntemlerinin çözüm üretmede yeterli olmadığı, biyolojik makro moleküller üzerine yapılacak hesaplamalarda deney verileri ile uyumlu ve hızlı sonuçlar üretebilme açısından üstünlük sağlamaktadır. Ancak açık kabuklarında d tipi ve daha üst derecede valans orbitaline sahip olan ağır atomların yer aldığı moleküllerde kullanılmazlar.

Yarı deneysel hesaplamalar difuse baz fonksiyonlarını içermemesi sebebiyle, Van der Waals ve dispersiyon gibi moleküller arası kuvvetler için genel olarak zayıf sonuçlar verir. Yarı deneysel yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılanlardan bazıları ZDO, CNDO, MINDO, INDO, ZINDO, AM1, PM3 olarak sıralanabilir. Tez çalışmasının ilk kısmında konformasyon analizi için PM3 yarı deneysel yöntem kullanılmıştır.

2.4.1.1 PM3 (Parametreleştirme Yöntemi 3)

Parametreleştirme yöntemi 3 (PM3), geliştirilmiş parametreler seti ile birlikte bir başka yarı deneysel yöntem olan AM1 yöntemi ile hemen hemen aynı denklemleri kullanır. PM3 yöntemi organik sistemler için günümüzde son derece popülerdir. PM3 yöntemi hidrojen bağ açıları için AM1'den daha doğru sonuçlar verirken, AM1 yöntemi hidrojen bağ enerjileri için PM3 daha doğru sonuçlar vermektedir.

PM3 yöntemi hesaplamalarda çözünme etkilerini hesaba katan algoritmaları içermesi sebebiyle diğer yarı deneysel yöntemler içerisinde daha popülerdir. PM3'ün bilinen bazı güçlü ve zayıf noktaları vardır. Hidrojen bağları yaklaşık 0.1 Å kadar kısadır ancak yönlendirme genellikle doğrudur. Genel olarak oluşum ısılarını, enerjileri ve bağ uzunluklarını AM1 veya MNDO gibi diğer yöntemlerden daha doğru öngörmektedir.

2.4.2 Ab initio Yöntemler

Ab initio yöntemler Schrödinger dalga denkleminin herhangi bir deneysel parametre kullanılmadan yaklaşık bir çözümünü üretirler. İlk kullanılan ve çok sayıda ab initio yöntem için bir temel oluşturan yöntem SCF (Self Consistent Field/Öz Uyumlu Alan) teorisidir ve Hartree ve Fock tarafından kullanılmıştır. Bu yöntemde molekül içinde her elektronun kendisi dışındaki diğer elektronlar ve çekirdeklerin oluşturacağı ortalama bir potansiyel alanı içinde hareket ettiği kabul edilir. Molekülün toplam elektronik dalga fonksiyonu ile ortalama potansiyel enerjisi birbirini iyileştirecek biçimde bir hesaplama döngüsüne sokulur. Molekülün

temel seviye elektronik enerjisinin alacağı değer Hartree-Fock limitine ulaştığında döngü sonlandırılır. Bu hesaplamalarda “varyasyon prensibi” kullanılır. Bu yöntemin en önemli eksikliği anlık elektron-elektron etkileşmelerini ihmal etmesidir. Diğer ab initio yöntemler, anlık elektron-elektron etkileşmesini elektron korelasyon etkisi adı altında hesaplara dahil ederek problemi çözmeye çalışır.

2.4.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT; fizik, kimya ve malzeme biliminde kullanılan, özellikle atom, molekül ve katı fazlarda (genellikle temel durumdaki) yapıları inceleyen kuantum mekaniksel hesaplama yöntemidir. Walter Kohn 1998’de DFT yönteminin geliştirilmesi ve yaptığı katkılar için Nobel ödülü almıştır. DFT’nin dayandığı temel, moleküler sistemin ve dalga fonksiyonunun elektronların olasılık yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak tanımlanmasıdır [40,41].

Bu yöntemde elektronik enerji ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.22)$$

E^T : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimidir.

E^V : Çekirdek çiftleri arasındaki itmeyi ve çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimidir.

E^J : Elektron-elektron itme terimidir (elektron yoğunluğunun coulomb etkileşim terimi).

E^{XC} : Değiş-tokuş korelasyon terimi, geriye kalan elektron- elektron etkileşimlerini içerir.

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

E^J , aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.23)$$

$E^T + E^V + E^J$ toplamı, ρ yük dağılımının klasik enerji ifadesine karşılık gelir.

E^{XC} , “değiş-tokuş korelasyon” terimi, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik olmasından doğan değiş-tokuş enerjisi ve tek tek elektron hareketlerindeki dinamik korelasyondan oluşur.

Hohenberg ve Kohn, E^{XC} 'nin ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu gibi ifade edilebileceğini göstermişlerdir [40]. E^{XC} yalnızca spin yoğunluklarının ve bu spinlerin mümkün gradiyentlerini içeren bir integral gibi yazılabilir:

$$E^{XC}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.24)$$

$$\rho_\alpha; \alpha \text{ spin yoğunluğu} \quad (2.25)$$

$$\rho_\beta; \beta \text{ spin yoğunluğu} \quad (2.26)$$

$$\rho_\alpha + \rho_\beta; \text{toplam elektron yoğunluğu} \quad (2.27)$$

şeklindedir.

E^{XC} genelde iki kısma ayrılır. Bunlar aynı spin etkileşmelerini gösteren “değiş-tokuş” ve karşıt spin etkileşmelerini gösteren “korelasyon” kısımlarıdır:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.28)$$

Buradaki üç terim de ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Değiş-tokuş ve korelasyon kısımları da “lokal fonksiyonlar” ve “düzeltilmiş gradiyent fonksiyonlar” olmak üzere ikiye ayrılır. Lokal fonksiyonlar, yalnızca ρ elektron yoğunluğuna bağlı olan fonksiyonlardır.

Lokal değiş-tokuş fonksiyonlar:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.29)$$

şeklindedir. ρ elektron yoğunluğu, \vec{r} 'nin bir fonksiyonudur. Bu denklem molekül sistemlerinin tanımının yapılmasında yetersiz kalmaktadır.

Becke; 1988’de LDA (yerel yoğunluk yaklaşımı) değiş-tokuş fonksiyonuna dayandırılan gradiyent düzeltmeli değiş-tokuş fonksiyonunu formülize etmiştir.

Gradyent düzeltmeli değiş-tokuş fonksiyonlar:

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilir. Burada x

$$x = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla\rho| \quad (2.31)$$

ile ifade edilir. Burada γ , soygaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjilerini fit etmek için seçilen bir parametredir. Becke bunun değerini 0,0042 Hartree olarak bulmuştur. Eşitlik (2.30)’a bakılırsa Becke fonksiyonunun, LDA değiş-tokuş fonksiyonuna bir düzeltme olduğu görülür ve bu fonksiyon, LDA fonksiyonunun yetersizliğini giderir.

Korelasyon fonksiyonunun lokal kısmı aşağıdaki şekildedir:

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c \left[r_s(\rho(\vec{r}), \zeta) \right] d^3\vec{r} \quad (2.32)$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3} \quad (2.33)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (2.35)$$

$$r_s : \text{yoğunluk parametresi} \quad (2.36)$$

$$\zeta : \text{relative spin polarizasyonu} \quad (2.37)$$

$\zeta = 0$: α ve β yoğunluklarına uyar.

$\zeta = 1$: tüm α yoğunluklarına uyar.

$\zeta = -1$: tüm β yoğunluklarına uyar.

DFT yöntemleri, bir korelasyon fonksiyonu ile bir değiş-tokuş fonksiyonunun birleşimiyle oluşmaktadır. Örneğin bilinen BLYP fonksiyonu Lee, Yang ve Parr'ın düzeltilmiş gradiyent korelasyon fonksiyonu ile Becke'in düzeltilmiş gradiyent değiş-tokuş fonksiyon çifti ile oluşur. DFT yöntemleri daha etkilidir çünkü elektron korelasyon etkilerini içerir.

2.4.4 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Hartree Fock (HF) teorisinin temeli dalga mekaniğine dayanır. Bu teori kinetik enerji için makul sonuçlar verirken, değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve korelasyon enerjilerini hesaplamaz. DFT yöntemleri ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için daha doğru sonuçlar verir. Bu sebeple enerji ifadesinin daha doğrulukla hesaplanması için HF veya DFT yöntemleri yerine, toplam elektronik enerji ifadesinde her ikisinin enerji ifadesi kullanılarak bazı karma

modeller türetilmiştir. Bu tür karma modeller toplam enerji, geometrik yapı parametreleri, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklüğü diğer modellere göre daha iyi hesaplamaktadır.

Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için BLYP ve B3LYP gibi karma modellerini üretmiştir. E_{xc} değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir [42]:

$$E_{karma}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.38)$$

Burada C'ler sabitlerdir. Karma modeller içinde en iyi sonuç verenlerinden biri; Becke'in üç parametrelili, Lee Yang Parr (LYP) korelasyon enerjili karma yöntemi B3LYP'dir. Bu modelde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_2 (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.39)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada, $c_0=0,2$, $c_1=0,7$ ve $c_2=0,8$ katsayıları deneysel sonuçlardan türetilmiş sabitlerdir. Sonuç olarak B3LYP modeline göre toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir.

2.5 GAUSSIAN 09 PROGRAMI

Gaussian 09 moleküler mekanik, yarı yeneysel ve ab initio yöntemleri içeren oldukça kapsamlı bir programdır ve bu yöntemler için çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09 programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş hallerini tarayabilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termodinamik özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için

kuantum kimyasal hesaplanmasında kullanılır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir [38].

Bu programla birlikte “GaussView” programı bir molekülün 3 boyutlu tasarımını yaparak Gaussian paket programları için giriş dosyaları hazırlanmasını sağlar ve program çıktılarını görselleştirir. Bu program Gaussian programından elde edilen sonuçları görselleştirerek yorumlanmasına yardım eder.

2.5.1 Gaussian Programında Kullanılan Baz Setleri

Bir moleküldeki her bir elektronun tek elektron dalga fonksiyonu, moleküldeki atomik orbitallerin katkısıyla oluştuğundan, tek elektron moleküler dalga fonksiyonları, moleküldeki atomların dalga fonksiyonlarının bir lineer toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir (LCAO yöntemi):

$$\Phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (2.41)$$

Burada χ_k k . atomik orbital fonksiyonunu, Φ_i i . elektronun tek elektron moleküler dalga fonksiyonunu, c_{ik} : χ_k 'nın, Φ_i üzerindeki katkısını göstermektedir.

Atomik orbitallerin lineer kombinasyonundan oluşan molekül orbitalleri baz fonksiyonları olarak bilinirler ve bu baz fonksiyonlarının toplamı ise baz setlerini oluşturmaktadır. Baz setleri, moleküldeki orbitallerin matematiksel gösterimidir. Baz setlerinin genişletilmesi için elektronlar üzerindeki kısıtlamalar azaltılarak molekül orbitalleri gerçek değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır. Molekül orbitallerinin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için atomik orbital dalga fonksiyonlarının belirlenmesi gerekmektedir [43].

Bunun için molekülde her atoma bir grup baz fonksiyonu karşılık getirilerek baz setleri oluşturulur. Baz fonksiyonları Slater–Tipi Orbitallerin (STO) ve Gaussian–Tipi Orbitallerin (GTO) lineer kombinasyonlarından seçilebilir.

STO'lar genellikle iki atomlu moleküllerde kullanılırlar. Hidrojen atomu ve diğer tek elektronlu iyon atomlar için Schrödinger eşitliğinin çözümüyle elde edilen fonksiyonlar kullanılarak bu orbitaller oluşturulmuştur:

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m,\xi} Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (2.42)$$

Buradan elde edilen çözümün radyal kısmı ($r^{n-1} e^{-\xi r}$) elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığın değişmesiyle elde edilir. Radyal kısım n ve l kuantum sayılarına bağlı olarak değişir. Küresel kısım $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, s, p, d, f gibi orbital fonksiyonlarına bağlı olarak belirlenir. Küresel kısım l ve m kuantum sayılarına bağlı olarak değişir. ξ baz fonksiyonlarının boyutunu karakterize eder. $N_{n,l,m,\xi}$ ise normalizasyon katsayısıdır.

Slater tipi orbitaller küresel simetrik elektron dağılımına sahip atomik orbital tanımlamada oldukça iyi sonuç vermelerine rağmen, eksensel simetrideki elektron dağılımına sahip molekül orbitallerinin oluşturulmasında aynı başarıyı göstermemektedir. Bu yüzden molekül için elektron yoğunluğunu gerçek durumlara yaklaştıran primitif Gaussian fonksiyonları kullanılmaya başlanmıştır. GTO'lar aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$\chi_{a,b,c}(r, \theta, \phi) = N_{a,b,c,\alpha} x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (2.43)$$

Burada a , b , c kuantum sayıları orbitallerin yönüne ve açısal şekline bağlı olarak değişir. Eğer a , b , c kuantum sayılarının toplamı 0 ise s-tipi, 1 ise p-tipi, 2 ise d-tipi, 3 ise f-tipi Gaussian fonksiyonu olarak isimlendirilirler. Baz fonksiyonlarının radyal boyutlarını α belirler. $N_{a,b,c,\alpha}$ ise normalizasyon katsayısıdır. Baz fonksiyonu tek bir Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa “sıkıştırılmamış baz fonksiyonu” denir. Birden çok Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa “sıkıştırılmış baz fonksiyonu” denir. Baz fonksiyonları, iki Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa ikili zeta, ve üç Gaussian fonksiyonundan oluşuyorsa üçlü zeta baz setleri adı verilir. Bunlara, 3-21G ve 6-311G baz setleri sırasıyla örnek olarak verilebilir.

Molekülleri gerçek molekül yörüngelerine yaklaştırmak amacıyla, polarizasyon ve difuse fonksiyonları baz fonksiyonuna dahil edilir.

Anyonik moleküller ve çiftlenmemiş elektron içeren orbitallere sahip moleküller için difuse orbitalleri eklenir. Difuse fonksiyonlarının dahil edilmesi atomik orbitallerin daha geniş bir uzay bölgesine sahip olmalarını ve böylece kimyasal bağların uzunluklarının, difuse fonksiyonlarının dahil edilmediğinden daha büyük olmasına neden olmaktadır. Baz setlerine difuse fonksiyonlarını dahil etmek için “+” veya “++” işareti kullanılır. Hidrojen dışındaki ağır atomlar için “+” işareti, hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için “++” işareti ile gösterilir. 6-31+G ve 6-31++G baz setleri örnek olarak verilebilir.

Molekül içindeki çekirdekler diğer çekirdeklerin etrafındaki polarize elektron yoğunluğunu bozduğundan, serbest atomların s, p, d, f gibi orbitallerinden daha esnek olan moleküler orbitallerin oluşturulması gerekir. Bunu sağlamanın en iyi yolu baz fonksiyonlarına daha yüksek açısız momentum kuantum sayısı eklemektir.

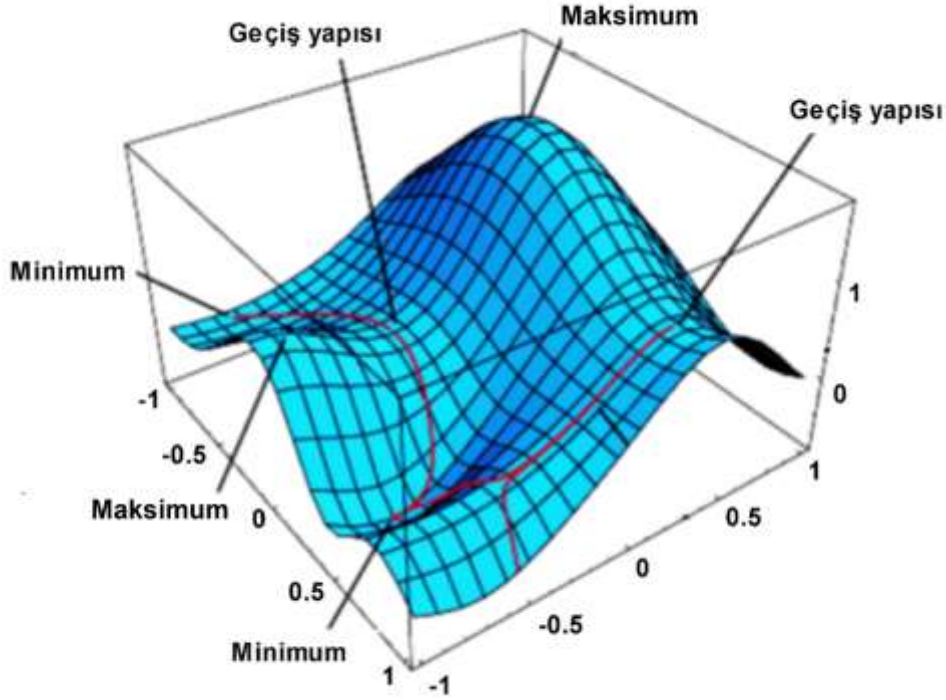
Polarizasyon fonksiyonları baz setlerine katılarak moleküler orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerinden oluşturulur. Bunlara örnek olarak, 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz fonksiyonları gösterilebilir. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için “d”, hidrojen atomları için “p” ve geçiş metalleri için “f” isimlerini alırlar.

Her bir temel setin nasıl okunacağını anlamak önemlidir. *k-nlmG* temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde *k* iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterirken *nlm* hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (*nl*) var ise ikili yarıma, (*nlm*) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Temel set gösteriminde G’den önce difuse fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G’den sonra parantez içinde d, df, p, pd harfleri kullanılır.

2.5.2 Gaussian Programında Molekülün En Kararlı Hali için Geometrik Parametrelerin Hesaplanması

Bir molekül sisteminin yapısındaki küçük değişimlere karşılık gelen enerjisindeki değişimler potansiyel enerji yüzeyi ile ifade edilir. Bu molekül sisteminin potansiyel enerji yüzeyi bilinirse, denge durumundaki geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulunabilir. Potansiyel enerji yüzeyi, N atom sayısı olmak üzere molekülün $3N-6$ serbestlik derecesinin sayısı ile aynı boyuta sahiptir. Bu potansiyel enerji yüzeyinin en çukur noktası,

molekülün en kararlı durumuna karşılık gelen noktadır ve “durağan (stationary)” nokta veya “global minimum” olarak isimlendirilir. Bir eksen boyunca maksimum, diğer eksen boyunca minimuma karşılık gelen noktaya “eyer noktası (saddle point)” denir. Bu noktalar iki denge yapı arasındaki geçiş yapılarını belirtirler.



Şekil 2.6 Potansiyel Enerji Yüzeyi.

Potansiyel enerjinin koordinatlara göre birinci türevi yani gradientin sıfır olduğu noktalar; minimumlar, eyer noktaları ve maksimumlardır. Kuvvet gradientin negatiftir o nedenle bu noktalarda kuvvette sıfırdır. Enerjinin koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Minimumlarda tüm kuvvet sabitleri pozitifdir, eyer noktaları ve maksimumlar bir veya daha fazla negatif işaretli kuvvet sabitine sahiptir. Bir tane negatif kuvvet sabiti içerenler birinci dereceden eyer noktalarıdır ve iki minimum arasındaki geçiş durumunu gösterir. Geçiş durumlarında, kuvvet sabitlerinden biri negatiftir bu nedenle bir tane “sanal” titreşim frekansı bulunur.

Gaussian paket programında yapılan en temel işlem bir sistemin en kararlı durumuna karşılık gelen geometrik parametrelerin hesabıdır. Optimizasyon için molekülün başlangıç geometrisi kartezyen koordinat veya iç koordinat (z-matrisi) cinsinden girilir, hesaplama için temel set seçilir ve optimizasyon başlatılır. Program potansiyel enerji yüzeyini dolaşır, enerji ve

gradiyenti hesaplar ve hangi yöne ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent, yüzey boyunca mevcut noktaların eğimini belirler. Her bir çevrimde gradiyentin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değişir ve bu hesaplamalar minimum bir değere ulaşıncaya kadar tekrarlanır. Bir molekülün bir konformasyonu için gerçekleştirilen geometri optimizasyonu sürecinde molekülün elektronik enerjisi çekirdekler arası uzaklığın fonksiyonu olarak en düşük enerji değerine ulaşılanaya kadar hesaplanır.

2.5.3 Gaussian Programında Molekülün En Kararlı Hali için Titreşim Dalgasayılarının Hesaplanması

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometrik parametrelerin global minimuma ait olup olmadığını anlamak için aynı yöntem ve aynı baz seti ile titreşim dalgasayısı hesabı yapılır. Eğer elde edilen dalgasayılarının tamamı pozitif değerde ise geometri optimizasyonu işlemi sonrası bir durağan nokta (global minimum) elde edilmiş demektir. Elde edilen dalgasayılarının en az biri negatif değerde ise kullanılan parametrelerin global minimuma karşılık gelmediğini gösterir.

Gaussian programında titreşim analizinin gerçekleşmesi sırasında birçok aşamadan geçilmektedir [44]. Gaussian programının ilk aşamasında Hessian kütle ağırlığı kuvvet matrisleri oluşturulur. Hessian matrisi, atomların kartezyen yer değiştirmelerine bağlı olarak potansiyel enerjinin ikinci türevi kullanılır:

$$f_{CART_{ij}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (2.44)$$

N atom sayısı olmak üzere; bu matris $3N \times 3N$ boyutundadır. Burada $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ kartezyen yer değiştirme koordinatlarıdır (CART). $()_0$ ise türevin denge konumunda alındığını gösterir. Gaussian programı öncelikle kuvvet sabitlerini kütle ağırlıklı kartezyen koordinatlara (MWC) çevirir:

$$f_{MWC_{ij}} = \frac{f_{CART_{ij}}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.45)$$

$$q_1 = \sqrt{m_1} \xi_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_2} \xi_2 = \sqrt{m_2} \Delta y_1 \quad (2.46)$$

Burada q_1, q_2 kütle ağırlıklı yer değiştirme koordinatları ve $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta z_N$ atomların iç yer değiştirme koordinatlarıdır. Bunlardan sonra eylemsizlik momentleri belirlenir. Bunun için kütle merkezi orjine getirilir. α atom sayısı olmak üzere kütle merkezi (R_{COM}) aşağıdaki gibi bulunur:

$$R_{COM} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha}} \quad (2.47)$$

Daha sonraki adımda eylemsizlik momenti üretilir:

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} y_{\alpha}) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} x_{\alpha}) & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} z_{\alpha}) \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} x_{\alpha}) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} y_{\alpha}) & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

Bu simetrik matris köşegenleştirilip, temel momentler I' (özdeğerleri) ve I' 'nin normalize vektörlerinden oluşan 3×3 'lük bir matris olan X elde edilir:

$$I' = X^{\dagger} I X \quad (2.49)$$

Dönü ve ötelenme çerçevesinde koordinatlar oluşturulur:

$$S = D q \quad (2.50)$$

D matrisi q kütle ağırlıklı iç koordinatlara (S) dönüştürülür. Bundan sonra Hessian matrisi iç koordinatlara dönüştürüp köşegenleştirilir. Hessian matrisini yeni iç koordinatlara dönüştürmek için aşağıdaki program kullanılır.

Kütle ağırlıklı yer değiştirme koordinatlarına bağlı kuvvet sabitleri matrisi oluşturulur:

$$f_{INT} = D^\dagger f_{MWC} \quad (2.51)$$

Özvektörlerden oluşan dönüşüm matrisine L dersek,

$$L^\dagger f_{INT} L = \Lambda \quad (2.52)$$

eřitlięini elde ederiz. Elde ettięimiz köřegen matrisin özdeğerleri frekansları verir:

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (2.53)$$

İndirgenmiş kütlenin, kuvvet sabitlerini hesaplırsak, indirgenmiş kütle ifadesi,

$$\mu_i = \left(\sum_k^{3N} I_{CART_{k,i}^2} \right)^{-1} \quad (2.54)$$

olur ve kuvvet sabiti ifadesi,

$$k_i = 4\pi^2 \tilde{\nu}_i^2 \mu_i \quad (2.55)$$

şeklinde yazılır.

2.5.4 ZPE (Sıfır Nokta Enerjisi) ve Termodinamik Düzeltmeler

Bir geometri optimizasyonu ile hesaplanan toplam enerji potansiyel enerji eğrisindeki minimum değerdir. Bununla birlikte, bir molekül aslında bu enerjiye asla sahip olamaz, çünkü her zaman bir miktar titreşim hareketine sahip olması gerekir. Çoğu bilgisayar programı, titreşim frekanslarıyla birlikte en düşük enerji titreşim modunda olması nedeniyle sıfır noktası enerji düzeltmesini hesaplar. Doğru sonuçlar için sıfır noktası enerji düzeltmesi, optimize geometri için toplam enerjiye eklenir. Bu düzeltilmiş değer daha sonra çeşitli konformerlerin,

izomerlerin ve benzerlerinin bağıl enerjilerinin hesaplanmasında kullanılabilir ve deneysel sonuçlara biraz daha yakın olmalıdır.

Moleküler entalpiler ve entropiler, elektronik enerjilerin yanısıra, öteleme, titreşim ve dönme hareketlerinden gelen katkılara ayrılabilir. Bu değerler, titreşim frekans hesaplamaları sonucunda oluşan Gaussian programı çıkış dosyasında birlikte bulunur.





BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 GİRİŞ

Bu bölümde LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının elde edilmesi, spektrumlarının kaydedilmesi ve teorik hesaplamalarda (geometrik yapı, titreşim analizi, elektronik ve moleküler özelliklerin incelenmesi) kullanılan yöntemler ile ilgili bilgiler verilmiştir.

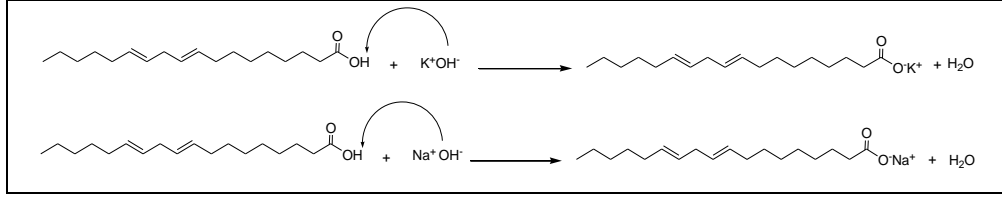
3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

LA (sıvı) (>99%) ve AA (>99%) (sıvı) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmış ve oksidasyonu önlemek amacıyla -20 °C'de muhafaza edilmiştir. LA'nın metal tuzlarının hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddelerden sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) Emir Kimya firmasından temin edilmiştir.

3.2.1 Tuzların Sentezi

LA'nın sodyum ve potasyum tuzları aşağıdaki deneysel aşamalar izlenerek elde edilmiştir.

7 mmol LA, 10 mL etanol içinde çözülerek 1M sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit stok çözeltisine (7mL) ilave edilmiştir. Karışım 60 dakika boyunca geri soğutulmuş (reflux) oluşan çökelti süzgeç kağıdından geçirilmiş ve elde edilen katılar etanol (% 70) ile yıkanmıştır. Elde edilen sodyum [sodyum linoleat ($C_{18}H_{31}NaO_2$), NaLA] ve potasyum [potasyum linoleat ($C_{18}H_{31}KO_2$), KLA] LA tuzları 35 °C'de vakum etüvünde 24 saat süre ile kurutulmuştur. LA'nın sodyum ve potasyum tuzuna ait sentez aşamaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının sentez mekanizması.

Elde edilen beyaz renkli NaLA ve sarımsı beyaz KLA tuzları sabunsu formda olup spektrumları kaydedilinceye kadar ağzı kapalı cam tüpte saklanmıştır.

3.2.2 Titreşim Spektrumlarının Kaydedilmesi

AA (sıvı), LA (sıvı), LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının (sabunsu) ATR-FTIR spektrumları, 4000-650 cm^{-1} dalgasayısı aralığında, 32 taramada 4 cm^{-1} 'lik spektral çözünürlükte, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi (Bülent Ecevit Üniversitesi, Kimya Bölümü) kullanılarak kaydedildi.

Ayrıca, tuzların FTIR spektrumları Potasyum Bromür (KBr) disk yöntemi ile de kaydedildi. Bu teknikte 1 mg madde, 100 mg KBr toz agat havanda dövülerek karıştırıldı. Hidrolik preste sıkıştırılarak 13 mm çapında şeffaf disk haline getirilen disklerin, FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum One FTIR Spektrometresinde (Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü), 4000-450 cm^{-1} spektral aralığında kaydedildi. Her spektrum kaydedilmesi öncesi ortam etkisinin olmaması için background (arkafon) alındı.

LA, Sodyum Linoleat (NaLA) ve Potasyum Linoleat (KLA)'nın mikro-Raman spektrumları, LabRAM (Horiba-Jobin-Yvon) marka ve 100× büyütme objektif (Olympus, France) kullanılarak (ODTÜ Kimya Bölümü) 3500-100 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. He-Ne lazer (632,8 nm) kaynağı olan spektrometre cihazının lazer gücü örnek yüzeyinde yaklaşık 10 mW olarak ayarlanmıştır.

3.3 HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bu çalışmada, konformasyon analizi, minimum enerjilerdeki geometrik yapı optimizasyonu, harmonik titreşim dalgasayıları, elektronik ve moleküler parametreler, Gaussian 09 programı kullanılarak hesaplanmıştır.

Program çıktılarını görsel olarak inceleyebilmek amacıyla, GaussView 5.0 arayüz programı kullanılmıştır. Hesaplamalar Bülent Ecevit Üniversitesi merkezi bilgisayarlar (Linux workstations) kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1 Konformasyon Analizi ve Geometrik Yapı

Bu çalışmanın ilk kısmında omega-6 yağ asitleri; LA (18:2), GLA (18:3), EDA (20:2), DGLA(20:3), AA (20:4), DPA (22:2), DTA (22:4), DDA (22:5), TTA (24:4) ve TPA (24:5) için yarı deneysel PM3 yöntemi kullanılarak konformasyon analizi yapılmıştır. Her bir molekül için, çift bağlar arasında kalan dihedral açıları ve karboksil gruba ait C-C-O-H açısı seçilerek, -180°'den 180°'ye kadar 10°'lik adımlarla potansiyel enerji yüzeyi taranmıştır.

İki dihedral açısı kullanılarak iki boyutlu potansiyel enerji yüzeyi elde edilmesi uzun bir CPU zamanı gerektirdiğinden, bunun yerine daha kolay bir yöntem olarak seçilen tek bir dihedral açısı ile konformasyon taraması yapılmıştır. Her molekülde konformasyonu belirleyen birden fazla dihedral açısı olduğundan, her molekül için birden fazla PES taraması yapılmıştır. Konformasyon analizi için ab-initio yöntemlerini kullanmak uzun zaman alacağından, moleküler enerji ve bağ uzunluklarının hesaplanmasında yarı deneysel yöntemler içinde diğerlerine göre daha verimli sonuçlar veren PM3 yöntemi kullanılmıştır. Konformasyon analizi sonucu elde edilen tüm PES'ler incelenerek her molekül için minimum enerjili geometrik yapı bulunmuştur. Minimum enerjili yapılar, DFT/B3LYP yöntemi ile optimize edilmiştir. Optimizasyon için, kutuplanma etkisini (atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur) gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difuse fonksiyonlarını içeren 6-311++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.

Omega-6 yağ asitlerinin temeli olan LA ve AA'nın, PM3 ile bulunan minimum enerjili geometrik yapılarını daha kesinlikle bulabilmek ve kararlı yapılar üzerinde daha detaylı çalışmalar yapabilmek amacıyla bu moleküllerin konformasyon analizi DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile yapılmıştır. LA'nın konformasyon analizi için X-ışını tek kristal verileri, Cambridge yapı veri bankasından alınarak (REF CSD kod: LINOLA, NBS515621) geometrik giriş yapısı olarak kullanılmıştır. AA'nın konformasyon analizi için literatürde teorik

olarak hesaplanan ve minimum enerjili molekül yapısı olarak verilen geometrik parametreler kullanılarak, giriş geometrisi oluşturulmuştur [27].

LA ve AA'nın minimum enerjili konformerlerini belirlemek amacıyla C=C çift bağlarını içeren dihedral açılara ek olarak karboksil gruba ait C-C-O-H açısında kullanılarak -180° den 180° ye kadar 10° 'lik adımlarla, potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmıştır. LA ve AA moleküllerinin her farklı dihedral açısı için oluşturulan PES tarama sonuçlarından farklı minimumlara karşı gelen geometrik yapılar göz önüne alınarak tüm geometriler 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Bağlı enerjiler, toplam enerjiye sıfır noktası titreşim enerjileri (ZPE) eklenerek elde edilmiştir.

Omega-6 yağ asitleri, yapılarında karboksil grup bulundurduklarından karboksilik asitlerdir. Karboksilik asitler bağımsız halde monomer, kendi molekülleriyle hidrojen bağı oluşturarak dimer formunda veya bazen bir hidrojen bağı polimerik formda olabilir. Bu nedenle, yapısal ve spektroskopik özelliklerini detaylı bir şekilde incelemeyi amaçladığımız LA ve AA'nın en düşük enerjili yapıları (konformer) göz önünde bulundurularak dimer form oluşturulmuş ve dimer yapılar DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen en düşük enerjili konformerlerin monomer ve dimer formlarına ait geometrik yapı parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları) deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Ayrıca en düşük enerjili monomer LA konformerinin sodyum ve potasyum tuzları için geometrik yapılar oluşturularak, DFT-B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemi ile geometri optimizasyonu yapılmıştır. Sodyum (Na^+) ve potasyum (K^+) metal iyonlarının LA'ya bağlanmasının molekül geometrisinde meydana getirdiği değişimler karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir.

3.3.2 Harmonik Titreşim Dalgasayılarının Hesabı

Omega-6 yağ asidi moleküllerinin, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile optimize edilen minimum enerjili yapıları giriş olarak kullanılarak aynı yöntem ile harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) hesaplanmış ve teorik IR spektrumları elde edilmiştir. Tüm optimize yapılar için hesaplanan harmonik titreşim dalgasayılarının pozitif olması, onların temel durum kararlı geometrik yapılarda olduklarını göstermektedir.

DeneySEL ve teorik titreşim spektrumlarını karşılaştırmak amacıyla LA ve AA'nın konformasyon analizi sonucu bulunan en düşük enerjili optimize yapıları için, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile harmonik titreşim dalgasayıları (cm⁻¹) hesaplanmıştır. Sıvı fazdaki LA ve AA'nın deneySEL spektrumlarında gözlenen titreşim bandlarının hangi tür titreşim moduna ait olduğunun anlaşılması yani spektral band işaretlemelerini tam olarak yapabilmek amacıyla, PED değerleri hesaplanarak normal mod analizi yapılmıştır. Bu analiz için VEDA 4 programı kullanılmıştır [45].

Bir molekülün deneySEL infrared spektrumlarında gözlenen titreşim band dalgasayılarının değerleri üzerinde anharmonik etkisi vardır. Aynı zamanda infrared spektrumunun sıvı fazda kaydedilmesi, teorik hesaplar yapılırken ise gaz fazında tek bir molekülün gözönüne alınması moleküler arası etkileşimin göz önüne alınmaması gibi etkilerle deneySEL ve teorik hesaplamalar arasında farklılıklar olmaktadır. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde harmonik yaklaşıklıkla hesaplanan dalgasayıları ile deneySEL dalgasayıları arasındaki uyumu sağlamak amacıyla, hesaplanan dalgasayıları, titreşim dalgasayılarının 1800 cm⁻¹'e eşit veya daha büyük değerleri için 0,96 ile ve 1800 cm⁻¹'in altındaki değerleri için 0,98 ile çarpılarak ölçeklendirilmiştir.

Sıvı fazda karboksilik grubu olan moleküllerin dimer formda daha kararlı olduğu bilindiğinden moleküllerin optimize dimer formlarının harmonik titreşim dalgasayıları hesaplanmıştır. Ayrıca NaLA ve KLA'nın optimize edilmiş geometrilerinden yola çıkarak aynı yöntem ile harmonik titreşim dalgasayıları hesaplanmıştır.

3.3.3 Teorik Raman Spektrumları

Serbest haldeki LA ve LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının deneySEL ve teorik Raman spektrumlarını karşılaştırmak için Raman spektrumları hesaplanmıştır. Bu amaçla LA, NaLA ve KLA'nın Gaussian 09 programı ile hesaplanan Raman aktiviteleri, aşağıdaki bağıntı kullanılarak GaussSum programı [46] ile bağıl Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür [47]:

$$I_i = \frac{f(\nu - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right]} \quad (3.1)$$

Burada ν deneysel lazer uyarma dalgasayısı (cm^{-1}) (bu çalışmada, deneyde kullanılan He-Ne lazerin 632,8 nm dalgaboyuna karşılık gelen $\nu = 15822,87 \text{ cm}^{-1}$ kullanılmıştır), ν_i ; i. normal modun titreşim dalgasayısı ve S_i ; ν_i normal modunun Raman saçılma aktifliğidir. h , k , c ve T sırasıyla, Planck ve Boltzmann sabitleri, ışık hızı ve Kelvin cinsinden sıcaklıktır. f tüm pik şiddetleri için uygun seçilen ortak normalizasyon faktörüdür ve 10^{-12} 'ye eşit bir sabittir. Lorentzian band genişliği (FWHM) 10 cm^{-1} olarak kullanılmıştır [46].

3.3.4 HOMO-LUMO Enerjileri, Enerji Düzey Aralığı ve Diğer Moleküler Parametrelerin Hesabı

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlarda rol oynayan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi elektron verme yeteneğini, LUMO elektron alma yeteneğini karakterize eder. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı (ΔE), moleküler yapının kimyasal kararlılığı hakkında da bilgi verir.

Kimyasal sertlik ve yumuşaklık ise diğer önemli elektronik parametreler içinde ilk sıralarda yer alır. Bu parametreler kimyasal reaksiyon için büyük önem taşır ve kimyasal kararlılığının bir ölçütüdür. Kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (s) HOMO ve LUMO enerjilerinden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir [48]:

$$\eta = \frac{\Delta E}{2} \quad (3.2)$$

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (3.3)$$

PM3 yarı deneysel yöntemiyle konformasyon analizi gerçekleştirilen omega-6 yağ asitlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimizasyonu sonucu elde edilen minimum enerjili yapılarından yola çıkılarak en yüksek dolu moleküler orbitalin enerjisi olan E_{HOMO} , en düşük boş moleküler orbitalin enerjisi olan E_{LUMO} ve HOMO-LUMO enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Omega-6 yağ asitlerinin HOMO-LUMO moleküler orbital şekilleri, dipol moment, kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (s) değerleri aynı yöntem ile elde edilmiştir.

LA ve LA'nın Na ve K tuzlarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, kimyasal sertlik ve yumuşaklık gibi bazı diğer kimyasal parametreler hesaplanmıştır ve metal iyonlarının geometrik yapıda meydana getirdiği değişimler tartışılmıştır.





BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

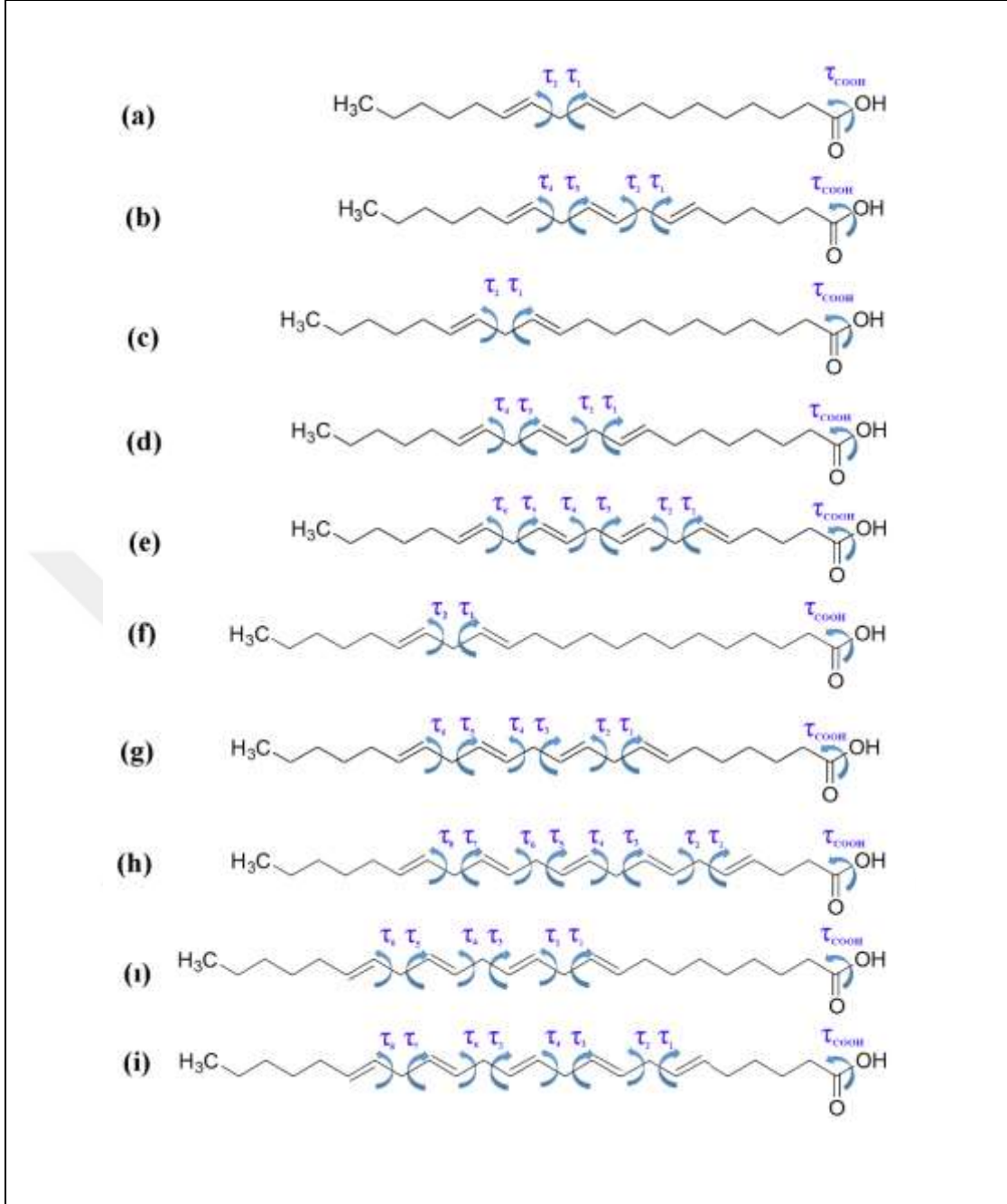
4.1 KONFORMASYON ANALİZİ

Bir kimyasal bileşiğin biyolojik özellikleri, molekül yapısına, atomlarının etkileşme potansiyellerine, geometrisine ve molekülün esnekliğine bağlıdır. Moleküler mekanik ve kuantum kimyasal hesaplamalar bir molekülün kimyasal, fiziksel ve konformasyonel incelenmesi için önemli araçlardır.

Bir molekülün bir iç tek bağının döndürülerek farklı geometrik şekillenimlerinin ve enerjilerinin incelenmesi, bu dönmeler sonucu elde edilen farklı molekül geometrilerinin (konformer) ve onlara ait enerjilerin birbirlerine göre farklarının incelenmesi (bağıl) konformasyonel analiz olarak isimlendirilir. Moleküllerin farklı geometrilerinin molekül enerjisi üzerine etkisi, moleküle ait potansiyel enerji yüzeylerinin incelenmesi ile mümkündür.

4.1.1 Omega-6 Yağ Asitlerinin Yarı Deneysel PM3 Yöntemi İle Yapılan Konformasyon Analizi ve Molekül Özellikleri

Omega-6 yağ asitleri grubuna dahil olan tüm moleküllerin konformasyon analizi için, yarı deneysel PM3 yöntemi ile çift bağlar arasında kalan dihedral açıları ve karboksil gruba ait C-C-O-H açısı seçilerek, -180° 'den 180° 'ye kadar 10° 'lik adımlarla potansiyel enerji yüzeyi taranmıştır. Omega-6 yağ asitlerinin potansiyel enerji yüzey taraması için seçilen dihedral açıları Şekil 4.1'de sırasıyla gösterilmiştir.



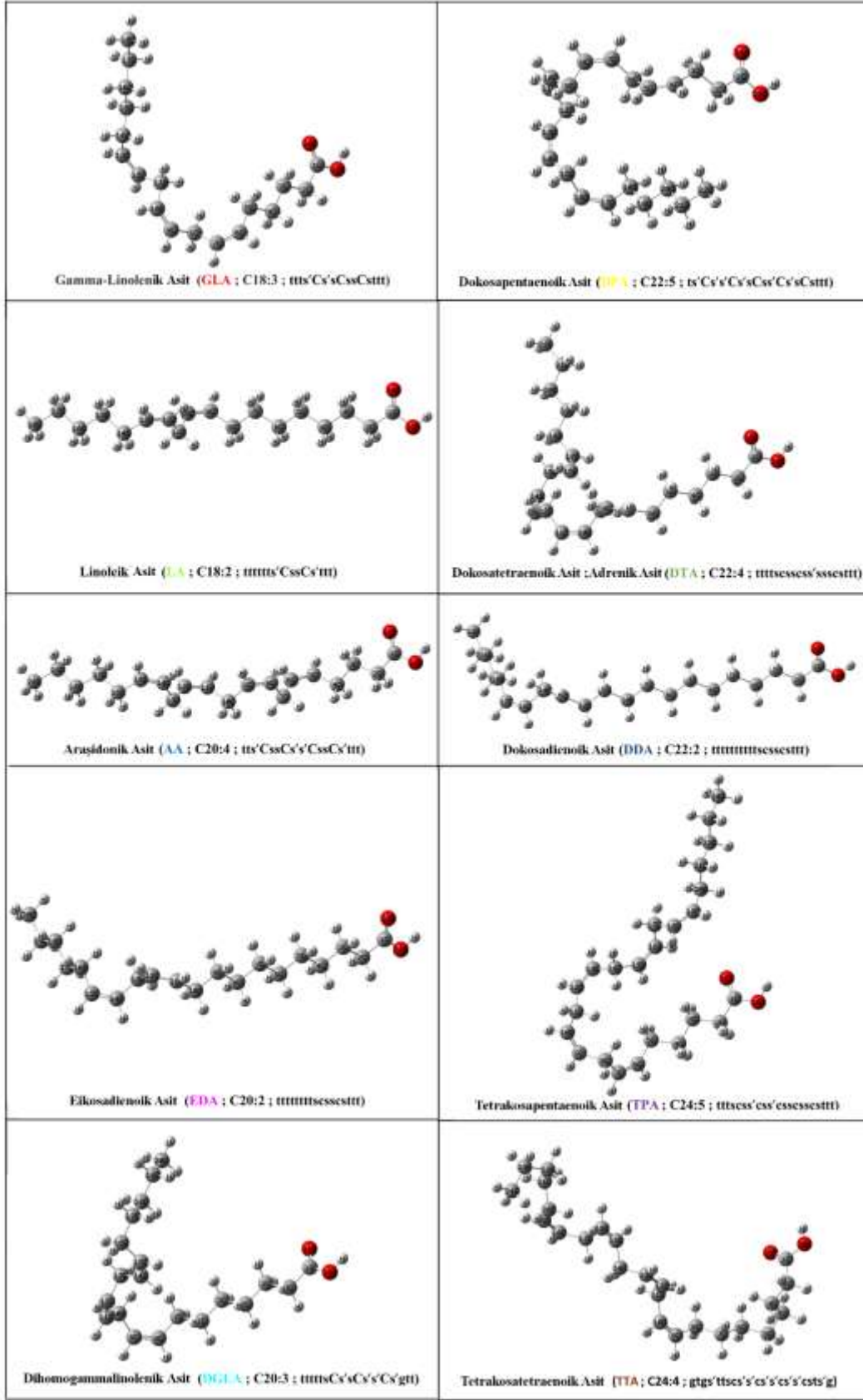
Şekil 4.1 a) Linoleik b) γ -linolenik c) Eikosadienoik d) Dihomo- γ -linolenik e) Araşidonik f) Dokosadienoik g) Adrenik h) Dokosapentaenoik ı) Tetrakosatetraenoik i) Tetrakosapentaenoik'in potansiyel enerji yüzey taraması için seçilen dihedral açıları.

Çalışmanın bu bölümünde, Linoleik (18:2) (LA), γ -linolenik (18:3) (GLA), Eikosadienoik (20:2) (EDA), Dihomo- γ -linolenik (20:3) (DGLA), Araşidonik (20:4) (AA), Dokosadienoik (22:2) (DDA), Adrenik (22:4) (DTA), Dokosapentaenoik (22:5) (DPA), Tetrakosatetraenoik (24:4) (TTA) ve Tetrakosapentaenoik (24:5) (TPA) yağ asitlerinin PM3 ile yapılan konformasyon analizleri sonucu bulunan en düşük enerjili molekül yapıları tartışılacaktır.

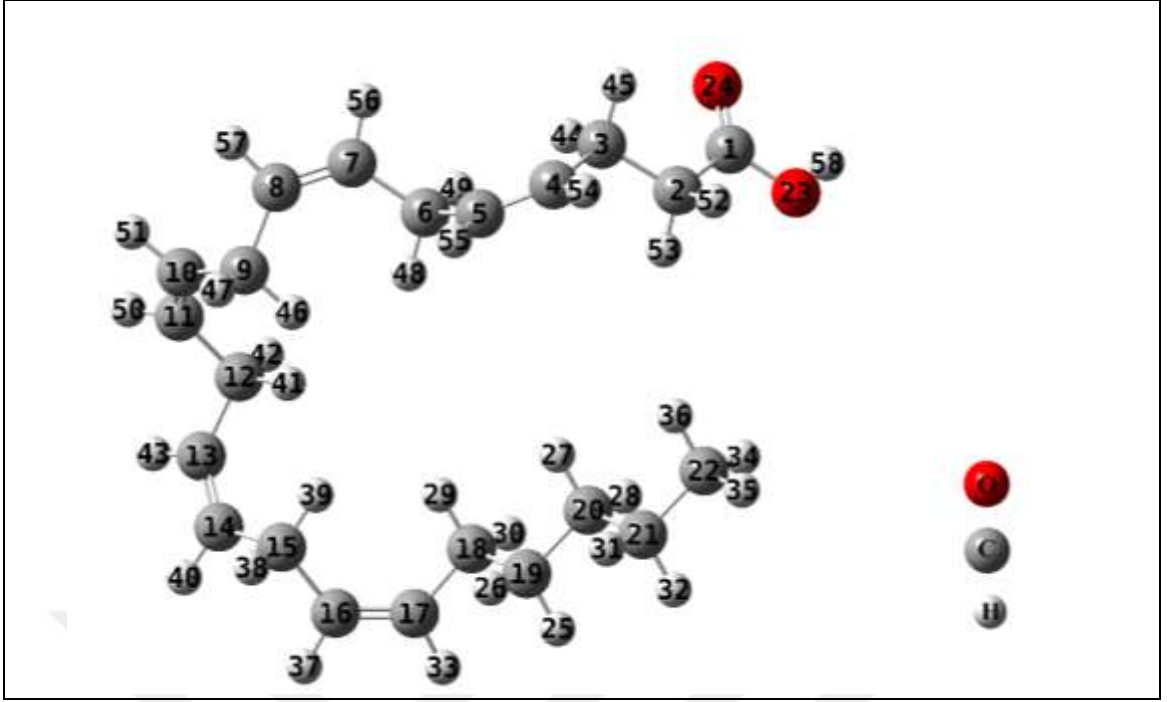
PM3 ile konformasyon analizi sonucunda bulunan en düşük enerjili konformerlerin geometri optimizasyonları, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle yapılarak, bulunan teorik molekül geometrileri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Ayrıca omega-6 yağ asitlerinin minimum enerjili konformerinin bazı dihedral açılarının karşılaştırması Çizelge 4.1’de yapılmıştır. Bu çizelgede yer alan $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ gösterimleri her bir yağ asidine ait PES taramasında kullanılan açılarını göstermektedir.

Tüm moleküllere bir örnek olmak üzere dokosapentaenoik asite ait atomik sembol ve numaralandırma Şekil 4.3’de verilmiştir.





Şekil 4.2 Omega-6 yağ asitlerinin elde edilen en düşük enerjili konformerlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometrik yapıları.



Şekil 4.3 Omega-6 yağ asitlerinden *cis*-4,7,10,13,16-dokosapentaenoik asidin kimyasal yapısı ve atomik numaralandırılması.

Omega-6 yağ asitlerinin minimum enerjili konformerlerin toplam enerjisi (E+ZPE; elektronik+zero-point vibrational) (Hartree, kcal/mol), karbon atomu (C) sayısı, metilen (CH₂) sayısı, çift bağ sayısı ve dipol moment (Debye) değerleri ise karşılaştırma amacıyla Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 Omega-6 yağ asitlerinin minimum enerjili konformerlerinin bazı dihedral açılarının karşılaştırılması.

Omega-6	GLA	LA	AA	DGLA	EDA	DPA	DTA	DDA	TPA	TTA
Dihedral (°)										
τ_{COOH} C2-C1-O-H	179,9	180,0	179,7	180,0	179,9	-180,0	-180,0	-180,0	179,5	-177,6
C3-C2-C1-O	179,6	179,9	177,5	-179,9	179,6	-179,1	-179,4	180,0	175,4	-163,7
C3-C2-C1=O	-0,5	-0,1	-2,7	0,1	-0,4	0,9	0,6	-0,1	-5,0	17,8
C1-C2-C3-C4	179,7	-179,9	179,1	180,0	179,9	-176,6	179,8	-180,0	177,7	72,2
O=C1-O-H	0,0	0,0	-0,1	180,0	-0,1	0,3	0,0	0,0	-0,1	0,9
C4-C5-C6-C7	-117,3	-179,5	0,0	179,7	-179,8	τ_1 -115,9	176,8	-179,8	121,8	-96,8
C5-C6-C7-C8	-0,6	179,5	τ_1 115,7	176,4	-179,7	τ_2 -115,7	117,0	-179,9	0,0	178,5
C6-C7-C8-C9	τ_1 -122,0	-176,3	τ_2 116,2	120,3	-179,4	-0,8	1,1	-179,7	τ_1 111,9	174,6
C7-C8-C9-C10	τ_2 124,6	-123,9	-0,1	0,7	-179,5	τ_3 -125,3	τ_1 117,2	-179,7	τ_2 -140,8	116,6
C8-C9-C10-C11	0,7	-0,1	τ_3 -117,0	τ_1 -125,3	177,4	τ_4 124,0	τ_2 113,8	-179,4	-1,7	-0,1
C9-C10-C11-C12	τ_3 117,7	τ_1 120,5	τ_4 -117,4	τ_2 129,6	119,2	0,4	0,6	-179,5	τ_3 120,5	τ_1 -118,7
C10-C11-C12-C13	τ_4 116,6	τ_2 117,6	-0,1	-0,2	1,2	τ_5 127,0	τ_3 125,9	177,5	τ_4 -144,3	τ_2 -114,4
C11-C12-C13-C14	1,2	0,1	τ_5 116,9	τ_3 -119,5	τ_1 116,2	τ_6 -123,1	τ_4 -124,8	119,4	-0,2	-1,1
C12-C13-C14-C15	118,6	-118,9	τ_6 117,0	τ_4 -114,6	τ_2 116,3	-0,2	119,4	1,2	τ_5 120,5	τ_3 -118,2
C13-C14-C15-C16	177,4	-177,2	-0,1	-0,2	1,1	τ_7 -126,9	τ_5 119,3	τ_1 115,9	τ_6 121,0	τ_4 -116,7
C14-C15-C16-C17	-179,8	-179,6	-118,6	-122,3	118,5	τ_8 126,8	τ_6 117,6	τ_2 116,0	0,0	-1,2
C15-C16-C17-C18	-179,8	179,9	-176,8	67,7	176,9	0,8	1,1	1,1	τ_7 112,2	τ_5 -117,7
C16-C17-C18-C19			-180,0	-179,6	-180,0	117,0	117,8	119,8	τ_8 113,8	τ_6 -122,0
C17-C18-C19-C20			-179,8	-179,6	-179,9	176,9	177,1	177,0	0,7	0,0
C18-C19-C20-C21						179,7	180,0	-179,6	117,7	120,2

Çizelge 4.2 Omega-6 yağ asitlerinin minimum enerjili konformerlerinin hesaplanan toplam enerjileri (E+ZPE), karbon atomu (C_n) sayısı, metilen sayısı ($(CH_2)_n$), çift bağ sayısı, C_1-C_N uzunluğu ve dipol moment değerleri.

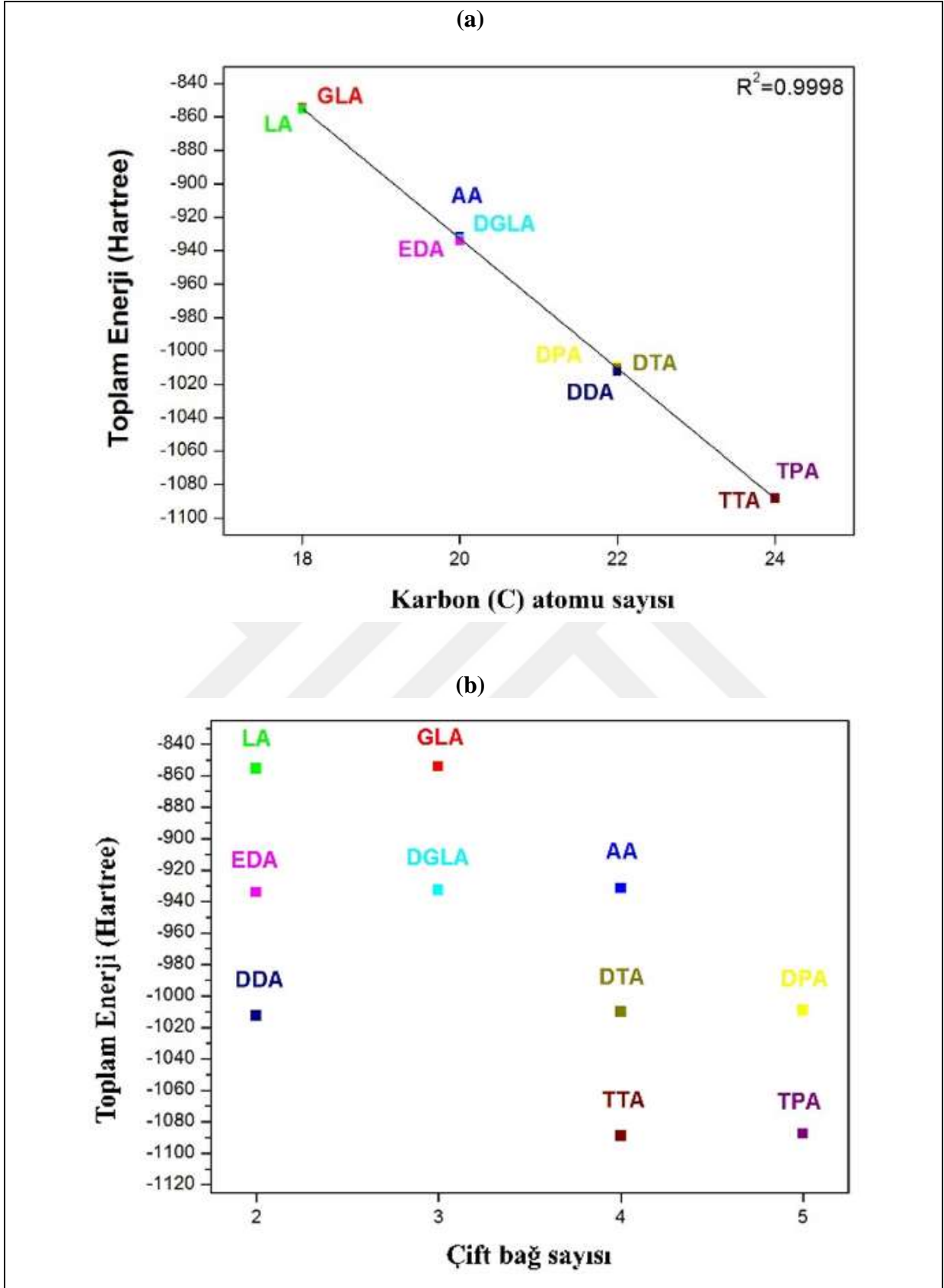
Omega-6	E+ZPE Hartree	C_n	$(CH_2)_n$	$(C=C)_n$	C_1-C_N (Å)	Dipol Moment (D)
GLA	-854,2084	18	10	3	25,305	1,105
LA	-855,4194	18	12	2	25,548	1,795
AA	-931,5901	20	10	4	28,133	1,946
DGLA	-932,7997	20	12	3	28,374	1,133
EDA	-934,0112	20	14	2	28,602	1,561
DPA	-1008,9695	22	10	5	30,950	1,672
DTA	-1010,1821	22	12	4	31,196	1,107
DDA	-1012,6034	22	16	2	31,668	1,558
TPA	-1087,5620	24	12	5	34,020	1,297
TTA	-1088,7635	24	14	4	34,313	1,560

Omega-6 yağ asitlerinin taşıdığı öneme rağmen bugüne kadar LA ve AA dışında diğer omega-6 yağ asitlerinin X-ışını kırınımı tek kristal ve NMR tekniklerinden elde edilen yapısal verileri mevcut değildir. Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'den görülebileceği gibi optimizasyon sonucu elde edilen omega-6 asitleri *cis* konfigürasyonundadır.

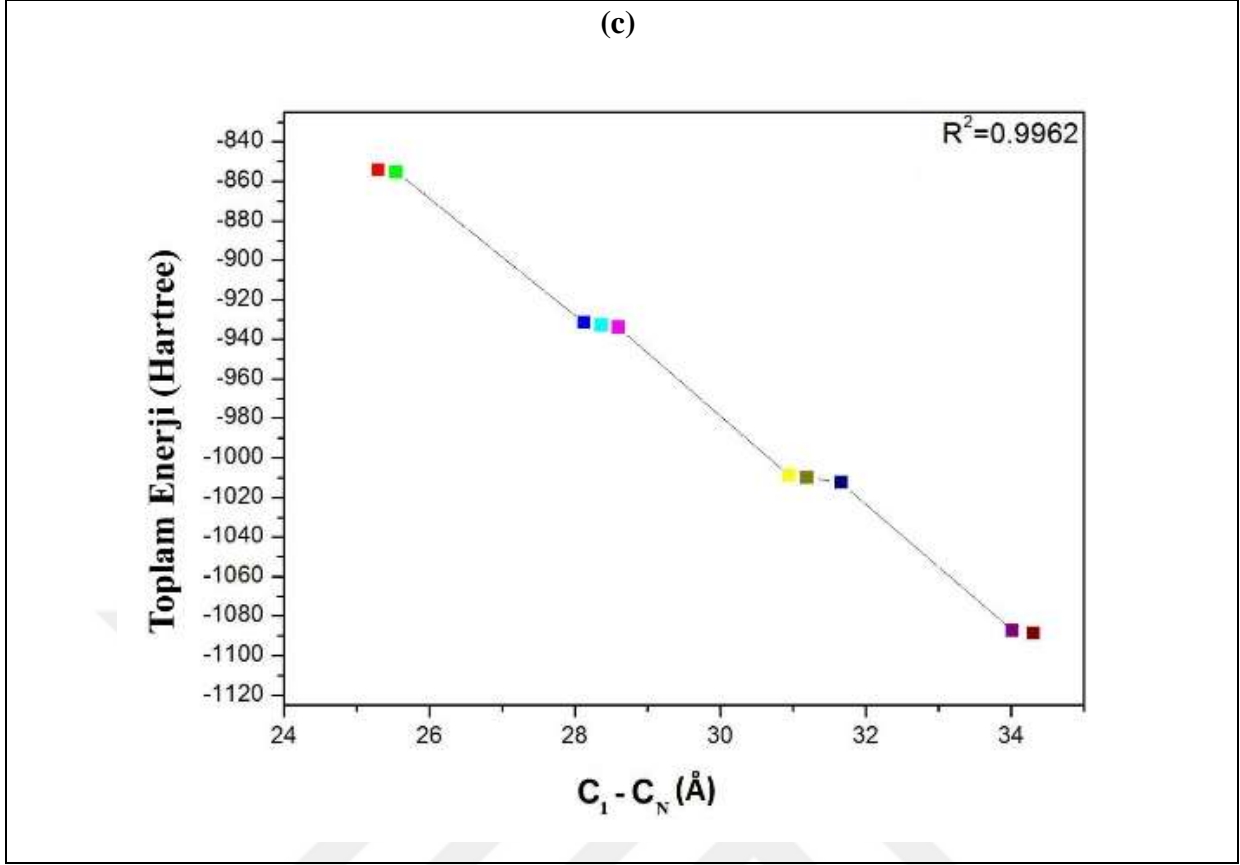
Bir diğer önemli nokta moleküllerin karboksil grubu etrafındaki konformasyonudur. Tüm moleküller için O=C-O-H açıları $\sim 180^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle, tüm moleküllerin *s-trans* düzeninde olduğu kabul edilebilir.

Optimize geometrik yapıların C=C ($\sim 1.336 \text{ \AA}$), C=O ($\sim 1.205 \text{ \AA}$) ve O-H ($\sim 0.969 \text{ \AA}$) bağ uzunlukları tüm moleküller için hemen hemen aynı hesaplanmıştır.





Şekil 4.4 Toplam enerjinin a) molekül zincirinin içerdiği karbon atomu sayısına (zincir uzunluğuna), b) çift bağ sayısına, c) molekülün 1 nolu karbon atomundan son karbon atomuna olan mesafeye (C_1-C_N) bağlılığı.



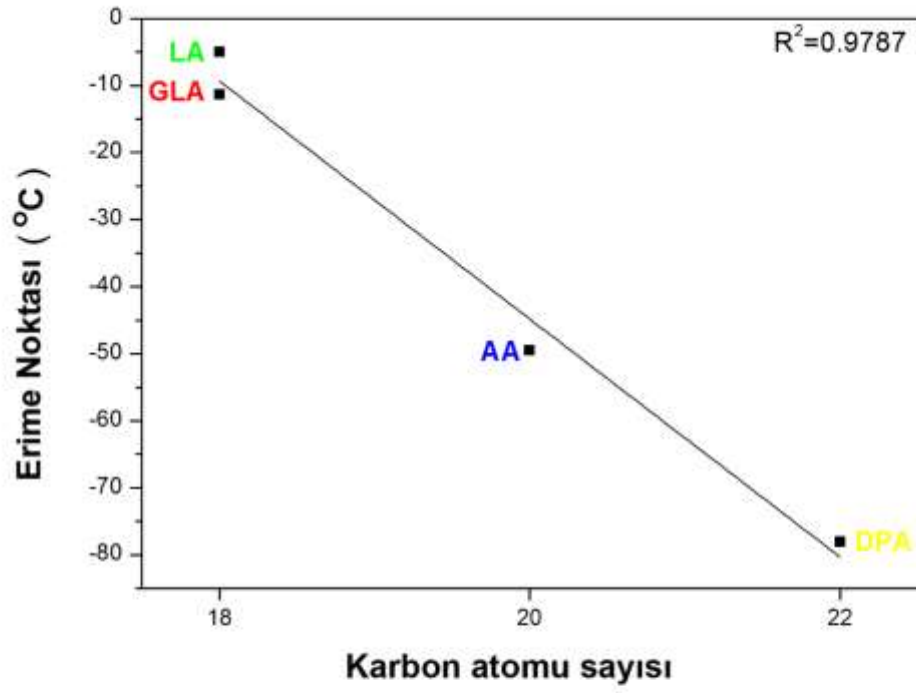
Şekil 4.4 (devam ediyor)

Çoklu doymamış yağ asitlerinin fiziksel özellikleri karbon zincirinin doymamışlık derecesi (çift bağ sayısı) ve zincir uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Örneğin suda çözünürlükleri karbon zincir uzunlukları arttıkça azalmaktadır. PM3 konformasyon analizi sonucu bulunan minimum enerjili konformerlerin DFT yöntemi ile yapılan geometri optimizasyonu sonucu bulunan toplam enerjilerinin (Elektronik enerji+Sıfır nokta enerjisi, Hartree) karbon sayısına ve hidrokarbon zincirinin baş ve kuyruk arasındaki uzunluklarına (Å) (C_1-C_N) bağlı olarak çizilen grafiklerden (Şekil 4.4a ve c), karbon sayısı ve C_1-C_N uzunluğu arttıkça enerjinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçtan maksimum zincir uzunluğuna sahip olan moleküllerin en düşük enerjiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.4'den görüleceği gibi karbon sayısı ve enerji arasındaki ilişki doğrusaldır. $C=C$ (*cis*) çift bağ sayısı, yani doymamışlık derecesi arttıkça molekül enerjisi artmaktadır (Şekil 4.4b). Hesaplarımızın sonuçlarına göre, hidrokarbon zinciri boyunca aynı karbon atomu sayısına sahip (20 karbon) AA, DGLA ve EDA sırasıyla 4, 3 ve 2 (*cis*) çift bağa sahiptir. Bu üç molekülün toplam elektronik enerjileri B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle sırasıyla -931,5901, -932,7997 ve -934,0112 Hartree olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü gibi aynı karbon atomu sayısına sahip moleküller arasında en çok çift bağa sahip olan molekülün toplam enerjisi en yüksektir. Aynı sayıda (*cis*) çift bağa sahip (4 çift

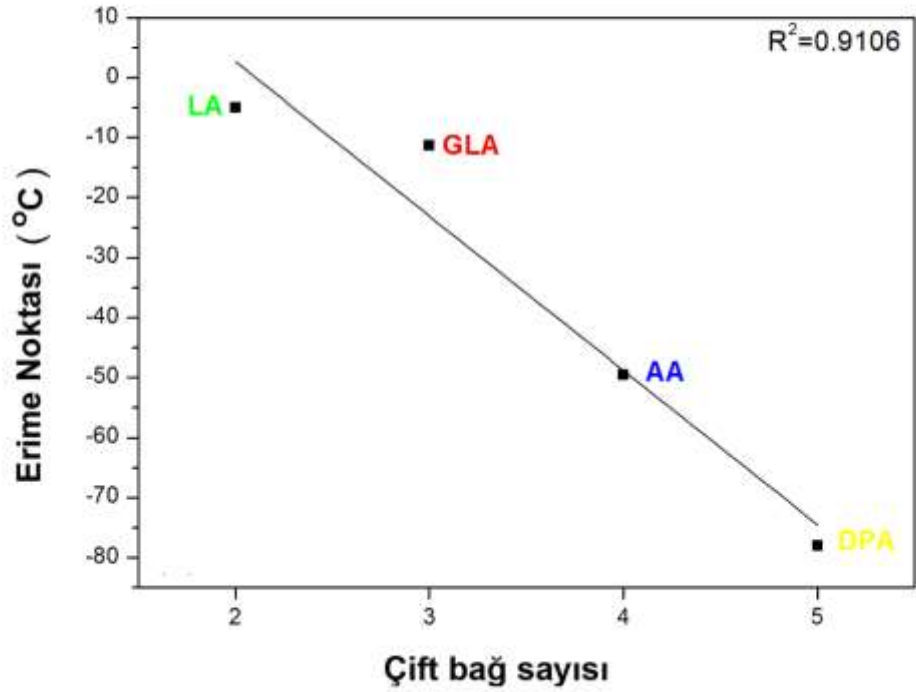
bağ) AA, DTA ve TTA molekülleri sırasıyla 20, 22 ve 24 karbon atomuna sahiptir. Bu moleküller arasında en yüksek toplam enerjiye sahip olan molekül AA'dır.

Doymamış yağ asitlerinde moleküller arası etkileşimler doymuş olanlara göre çok daha zayıftır. Sonuç olarak doymamış yağ asitleri, aynı uzunluktaki doymuş yağ asitlerine göre daha düşük erime noktalarına sahiptir. Çünkü *cis* konfigürasyonu, moleküller arasında olası Van der Waals kuvvet etkileşimlerini azaltan bir bükülmeye neden olur. Erime sıcaklığı da hem zincir uzunluğuna hem de zincirde bulunan çift bağ sayısına yani doymamışlığa bağlıdır. Çift bağ sayısı arttıkça erime sıcaklığı azalmaktadır [20].

Karbon zincir uzunluğu arttıkça yüzey alanı büyüyecek bu da moleküller arasındaki çekimi etkileyecektir. Böylece karbon zinciri uzunluğu arttıkça erime sıcaklığı da artar. Örneğin, doymuş bir yağ asidi olan stearik asidin erime noktası 69,6 °C iken, aynı karbon sayısına sahip tek bir *cis* çift bağ içeren doymamış yağ asidi olan oleik asidin erime noktası 13,4 °C'dir. Zincir uzunluğunun erime noktasına etkisi, 16 karbon atomuna sahip palmitik asidin erime noktasının 18 karbon atomuna sahip stearik asitten 6,5 °C daha düşük olduğu gerçeği ile açıklanabilir. Büyük doymamışlık derecesi ise erime sıcaklığını azaltacaktır. Bu nedenle doymuşlara (katı) göre doymamış yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı olmaya eğilimlidir.



(a)

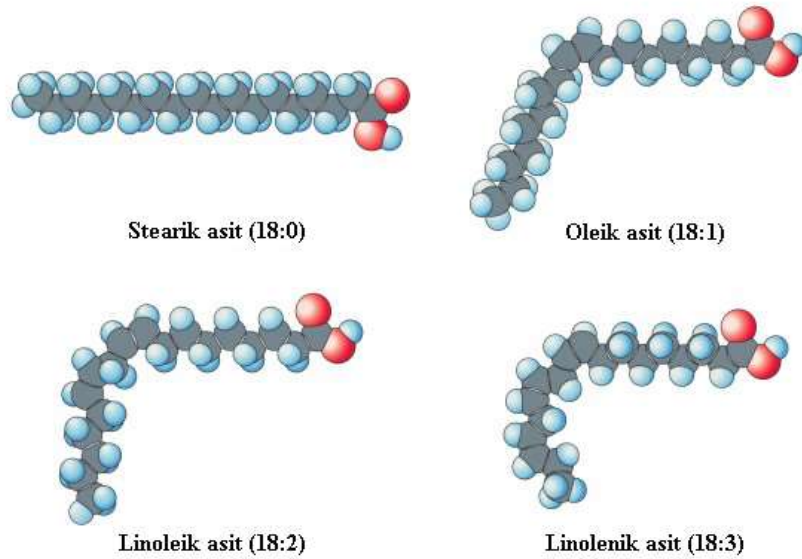


(b)

Şekil 4.5 Erime noktasının a) molekül zincirinin içerdiği karbon atomu sayısına b) çift bağ sayısına bağlılığı.

Erime noktası, molekül zincirinin içerdiği karbon atomu sayısı (zincir uzunluğuna) ve çift bağ sayısı (doymamışlık derecesi) arasındaki ilişki Şekil 4.5'te gösterilmektedir. İki çift bağ ve 18 karbon atomuna sahip LA'nın erime noktası $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ derecedir. GLA ise LA ile aynı karbon sayısına sahipken hidrokarbon zinciri üç çift bağa sahiptir. Doymamışlık derecesi LA'den daha yüksek olan GLA'nın erime noktası LA'dan daha düşüktür ve $-11.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bilinmektedir. Hidrokarbon zinciri boyunca dört çift bağ (*cis*) içeren ve 20 karbon atomuna sahip olan AA'nın erime noktası, AA'dan daha düşük doymamışlık derecesine sahip olan LA ve GLA'dan daha düşüktür ve $-49.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Dokosapentaenoik asit (DPA) zincir boyunca 22 karbon ve 5 *cis* çift bağ içerir. Zincir uzunluğu ve doymamışlık derecesi LA, GLA ve AA ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. DPA'nın erime noktası bu moleküllerden daha düşüktür ve $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak verilmektedir. Bu omega-6 yağ asitlerinin erime noktalarına ait deneysel veriler LİPİDBANK'tan alınmıştır [49]. Sonuç olarak artan doymamışlık derecesi (çift bağ sayısı) ile erime noktasının düştüğü görülmektedir.

Ayrıca doymamış yağ asitlerinde çift bağ sayısı moleküllerde şekillenmeyi de etkilemektedir (Şekil 4.2). Örneğin doymuş yağ asidi olan stearik asit lineer yapılanmaya sahipken genel olarak *cis* konformasyonda olan yapı, lineer yapılanma yerine çift bağlar etkisiyle bükülme yani "bend" şeklinde yapılanmaya sahiptir. Çift bağ sayısı artıkça bu bükülme daha fazla olmaktadır (Şekil 4.6).

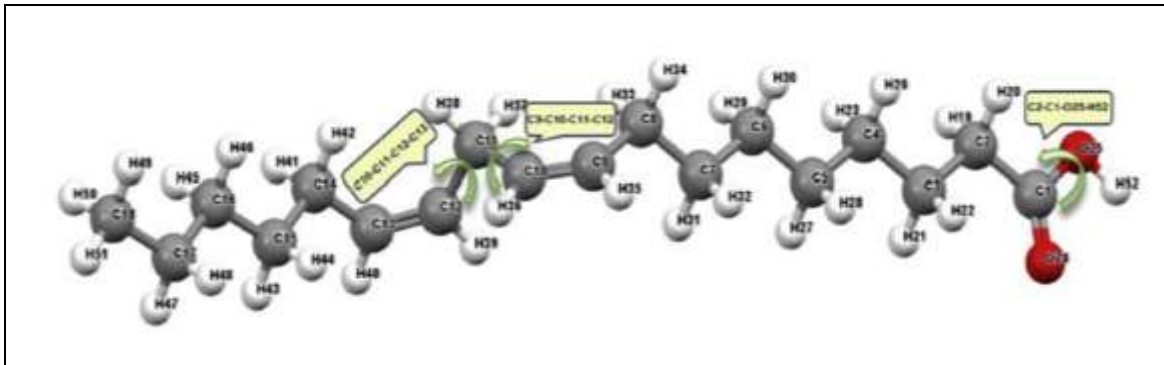


Şekil 4.6 Yağ asitlerinde çift bağ sayısının geometrik yapılanma üzerine etkisi [50].

4.2 LİNOLEİK ASİDİN DFT YÖNTEMİ İLE KONFORMASYON ANALİZİ

Bugüne kadar yapılan çalışmalar, LA'nın konformasyonel yapısının aydınlatılmasında yardımcı olmasına rağmen, titreşimsel özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilmemiştir [51,29]. Öte yandan, şimdiye kadar LA'nın dimer yapısı üzerine teorik bir çalışma mevcut değildir. Çalışmanın bu bölümünün ilk kısmında, monomer yapıdaki LA'nın DFT ile kapsamlı konformasyonel analizinin yapılması, en düşük enerjilere sahip konformerlerin moleküler konfigürasyonunun bulunması ve bulunan konformerler için geometrik yapı parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açıları, torsiyon açıları) hesaplanarak, LA'ya ait XRD tek kristal çalışmasında verilen deneysel parametrelerle karşılaştırılması amaçlanmıştır [26]. LA'ya ait çalışmalarda ikinci amacımız, deneysel tek kristal çalışmasında dimer formda olduğu belirtilen molekülün dimer yapıdaki formu oluşturularak, hesaplamaların yapılması ve deneysel olarak bulunan geometrik parametrelerle dimer formdaki geometrik parametreleri karşılaştırmaktır.

Konformasyon analizi için, LA'nın X-ışın tek kristal yapısı giriş geometrisi olarak DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilmiştir. Şekil 4.7'de gösterilen C1-C2-O-H, C9-C10-C11-C12 ve C10-C11-C12-C13 dihedral açıları kullanılarak, her bir dihedral açısı için -180° 'den 180° 'ye kadar 10° 'lik adımlarla DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmıştır.

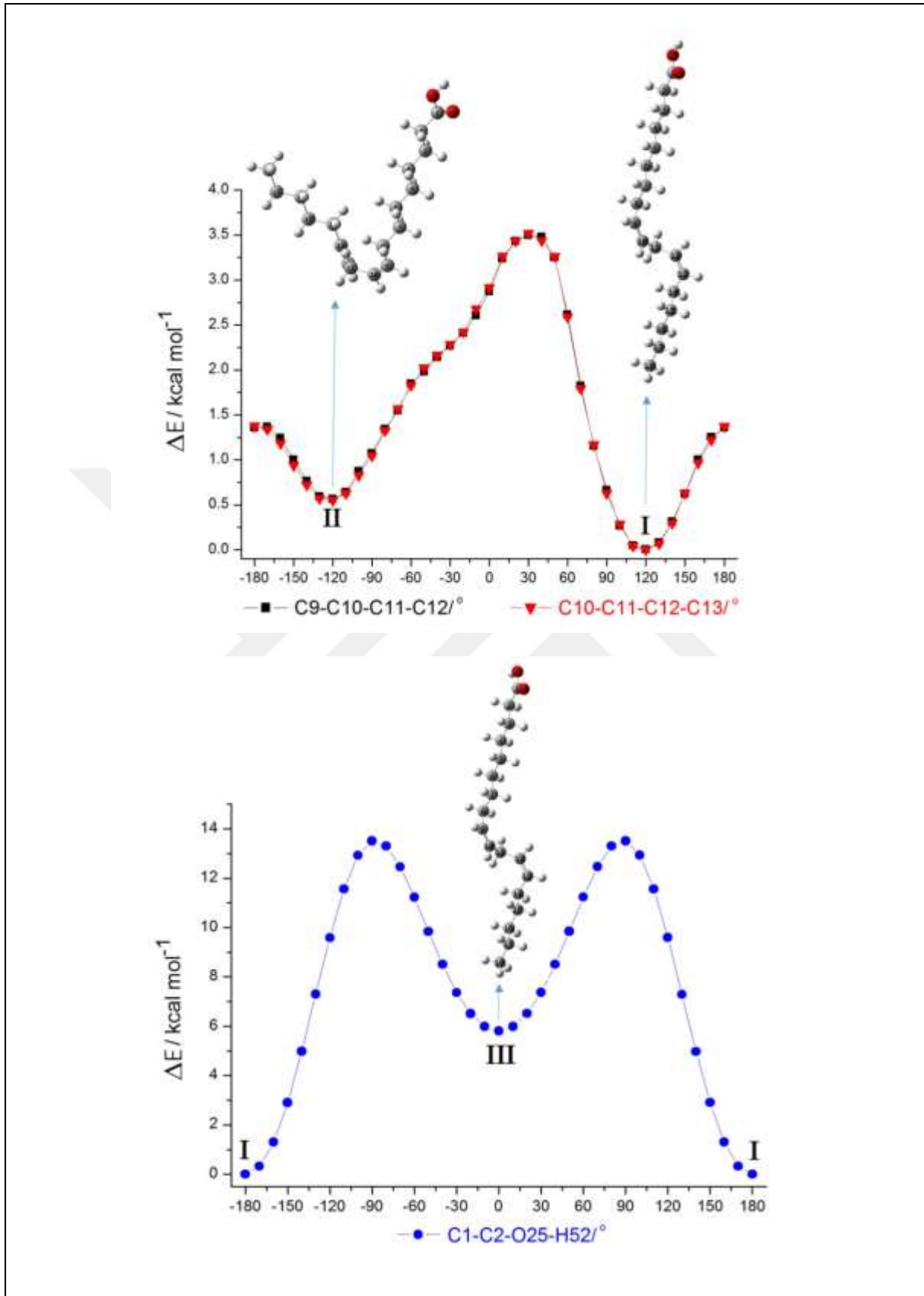


Şekil 4.7 LA'nın konformasyon taraması için seçilen dihedral açıları.

Seçilen dihedral açılarının -180° 'den 180° 'ye kadar 10° 'lik adımlarda döndürülerek elde edilen geometrilerin Hartree cinsinden enerjileri, kcal/mol birimine çevrilmiştir. Bu enerjilerden en düşük minimum enerjiye sahip yapı seçilerek ve bu yapının enerjisi sıfır alınarak diğer geometrilere ait bağıl ΔE enerji değerleri hesaplanmıştır. Bağıl enerjilere karşı dihedral açıları grafiği çizilmiş ve PES tarama sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.

PES taramaları sonucu bulunan konformerler (minimum enerjili geometriler) için aynı yöntem ile geometri optimizasyonu yapılmıştır. Bu hesaplama sonucu LA'nın konformer I, konformer II ve konformer III olarak isimlendirilen üç olası konformere sahip olduğu ve bu yapılar içinde en kararlı yapının gerilmiş yapıdaki konformer I olduğu bulunmuştur. Konformerlerin hesaplanan bağıl enerjileri, optimize geometrilerin dihedral açıları, 298.15 K'deki denge popülasyon ve dipol moment değerleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. Konformasyon analizi sonucu elde edilen minimum enerjili yapılar Şekil 4.9'da gösterilmiştir [52].



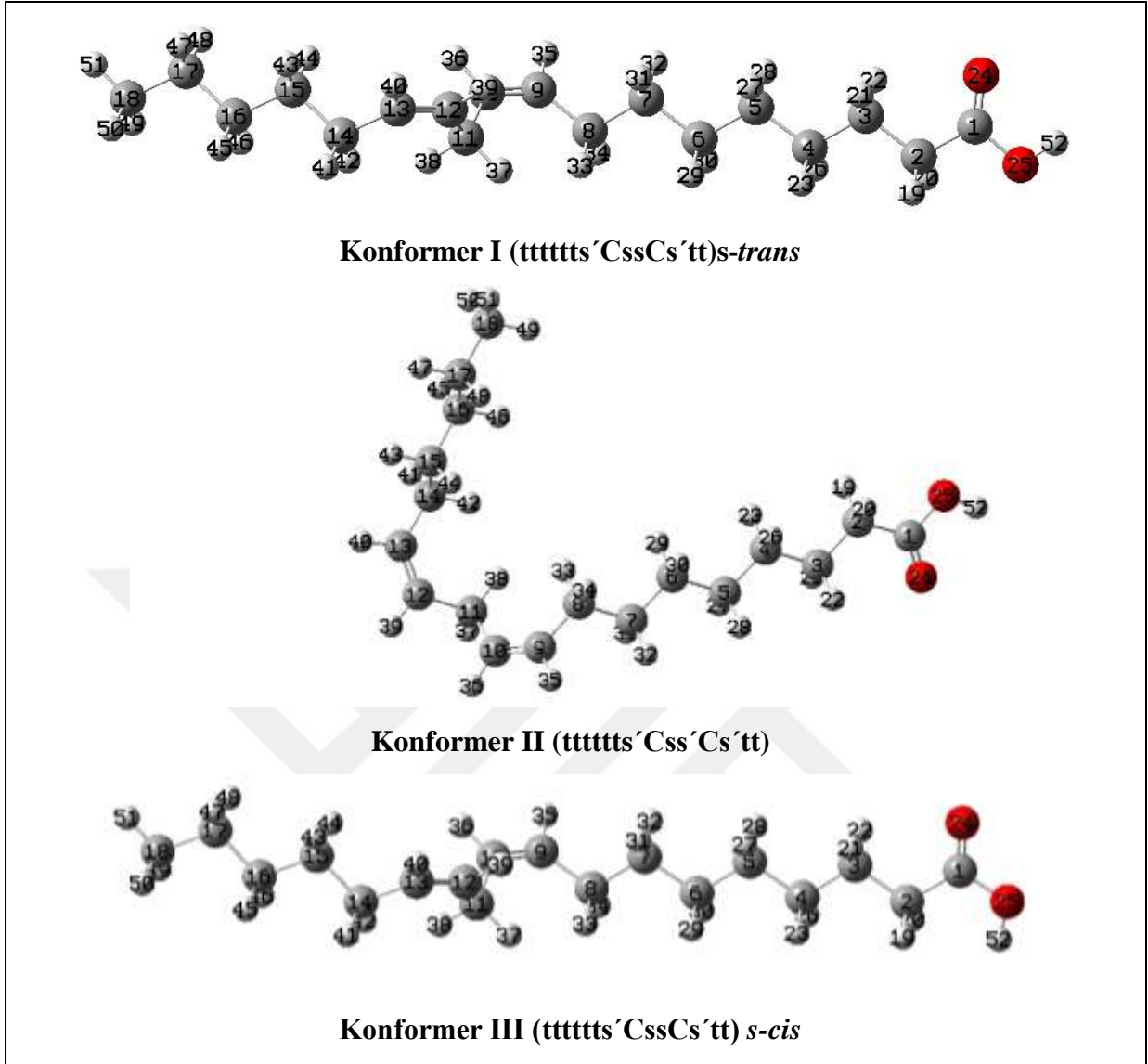


Şekil 4.8 LA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle yapılan konformasyon analizi (PES tarama sonuçları).

Çizelge 4.3 LA'nın konformerlerinin toplam enerjileri (elektronik+ZPE), bağıl enerjileri (ΔE_{toplam}), denge popülasyonları ve dipol moment değerleri.

Konformer	E+ZPE (Hartree)	ΔE_{toplam} (kcalmol ⁻¹)	Dihedral (°)			P (%)	Dipol Moment (D)
			C9-C10-C11-C12	C10-C11-C12-C13	C1-C2-O-H		
Konformer I	-855,4194	0,00	120,6	117,8	-180,0	70,0	1,80
Konformer II	-855,4186	0,50	126,8	-123,7	180,0	30,0	1,86
Konformer III	-855,4109	5,35	118,1	114,5	0,0	0,0	4,64
Dimer (I)	-1710,8614		-119,2	-120,5	-180,0		0,08

Konformerlerin gaz fazında 298,15 K sıcaklıkta, bağıl enerjilerinden hesaplanan Boltzmann dağılımına göre bulunma olasılıklarından, oda sıcaklığında moleküllerin büyük bir çoğunluğunun (%70,0) gerilmiş konformasyon yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9 LA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen konformerlerinin geometrik yapıları.

4.2.1 Monomer ve Dimer Formdaki Linoleik Asidin Optimize Geometrik Yapı Parametreleri

Doymamış bir yağ asidindeki *cis* konfigürasyonu, karbon atomlarının çift bağının aynı tarafında hidrojen atomlarına sahip olduğu yapıdır ve bu da yağ asidi zincirinde bir bükülmeye neden olur. Optimize edilmiş yapıların sonuçlarına göre, konformer I en kararlı moleküler konfigürasyona sahiptir.

DFT hesaplamalarının sonuçlarına göre, konformer I'de C9-C10-C11-C12 ve C10-C11-C12-C13 dihedral açıları yaklaşık 120° ve O = C-O-H açısı (*s-trans*) 180° olarak bulunmuştur. Bu

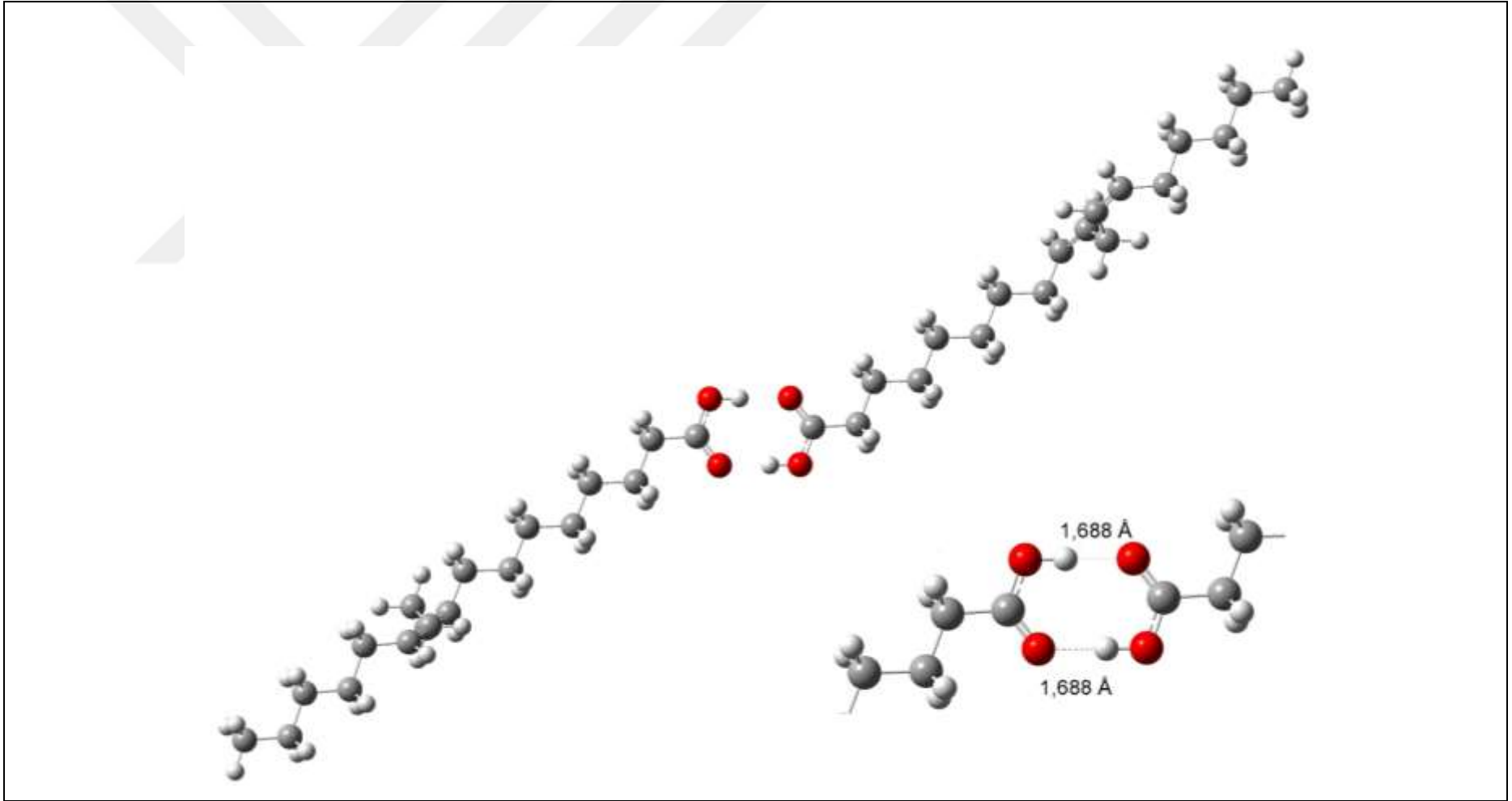
konformer, LA'nın deneysel X-ışını tek kristal yapısı ile oldukça iyi bir uyum içindedir [26] (Çizelge 4.4). Deneysel olarak bulunan sonuçlarda LA molekülü gerilmiş ve ttttts'CssCs'tt konfigürasyonuna sahip olarak bulunmuştur.

Konfigürasyon tanımında; dihedral açıları *cis* C ($\tau=0^\circ$); *gauche*, g^- ($\tau=60^\circ$) ve g^+ ($\tau=-60^\circ$); *skew s* ($\tau=120^\circ$), *skew s'* ($\tau=-120^\circ$); ve *trans* t ($\tau=180^\circ$) olarak göz önüne alınmıştır [53]. Enerji açısından en kararlı konformer I olmasına rağmen, konformer II (t'tt'tt's'Cs's'Cs'tt)'de enerji değeri olarak konformer I'den $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ daha büyük enerjiye sahiptir. Konformasyon III ise, en düşük enerjili konformer I'den yaklaşık $5,35 \text{ kcal mol}^{-1}$ daha yüksek enerjiye sahiptir. Konformer I ve konformer III'te hidrokarbon zinciri aynı geometrik düzeni göstermekle beraber, konformer III'e ait -OH grubun farklı yönelmesi sebebiyle (*s-cis*; O=C-O-H= 0°) konformer I ile III'ün dipol momenti kayda değer ölçüde farklıdır.

Ayrıca optimize edilmiş konformerlerin gerçek kararlı minimum yapılarında olduğunu doğrulamak için, B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde titreşim dalgasayıları hesaplamaları yapılmış ve optimize edilmiş tüm yapıların sadece pozitif harmonik titreşim dalgasayısına sahip olduğu bulunmuştur.

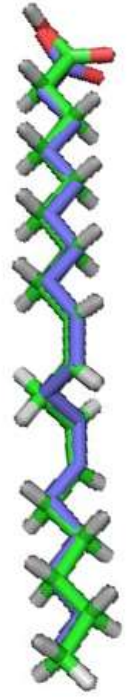
Dimer yapı, monomer adı verilen alt birimlerden ikisinin biraraya gelmesiyle oluşan bir moleküler yapıdır. Bu alt birimler molekül içi veya moleküller arası kuvvet etkisi ile bir arada durmaktadır. LA molekülleri, kristal yapıda merkezi simetrik (centrosymmetric) O-H...O hidrojen bağlı dimerleri oluşturur [27]. Bu nedenle, bu çalışmada iki LA monomerin bir araya gelerek iki O-H...O=C hidrojen bağına sahip bir dimer yapı oluşturduğu düşünülmüştür. LA'nın B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan en kararlı yapısı olan konformer I'in dimer yapısı oluşturularak, aynı yöntem ile optimize edilmiş ve optimizasyon sonucu elde edilen geometri Şekil 4.10'da verilmiştir.

Konformer I'in dimer formunun enerjisi, iki monomerin (konformer I'e ait enerjinin iki katı) toplam enerjisinden daha düşük olup, moleküller arası hidrojen bağlanmasının molekülün kararlılığı için önemli bir rol oynadığını gösterir. Dimer yapıya ait geometrik parametreler ise, LA'nın monomer formu ve deneysel sonuçlarla birlikte Çizelge 4.4'te verilmiştir. B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplamaları, gaz fazında yapılmış olsa da elde edilen geometrik parametreler deneysel sonuçlarla uyum içindedir.



Şekil 4.10 LA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilmiş dimer formu.

Çizelge 4.4 LA konformerlerinin ve konformer I'in dimer formunun DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen geometrilerinin parametreleri.

Geometrik parametreler	Konformer (monomer)			Dimer	Deneysel (X-ray) ^a
	I	II	III		
Bağ uzunluğu (Å)					Overlay^b
C(1)=O(24)	1,205	1,205	1,198	1,225	
C(1)-O(25)	1,360	1,360	1,366	1,324	
C(1)-C(2)	1,510	1,510	1,522	1,510	
C(2)-C(3)	1,528	1,528	1,529	1,528	
C(3)-C(4)	1,533	1,532	1,533	1,533	
C(4)-C(5)	1,533	1,533	1,533	1,533	
C(5)-C(6)	1,533	1,533	1,533	1,533	
C(6)-C(7)	1,532	1,533	1,532	1,532	
C(7)-C(8)	1,540	1,540	1,540	1,540	
C(9)-C(8)	1,504	1,504	1,504	1,504	
C(9)=C(10)	1,337	1,336	1,336	1,337	
C(10)-C(11)	1,511	1,510	1,511	1,510	
C(11)-C(12)	1,511	1,510	1,511	1,511	
C(12)=C(13)	1,337	1,336	1,337	1,337	
C(13)-C(14)	1,504	1,504	1,504	1,504	
C(14)-C(15)	1,540	1,540	1,540	1,540	
C(15)-C(16)	1,532	1,533	1,532	1,532	
C(16)-C(17)	1,533	1,533	1,533	1,533	
C(17)-C(18)	1,532	1,532	1,532	1,531	
O-H...O	-	-	-	1,688	
O-H	0,969	0,969	0,965	0,998	
Bağ açıları^(o)					
O(24)-C(1)-O(25)	122,2	122,2	119,6	123,5	124,0
C(2)-C(1)-O(24)	126,5	126,5	125,3	123,6	122,3
C(1)-C(2)-C(3)	113,8	113,8	113,6	114,5	115,7
C(2)-C(3)-C(4)	112,5	112,5	112,7	112,4	109,7
C(3)-C(4)-C(5)	113,3	113,2	113,1	113,3	112,5
C(4)-C(5)-C(6)	113,5	113,5	113,6	113,5	111,7
C(5)-C(6)-C(7)	113,5	113,5	113,4	113,5	114,1
C(6)-C(7)-C(8)	113,2	113,3	113,4	113,2	112,9
C(7)-C(8)-C(9)	112,8	112,7	112,6	112,8	112,8
C(8)-C(9)-C(10)	128,5	128,4	128,5	128,4	127,0
C(9)-C(10)-C(11)	128,1	128,0	128,1	128,0	127,6
C(10)-C(11)-C(12)	111,7	112,0	111,8	111,8	108,0
C(11)-C(12)-C(13)	128,0	128,0	128,0	128,0	128,1
C(12)-C(13)-C(14)	128,4	128,3	128,4	128,4	125,4
C(13)-C(14)-C(15)	112,9	112,9	112,6	112,9	109,9
C(14)-C(15)-C(16)	113,3	113,3	113,4	113,3	110,9
C(15)-C(16)-C(17)	113,6	113,6	113,5	113,6	110,9
C(16)-C(17)-C(18)	113,3	113,3	113,3	113,3	112,4
Dihedral açıları^(o)					
O(24)-C(1)-O(25)-H(52)	0,0	0,0	-180,0	0,0	
C(2)-C(1)-O(25)-H(52)	-180,0	180,0	0,0	-180,0	
C(3)-C(2)-C(1)-O(24)	0,0	-0,3	0,9	0,0	20,3
C(3)-C(2)-C(1)-O(25)	180,0	179,7	-179,2	-180,0	-159,6
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179,9	179,7	-179,8	-180,0	-170,4
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179,8	179,7	-180,0	-179,9	-177,8
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179,8	179,6	179,4	-179,9	-179,6
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179,5	179,6	-179,9	-179,8	179,6

Çizelge 4.4 (devam ediyor)

Geometrik parametreler	Konformer (monomer)			Dimer	Deneysel (X-ray) ^a
	I	II	III		
Dihedral açıları⁽⁶⁾					
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	179,5	179,4	178,9	180,0	179,1
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-176,2	-177,7	-176,7	177,0	-177,7
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-123,9	-121,7	-123,6	120,6	-119,4
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0,1	-0,6	-0,4	0,0	-2,3
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	120,5	126,8	118,1	-119,2	122,7
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	117,8	-123,7	114,5	-120,5	123,5
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,1	-0,6	-0,4	0,1	-3,3
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-118,8	-116,4	-120,0	120,5	-120,9
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-177,2	-177,4	-177,4	176,7	-176,4
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-179,6	-179,9	-179,9	179,9	-179,6
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	179,9	179,8	179,8	179,9	-178,3

^a Ref [27], ^bKonformer I (yeşil) ve X-ışını tek kristal (mavi) yapıları üst üste gösterilmiştir.

Konformer I ve II’de molekül içinde oluşan H-bağı (2,288 Å), karboksil gruba ait O-H ve C=O çift bağının konformer III’e göre sırasıyla 0,004 Å ve 0,007 Å daha uzun olmasına neden olmuştur. C(1)-O(25) ve C(2)-C(1) bağ uzunluğu konformer I ve II ile karşılaştırıldığında konformer III’te sırasıyla 0,006 Å ve 0,012 Å daha kısadır. Konformer I ve II’de C(1)=O(24) ve C(1)-O(25) bağ uzunlukları sırasıyla 1,205 Å, 1,360 Å olarak hesaplanırken, konformer III’te 1,198 Å ve 1,366 Å olarak hesaplanmıştır. Karboksil gruba ait O-H bağ uzunluğu ise konformer I ve II’de 0,969 Å, konformer III’te ise 0,965 Å olarak hesaplanmıştır.

Konformer I ve II’de C(2)-C(1)-O(25) açısı 122,2° iken, konformer III’te 119,6° olarak hesaplanmıştır. C(2)-C(1)=O(24) açısı konformer I ve II de 126,5° hesaplanırken konformer III’te 125,3° hesaplanmıştır. C(1)-O(25)-H açısı, konformer I ve II’de 107,1° iken, konformer III’te 3,5° artmış ve 110,6° olarak hesaplanmıştır.

Konformer I, konformer II ve konformer III’te hidrokarbon zinciri boyunca dihedral açıları karşılaştırıldığında en büyük farklılık çift bağları içeren açılarda meydana gelmiştir. C(9)=C(10)-C(11)-C(12) dihedral açısı konformer I’de 120,5°, konformer II’de 126,8° ve konformer III’te 118,1° olarak hesaplanmıştır. C(10)-C(11)-C(12)=C(13) dihedral açısı konformer I’de 117,8°, konformer II’de -123,7° ve konformer III’de 114,5° olarak hesaplanmıştır. C(12)=C(13)-C(14)-C(15) dihedral açısı konformer I’de -118,8°, konformer II de -116,4° ve konformer III’de -120,0° olarak hesaplanmıştır.

Karboksil gruba ait bağ açıları ve bağ uzunlukları, konformer I ve II’de genel olarak aynıdır, C-C-O-H dihedral açısı konformer I, II ve III’te sırasıyla -180° , 180° ve 0° olarak hesaplanmıştır.

Konformer I’in dimer formunda, moleküller arası hidrojen bağı sebebiyle karboksil grubuna ait O-H, C=O ve C-O bağ uzunluklarında değişimler gözlenmiştir. Monomer yapıda $1,205 \text{ \AA}$ olarak hesaplanan C(1)=O(24) bağ uzunluğu, dimer formda moleküler arası hidrojen bağı sebebiyle $0,02 \text{ \AA}$ artmıştır ve $1,225 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. C(1)-O(25) bağ uzunluğu ise monomer formda $1,360 \text{ \AA}$ olarak hesaplanırken, dimer formda yaklaşık $0,04 \text{ \AA}$ azalmış ve $1,324 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. LA’nın kristal yapısında, C=O...H-O mesafesi $2,65 \text{ \AA}$ iken, optimize dimer yapıda $2,35 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır.

LA’nın C1 atomundan (zincirin karboksil ucu) C18 atomuna (zincirin metil ucu) kadar olan mesafe $19,42 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Deneysel yapı ve dimer formunun hesaplanan geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve açıları) arasında minimum farklar ($0,001 \text{ \AA}$) gözlemlenmiştir. LA’daki bağ uzunlukları ve açıları ile diğer doymamış karboksilik asitlerdeki değerler birbirine yakındır [54].

4.2.2 Linoleik Asidin Potasyum ve Sodyum Tuzlarının Geometrik Yapıları

LA’nın en düşük enerjili konformer I yapısı giriş alınarak oluşturulan sodyum ve potasyum tuzlarının moleküler yapıları üzerinde, DFT-B3LYP/6-311G++(d,p) yöntemiyle optimizasyon yapılmış ve hesaplanan geometrik yapı parametreleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5 LA, LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının (NaLA ve KLA) DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilmiş geometrik parametreleri.

Geometrik Parametreler	LA	NaLA	KLA
Bağ Uzunlukları (Å)			
C(1)=O(24)	1,205	1,268	1,266
C(1)-O(25)	1,360	1,270	1,268
C(1)-C(2)	1,510	1,528	1,532
C(2)-C(3)	1,528	1,528	1,528
C(3)-C(4)	1,533	1,533	1,533
C(4)-C(5)	1,533	1,533	1,533
C(5)-C(6)	1,533	1,533	1,533
C(6)-C(7)	1,532	1,533	1,533
C(7)-C(8)	1,540	1,540	1,540
C(8)-C(9)	1,504	1,504	1,504
C(9)=C(10)	1,337	1,337	1,337
C(10)-C(11)	1,511	1,511	1,511
C(11)-C(12)	1,511	1,511	1,511
C(12)=C(13)	1,337	1,337	1,337
C(13)-C(14)	1,504	1,504	1,504
C(14)-C(15)	1,540	1,540	1,540
C(15)-C(16)	1,532	1,532	1,532
C(16)-C(17)	1,533	1,533	1,533
C(17)-C(18)	1,532	1,532	1,532
O(25)-H(52)	0,969	-	-
Na ⁺ ...O24; Na ⁺ ...O25		2,209 ; 2,204	
K ⁺ ...O24; K ⁺ ... O25			2,519 ; 2,509
Bağ Açılımları^(o)			
O(24)=C(1)-O(25)	122,2	123,3	123,9
C(2)-C(1)=O(24)	126,5	119,4	119,2
C(1)-C(2)-C(3)	113,8	115,8	115,8
C(2)-C(3)-C(4)	112,5	112,9	113,0
C(3)-C(4)-C(5)	113,3	113,5	113,5
C(4)-C(5)-C(6)	113,5	113,7	113,7
C(5)-C(6)-C(7)	113,5	113,5	113,6
C(6)-C(7)-C(8)	113,2	113,4	113,3
C(7)-C(8)-C(9)	112,8	112,8	112,8
C(8)-C(9)-C(10)	128,5	128,4	128,4
C(9)-C(10)-C(11)	128,1	127,9	127,9
C(10)-C(11)-C(12)	111,7	111,8	111,8
C(11)-C(12)-C(13)	128,0	128,0	128,0
C(12)-C(13)-C(14)	128,4	128,4	128,4
C(13)-C(14)-C(15)	112,9	112,9	112,8
C(14)-C(15)-C(16)	113,3	113,3	113,3
C(15)-C(16)-C(17)	113,6	113,6	113,6
C(16)-C(17)-C(18)	113,3	113,3	113,3
O(24)...Na ⁺ ...O(25)	-	60,8	
O(24)...K ⁺ ... O(25)			52,8
Dihedral Açılımları^(o)			
O(24)=C(1)-C(2)-C(3)	0,0	0,6	4,7
O(25)-C(1)-C(2)-C(3)	180,0	-179,4	-175,7
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179,9	-180,0	-178,8
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179,8	179,9	179,9
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179,8	-180,0	-179,7
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-179,5	179,7	179,2
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	179,5	-179,7	-179,8
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-176,2	-177,3	-178,1

Çizelge 4.5 (devam ediyor)

Geometrik Parametreler	LA	NaLA	KLA
Dihedral Açılıları^(o)			
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-123,9	-119,6	-119,7
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0,1	-0,3	-0,3
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	120,5	118,2	117,1
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	117,8	119,5	119,0
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0,1	-0,1	-0,3
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-118,8	-121,9	-122,6
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-177,2	-177,6	-177,2
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-179,6	179,6	179,6
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	179,9	179,7	179,9

LA tuzlarının hesaplanan C=O bağ uzunluğu LA ile kıyasla daha uzun iken, C-O bağ uzunluğu LA'ya göre daha kısadır. LA'da 1,205 Å olarak hesaplanan C=O bağı, LA'nın sodyum ve potasyum tuzunda sırasıyla, 1,268 Å ve 1,266 Å olarak hesaplanmıştır. C-O tekli bağı ise LA da 1,360 Å olarak hesaplanırken, tuzlarda sırasıyla, 1,270 Å ve 1,268 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan Na⁺ ... O mesafeleri K⁺ ... O mesafelerinden daha kısadır. Bu değerler NaLA'da 2,209 Å; 2,204 Å iken KLA'da 2,519 Å; 2,509 Å olarak hesaplanmıştır.

O...K⁺...O açıları O ... Na⁺...O'dan küçüktür. O...K⁺...O açıları 52,8° hesaplanırken, O .. Na⁺... O açıları 60,8° hesaplanmıştır. Bu değerler, farklı moleküllerin alkali metaller ile oluşturduğu kompleksler için elde edilen sonuçlara çok yakındır [55,56].

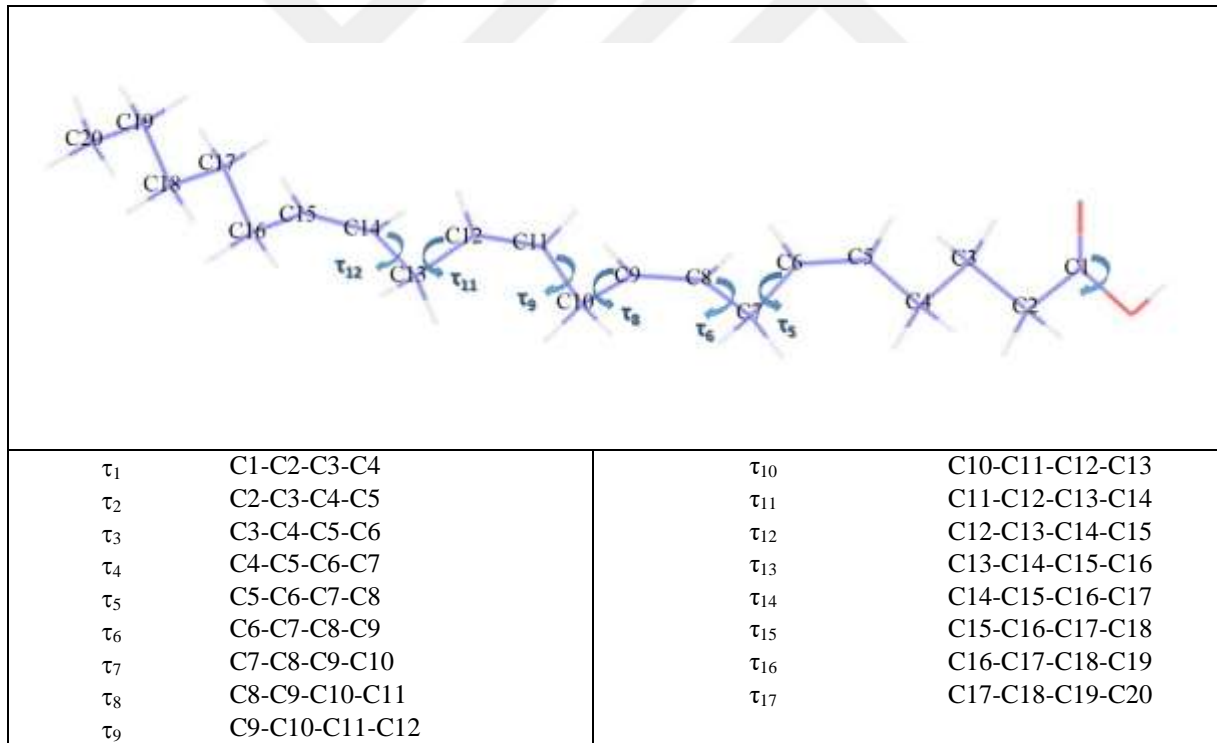
LA'nın monomer formdaki toplam enerjisi -855,4194 Hartree iken, NaLA ve KLA'da sırasıyla, -1017,1885 Hartree ve -1454,8331 Hartree olarak hesaplanmıştır. Toplam enerjinin tuzlarda serbest haldeki LA'ya göre oldukça düştüğü görülmektedir. Bu sonuç tuzların kararlılığının serbest moleküle kıyasla daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.3 ARAŞIDONİK ASİDİN DFT YÖNTEMİ İLE KONFORMASYON ANALİZİ

AA'nın (5Z,8Z,11Z,14Z-Eikosatetraenoik asit) önerilen X-ışın tek kristal yapısında 5. ve 6. karbon atomları ile 11. ve 12. karbon atomları arasındaki çift bağlar (benzer şekilde 8. ve 9. karbon atomları ve 14. ve 15. karbon atomları arasındaki çift bağ) aynı düzlemde iken 5. ve 6. karbon atomları arasındaki çift bağ ile 8. ve 9. karbon atomları arasındaki çift bağlar (benzer şekilde 11. ve 12. karbon atomları ve 14. ve 15. karbon atomları arasındaki çift bağ) birbirine dik olan, angle-iron yapıda olduğu bulunmuştur [57].

Doymamış hidrokarbon zincirinde yer alan komşu çift bağlar arasında metilen grubu içeren AA'nın önemli bir özelliği, çift bağ içeren dihedral açıları etrafında büyük bir dönme hareketliliğine sahip oluşudur. AA molekülünün içerdiği bu yüksek esneklik sebebiyle, çok sayıda konformere sahip olduğu öne sürülmektedir [58].

AA'nın yapısına ait deneysel çalışmalarda elde edilen en yaygın konformer türlerinin, angle-iron konformasyon $tts'CssCs's'CssCs'tt$, U-şekli (hairpin) konformasyon $tts'Cs'sCs's'Cs'sCs'gtt$, J-şekli konformasyon $tts'Css'Cs's'Cs's'Cs'gtt$ ve helis konformasyon $tgs'Css'Css'Css'Cs'gtt$ şeklinde olduğu bildirilmiştir [59]. Burada her bir konformer için hidrokarbon zinciri boyunca τ_1 dihedral açıyla başlayıp τ_{17} dihedral açısıyla biten dihedral açıların kısıtılmalarına yer verilmiştir: *cis* C ($\tau=0^\circ$); *gauche* g^- ($\tau=60^\circ$), *gauche* g^+ ($\tau=-60^\circ$); *skew* s ($\tau=120^\circ$), *skew* s' ($\tau=-120^\circ$) ve *trans* t ($\tau=180^\circ$). Bu dihedral açıları seti (τ_1 - τ_{17}) şeklinde Şekil 4.11'de tanımlanmıştır.



Şekil 4.11 AA zincirine ait dihedral açıları.

AA ve AA ile ilişkili olan diğer çoklu doymamış yağ asitleri ile ilgili konformasyonel analiz çalışmaları çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Bu çalışmaların birinde, AA'nın genel olarak en düşük enerjili yapılarının, halka veya geri katlanmış konformasyonda olduğu bulunmuştur [60]. Robinovich ve Ripatti'in Monte Carlo simülasyonu çalışmasında, çift bağların

bir metilen karbonla ayrıldığı bu çoklu doymamış yağ asitlerinin, faz geçiş sıcaklığı altında, tüm moleküller etkin bir şekilde paketlenmesinde, gerilmiş yapıda olduğu bulunmuştur [61].

Rich tarafından yapılan AA'nın sıcaklığa bağlı olarak moleküler dinamik (MD) ile yapılan konformasyon analiz sonuçları yayınlanmıştır [27]. Yapılan başka bir çalışma ise oleik asit ve AA'nın yağ bağlayıcı protein *Adiposit* ile oluşturduğu kompleks yapıya aittir [59]. Bu çalışmalar, aynı protein ile etkileşimde olan tek *cis* çift bağa sahip oleik asidin esneklik göstermediğini, fakat 4-*cis* çift bağ içeren AA'nın ise katlanmış bir yapı sergilediğini göstermektedir. AA'nın X-ışın tek kristal yapısı tam olarak çözümlenmediği halde, Ernst ve arkadaşları [26] tarafından önerilen kristal yapısında AA'nın angle-iron yapıda olduğu bilinmekle birlikte, hücre zarı (membran) içerisinde bir protein-lipid ya da protein-su arayüzü ile lipid zincirine bağlandığında, etkileşim açısından, katlanmış konformasyonda olması daha elverişlidir [59].

Yapılan çalışmalar sonucunda AA ve incelenen türevlerinin moleküler şeklinin büyük ölçüde, hidrokarbon zinciri boyunca yukarıda bahsedilen dihedral açıları içinde 3 çift dihedral açısına bağlı olduğu bulunmuştur. Bu dihedral açılar, $[(\tau_5, \tau_6), (\tau_8, \tau_9) \text{ ve } (\tau_{11}, \tau_{12})]$ molekül içinde 4 çift bağın birbirlerine göre konumunu yöneten açılardır. Genel olarak; her açı çifti aynı işarete sahipse, hidrokarbon zincirin bu bölgesi gerilmiştir. İki açı çifti zıt işarete sahipse yapı açıl iskeleti içine kıvrılmıştır. Eğrilik derecesi, kaç dihedral açının zıt işaretli olduğuna bağlıdır.

J-şeklinde, yalnızca (τ_5, τ_6) dihedral açı çifti zıt işarete sahiptir. Bu durum, AA'nın bir ucundaki karboksil grubu yakınından eğilmesine neden olmaktadır. U-şeklinde, (τ_5, τ_6) ve (τ_{11}, τ_{12}) açı çiftleri zıt işarete sahiptir. Bu da molekülün iki ucundan da eğilmesine sebep olmaktadır. Helis (sarmal) şeklinde ise $(\tau_5, \tau_6), (\tau_8, \tau_9) \text{ ve } (\tau_{11}, \tau_{12})$ dihedral açı çiftleri zıt işarete sahiptir ((s,s') , (s,s') , (s,s')). Bunun sonucunda hidrokarbon zinciri helise benzer bir yapı oluşturmaktadır.

J-şekli moleküler yapısının iki genel konformasyonu olabilir. Birinde, ligandın karboksil ucu J'nin uzun tarafıdır. Diğer konformasyonda karboksil ucu J'nin kısa tarafıdır. AA'nın J-şeklinin bu formu, iki ayrı çalışmada Rich ve Corey tarafından tartışılmıştır [27,60].

Norris ve arkadaşlarının Monte Carlo simülasyon çalışmasında vakumda AA'nın konformasyonların %46'sının angle-iron kristal yapısına benzer gerilmiş geometrik yapıda

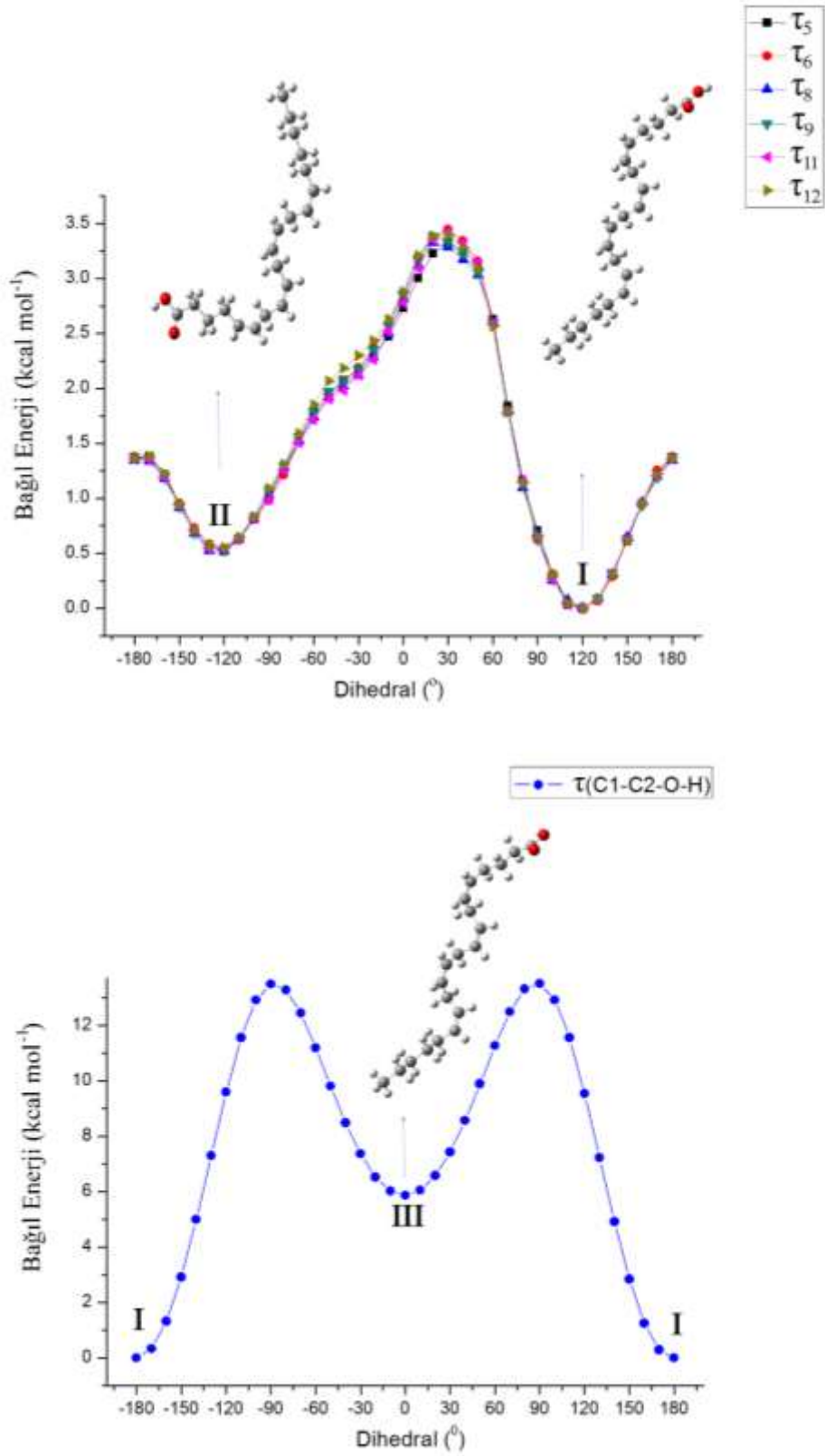
olduğu, %27'sinin U-şeklinde, %10'unun J-şeklinde, geri kalanının ise helis yapıda olduğu tespit edilmiştir [15].

Özet olarak literatür sonuçları göstermektedir ki; AA gibi *cis* çift bağları metilen karbon ile ayrılmış doymamış yağ asitleri, gerilmiş konformasyonlarda bulunmasının yanısıra, katlanmış yapılar da sergilerken, doymuş yağ asitleri gerilmiş yapıları oluşturma eğilimindedir. Doymamışlık miktarının azalmasıyla katlanmış yapı oluşturma eğiliminde azalma meydana gelmesine rağmen, hidrokarbon zincirin doymamış bölgesi eğrilme eğilimindedir.

AA'ya ait geçmişte yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak, konformasyon analizi için başlangıç geometrisi olarak, Rich [27]'e ait çalışmada olası X-ışın tek kristal yapısı olarak önerilen (tts'CssCs's'CssCs'tt) gerilmiş konfigürasyonu kullanılmıştır.

Serbest haldeki AA molekülünün sahip olduğu, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bulunan lokal minimumların her birisi molekülün sahip olduğu olası kararlı konformerlere karşılık gelmektedir. Taranacak dihedral açıları seçilirken Norris ve arkadaşları [15] tarafından konformasyon şeklini büyük ölçüde belirlediği tespit edilen üç dihedral açısı çifti olan (τ_5 , τ_6), (τ_8 , τ_9) ve (τ_{11} , τ_{12}) açıları dikkate alınmıştır. Bu açıların dışında, karboksil grubu (COOH) aracılığıyla potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmıştır.

AA'nın potansiyel enerji yüzeyi τ_5 , τ_6 , τ_8 , τ_9 , τ_{11} , τ_{12} ve $\tau(\text{C-C-O-H})$ dihedral açıları kullanılarak (Şekil 4.11) -180° den 180° ye kadar 10° lik adımlarla DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak taranmıştır. Her dihedral açısında elde edilen bağıl enerji (ΔE) değerlerine karşılık dihedral açıları grafikleri (PES) çizilmiştir (Şekil 4.12). Bu grafik sonucu bulunan minimum enerjili yapılar aynı yöntem ile optimize edilmiştir ve konformerlerin hesaplanan bağıl enerjileri, optimize geometrilerin dihedral açıları, 298,15 K'deki denge popülasyonları ve dipol moment değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.12 AA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle yapılan konformasyon analizi (PES tarama sonuçları).

Çizelge 4.6 AA'nın konformerlerinin toplam enerjileri (Elektronik+ZPE), bağıl enerjileri (ΔE_{toplam}), denge popülasyonları ve dipol moment değerleri.

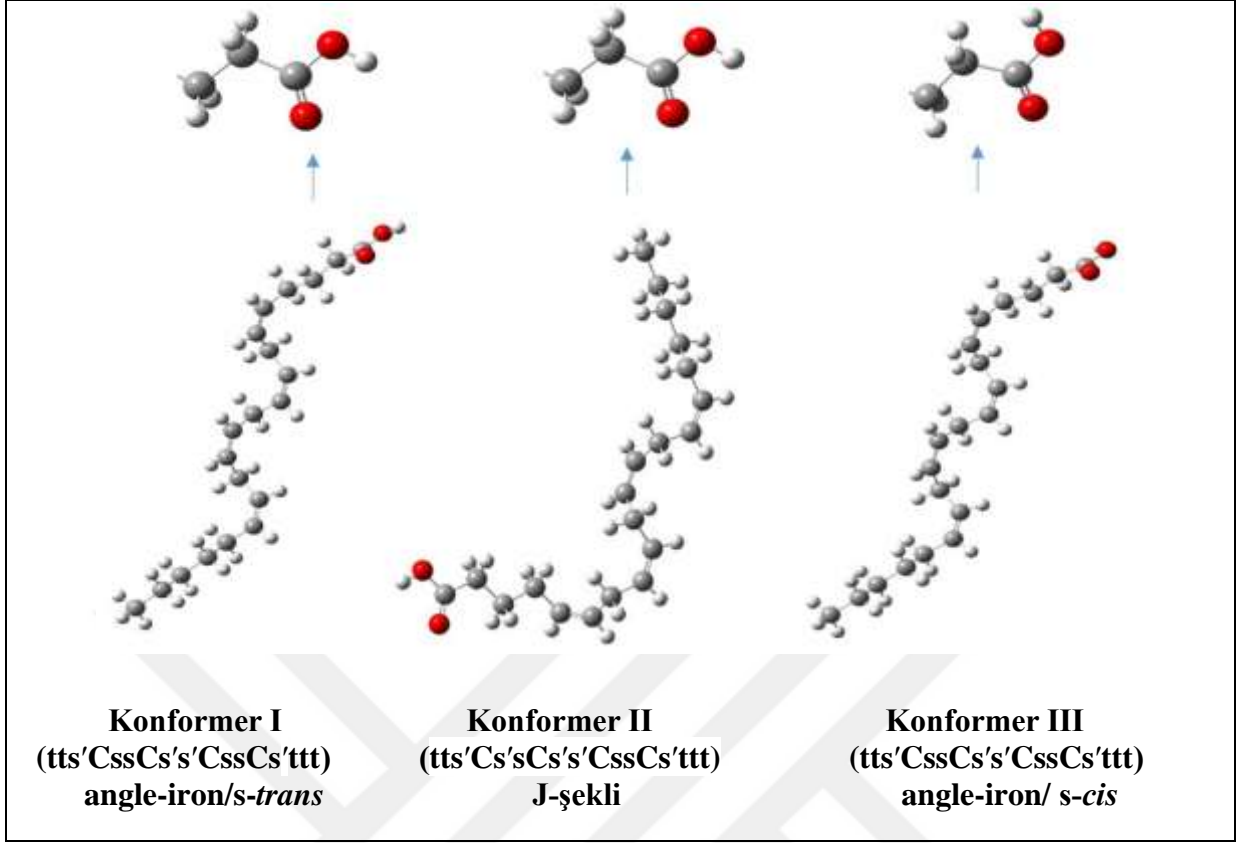
Konformer	E+ZPE (Hartree)	ΔE_{toplam} (kcalmol ⁻¹)	Dihedral açıları (°)						P (%)	Dipol Moment (D)	
			C5-C6- C7-C8	C6-C7-C8- C9	C8-C9- C10-C11	C9-C10-C11- C12	C11-C12-C13- C14	C12-C13-C14- C15			C1-C2-O- H
Konformer I (<i>angle-iron</i> <i>/s-trans</i>)	-931,5901	0,000	114,8	116,2	-117,2	-117,1	116,8	117,7	179,6	62,2	1,95
Konformer II (<i>J-şekli</i>)	-931,5897	0,294	-123,0	126,4	-118,3	-117,5	116,7	119,1	179,7	37,8	1,94
Konformer III (<i>angle-iron</i> <i>/s-cis</i>)	-931,5816	5,382	114,7	116,4	-117,1	-117,0	116,9	117,9	-0,3	0,0	4,83
Dimer (Konformer I)	- 1863,2027		119,3	118,6	-118,2	-120,0	119,1	117,3	179,5		0,14

Serbest haldeki AA molekülün hidrokarbon zinciri boyunca τ_5, \dots, τ_{14} dihedral açılarına bağlı konformasyon enerji yüzeyi taramaları incelendiğinde; -120° (s' =skew) ve $+120^\circ$ (s =skew)'de 12 minimum karşımıza çıkmaktadır.

Zincire bağlı karboksil grubununa ait dihedral açısı $\tau(\text{C-C-O-H})$ döndürülerek elde edilen tarama sonuçlarına bakıldığında ise, -180° ve 180° 'deki yapılar aynı olmak üzere, -180° , 0° ve 180° 'de üç minimum bulunmuştur. Her iki PES taraması sonucu bulunan minimum yapılar optimize edildiğinde, teorik olarak üç kararlı konformer belirlenmiştir.

Konformer I (angle-iron, *s-trans*, $\text{O=C-O-H} = 180^\circ$), konformer II (J-şekli) ve konformer III (*s-cis* $\text{O=C-O-H} = 0^\circ$) olarak isimlendirilen ve DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle elde edilen optimize konformasyonlar karboksilik ($-\text{COOH}$) grup konumlarıyla birlikte Şekil 4.13'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.6'daki bağlı enerji değerleri incelendiğinde en düşük enerjili yapısının konformer I ($\text{tts}'\text{C}_{\text{ss}}\text{Cs}'\text{s}'\text{C}_{\text{ss}}\text{Cs}'\text{t}$, *s-trans*) olduğu görülmektedir. Bu konformer, AA'nın X-ışın yapısı olarak önerilen yapı ile büyük benzerlik göstermektedir [26]. J-şekli konformerin enerjisi, angle-iron/*s-trans* konformerinden 0,294 kcal/mol daha yüksek enerjidedir. C-C-O-H açısının döndürülmesiyle gerçekleştirilen konformasyon taraması sonucunda elde edilen konformer III'ün enerjisi ise en kararlı olan konformerden 5,382 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir. Konformer I ve II'nin konformer III'e göre daha kararlı, yani daha düşük enerjiye sahip olmasının nedeni, konformer I ve II'de karboksil grubun hidrojen ve oksijen atomu arasındaki molekül içi H-bağı (2,289 Å) olabileceği düşünülmektedir.

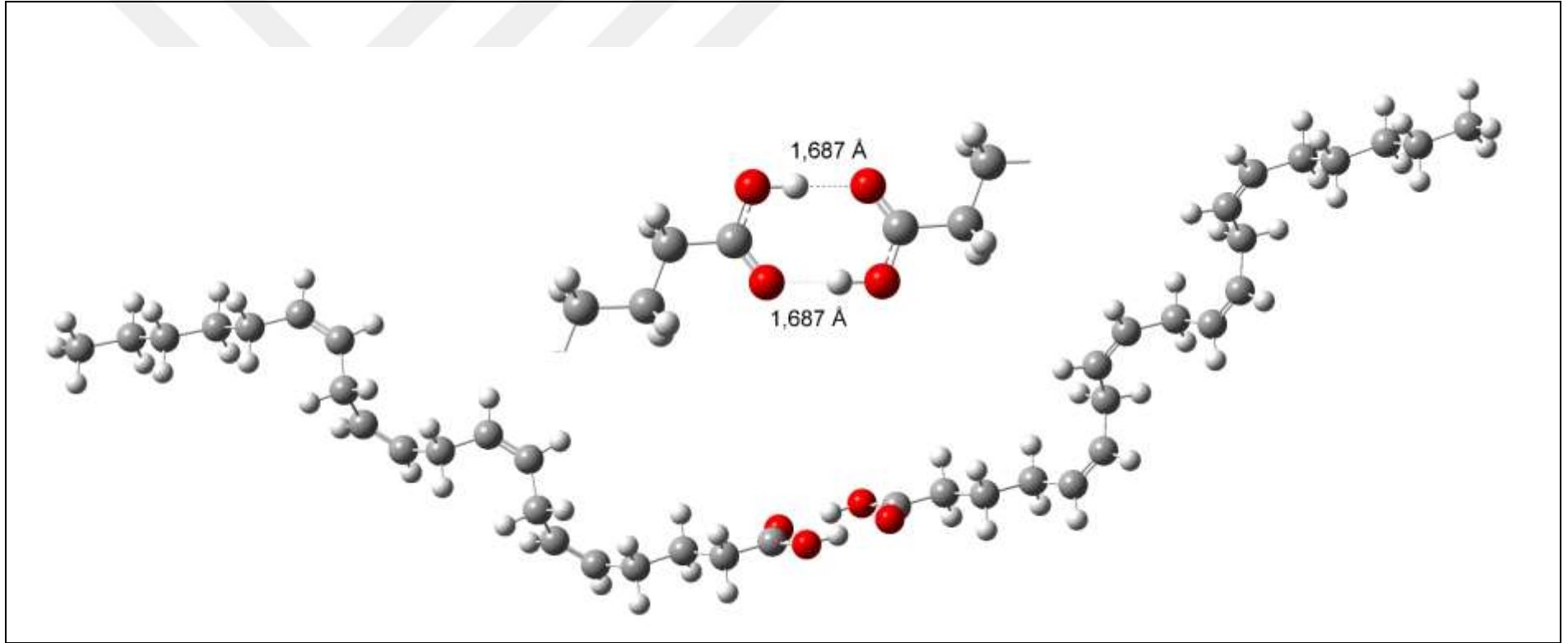


Şekil 4.13 AA'nın konformasyon taraması sonucu elde edilen olası konformer yapıları ve “-COOH” gruplarının konumlarının gösterilmesi.

Konformerlerin 298,15 K sıcaklıkta ve gaz fazında, konformer I, konformer II ve konformer III yapılarının bulunma olasılıkları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi, oda sıcaklığında moleküllerin büyük bir çoğunluğunun (% 62,2) angle-iron/s-trans konformasyon yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.

Literatürde AA'nın dimer yapısına ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple LA'ya ait hesaplamalar kısmında belirttiğimiz gibi, AA'nın B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan en düşük enerjili yapısı olan konformer I geometrisi temel alınarak oluşturulan dimer yapısı, aynı yöntem ile optimize edilmiş ve bu yapı Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

Monomer ve dimer yapıların hesaplanan geometrik yapı parametreleri, Çizelge 4.7'de listelenmiştir. Aynı çizelgede karşılaştırma amacıyla, moleküler dinamik çalışmasında en düşük enerjili konformer olarak bulunan yapısına ait geometrik parametreler ve LA'nın deneysel parametreleri verilmiştir.



Şekil 4.14 AA'nın en kararlı konformeri olarak elde edilen konformer I'in (angle-iron/*s-trans*) dimer yapısı.

Çizelge 4.7 AA' nın konformerlerinin ve konformer I'in dimer formunun DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış optimize edilen geometrilerinin parametreleri.

Geometrik parametreler	Konformerler (monomer)			Dimer	Ref ^a	Ref ^b
	I	II	III			
Bağ Uzunlukları (Å)						
C(1)=O(21)	1,205	1,205	1,198	1,225	1,238	
C(1)-O(22)	1,359	1,359	1,365	1,324	1,287	
C(1)-C(2)	1,510	1,510	1,522	1,510	1,511	
C(2)-C(3)	1,528	1,528	1,529	1,528	1,540	
C(3)-C(4)	1,539	1,539	1,539	1,539	1,522	
C(4)-C(5)	1,504	1,504	1,504	1,504	1,517	
C(5)=C(6)	1,336	1,335	1,336	1,336	1,324	
C(6)-C(7)	1,511	1,510	1,511	1,510	1,507	
C(7)-C(8)	1,511	1,510	1,511	1,511	1,526	
C(8)=C(9)	1,336	1,335	1,336	1,336	1,324	
C(9)-C(10)	1,511	1,510	1,510	1,511	1,507	
C(10)-C(11)	1,511	1,511	1,511	1,511	1,526	
C(11)=C(12)	1,336	1,336	1,336	1,336	1,324	
C(12)-C(13)	1,510	1,510	1,510	1,510	1,507	
C(13)-C(14)	1,511	1,511	1,511	1,511	1,526	
C(14)=C(15)	1,337	1,336	1,337	1,336	1,318	
C(15)-C(16)	1,504	1,504	1,504	1,504	1,507	
C(16)-C(17)	1,540	1,540	1,540	1,540	1,556	
C(17)-C(18)	1,532	1,532	1,532	1,532	1,538	
C(18)-C(19)	1,533	1,533	1,533	1,533	1,549	
C(19)-C(20)	1,532	1,531	1,532	1,532	1,532	
O-H...O	-	-	-	1,687		
O-H	0,969	0,969	0,965	0,998		
Bağ Açılımları^(o)						
O(21)-C(1)-O(22)	122,2	122,2	119,7	123,6	124,0	
C(2)-C(1)-O(21)	126,4	126,5	125,2	123,5	122,3	
C(1)-C(2)-C(3)	113,7	113,7	113,5	114,4	115,7	
C(2)-C(3)-C(4)	112,2	112,2	112,4	112,1	109,7	
C(3)-C(4)-C(5)	112,3	112,5	112,3	112,5	112,8	
C(4)-C(5)-C(6)	128,3	128,2	128,2	128,3	127,0	
C(5)-C(6)-C(7)	128,0	128,1	128,1	128,1	127,6	
C(6)-C(7)-C(8)	111,6	111,8	111,6	111,8	108,0	
C(7)-C(8)-C(9)	128,2	128,1	128,2	128,1	128,1	
C(8)-C(9)-C(10)	128,2	128,0	128,2	128,1	127,6	
C(9)-C(10)-C(11)	111,6	111,9	111,6	111,8	108,0	
C(10)-C(11)-C(12)	128,1	128,1	128,1	128,1	128,1	
C(11)-C(12)-C(13)	128,2	128,2	128,2	128,2	127,6	
C(12)-C(13)-C(14)	111,6	111,8	111,6	111,8	108,0	
C(13)-C(14)-C(15)	128,0	128,0	128,0	127,9	128,1	
C(14)-C(15)-C(16)	128,5	128,5	128,5	128,4	125,4	
C(15)-C(16)-C(17)	112,7	112,8	112,8	112,8	109,9	
C(16)-C(17)-C(18)	113,4	113,3	113,3	113,3	110,9	
C(19)-C(18)-C(17)	113,6	113,6	113,6	113,6	110,9	
C(20)-C(19)-C(18)	113,3	113,3	113,3	113,3	112,4	
Dihedral Açılar^(o)						
H(54)-O(22)-C(1)-C(2)	179,6	179,7	-0,3	179,5	0,0	
O(21)-C(1)-C(2)-C(3)	-2,8	-2,5	-1,9	-1,9; -1,8	-1,2	20,3
O(22)-C(1)-C(2)-C(3)	177,4	177,7	178,3	178,3; 178,4	178,9	-159,6

Çizelge 4.7 (devam ediyor)

Geometrik parametreler	Konformerler (monomer)			Dimer	Ref ^a	Ref ^b
	I	II	III			
Dihedral Açılırları^(o)						
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179,1	179,0	179,1	178,8	-179,3	-170,4
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-177,4	-177,1	-177,4	-177,1	-179,9	-177,8
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-120,7	-119,2	-120,3	-123,5	-112,5	-119,4
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,4	-2,3
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	114,8	-123,0	114,7	119,3	118,0	122,7
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	116,2	126,4	116,4	118,6	119,7	123,5
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0,1	-0,2	0,0	-0,1	0,0	-3,3
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-117,2	-118,3	-117,1	-118,2	-118,8	122,7
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-117,1	-117,5	-117,0	-120,0	-118,9	123,5
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-3,3
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	116,8	116,7	116,9	119,1	118,6	122,7
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	117,7	119,1	117,9	117,3	118,8	123,5
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0,0	0,0	0,0	-0,2	0,36	-3,3
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-119,4	-121,0	-119,3	-120,2	-113,0	-120,9
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-176,4	-176,3	-176,3	-177,3	-179,3	-176,4
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-179,7	-179,9	-179,7	-180,0	179,8	-179,6
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-179,7	-179,7	-179,7	180,0	180,0	-178,3

^aRef [26], ^bRef [27].

AA'nın X-ışın tek kristal çalışmasında, hidrokarbon zinciri boyunca C(1)-C(20) atomları arasındaki uzaklık 20,20 Å olarak bulunmuştur [26]. Hesap sonuçlarına göre C(1)-C(20) atomları arasındaki bu uzaklık konformer I'de 20,02 Å, konformer II'de 14,66 Å ve konformer III'de 20,01 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada geometrik yapı parametreleri verilmediğinden diğer karşılaştırmalar ancak LA'nın deneysel yapı parametreleri ve bir diğer çalışmadaki aynı moleküle ait teorik sonuçlarla yapılabilmektedir [27].

Konformer I ve II'de molekül içinde oluşan H-bağı (2,289 Å), karboksil gruba ait O(22)-H(54) ve C(1)=O(21) çift bağının konformer III'e göre sırasıyla 0,004 Å ve 0,007 Å daha uzun olmasına, C(1)-O(22) bağının ve C(2)-C(1) bağının sırasıyla 0,006 Å ve 0,012 Å kışalmasına neden olmuştur.

Konformer I ve II'de C=O ve C-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,205 Å, 1,359 Å olarak hesaplanırken, konformer III'te 1,198 Å ve 1,365 Å olarak hesaplanmıştır. Karboksil gruba ait O-H bağ uzunluğu ise konformer I ve II'de 0,969 Å, konformer III'te ise 0,965 Å olarak hesaplanmıştır.

C-C-O-H dihedral açısı konformer I, II ve III'te sırasıyla 179,6°, 179,7° ve 0,0° olarak hesaplanmıştır. Konformer III, konformer I ve II ile karşılaştırıldığında, karboksil gruba ait bağ açılarında da farklılıklar meydana geldiği görülmektedir. Konformer I ve II'de C(2) –C(1)-

O(22) açısı $111,3^\circ$ iken, konformer III'te bu değer $3,8^\circ$ artmış $115,1^\circ$ olarak hesaplanmıştır. C(2)-C(1)=O(21) açısı konformer I ve II de $126,4^\circ$ ve $126,5^\circ$ ve konformer III'te $125,2^\circ$ hesaplanmıştır. C(1)-O(22)-H(54) açısı, konformer I ve II'de $107,1^\circ$ iken, konformer III'te $3,5^\circ$ artarak $110,6^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

Konformer I ve konformer III'te hidrokarbon zincir boyunca, τ_1, \dots, τ_{14} dihedral açıları neredeyse aynıdır. Konformer II ile kıyaslandığında en büyük farklılık konformer II'de yapının J-şekline neden olan τ_5 ve τ_6 açılarındadır. Konformer I ve III'te bu açılar yaklaşık olarak sırasıyla $114,8^\circ$ ve $116,2^\circ$ hesaplanırken, konformer II'de $-123,0^\circ$ ve $126,4^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

τ_9 dihedral açısı konformer I ve III'te sırasıyla $-117,1^\circ$ ve $-117,0^\circ$ olarak hesaplanırken, konformer II'de bu açı $-117,5^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Diğer dihedral açıların karşılaştırılması Çizelge 4.7'de yer almaktadır.

Dimer yapıda bir molekülünün hidrojeni ile diğerinin oksijeni arasında moleküller arası hidrojen bağı sebebiyle karboksil grubun olduğu bölgedeki O(22)-H(54), C(1)=O(21) ve C(1)-O(22) bağ uzunluklarında değişimler gözlenmiştir. Monomer yapıda $1,205 \text{ \AA}$ olarak hesaplanan C(1)=O(21) bağ uzunluğu, dimer formda oluşan moleküller arası hidrojen bağı sebebiyle $0,02 \text{ \AA}$ artmış ve $1,225 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. C(1)-O(22) bağ uzunluğu ise monomer formda $1,359 \text{ \AA}$ olarak hesaplanırken, dimer formda yaklaşık $0,04 \text{ \AA}$ azalmış ve $1,324 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır, Dimer formda O-H, O-H...O bağ uzunlukları ve O-H...,O bağ açısı sırasıyla, $0,988 \text{ \AA}$, $1,688 \text{ \AA}$ ve $179,0^\circ$ olarak hesaplanmıştır.

Zincir boyunca çift bağı karbon içeren (C=C-C, C-C=C) bağ açıları 120° 'den biraz büyük, diğerleri (C-C-C) ise 120° 'den biraz küçüktür. X-ışın kristal yapısı bilenen linoleik ve oleik asit gibi benzer yapılara sahip yağ asitlerinin geometrik parametreleriyle kıyaslandığında, hidrokarbon zincir boyunca C-C-C bağ açıları ve C-C, C=C bağ uzunluklarının deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir [26].

4.4 TİTREŞİM SPEKTRUMLARI VE YORUMLANMASI

Titreşim spektroskopisi (infrared ve Raman), moleküllerin yapıları ve kimyasal kompozisyonları hakkında detaylı bilgi veren en eski spektroskopi yöntemlerinden biridir. Özellikle biyolojik moleküllere zarar vermemesi, kısa sürelerde spektrumların kaydedilebilmesi ve moleküllere ait parmak izi spektrumu vermesi açısından, spektroskopi teknikleri içinde en fazla kullanılanıdır.

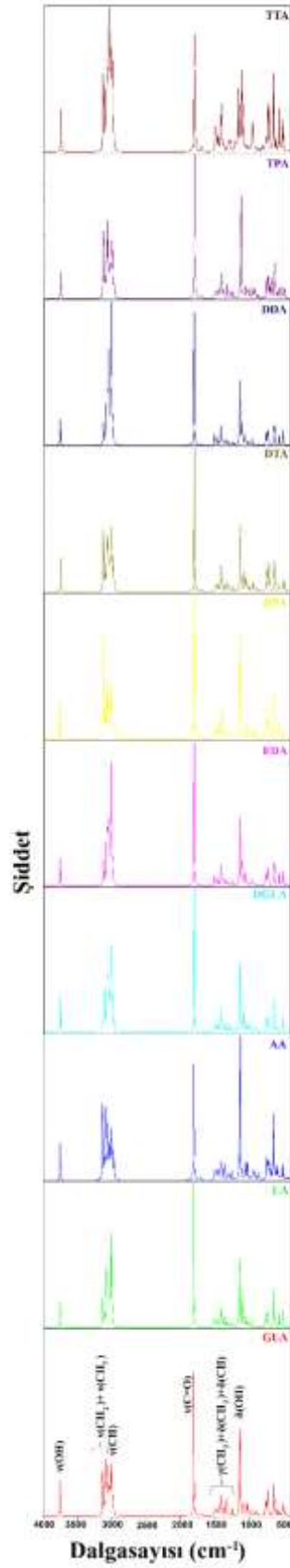
Çalışmanın bu bölümü üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda omega-6 yağ asidi moleküllerinin en düşük enerjili geometrilerden hesaplanan teorik infrared spektrumları karşılaştırılacaktır. İkinci kısımda, LA ve alkali tuzlarının, deneysel (FTIR ve Raman) ve hesaplanan infrared ve Raman spektrumları karşılaştırılacaktır. Son kısımda ise AA'nın deneysel FTIR ve hesaplanan infrared spektrumları karşılaştırılacaktır. İkinci ve üçüncü kısımda, spektrumlarda gözlenen titreşim bandlarının tanımlanması yani spektral işaretlemeler yapılacak ve potansiyel enerji dağılımları (PED) yardımıyla spektrumlar yorumlanacaktır.

4.4.1 Omega-6 Yağ Asitlerinin Teorik Titreşim Spektrumları

Doymamış yağ asitleri *cis* veya *trans* konfigürasyonunda bulunabilir. Doğal olarak oluşan doymamış yağ asitlerinin çoğu *cis* konfigürasyonunda bulunur. *Trans* konfigürasyonu ise hidrojenasyon ve oksidasyon gibi teknolojik işlemlerin bir sonucudur. İnfrared spektroskopisi, çift bağların konfigürasyonu, yağlardaki *trans* içeriği ve yağ asitlerinin zincir uzunluğuna bağlı olarak *cis* veya *trans* oluşunun belirlenmesinde kullanılabilir [62].

Omega-6 yağ asitlerinin ikisi hariç (LA ve AA) diğerlerinin titreşim spektrumları deneysel olarak kaydedilmemiştir. Temel amacımız moleküler geometrilerinin yorumlanması olduğundan, bu kısımda sadece moleküllerin teorik infrared spektrumlarındaki temel farklılıklara değinilmiştir.

Omega-6 yağ asitlerinin, bölüm 3.1.2'de verildiği gibi, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde optimize edilen minimum enerjili yapıları temel alınarak, harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) aynı seviyede hesaplanmıştır. Temel titreşim bandlarından seçilen, hesaplanan dalgasayıları Çizelge A1'de verilmiştir. Bu gruba ait olan 10 molekülün, teorik olarak hesaplanan infrared (IR) spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.15 Omega-6 yağ asitlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan infrared spektrumları.

Doymamış yağ asiti moleküllerinde CH₃ (metil), CH₂ (metilen), C=C ve karboksil (COOH) gruplarının gerilme ve bükülme titreşimleri grup frekansları göz önüne alınarak incelenebilir. Hesap sonuçlarına göre CH₃ ve COOH titreşim modlarına ait dalgasayısı ve bandın şiddeti bakımından karbon sayısı ve çift bağ sayısı değişiminden etkilenmemiştir. Ancak, metilen gruplarının ve C=C çift bağlarının titreşimlerine ait modlarda bir değişim beklenebilir.

Karboksilik asitlerin infrared spektrumunda, 3300-2500 cm⁻¹ spektral bölgesinde O-H gerilme moduna ait şiddet ve geniş bir band gözlenir. Ayrıca bu bölgede C-H gerilme bandları da gözlenmektedir.

Karakteristik olarak 3100-2800 cm⁻¹ spektral aralığında CH₂, polar olmayan grup (-HC=CH-) C-H gerilme titreşimleri gözlenir. $\nu(\text{CH})$ gerilme modu, doymamış asitlerinin *cis* konfigürasyonu için infrared spektrumunda 3013 cm⁻¹ civarında zayıf bir band vermektedir [35]. $\nu(\text{CH})$ gerilme modununa ait titreşim dalgasayıları LA (çift bağ sayısı: 2), eikosapentaenoik asit (omega-3 yağ asidi, çift bağ sayısı: 5) ve AA'nın (çift bağ sayısı: 4) daha önce yapılan bir çalışmada, sırasıyla 3010 cm⁻¹, 3013 cm⁻¹ ve 3013 cm⁻¹'de gözlenmiştir [62].

Yaptığımız çalışmada 3137-3131 cm⁻¹ aralığında hesaplanan dalgasayıları, -HC = CH- grubunun C-H gerilme modu olarak işaretlendi. Bu mod, bir yağ asidi molekülündeki bu grubun konformasyonuna karşı duyarlıdır. İçerisinde yüksek oranda çoklu doymamış yağ asidi bulunan mısır ve ayçiçeği gibi yağların infrared spektrumunda $\nu(\text{CH})$ gerilme bandının şiddeti yüksektir. 1722-1695 cm⁻¹ aralığında hesaplanan titreşim dalgasayıları, omega-6 yağ asitlerinin *cis* C=C çift bağlarının $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşim modları olarak işaretlenmiştir. Hidrokarbon zinciri boyunca iki çift bağ içeren LA, DDA ve EDA'nın *cis* çift bağlarına ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ dalgasayıları, ikiden fazla çift bağa sahip olan moleküllere göre daha düşük dalgasayılarına doğru kaymıştır. Bu bandın şiddeti çift bağ sayısının artmasıyla birlikte artmıştır. Literatür sonuçlarına göre bazı araştırmacılar, çift bağ sayısının (doymamışlık derecesinin) yağ asitlerinin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebileceğini belirtmiştir.

Yağ asitlerinde polar kısım karboksil (COOH) grubudur. Omega-6 yağ asitlerinin teorik infrared spektrumlarında $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşim bandı çok şiddetli bir band olarak yaklaşık 1812 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ek A1'den görülebileceği gibi, omega-6'lar arasında bu bandın dalgasayısında herhangi bir değişiklik görülmemektedir. $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme bandının

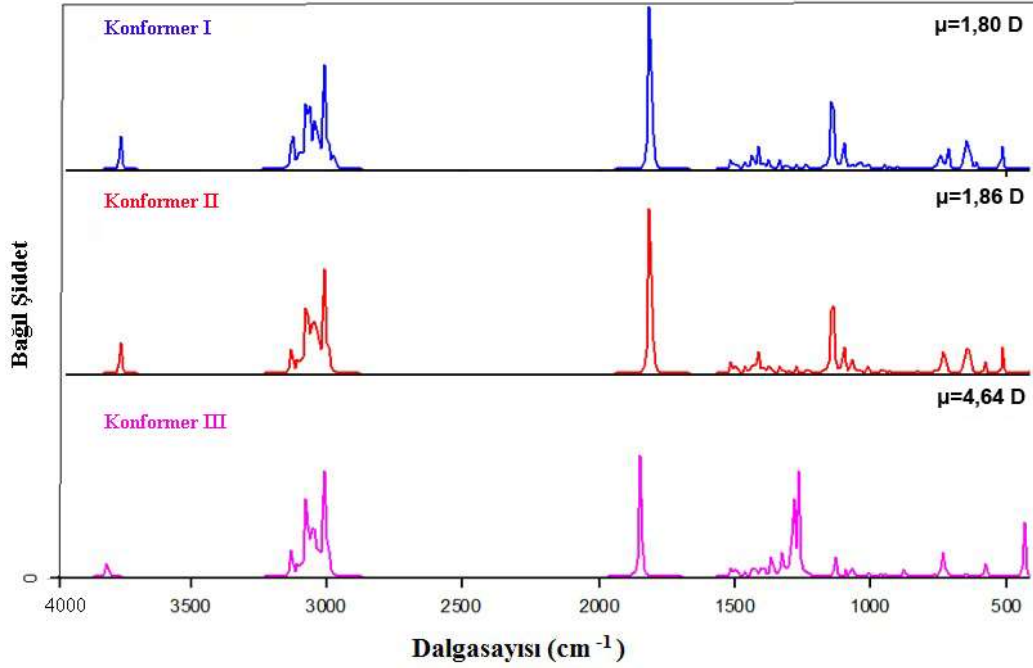
şiddeti, dipol momentinin değışimiyle ilişkili olduğundan tüm moleküller karşılaştırıldığında değışim göstermektedir.

4.4.2 Linoleik Asit Konformerlerinin Teorik Titreşim Spektrumları

Molekülün potansiyel enerji yüzeyi taraması ve geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda, molekülün belirlenen en kararlı üç konformer için DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G++(d,p) baz seti kullanarak, her bir konformer için 150 temel titreşim moduna ait dalgasayı (cm⁻¹) değerleri hesaplanmıştır.

PED hesabı, yani titreşim modlarının hangi titreşim türlerinden ne kadar katkı içerdiğinin yüzde olarak belirlenmesi VEDA 4 programı yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca spektral işaretlemeye GaussView arayüzde bulunan spektrum animasyon programından da yararlanılmıştır.

Teorik titreşim dalgasayıları, harmonik yaklaşımla hesaplandığı için deneysel spektrumda gözlenen bandlara ait dalgasayıları arasında farklılık olmaktadır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla, hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları ikili ölçekleme çarpanları (scale factors) kullanılarak ölçeklendirilmiştir [63]. Molekülün belirlenen üç kararlı konformer, konformer I (en düşük enerjili konformer), konformer II ve konformer III için elde edilen teorik IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16'da ve konformerlere ait hesaplanan titreşim dalgasayıları ve titreşim modlara ait band tanımlamaları, yani spektral işaretlemeler ise Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.16 LA'nın en düşük enerjili üç konformerine ait DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan teorik infrared spektrumlarının karşılaştırması.

N atomlu bir molekülde atomların üç boyutta (x,y,z) hareketi, $3N$ serbestlik derecesi oluşturmaktadır. LA molekülü 12 metilen (CH_2), bir metil (CH_3), bir karboksilik asit (COOH) grubuna sahiptir. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ kimyasal formülüyle verilen LA molekülünde 52 atom olduğundan, molekül serbestlik derecesi $3N=3 \times 52=156$ 'dır. 3 ekseninde ötelenme ve 3 ekseninde dönü serbestliği çıkarıldığında lineer olmayan molekülün temel titreşim modu sayısı 150 olmaktadır.

Bir molekül hem metil (CH_3), hem metilen (CH_2) hem de hidroksil OH grup içerdiğinde, $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ spektral dalgasayısı aralığında, bu gruplara ait titreşim bandları gözlenir. Özellikle CH_2 grubunun band konumları (dalgasayıları) moleküler konformasyon için önemlidir ve iyi ayırt edilmesi gerekir. Karboksilik grup (COOH) içeren bir molekülün infrared spektrumunda, $\nu(\text{OH})$ gerilmesi, $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilmesi, $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilmesi ve $\delta(\text{OH})$ düzlem içi ve düzlem dışı açılı bükülmesi ile karakterize edilen titreşimlere ait bandlar gözlenir.

$1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, $\text{C}=\text{O}$ çift bağ titreşimi yanısıra, $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}-\text{C}$ gerilme titreşimleri gözlenir. $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde CH_3 ve CH_2 grubuna ait açılı bükülme titreşimleri öne çıkmaktadır. Daha düşük dalgasayısı bölgesinde ise moleküldeki diğer grupların titreşimlerinin çiftlenimleri ile oldukça karışık olan bandlar gözlenmekte ve işaretlemeler zorlaşmaktadır.

COOH grubunun moleküller arası veya molekül içi hidrojen bağlanmaları (H-bağı) nedeniyle titreşimleri etkilenmektedir.

Karboksilik asitlerde C=O çift bağ gerilme titreşimi 1800-1600 cm^{-1} dalgasayısı aralığında spektrumdaki en şiddetli bandı veren karakteristik bir band olup, monomer karboksilik asit için yaklaşık 1760 cm^{-1} 'de, dimer karboksilik asit için 1720-1706 cm^{-1} dalgasayısı aralığında gözlenmesi beklenir. C-O gerilme modu, O-H düzlem içi ve düzlem dışı açı bükülme modu sırasıyla 1240 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 930 cm^{-1} civarında gözlenir [36,64].

Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi konformer III'ün hesaplanan infrared spektrumu konformer I ve konformer II'nin infrared spektrumu ile farklılık göstermektedir. Konformerin titreşim dalgasayıları incelendiğinde, konformer III'te OH grubunun yönelimine bağlı olarak -dipol moment değişiminden- $\nu(\text{OH})$ gerilme bandının daha yüksek dalgasayılarına doğru yaklaşık 49 cm^{-1} kaymış olduğu görülmektedir. Konformer I ve konformer II'de bu mod 3759 cm^{-1} olarak hesaplanırken, konformer III'te 3808 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu yönelme $\nu(\text{C}=\text{O})$ dalgasayısında da farklılığa neden olmuştur. Konformer I ve II'de 1812 cm^{-1} olarak hesaplanan bu mod dalgasayısı, 1847 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. $\delta(\text{OCO})$ deformasyon modu konformer I ve II'de 636 cm^{-1} 'de hesaplanırken, konformer III'te daha yüksek dalgasayılarına doğru kaymış ve 651 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar yağ asitlerinin diğer moleküllerle etkileşim aktivitesini veren karboksil grubunun yöneliminin son derece önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Konformer II'nin yapısındaki bükülme sebebiyle, konformer I ve III ile karşılaştırıldığında bükülmeye yakın olan bölgelerdeki grupların titreşim modlarının bu bükülmeden etkilendiği görülmektedir. Konformer I ve III'te sırasıyla 1702 cm^{-1} ve 1703 cm^{-1} olarak hesaplanan $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşim modu, konformer II'de daha yüksek dalgasayılarına kaymış ve 1712 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 LA konformerlerinin monomer formlarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim dalgasayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması ve titreşim modu işaretlemeleri.

Konformer I*		Konformer II*		Konformer III*		İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	PED ^b (%)
3759	3609	3759	3609	3808	3656	$\nu(\text{OH})$ (100)
3133	3008	3132	3007	3134	3009	$\nu(\text{CH})$ (89)
3106	2982	3108	2984	3106	2982	$\nu(\text{CH})$ (90)
3083	2960	3098	2974	3083	2960	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (95)
3077	2954	3078	2955	3080	2957	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (94)
3069	2946	3077	2954	3070	2947	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (89)
3057	2935	3064	2941	3058	2936	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (80)
3046	2924	3048	2926	3047	2925	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
3037	2916	3046	2924	3040	2918	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (89)
3028	2907	3026	2905	3028	2907	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (92)
3018	2897	3017	2896	3018	2897	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (98)
3011	2891	3011	2891	3011	2891	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (94)
3009	2889	3004	2884	3004	2884	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
3003	2883	3002	2882	3003	2883	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (94)
2995	2875	2995	2875	2995	2875	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (89)
2992	2872	2991	2871	2991	2871	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (91)
1812	1740	1812	1740	1847	1773	$\nu(\text{C} = \text{O})$ (84)
1717	1683	1717	1683	1718	1684	$\nu(\text{C} = \text{C})$ (81)+ $\delta(\text{CH})$ (10)
1702	1668	1712	1678	1703	1669	$\nu(\text{C} = \text{C})$ (80)+ $\delta(\text{CH})$ (10)
1514	1484	1514	1484	1513	1483	$\delta(\text{CH}_2)$ (89)
1505	1475	1506	1476	1505	1475	$\delta(\text{CH}_2)$ (85)
1500	1470	1499	1469	1499	1469	$\delta(\text{CH}_3)$ (93)
1495	1465	1495	1465	1495	1465	$\delta(\text{CH}_2)$ (88)
1489	1459	1489	1459	1490	1460	Sciss,(CH ₂) (88)
1473	1444	1472	1443	1474	1445	$\delta(\text{CH}_2)$ (85)
1460	1431	1460	1431	1463	1434	$\delta(\text{CH}_2)$ (92)
1434	1405	1435	1406	1435	1406	$\delta(\text{CH}_2)$ (81)

Çizelge 4.8 (devam ediyor)

Konformer I*		Konformer II*		Konformer III*		İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	PED ^b (%)
1416	1388	1416	1388	1406	1378	$\omega(CH_2)$ (63)
1413	1385	1412	1384	1413	1385	$\delta(CH_3)$ (91)
1402	1374	1403	1375	1401	1373	$\omega(CH_2)$ (74)
1377	1349	1378	1350	1378	1350	$\omega(CH_2)$ (74)
1338	1311	1340	1313	1338	1311	$\gamma(CH_2)$ (83)
1330	1303	1332	1305	1332	1305	$t(CH_2)$ (75)
1318	1292	1319	1293	1318	1292	$\gamma(CH_2)$ (72)
1304	1278	1303	1277	1304	1278	$\delta(CH)$ (70)
1299	1273	1299	1273	1285	1259	$\delta(COH)$ (76)
1287	1261	1286	1260	1288	1262	$\delta(CH)$ (75)
1279	1253	1279	1253	1280	1254	$\gamma(CH_2)$ (77)
1272	1247	1272	1247	1264	1239	$\delta(COH)$ (73)+ $\omega(CH_2)$ (21)
1258	1233	1260	1235	1260	1235	$\omega(CH_2)$ (79)
1241	1216	1238	1213	1241	1216	$\nu(C - O)$ (44) + $\delta(COH)$ (31)
1234	1209	1234	1209	1234	1209	$\gamma(CH_2)$ (62)
1231	1206	1232	1207	1231	1206	$\gamma(CH_2)$ (65)
1222	1198	1220	1196	1222	1198	$\gamma(CH_2)$ (75)
1164	1141	1175	1152	1165	1142	$\gamma(CH_2)$ (72)
1144	1121	1144	1121	1141	1118	$\gamma(CH_2)$ (64)+ $\nu(C - C)$ (10)
1142	1119	1142	1119	1129	1106	$\gamma(CH_2)$ (62)
1133	1110	1128	1105	1131	1108	$\gamma(CH_2)$ (74)
1127	1104	1127	1104	1128	1105	$\rho(CH_3)$ (46) + $\delta(CCC)$ (20) + $\nu(C - C)$ (18)
1099	1077	1099	1077	1094	1072	$\delta(CCC)$ (40) + $\nu(C - C)$ (15) + $\nu(C - O)$ (12)
1070	1049	1070	1049	1070	1049	$\nu(C - C)$ (46)+ $t(CH_2)$ (17)+ $\delta(CH)$ (10)
1064	1043	1064	1043	1063	1042	$\nu(C - C)$ (77)
1061	1040	1059	1038	1061	1040	$\nu(C - C)$ (65)
1048	1027	1045	1024	1047	1026	$\nu(C - C)$ (42)+ $\delta(CH)$ (25)
1016	996	1017	997	1017	997	$\gamma(CH)$ (74)+ $\delta(CCC)$ (17)

Çizelge 4.8 (devam ediyor)

Konformer I*		Konformer II*		Konformer III*		İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	PED ^b (%)
1006	986	1005	985	1006	986	$v(C - C) (60) + \gamma(CH) (23)$
976	956	978	958	977	957	$\tau(CO..OH) (94)$
963	944	966	947	964	945	$\gamma(CH_2) (58)$
946	927	946	927	945	926	$v(C - C) (41) + \delta(CCC) (18) + \delta(CH) (13)$
927	908	927	908	927	908	$v(C - C) (48) + (CC = CC) (25)$
906	888	912	894	906	888	$\gamma(CH_2) (34) + v(C - C) (14)$
893	875	892	874	893	875	$\rho(CH_2) (40) + \gamma(CH) (17)$
878	860	877	859	874	857	$v(C - C) (40) + \rho(CH_3) (25)$
851	834	852	835	854	837	$v(C - C) (59) + v(C - O) (18)$
833	816	835	818	834	817	$\gamma(CH_2) (57) + \rho(CH_3) (10)$
772	757	773	758	772	757	$\gamma(CH_2) (67)$
739	724	744	729	740	725	$\gamma(CH_2) (70)$
736	721	739	724	736	721	$\gamma(CH) (67) + \rho(CH_2) (11)$
733	718	734	719	734	719	$\rho(CH_2) (79)$
727	712	718	704	730	715	$\gamma(CH) (74)$
648	635	649	636			$\tau(COOH) (85)$
636	623	636	623	651	638	$\delta(OCO) (67) + v(C - O) (16)$
594	582	609	597	593	581	$\delta(CCC) (29) + v(C - C) (13) + \gamma(CH_2) (11)$
582	570	567	556	580	568	$\delta(CCC) (45) + \tau(CC = CC) (25)$
552	541	531	520	571	560	$\delta(CCC) (51) + \gamma(CH_2) (11)$
518	508	520	510	437	428	$\tau(CCOH) (78)$
516	506	513	503	518	508	$\delta(CCO) (61)$
492	482	493	483	493	483	$\delta(CCC) (34) + \tau(CC = CC) (19)$
437	428	442	433	436	427	$\delta(CCC) (59)$
409	401	410	402	409	401	$\delta(CCC) (54) + \delta(CCO) (18)$
401	393	405	397	401	393	$\tau(CCCC) (32) + \delta(CCC) (27)$
373	366	364	357	374	367	$\delta(CCC) (59) + v(C - C) (12)$
315	309	318	312	316	310	$\delta(CCC) (52) + \tau(CC = CH) (11)$
302	296	296	290	304	298	$\delta(CCC) (57)$

Çizelge 4.8 (devam ediyor)

Konformer I*		Konformer II*		Konformer III*		İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	PED ^b (%)
266	261	267	262	266	261	$\delta(CCC)$ (50)+ $\tau(CCCH)$ (13)
246	241	256	251	240	235	$\tau(CH_3)$ (92)
238	233	242	237	236	231	$\delta(CCC)$ (53)+ $\nu(C - C)$ (10)
201	197	212	208	204	200	$\delta(CCC)$ (43) + $\tau(CCCC)$ (15)
189	185	184	180	186	182	$\delta(CCC)$ (47)
169	166	176	172	170	167	$\tau(CCCC)$ (35)+ $\delta(CCC)$ (25) + $\nu(C - C)$ (10)
150	147	154	151	151	148	$\tau(CCCC)$ (69)
147	144	150	147	144	141	$\tau(CCCC)$ (57)
130	127	137	134	135	132	$\tau(CCCC)$ (66)
116	114	119	117	116	114	$\delta(CCC)$ (59)
109	107	109	107	112	110	$\tau(CCCC)$ (68)
104	102	100	98	103	101	$\delta(CCC)$ (62)
97	95	97	95	94	92	$\tau(CCCH)$ (58)+ $\tau(CCCC)$ (13)
87	85	90	88	84	82	$\tau(HCCH)$ (56)
65	64	61	60	66	65	$\tau(CCCC)$ (73)
53	52	54	53	53	52	$\tau(CCCH)$ (51)+ $\tau(OCCC)$ (21)+ $\tau(CH_3)$ (10)
47	46	48	47	48	47	$\tau(CCCH)$ (54)+ $\tau(CCCC)$ (13)+ $\tau(OCCC)$ (10)
42	41	43	42	41	40	$\tau(CCCC)$ (40) + $\tau(CCCH)$ (25)
34	33	33	32	33	32	$\tau(CCCC)$ (72)
20	20	23	23	23	23	$\tau(CCCC)$ (62)
17	17	17	17	21	21	$\tau(CCCO)$ (57)+ $\tau(CCCC)$ (21) + $(CCCH)$ (12)
7	7	13	13	13	13	$\tau(CCCC)$ (74)
4	4	6	6	9	9	$\tau(CCCC)$ (77)

*Aynı dalgasayısı ve aynı işaretlemeye sahip modlar çizelgede yer almamaktadır.

^aB3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan 4000-1800 cm⁻¹ aralığındaki dalgasayıları 0,96 ile ve 1800 cm⁻¹'den küçük dalgasayıları ise 0,98 ile ölçeklendirilmiştir.

^bPED: Normal modların potansiyel enerji katkısı.

Titreşim türleri: ν ; gerilme, s ; simetrik, a ; antisimetrik, δ ; deformasyon, γ ; düzlemdışı bükülme, ω ; dalgalanma, ρ ; sallanma, τ ; torsiyon.

4.4.3 Monomer ve Dimer Yapıdaki Linoleik Asidin İnfrared ve Raman Titreşim Spektrumları

Bu kesimde, LA'nın deneysel (ATR-FTIR ve Raman) ve teorik titreşim spektrumları detaylı olarak incelenmiştir.

Molekülün en düşük enerjili konformerinin (konformer I) geometrik yapısı temel alınarak monomer ve dimer yapıları, DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak, harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}), IR şiddet (km mol^{-1}) ve Raman aktivite ($\text{Å}^4 \text{amu}^{-1}$) değerleri hesaplanmıştır. Spektral işaretlemeler için ayrıntılı olarak PED (Potansiyel Enerji Dağılımı) hesabı, VEDA 4 programında yapılmış ayrıca GaussView arayüzde bulunan spektrum animasyon programından da yararlanılmıştır.

Karboksilik asidin genel olarak, monomer formuna kıyasla farklı özelliklere sahip güçlü dimerik kompleksler oluşturduğu bilinmektedir [65]. Karboksilik asitlerdeki hidrojen bağları (H-bağı) oldukça güçlü olup özellikle sıvı fazda moleküller dimer yapıda birbirine bağlanmıştır. Bir molekülün infrared spektrumunda bir bandın dalgasayıları ve şiddeti üzerinde H-bağının önemli etkileri vardır.

H-bağlanması, ilgili atomlar arasında bağın uzunluğunu arttırarak kuvvet sabitinin değerini azaltır. Monomer karboksilik asitlerde $3600\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayıları aralığında gözlenen O-H gerilme titreşim modu dalgasayıları, H-bağı oluşması ile dimer yapıda düşük dalgasayıları bölgesine ($3000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$) kaymaktadır. Karboksilik asit dimer yapının diğer önemli göstergesi, C=O gerilme titreşim moduna ait titreşim bandının serbest asitte daha yüksek dalgasayılarında (1760 cm^{-1}) gözlenmesine rağmen dimer yapıda 1700 cm^{-1} civarında gözlenmesidir. Genelde bağ gerilme titreşim modlarına ait dalgasayıları düşük dalgasayılarına doğru kayarken, açı bükülme titreşimlerine ait titreşim modlarına ait dalgasayılarının daha yüksek dalgasayılarına doğru kaydığı bilinmektedir [37].

Çalışmanın bu kısmının ana amacı;

- LA yağ asidi molekülünün deneysel titreşim (infrared ve Raman) spektrumlarının kaydedilmesi,
- LA'nın sıvı içinde monomer veya dimer yapıda olup olmadığının anlaşılması,

- Hesaplanan tüm titreşim modlarının detaylı analizinin yapılması,
- Deneysel ve teorik titreşim sepektrumlarının karşılaştırılması olarak verilebilir.

En düşük enerjili konformer I için optimize monomer ve dimer yapıda hesaplanan harmonik dalgasayıları (cm^{-1}), infrared şiddetleri (km/mol), aktivitelere hesaplanan bağıl Raman şiddetleri (%), deneysel ATR-FTIR ve Raman sepektrumlarında gözlenen dalgasayıları (cm^{-1}), titreşim modlarının PED değerleri ve spektral işaretlemeleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.



Çizelge 4.9 LA'nın en düşük enerjili konformerinin (konformer I) monomer ve dimer yapılarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) ve deneysel titreşim dalgasayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması ve titreşim modu işaretlemeleri.

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
		3759	3609	66,8	16	3245;3155	3115;3053	4202,9;0,0	0;93	$\nu(\text{OH})$ (100)
3010w	3014m	3133	3008	25,4	19	3133;3133	3008;3008	25,6;21,7	17;19	$\nu(\text{CH})$ (89)
		3106	2982	12,9	8	3106;3106	2982;2982	7,6;2,4	4;13	$\nu(\text{CH})$ (90)
	2978m	3083	2960	45,5	16	3083;3083	2960;2960	89,0;2,9	1;27	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (95)
2955w	2959w	3078	2955	76,7	0	3077;3077	2954;2954	120,1;0,1	0;0	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (94)
	2937m	3069	2946	46,2	4	3069;3069	2946;2946	75,5;21,8	4;3	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (89)
		3057	2935	73,1	7	3056;3056	2934;2934	116,9;48,4	8;2	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (80)
2925m	2928m	3046	2924	49,5	7	3045;3045	2923;2923	65,6;21,0	4;7	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
		3037	2916	42,5	1	3037;3036	2916;2916	79,6;0,0	0;1	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (89)
		3028	2907	4,6	16	3027;3027	2906;2906	9,8;0,0	0;46	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (92)
		3018	2897	51,8	25	3018;3018	2897;2897	75,0;30,9	12;29	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (98)
	2895mw	3011	2891	31,1	14	3011;3011	2891;2891	68,1;3,6	18;1	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (94)
2855w	2855s	3009	2889	62,1	17	3010;3010	2890;2890	116,1;6,8	12;17	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
		3003	2883	0,8	4	3003;3003	2883;2883	0,9;0,0	3;2	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (94)
		2995	2875	22,9	87	2995;2995	2875;2875	24,7;4,3	2;98	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (89)
		2992	2872	0,9	7	2992;2992	2872;2872	6,8;7,0	5;5	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (91)
1708vs	1699vw	1812	1740	299,8	3	1754;1707	1719;1639	715,3;0,0	0;8	$\nu(\text{C} = \text{O})$ (84)

Çizelge 4.9 (devam ediyor)

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
1656sh	1659vs	1717	1683	2,5	100	1717;1717	1683;1683	3,0;1,9	75;100	$\nu(C = C)$ (81)+ $\delta(CH)$ (10)
	1636vw	1702	1668	2,7	0	1702;1702	1668;1668	3,8;1,6	0;0	$\nu(C = C)$ (80)+ $\delta(CH)$ (10)
		1514	1484	13,5	0	1515;1515	1485;1485	28,1;0,0	0;0	$\delta(CH_2)$ (89)
1466vw		1505	1475	0,4	0	1506;1506	1476;1476	1,73;0,0	0;0	$\delta(CH_2)$ (85)
		1500	1470	7,9	4	1500;1500	1470;1470	12,5;3,8	2;5	$\delta(CH_3)$ (93)
1458m	1453m	1495	1465	5,1	1	1496;1496	1466;1466	10,6;0,0	0;0	$\delta(CH_2)$ (88)
1431w	1439s	1489	1459	1,6	17	1490;1490	1450;1450	1,5;0,1	1;45	$\delta_{Sciss}(CH_2)$ (88)
						1477;1455	1447;1426	0,0;120,6	12;0	$\delta(COH)$ (47) + $\nu(C - O)$ (25)
		1473	1444	0,3	2	1470;1470	1441;1441	1,1;1,0	0;0	$\delta(CH_2)$ (85)
1412mbr	1417w	1460	1431	15,8	3	1460;1456	1431;1426	119,0;0,0	0;6	$\delta(CH_2)$ (92)
		1434	1405	0,4	4	1435;1435	1406;1406	0,2;0,0	1;5	$\delta(CH_2)$ (81)
		1416	1388	38,4	0	1408;1406	1380;1378	0,0;0,5	1;0	$\omega(CH_2)$ (63)
1378w		1413	1385	2,2	0	1414;1414	1386;1386	3,0;1,5	0;0	$\delta(CH_3)$ (91)
		1402	1374	2,1	0	1403;1402	1375;1374	0,0;1,4	1;0	$\omega(CH_2)$ (74)
	1325m	1377	1349	1,2	2	1379;1379	1351;1351	2,1;0,5	1;2	$\omega(CH_2)$ (74)
		1338	1311	3,3	1	1341;1341	1314;1314	5,0;0,2	0;1	$\gamma(CH_2)$ (83)
	1304m	1330	1303	0,1	5	1334;1333	1307;1306	68,6;0,3	14;1	$t(CH_2)$ (75)
	1294w	1318	1292	2,7	8	1320;1320	1293;1293	3,6;2,4	6;2	$\gamma(CH_2)$ (72)
1284m	1279mw	1311	1285	1,6	2	1310;1309	1284;1283	4,2;6,3	3;4	$\omega(CH_2)$ (77)
	1271m	1304	1278	1,9	64	1304;1304	1278;1278	11,9;0,1	76;59	$\delta(CH)$ (70)
		1299	1273	3,7	20					$\delta(COH)$ (76)

Çizelge 4.9 (devam ediyor)

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
	1264m	1287	1261	0,5	1	1287;1287	1261;1261	0,5;0,1	1;2	$\delta(CH)$ (75)
1246mw	1256mw	1279	1253	0,6	0	1281;1281	1255;1255	1,6;0,5	0;1	$\gamma(CH_2)$ (77)
		1272	1247	11,5	1					$\delta(COH)$ (73)+ $\omega(CH_2)$ (21)
		1258	1233	2,6	1	1260;1260	1235;1235	5,5;2,1	2;2	$\omega(CH_2)$ (79)
1223mw	1217w	1142	1119	251,5	3	1253;1249	1228;1224	146,6;0,1	1;1	$\nu(C - O)$ (44) + $\delta(COH)$ (31)
		1241	1216	0,6	1	1240;1240	1215;1215	2,7;0,1	0;0	$\gamma(CH_2)$ (62)
		1234	1209	2,4	1	1232;1232	1207;1207	6,0;0,2	1;0	$\gamma(CH_2)$ (65)
	1198w	1231	1206	5,1	1	1224;1223	1200;1199	54,0;0,0	1;1	$\gamma(CH_2)$ (75)
		1222	1198	0,5	1	1220;1218	1196;1194	47,7;0,0	0;1	$\gamma(CH_2)$ (72)
		1164	1141	1,5	0	1164;1164	1141;1141	0,0;0,0	0;0	$\gamma(CH_2)$ (64)+ $\nu(C - C)$ (10)
		1144	1121	1,6	2	1146;1146	1123;1123	0,9;0,7	3;0	$\gamma(CH_2)$ (62)
1101w		1133	1110	2,2	1	1135;1135	1112;1112	1,8;0,3	2;0	$\gamma(CH_2)$ (74)
	1078w	1127	1104	1,5	10	1128;1128	1105;1105	1,7;0,9	5;12	$\rho(CH_3)$ (46) + $\delta(CCC)$ (20) + $\nu(C - C)$ (18)
		1099	1077	61,4	21	1107;1107	1085;1085	8,8;0,4	1;34	$\delta(CCC)$ (40) + $\nu(C - C)$ (15) + $\nu(C - O)$ (12)
		1070	1049	20,3	1	1071;1070	1049;1048	1,0;19,6	2;0	$\nu(C - C)$ (46)+ $\nu(CH_2)$ (17)+ $\delta(CH)$ (10)
1048w		1064	1043	8,4	1	1064;1064	1043;1043	1,3;0,1	0;2	$\nu(C - C)$ (77)
		1061	1040	3,5	1	1062;1062	1041;1041	2,7;2,5	2;2	$\nu(C - C)$ (65)

Çizelge 4.9 (devam ediyor)

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
		1048	1027	1,7	6	1049;1049	1028;1028	1,7;0,1	1;7	$\nu(C - C)$ (42)+ $\delta(CH)$ (25)
	976w	1016	996	4,3	3	1018;1018	998;998	4,0;0,1	2;3	$\gamma(CH)$ (74)+ $\delta(CCC)$ (17)
		1006	986	2,7	3	1007;1007	987;987	3,6;1,4	4;1	$\nu(C - C)$ (60)+ $\gamma(CH)$ (23)
935mbr						987;931	967;912	188,4;0,3	0;0	$\tau(CO..OH)$ (94)
		976	956	0,4	2	977;977	957;957	0,5;0,5	0;3	$\gamma(CH_2)$ (58)
920mbr		963	944	9,2	2	963;963	944;944	16,0;5,4	0;2	$\nu(C - C)$ (41) + $\delta(CCC)$ (18)+ $\delta(CH)$ (13)
		946	927	6,8	9	946;946	927;927	8,8;4,5	5;9	$\nu(C - C)$ (48)+ $(CC = CC)$ (25)
		927	908	7,9	0	928;928	909;909	9,3;3,0	0;1	$\gamma(CH_2)$ (34) + $\nu(C - C)$ (14)
		906	888	0,7	1	907;907	889;889	1,5;1,4	0;9	$\rho(CH_2)$ (40)+ $\gamma(CH)$ (17)
881vw		893	875	0,2	5	894;894	876;876	0,4;0,1	2;6	$\nu(C - C)$ (40) + $\rho(CH_3)$ (25)
843w	847w	878	860	2,7	8	911;908	893;889	5,8;0,0	0;9	$\nu(C - C)$ (59)+ $\nu(C - O)$ (18)
771vw		851	834	1,2	1	853;853	836;836	1,7;0,8	0;1	$\gamma(CH_2)$ (57)+ $\rho(CH_3)$ (10)
		833	816	6,4	0	834;834	817;817	4,0;2,3	0;0	$\gamma(CH_2)$ (67)
		772	757	2,3	0	773;773	758;758	3,1;0,0	0;1	$\gamma(CH_2)$ (70)
723m		739	724	8,4	1	740;740	725;725	9,6;6,5	1;1	$\rho(CH_2)$ (72)
		736	721	19,6	6	735;735	720;720	34,9;3,0	4;7	$\gamma(CH)$ (67)+ $\rho(CH_2)$ (11)
		733	718	7,0	1	734;734	719;719	4,4;1,3	0;0	$\rho(CH_2)$ (79)
		727	712	36,2	1	729;729	714;714	58,9;19,3	0;0	$\gamma(CH)$ (74)

Çizelge 4.9 (devam ediyor)

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş _a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
		648	635	85,6	1					$\tau(COOH)$ (85)
664vw		636	623	25,8	7	682;667	668;654	51,3;0,1	0;5	$\delta(OCO)$ (67) + $\nu(C-O)$ (16)
600w		594	582	0,8	1	593;593	581;581	0,5;0,1	1;1	$\delta(CCC)$ (29) + $\nu(C-C)$ (13)+ $\gamma(CH_2)$ (11)
		582	570	25,9	2	579;579	567;567	30,9;18,7	2;2	$\delta(CCC)$ (45)+ $\tau(CC=CC)$ (25)
						577;570	565;559	0,0;0,0	1;0	$\gamma(C-COOH)$ (52)+ $\rho(CH_2)$ (24)
		552	541	0,3	5	554;552	543;541	3,3;0,0	1;6	$\delta(CCC)$ (51) + $\gamma(CH_2)$ (11)
						542;528	531;517	11,8;0,0	0;7	$\delta(CCO)$ (51)+ $\omega(CH_2)$ (27)
512vww		518	508	29,1	4					$\tau(CCOH)$ (78)
		516	506	17,5	0					$\delta(CCO)$ (61)
480mw		492	482	1,2	2	494;493	484;483	12,1;0,6	0;1	$\delta(CCC)$ (34)+ $\tau(CC=CC)$ (19)
		437	428	1,4	2	441;440	432;431	0,0;14,1	3;1	$\delta(CCC)$ (59)
						425;415	417;407	6,9;0,1	0;2	$\delta(CCO)$ (56)
		409	401	5,0	0					$\delta(CCC)$ (54) + $\delta(CCO)$ (18)
		401	393	0,3	5	404;402	396;394	0,1;0,7	6;3	$\tau(CCCC)$ (32)+ $\delta(CCC)$ (27)
		373	366	0,1	6	372;372	365;365	0,3;0,1	0;11	$\delta(CCC)$ (59)+ $\nu(C-C)$ (12)
		315	309	1,4	4	327;325	320;319	0,0;32,0	3;1	$\delta(CCC)$ (52)+ $\tau(CC=CH)$ (11)
		302	296	0,4	8	311;305	305;299	3,0;0,4	1;17	$\delta(CCC)$ (57)
		266	261	0,3	10	275;269	270;264	10,1;0,0	1;14	$\delta(CCC)$ (50)+ $\tau(CCCH)$ (13)
		246	241	0,0	0	243;243	238;238	0,3;0,0	0;2	$\tau(CH_3)$ (92)

Çizelge 4.9 (devam ediyor)

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
		238	233	0,2	11	247;242	242;237	7,8;0,1	6;25	$\delta(CCC)$ (53)+ $\nu(C - C)$ (10)
		201	197	0,3	7	204;204	200;200	2,5;0,0	2;8	$\delta(CCC)$ (43) + $\tau(CCCC)$ (15)
		189	185	1,0	8	156;156	153,151	0,1;0,0	0;2	$\delta(CCC)$ (47)
		169	166	0,2	20	151;154	148;143	0,1;0,2	3;0	$\tau(CCCC)$ (35)+ $\delta(CCC)$ (25) + $\nu(C - C)$ (10)
		150	147	0,0	0	135;135	132;132	0,5;0,0	1;3	$\tau(CCCC)$ (69)
		147	144	0,0	0	122;114	120;112	0,1;0,3	3;0	$\tau(CCCC)$ (57)
		130	127	0,1	0	112;109	107,110	0,1;0,0	5;0	$\tau(CCCC)$ (66)
		116	114	0,7	0	104;104	104;104	0,2;0,1	0;2	$\delta(CCC)$ (59)
		109	107	0,0	0	102;98	100;96	0,4;0,0	6;2	$\tau(CCCC)$ (68)
		104	102	0,2	0	94;78	92;77	0,2;0,1	2;7	$\delta(CCC)$ (62)
		97	95	0,1	0	68;63	67;62	0,8;0,1	0;15	$\tau(CCCH)$ (58)+ $\tau(CCCC)$ (13)
		87	85	0,1	0	59;51	58;51	0,0;1,1	17;0	$\tau(HCCH)$ (56)
		65	64	0,0	0	49;49	48;48	0,1;0,0	0;88	$\tau(CCCC)$ (73)
		53	52	0,1	81	46;39	39;45	0,0;0,4	36;12	$\tau(CCCH)$ (51)+ $\tau(OCCC)$ (21)+ $\tau(CH_3)$ (10)
		47	46	0,0	0	74;69	73;68	0,0;0,6	22;21	$\tau(CCCH)$ (54)+ $\tau(CCCC)$ (13)+ $\tau(OCCC)$ (10)

Çizelge 4.9 (devam ediyor)

Deneysel		Monomer*				Dimer*				İşaretleme
IR	Raman	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR} ^b	I _R ^b	PED ^c (%)
		42	41	0,2	0	32;30	31;30	0,0;0,0	18;21	$\tau(CCCC)$ (40) + $\tau(CCCH)$ (25)
		34	33	0,1	0	24;22	24;22	0,0;0,0	95;113	$\tau(CCCC)$ (72)
		20	20	0,0	529	16;10	16;10	0,1;0,0	491;355	$\tau(CCCC)$ (62)
		17	17	1,3	1454	20;15	20;15	0,0;0,0	589;478	$\tau(CCCO)$ (57)+ $\tau(CCCC)$ (21) + ($CCCH$)(12)
		7	7	0,0	0	10;6	10;6	0,0;0,0	177;1955	$\tau(CCCC)$ (74)
		4	4	0,0	0	4;3	4;3	0,0;0,0	9852;15536	$\tau(CCCC)$ (77)

*Aynı dalgasayısı ve aynı işaretleme sahip modlar çizelgede yer almamaktadır.

^aB3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan 4000-1800 cm⁻¹ aralığındaki dalgasayıları 0,96 ve 1800 cm⁻¹'den küçük dalgasayıları 0,98 ile ölçeklendirilmiştir.

^bIR soğurma şiddetleri, I_{IR} (km mol⁻¹) ve bağlı Raman Şiddetleri (I_R) Eşitlik (3.1) ile hesaplanmıştır ve 100'e normalize edilmiştir.

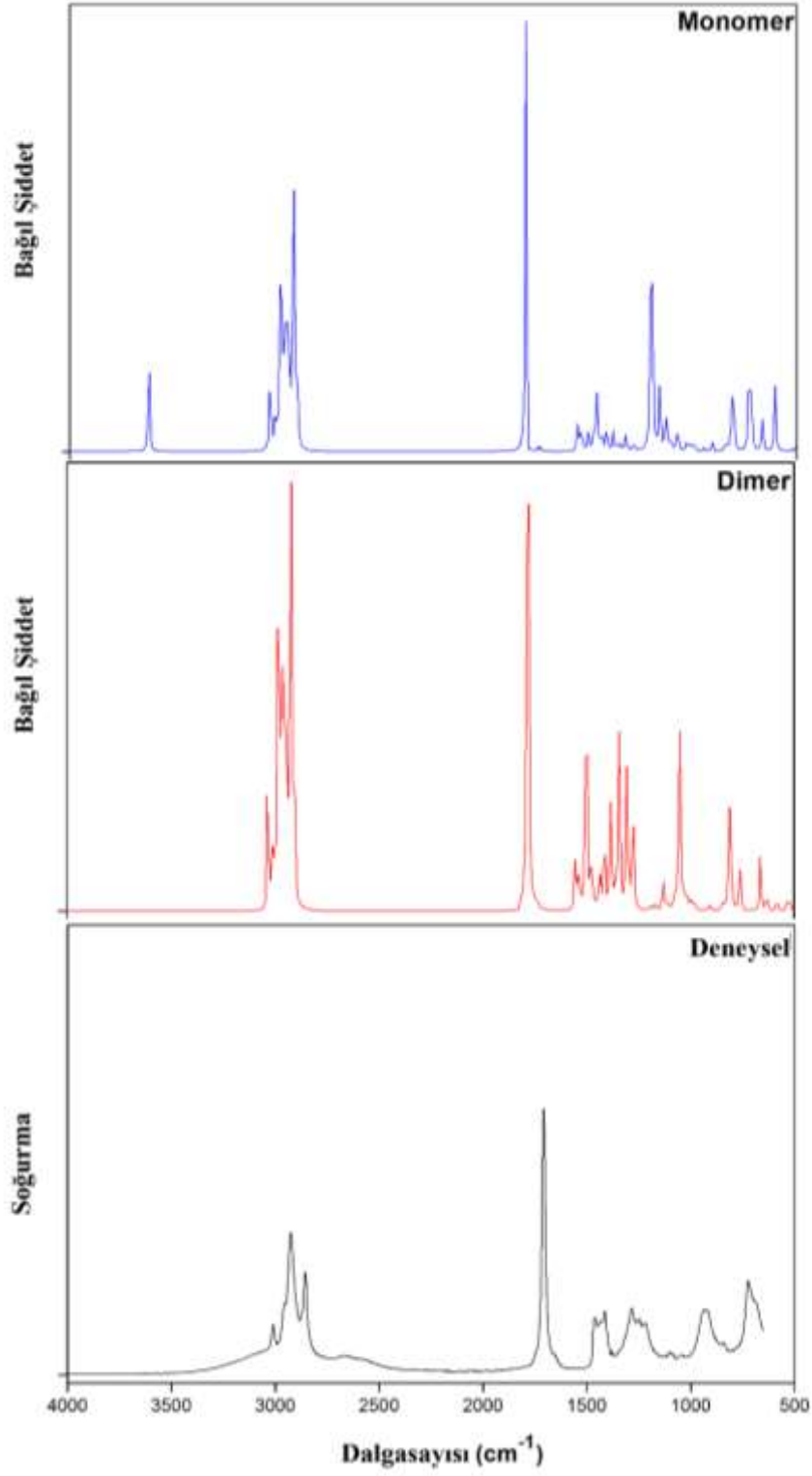
^cPED: Normal modların potansiyel enerji katkısı.

Titreşim türleri: ν ; gerilme, s ; simetrik, a ; antisimetrik, δ ; deformasyon, γ ; düzlemdışı bükülme, ω ; dalgalanma, ρ ; sallanma, τ ; torsiyon.

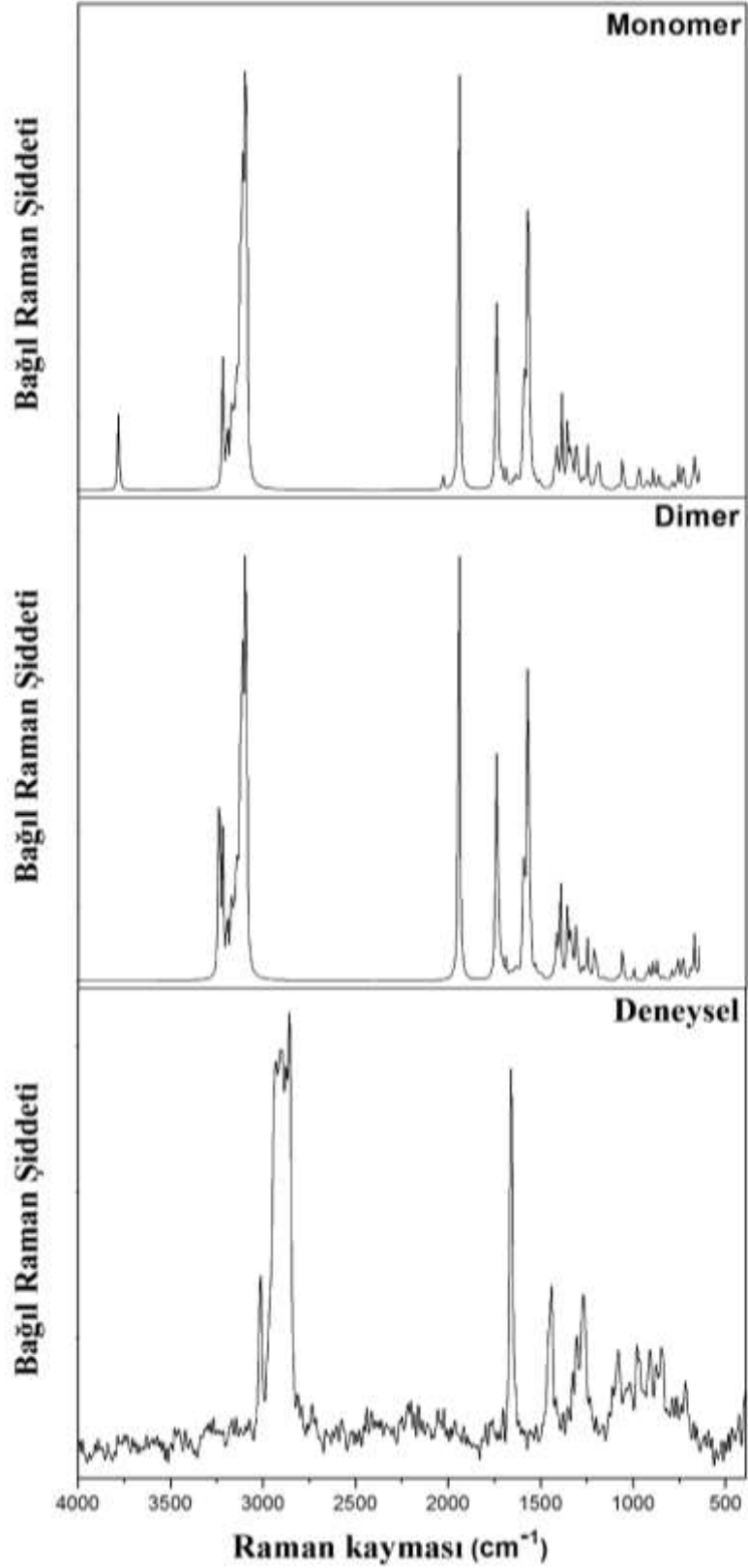
vs: çok güçlü, s : güçlü, m :orta, w :zayıf, vw : çok zayıf, br : geniş, sh : omuz

Sıvı fazdaki LA'nın deneysel ATR-FTIR ve mikro-Raman spektrumları, monomer ve dimer formların gaz fazında elde edilen teorik spektrumlarıyla karşılaştırılmalı olarak sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.





Şekil 4.17 LA'nın sıvı fazdaki deneysel ATR-FTIR spektrumu ile LA'nın monomer ve dimer formlarının gaz fazında hesaplanan teorik infrared spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.18 LA'nın sıvı fazdaki deneysel mikro-Raman spektrumu ile LA'nın monomer ve dimer formlarının gaz fazında hesaplanan teorik Raman spektrumlarının karşılaştırılması.

LA'nın monomer ve dimer yapısı hesaplanan dalgasayıları ve infrared şiddetleri ile çizilen teorik IR spektrumları incelendiğinde, LA'nın dimer yapısının teorik IR spektrumu ile deneysel IR spektrumunun oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

İlk olarak COOH grubuna ait titreşim modları tartışılacaktır. $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşim bandı, monomerde 3759 cm^{-1} , dimerde 3245 cm^{-1} ve 3155 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu titreşim moduna ait dalgasayısının dimer yapıda, monomere göre (514 cm^{-1} ve 604 cm^{-1}) düşük dalgasayılarına kayması ve teorik spektrumda örneğin 3245 cm^{-1} 'de yüksek bir IR şiddetiyle (4830 km/mol) görülmesi, dimer yapısında çok kuvvetli H-bağı olduğunun bir göstergesidir.

Deneysel ATR-FTIR spektrumunda O-H gerilme titreşim moduna ait titreşim bandının gözlenmemesi de LA molekülerinin sıvı fazda dimer yapıda olduğunu gösterir. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi dimer, her iki yağ asit molekülünün karboksilik grubundaki C=O çift bağların O-H grubu ile karşılıklı H-bağlanması ile oluşan bir yapıdır (centrosimetrik). LA'nın FTIR spektrumunda dimer yapı karakteristiği olan $2700\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında, $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşim bandı (zayıf şiddet) ve $\gamma(\text{OH})$ düzlem dışı açılı bükülme bandının 935 cm^{-1} 'de gözlenmesi [çizelgede $\tau(\text{CO}\dots\text{OH})$ burulma titreşim modu], karboksilik asit moleküllerinin birbirine H-bağı ile bağlandığını ispatlamaktadır.

$\delta(\text{OH})$ düzlem-içi açılı bükülme modu, infrared spektral bölgede $1440\text{-}1395 \text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında gözlenir. Bu spektral bölgede CH_2 ve CH_3 gruplarına ait $\delta(\text{CH})$ açılı bükülme titreşimleri de gözlenmektedir. Ancak $\delta(\text{OH})$ açılı bükülme titreşimine ait band, $\delta(\text{CH})$ açılı bükülme bandlarından daha geniştir. 1477 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} 'de hesaplanan dalgasayıları, LA'nın dimer formunda $\delta(\text{OH})$ düzlem içi açılı bükülme modları olarak işaretlenmiştir. Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi, bu moda ayrıca $\nu(\text{C-O})$ gerilme titreşim modu %25 katkı getirdiğinden bu mod saf bir mod değildir. Buna benzer saf olmayan titreşimler çiftlenimli (coupled) olarak isimlendirilir.

$\gamma(\text{OH})$ düzlem-dışı açılı bükülme modu, genellikle $960\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde orta şiddette ve geniş bir titreşim bandı olarak karşımıza çıkar. LA'nın ATR-FTIR spektrumunda 935 cm^{-1} ve 920 cm^{-1} 'de geniş ve orta şiddette iki band gözlemlenmiştir. Deneysel spektrumda 935 cm^{-1} 'de gözlenen bu band [çizelgede $\tau(\text{CO}\dots\text{OH})$ burulma titreşim modu] $\gamma(\text{OH})$ düzlem-dışı açılı bükülme modu olarak işaretlenmiştir. Bu band, dimer yapıda 987 cm^{-1} (ve 931 cm^{-1}) olarak hesaplanmıştır.

$\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşim modu, karboksilik asit monomerde, buhar fazında 1760 cm^{-1} civarında gözlenir. Dimerde $\text{C}=\text{O}$ bağının kuvvet sabiti, monomer $\text{C}=\text{O}$ bağının kuvvet sabitinden daha düşüktür. Bunun sonucu olarak dimer $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme dalgasayısı, daha düşük frekansta hesaplanmıştır. Bu titreşim bandı deneysel ATR-FTIR spektrumunda gözlenen en şiddetli bandtır.

Karboksilik asit dimerinde karbon- oksijen çift bağına ait antisimetrik gerilme titreşim modu, $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ infrared aktiftir, simetrik $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ gerilme ise Raman aktiftir. Deneysel ATR-FTIR ve Raman spektrumlarında, sırasıyla, 1708 cm^{-1} 'de şiddetli ve 1699 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetli olarak gözlenen bandlar, $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim moduna ait bandlar olarak işaretlenmiştir. Bu mod, monomerde 1812 cm^{-1} şiddetli, dimerde 1754 cm^{-1} yüksek şiddette ve 1707 cm^{-1} 'de zayıf şiddette iki band olarak işaretlenmiştir.

Karbon-oksijen tek bağına ait gerilme titreşim modu $\nu(\text{C}-\text{O})$, karboksilik asit dimer spektrumlarında $1210-1320 \text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenir. Genellikle uzun zincirli yağ asitlerinin spektrumunda birbirine yakın frekanslarda iki band gözlenir. LA'nın dimer formunda 1253 cm^{-1} ve 1249 cm^{-1} olarak hesaplanan dalgasayıları, $\nu(\text{C}-\text{O})$, gerilme titreşim moduna ait band dalgasayıları olarak işaretlenmiştir. PED hesaplamaları bunun karışık bir mod olduğunu ortaya koymaktadır. Bu modun % 44'ü $\text{C}-\text{O}$ gerilmesi ve % 31'lik düzlem içi $\text{O}-\text{H}$ açılı bükülmesinden kaynaklanmaktadır. Deneysel ATR-FTIR spektrumunda 1223 cm^{-1} 'de gözlenen band, $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşiminden doğan titreşim bandı olarak işaretlenmiştir.

$\delta(\text{OCO})$ düzlem içi açılı bükülme modunun dalgasayısı, monomerde 623 cm^{-1} olarak hesaplanırken, dimerde daha yüksek dalgasayılarına kaymış olarak 668 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır. LA'nın ATR-FTIR spektrumunda 664 cm^{-1} 'de gözlenen band, $\delta(\text{OCO})$ modu olarak işaretlenmiştir.

Doymamış yağ asitleri zincirindeki çift bağlara bağlı olan $\text{C}-\text{H}$ grubunun bağ gerilme titreşim moduna $\nu(\text{CH})$ ait band infrared spektrumunda 3000 cm^{-1} 'e yakın bir bölgede gözlenir. LA'nın ATR-FTIR spektrumunda 3010 cm^{-1} 'de ve Raman spektrumunda 3014 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar, *cis* konfigürasyondaki çift $\text{C}=\text{C}$ bağlarına bağlı olan $\text{C}-\text{H}$ 'lar için $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşim moduna ait bandlardır [29].

İnfrared ve Raman bandlarının dalgasayıları, karbon atomlarının konformasyonuna (*cis* veya *trans*), sayısına ve ayrıca metil (CH₂) gruplarının sayısına bağlı olarak değişir. LA'nın ATR-FTIR ve Raman spektrumundaki, 2978-2855 cm⁻¹ dalgasayısı aralığındaki spektral bölgede gözlenen bandlar, CH₃ ve CH₂ gruplarının $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri olarak işaretlenmiştir (Çizelge 4.9).

LA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1458 cm⁻¹'de ve Raman spektrumunda 1453 cm⁻¹'de gözlenen band, $\delta(\text{CH}_2)$ düzlem içi açılı bükülme modu olarak işaretlenmiştir. FTIR spektrumunda 1412 cm⁻¹'de ve Raman spektrumunda 1417 cm⁻¹ de gözlenen band ise, COOH grubuna komşu olan CH₂ grubuna ait $\delta(\text{CH}_2)$ düzlem-içi açılı bükülme modu olarak işaretlenmiştir.

Raman spektrumunda 1439 cm⁻¹'de çok şiddetli olarak gözlenen band, 1489 cm⁻¹'de yüksek Raman aktifliği ile hesaplanmış ve C=C çift bağına komşu olan CH₂ makaslama modu olarak işaretlenmiştir. Raman spektrumunda 1304 cm⁻¹'de gözlenen band ise CH₂ kıvrım modu olarak işaretlenmiştir. Metilen gruplarının ve diğer tüm titreşim modlarının işaretlemeleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

$\nu(\text{C} = \text{C})$ gerilme titreşim bandı, ATR-FTIR spektrumunda $\nu(\text{C} = \text{O})$ şiddetli bandının yanında çok az şiddette, 1656 cm⁻¹'de (omuz) gözlenirken, bu band LA'nın Raman spektrumunda 1659 cm⁻¹'de çok şiddetli bir band olarak gözlemlenmiştir. ATR-FTIR spektrumunda 1048 cm⁻¹'de zayıf bir band olarak gözlenen band, teorik analiz sonucu $\nu(\text{C}-\text{C})$ gerilme titreşim moduna ait bir band olarak işaretlenmiştir.

4.4.4. Linoleik Asidin Potasyum ve Sodyum Tuzlarının Titreşim Spektrumları

Yağ asitlerinin alkali metallerle yaptığı bileşikler yani tuzlar serbest haldeki yağ asidi molekülünü daha kararlı hale getirdiğinden, çalışmamızın bu kısmında, LA'nın sodyum ve potasyum tuzları sentezlenerek ve teorik titreşim spektrumları hesaplanarak, deneysel (FTIR ve Raman) spektrumlarında gözlenen band dalgasayıları ile karşılaştırılmıştır. Amacımız K, Na gibi alkali metallerin yağ asidi molekülü üzerindeki etkilerini araştırmaktır.

LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının (NaLA ve KLA) optimize geometrilerden, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile harmonik titreşim dalgasayıları hesaplanmış ve teorik Raman spektrumları elde edilmiştir.

Serbest LA'nın sıvı fazda ve NaLA ve KLA'nın katı (sabunsu) haldeki deneysel ATR-FTIR ve teorik (gaz fazı) infrared spektrumları Şekil 4.19'da verilmiştir. Ayrıca, serbest LA'nın sıvı fazda, NaLA ve KLA'nın katı (sabunsu) fazdaki deneysel mikro-Raman ve teorik Raman spektrumları ise Şekil 4.20'de verilmiştir.

LA'nın K ve Na tuzlarına ait hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları ve potansiyel enerji dağılımları, Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu çizelgede LA'nın serbest haldeki hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) da karşılaştırma amacıyla aynı çizelgede yer almaktadır.

Tuzların deneysel (ATR-FTIR, KBr-FTIR ve mikro-Raman) spektrumlarında gözlenen titreşim bandları ve bu bandlara ait spektral işaretlemeler ise Çizelge 4.11'de ayrıca verilmiştir.

Çizelge 4.10 LA, NaLA ve KLA'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış harmonik titreşim dalgasayıları (cm⁻¹).

LA*		NaLA*		KLA*		İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	PED ^b (%)
3759	3609	-		-		$\nu(OH)$ (100)
3133	3008	3132	3007	3133	3008	$\nu(CH)$ (89)
3106	2982	3105	2981	3105	2981	$\nu(CH)$ (90)
3083	2960	3082	2959	3082	2959	$\nu_a(CH_3)$ (95)
3078	2953	3071	2948	3070	2947	$\nu_a(CH_3)$ (94)
3069	2946	3069	2946	3069	2946	$\nu_a(CH_2)$ (89)
3057	2935	3056	2934	3058	2936	$\nu_a(CH_2)$ (80)
3046	2924	3045	2923	3041	2919	$\nu_a(CH_2)$ (87)
3037	2916	3033	2912	3029	2908	$\nu_s(CH_2)$ (89)
3028	2907	3027	2906	3029	2908	$\nu_s(CH_2)$ (92)
3018	2897	3017	2896	3017	2896	$\nu_s(CH_3)$ (98)
3011	2891	3009	2889	3013	2892	$\nu_a(CH_2)$ (94)
3009	2889	3009	2889	3006	2886	$\nu_a(CH_2)$ (87)
3003	2883	3001	2881	3008	2888	$\nu_s(CH_2)$ (94)
2992	2872	2990	2870	2990	2870	$\nu_s(CH_2)$ (89)
1812	1740	-		-		$\nu(C=O)$ (84)
1717	1683	1717	1683	1717	1683	$\nu(C=C)$ (81) + $\delta(CH)$ (10)
1702	1668	1702	1668	1702	1668	$\nu(C=C)$ (80) + $\delta(CH)$ (10)
		1564	1533	1573	1542	$\nu_a(COO^-)$ (88)
1514	1484	1513	1483	1513	1483	$\delta(CH_2)$ (89)
1505	1475	1505	1475	1504	1474	$\delta(CH_2)$ (85)
1500	1470	1499	1469	1500	1470	$\delta(CH_3)$ (93)
1495	1465	1495	1465	1494	1464	$\delta(CH_2)$ (88)
1489	1459	1489	1459	1489	1459	Sciss.(CH_2) (88)
1473	1444	1472	1443	1472	1443	$\delta(CH_2)$ (85)
1460	1431	1464	1435	1463	1434	$\delta(CH_2)$ (92)
1434	1405	1434	1405	1434	1405	$\delta(CH_2)$ (81)
1416	1388					$\omega(CH_2)$ (63)
		1422	1394	1418	1390	$\nu_s(COO^-)$ (63) + $\gamma(CH_2)$ (15) NaLA $\nu_s(COO^-)$ (68) + $\omega(CH_2)$ (15) KLA

Çizelge 4.10 (devam ediyor)

LA*		NaLA*		KLA*		PED ^b (%)
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	
1413	1385	1413	1385	1415	1387	$\delta(CH_3)$ (91)
1402	1374	1402	1374	1400	1372	$\omega(CH_2)$ (74)
		1399	1371	1397	1369	$\omega(CH_2)$ (70)
1377	1349	1377	1349	1380	1352	$\omega(CH_2)$ (74)
1338	1311	1339	1312	1339	1312	$\gamma(CH_2)$ (83)
1330	1303	1331	1304	1332	1305	$t(CH_2)$ (75)
1318	1292	1319	1293	1319	1293	$\gamma(CH_2)$ (72)
1311	1285	1313	1287	1312	1286	$\omega(CH_2)$ (77)
1304	1278	1308	1282	1307	1281	$\delta(CH)$ (70)
1299	1273					$\delta(COH)$ (76)
		1301	1275	1301	1275	$\delta(CH)$ (46) NaLA ve $\delta(CH)$ (48) KLA
1287	1261	1286	1260	1288	1262	$\delta(CH)$ (75)
1279	1253	1280	1254	1279	1253	$\gamma(CH_2)$ (77)
1272	1247					$\delta(COH)$ (73)+ $\omega(CH_2)$ (21)
		1267	1242	1265	1240	$\omega(CH_2)$ (70)
1258	1233	1259	1234	1259	1234	$\omega(CH_2)$ (79)
1241	1216	1240	1215	1241	1216	$\gamma(CH_2)$ (62)
1234	1209	1232	1207	1232	1207	$\gamma(CH_2)$ (65)
1231	1206	1228	1203	1226	1201	$\gamma(CH_2)$ (75)
1222	1198	1222	1198	1222	1198	$\gamma(CH_2)$ (72)
1164	1141	1165	1142	1166	1143	$\gamma(CH_2)$ (72)
1144	1121	1142	1119	1141	1118	$\gamma(CH_2)$ (64)+ $\nu(C - C)$ (10)
1142	1119					$\nu(C - O)$ (44) + $\delta(COH)$ (31)
1133	1110	1133	1110	1131	1108	$\gamma(CH_2)$ (74)
1127	1104	1128	1105	1128	1105	$\rho(CH_3)$ (46) + $\delta(CCC)$ (20) + $\nu(C - C)$ (18)
1099	1077					$\delta(CCC)$ (40) + $\nu(C - C)$ (15) + $\nu(C - O)$ (12)
		1107	1085	1107	1085	$\nu(C - C)$ (41) + $\delta(CCC)$ (38) NaLA ve $\delta(CCC)$ (35) + $\nu(C - C)$ (33) KLA
1070	1049	1071	1050	1071	1050	$\nu(C - C)$ (46)+ $t(CH_2)$ (17)+ $\delta(CH)$ (10)
1064	1043	1064	1043	1064	1043	$\nu(C - C)$ (77)
1061	1040	1061	1040	1061	1040	$\nu(C - C)$ (65)
1048	1027	1048	1027	1048	1027	$\nu(C - C)$ (42)+ $\delta(CH)$ (25)
1016	996	1018	998	1016	996	$\gamma(CH)$ (74)+ $\delta(CCC)$ (17)

Çizelge 4.10 (devam ediyor)

LA*		NaLA*		KLA*		PED ^b (%)
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	
1006	986	1007	987	1007	987	$v(C - C) (60) + \gamma(CH) (23)$
976	956	977	957	977	957	$\gamma(CH_2) (58)$
963	944	964	945	964	945	$v(C - C) (41) + \delta(CCC) (18) + \delta(CH) (13)$
946	927	946	927	945	926	$v(C - C) (48) + (CC = CC) (25)$
927	908	929	910	929	910	$\gamma(CH_2) (34) + v(C - C) (14)$
		928	909	919	901	$v(C - C) (53) + \delta(COO^-) (19)$ NaLA $v(C - C) (60) + \delta(COO^-) (10)$ KLA
906	888	908	890	907	889	$\rho(CH_2) (40) + \gamma(CH) (17)$
893	875	893	875	893	875	$v(C - C) (40) + \rho(CH_3) (25)$
878	860					$v(C - C) (59) + v(C - O) (18)$
851	834	851	834	854	837	$\gamma(CH_2) (57) + \rho(CH_3) (10)$
833	816	838	821	837	820	$\gamma(CH_2) (67)$
772	757	776	760	774	759	$\gamma(CH_2) (70)$
739	724	741	726	741	726	$\rho(CH_2) (72)$
736	721	735	720	735	720	$\gamma(CH) (67) + \rho(CH_2) (11)$
733	718	733	718	734	719	$\rho(CH_2) (79)$
727	712	728	713	729	714	$\gamma(CH) (74)$
648	635					$\tau(COOH) (85)$
636	623					$\delta(OCCO) (67) + v(C - O) (16)$
		717	703	705	691	$\delta(COO^-) (61) + v(C - O) (14)$ NaLA ve $\delta(COO^-) (60) + v(C - O) (14)$ KLA
594	582	593	581	593	581	$\delta(CCC) (29) + v(C - C) (13) + \gamma(CH_2) (11)$
		594	581	592	580	$\gamma(C-COO) (48)$ NaLA ve $\gamma(C-OO)$ (48) + $\gamma(CH_2) (14)$ KLA
582	570	580	568	581	569	$\delta(CCC) (45) + \tau(CC = CC) (25)$
552	541	555	544	557	546	$\delta(CCC) (51) + \gamma(CH_2) (11)$
518	508					$\tau(CCOH) (78)$
		539	528	536	525	$\delta(COO^-) (53)$ NaLA ve $\delta(COO^-) (47)$ KLA
516	506					$\delta(CCO) (61)$
492	482	494	484	494	484	$\delta(CCC) (34) + \tau(CC = CC) (19)$
437	428	442	433	439	430	$\delta(CCC) (59)$
		429	420	423	415	$\delta(CCC) (48)$

Çizelge 4.10 (devam ediyor)

LA*		NaLA*		KLA*		PED ^b (%)
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	
409	401					$\delta(CCC) (54) + \delta(CCO) (18)$
401	393	405	397	403	395	$\tau(CCCC) (32) + \delta(CCC) (27)$
373	366	373	366	375	368	$\delta(CCC) (59) + v(C - C) (12)$
		356	349			$\delta(CO \dots Na) (44) + v(Na - O) (17)$
				330	323	$\delta(COO^- \dots K) (31)$
		322	316			$v(Na - O) (22) + \delta(COO^- \dots Na) (18) + \delta(CCC) (17)$
315	309					$\delta(CCC) (52) + \tau(CC = CH) (11)$
				273	268	$\delta(CCC) (48)$
				314	308	$\delta(COO^- \dots K) (50)$
302	296					$\delta(CCC) (57)$
		298	292			$\delta(CCC) (29) + v(Na - O) (23)$
				264	259	$v(K - O) (51) + \delta(COO^- \dots K) (20)$
		280	274			$\delta(CCC) (11) + \delta(COO^- \dots Na) (13)$
				242	237	$\delta(COO^- \dots K) (51)$
		252	247			$\delta(CCC) (39) + \tau(CCCC) (11)$
				209	205	$\delta(COO^- \dots K) (38) + \delta(CCC) (10)$
266	261					$\delta(CCC) (50) + \tau(CCCH) (13)$
246	241	242	237	247	242	$\tau(CH_3) (92)$
238	233	222	218			$\delta(CCC) (53) + v(C - C) (10)$
201	197	199	195			$\delta(CCC) (43) + \tau(CCCC) (15)$
189	185	179	175			$\delta(CCC) (47)$
				194	190	$\delta(CCC) (40) + v(K - O) (11)$
169	166	163	160			$\tau(CCCC) (35) + \delta(CCC) (25) + v(C - C) (10)$
				170	167	$v(K - O) (15) + \delta(CCC) (15) + \tau(CCCC) (10)$
150	147	157	154	159	156	$\tau(CCCC) (69)$
147	144	153	150	153	150	$\tau(CCCC) (57)$
130	127	131	128			$\tau(CCCC) (66)$
				148	145	$\tau(CCCC) (17) + \delta(CO, K) (12) + v(C - C) (11)$
				137	134	$\tau(CCCC) (44)$
		122	120			$\tau(COO \dots Na) (41)$
116	114	108	106	107	105	$\delta(CCC) (59)$
109	107	105	103	116	114	$\tau(CCCC) (68)$

Çizelge 4.10 (devam ediyor)

LA*		NaLA*		KLA*		PED ^b (%)
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	
104	102	100	98			$\delta(CCC)$ (62)
				104	102	$\tau(CCCC)$ (43)
97	95					$\tau(CCCC)$ (50)+ $\rho(CH_2)$ (17)
		96	94	98	96	$\tau(CCCC)$ (49) + $\delta(CCC)$ (11)
87	85					$\tau(CCCC)$ (60)
				85	83	$\delta(CCC)$ (34)
		79	77			$\tau(CCCC)$ (60)+ $\tau(COO...Na)$ (16)
65	64	62	61			$\tau(CCCC)$ (73)
53	52					$\tau(CCCH)$ (51)+ $\tau(OCCC)$ (21)+ $\tau(CH_3)$ (10)
		47	46			$\tau(CCCC)$ (40)+ $\delta(CCC)$ (16)
				72	71	$\tau(CCCC)$ (57)
				59	58	$\tau(CCCC)$ (65)
				56	55	$\tau(CCCC)$ (61)
47	46					$\tau(CCCH)$ (54)+ $\tau(CCCC)$ (13)+ $\tau(OCCC)$ (10)
				43	42	$\tau(CCCC)$ (91)
		44	43			$\tau(CCCC)$ (54)
42	41					$\tau(CCCC)$ (40) + $\tau(CCCH)$ (25)
		38	37	36	35	$\delta(CCC)$ (55)+ $\tau(CCCC)$ (13)
		30	29			$\tau(CCCC)$ (60)
				21	21	$\tau(CCCO)$ (62)
		19	19			$\tau(CCCO)$ (73)
				16	16	$\tau(CCCC)$ (72)
		15	15	12	12	$\tau(CCCO)$ (62)
34	33			28	27	$\tau(CCCC)$ (72)
20	20					$\tau(CCCC)$ (62)
17	17					$\tau(CCCO)$ (57)+ $\tau(CCCC)$ (21) + $\tau(CCCH)$ (12)
7	7	10	10	8	8	$\tau(CCCC)$ (74)
4	4	5	5			$\tau(CCCC)$ (77)

*Aynı dalgasayı ve aynı işaretlemeye sahip modlar çizelgede yer almamaktadır.

^aB3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan 4000-1800 cm⁻¹ aralığındaki dalgasayıları 0,96 ve 1800 cm⁻¹'den küçük dalgasayıları 0,98 ile ölçeklendirilmiştir.

^bPED: Normal modların potansiyel enerji katkısı.

Titreşim türleri: ν ; gerilme, s ; simetrik a; antisimetrik, δ ; deformasyon, γ ; düzlemdışı bükülme, ω ; dalgalanma, ρ ; sallanma, τ ; torsiyon.

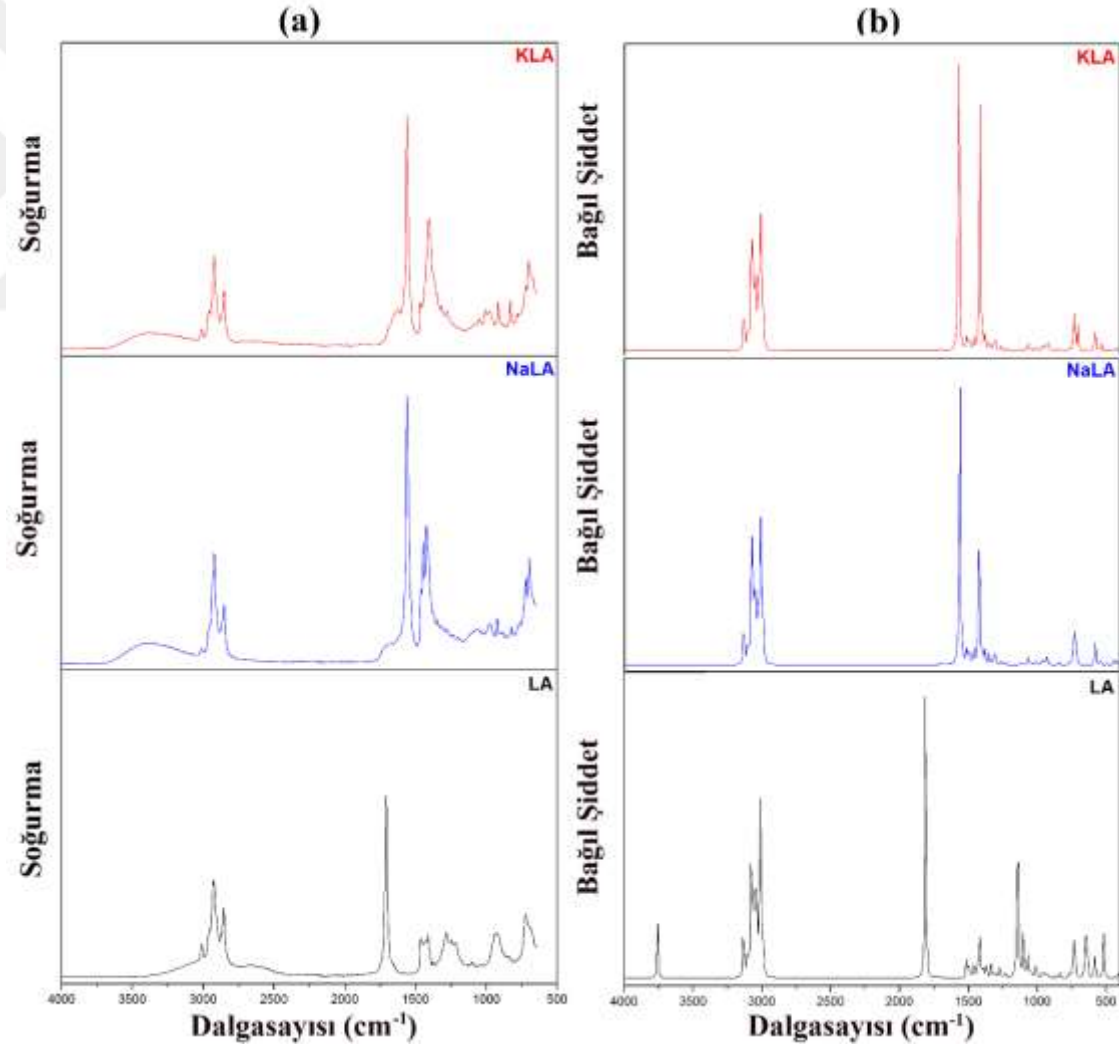
Çizelge 4.11 LA (sıvı), NaLA (katı) ve KLA'nın (katı) infrared (KBr, ATR) ve Raman spektrumlarında gözlenen dalgasayıları (cm⁻¹) ve işaretlemeleri.

LA		NaLA			KLA			İşaretleme
ATR	Raman	ATR	KBr	Raman	ATR	KBr	Raman	
		3388mbr	3421mbr		3371w	3421mbr		$\nu(OH)$
3010w	3014m	3010w	3012mw	3010m	3009w	3011mw	3009m	$\nu(CH)$
	2978m							$\nu_a(CH_3)$
2955w	2959w	2955w	2958w	2957w	2957w	2958w		$\nu_a(CH_3)$
	2937m	2935w					2935m	$\nu_s(CH_3)$
2925m	2928m	2921s	2922s	2919s	2923ms	2925s		$\nu_a(CH_2)$
	2895mw			2883vs			2882s	$\nu_a(CH_2)$
2855w	2855s	2853m	2853m	2860ms 2852ms	2853m	2853m	2850m	$\nu_a(CH_2)$
1708vs	1699vw							$\nu(C=O)$
1656sh	1659vs			1657vs		1648w	1659vs	$\nu(C=C)$
	1636vw				1625w	1631w	1633w	$\nu(C=C)$
		1560vs	1562vs	1560w	1561vs	1563vs	1562w	$\nu_a(COO^-)$
1458m	1453m	1461w	1463mw		1465w	1465mw	1457w	$\delta(CH_2)$
1431w	1439m	1445m	1446ms	1438s	1426mw	1430m	1437s	$\delta_{sciss}(CH_2)$
		1423ms	1426m	1404w	1410vs	1416ms	1420w	$\nu_s(COO^-)$
1412mbr	1417vw							$\delta(CH_2)+\delta(COH)$
1378w		1379vw	1378w	1366vw		1378w		$\delta(CH_3)$
		1346vw	1346w		1347w	1346w		$\omega(CH_2)$
	1325m	1320vw	1320w	1326vw	1320w	1318w	1326w	$\omega(CH_2)$
	1304m			1303mw				$t(CH_2)$
	1294w						1293m	$\gamma(CH_2)$
1284m	1279mw	1279vw	1279w	1278m	1277w	1278w	1278w	$\omega(CH_2)$

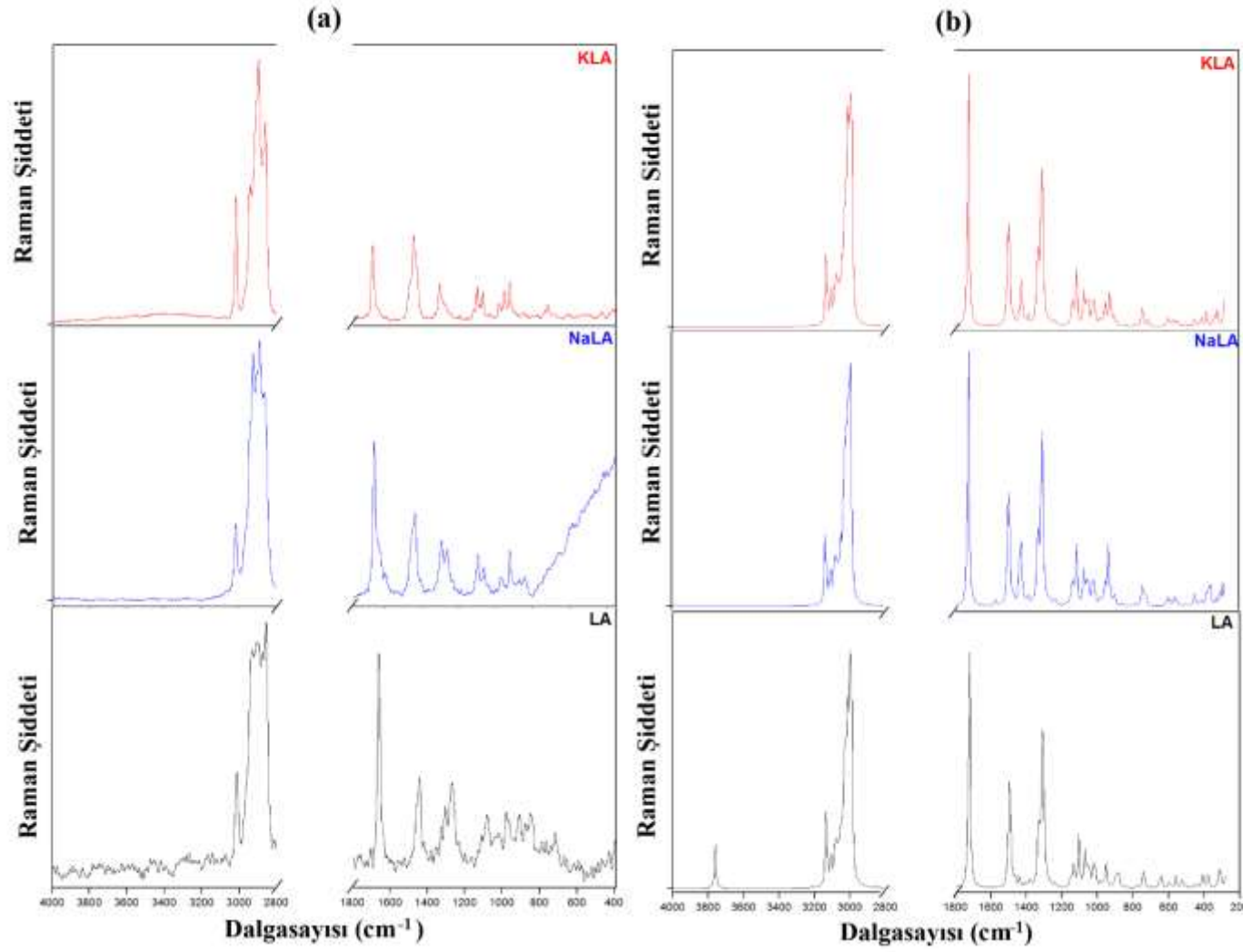
Çizelge 4.11 (devam ediyor)

LA		NaLA			KLA			İşaretleme
ATR	Raman	ATR	KBr	Raman	ATR	KBr	Raman	
	1271m							$\delta(CH)$
	1264m			1264m	1250w		1265m	$\delta(CH)+\gamma(CH_2)$
1246mw	1256m w			1256w				$\gamma(CH_2)$
1223mw	1217w	1234vw		1234w		1234w		$\nu(CO) + \delta(COH)$
	1198w	1198vw	1197w			1197w		$\gamma(CH_2)$
			1095w	1096ms	1092vw		1094ms	$\gamma(CH_2)$
	1078w	1066wbr	1064w	1064m	1062w		1078w	$\rho(CH_3)$
1048w								$\nu(CC) + \omega(CH_2)$
	976w	983wbr	985w		988w	985w	975mw	$\gamma(CH)$
935mbr								$\tau(CO..OH)$
920mbr		924m	924	925ms	916m	916ms	916ms	$\nu(CC) + \delta(CCC)$
		822w	823m		824w	830m		$\delta(COO^-)$
		767w	-		760w	-		$\gamma(COO^-) + \gamma(CH_2)$
723ms		721m	722m		721mw	720m		$\rho(CH_2)$
		697ms	699m		694ms	702ms		$\rho(CH_2)$
			580w			589w		$\gamma(COO^-) + \delta(CCC)$
			537m			535m		$\delta(COO^-) + \nu(CO)$
480mw						477w		$\delta(CCC)$

Titreşim türleri: ν ; gerilme, s ; simetrik, a ; antisimetrik, δ ; deformasyon, δ_{sciss} ; makaslama, γ ; düzlemdışı bükülme ω ; dalgalanma, ρ ; sallanma, τ ; torsiyon.
 vs: çok güçlü, s: güçlü, m:orta, w:zayıf, vw: çok zayıf, br: geniş, sh: omuz



Şekil 4.19 LA'nın (sıvı), NaLA ve KLA'nın (katı) a) deneysel ATR-FTIR b) teorik gaz fazı infrared spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.20 LA'nın (sıvı), NaLA ve KLA'nın (katı) a) deneysel mikro-Raman spektrumları b) teorik gaz fazı Raman spektrumları.

Serbest LA ve tuzlarının FTIR ve Raman spektrumlarındaki gözlemlenen bazı bandların dalgasayıları ve şiddetleri farklılıklar göstermektedir. LA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1708 cm^{-1} 'de yüksek şiddetli ve mikro-Raman spektrumunda 1699 cm^{-1} 'de zayıf şiddette gözlenen ve karboksil grubunun karakteristik titreşim modu olan $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşim moduna ait band tuzların spektrumunda gözlenmemiştir.

NaLA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1560 cm^{-1} ve 1423 cm^{-1} 'de, KLA'nın ATR-FTIR spektrumunda ise 1561 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} 'de yeni iki band oluşumu gözlenmiştir.

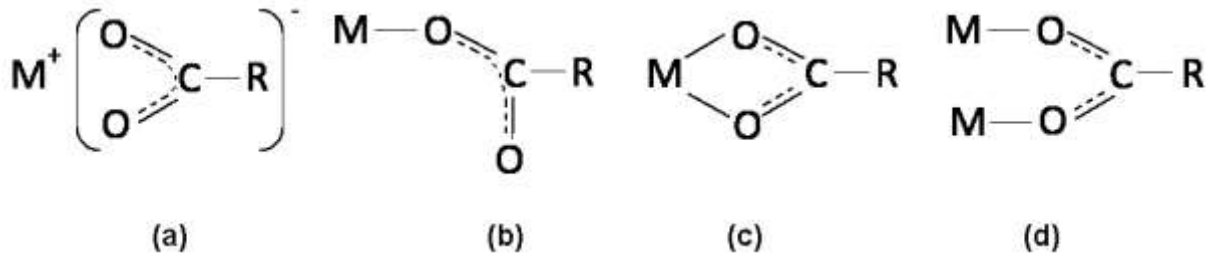
Bu durum karboksilik asit metal komplekslerinde gözlenen bir olaydır [66,67]. COOH grubunda H atomunun bir metal atomu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan COO^- anyonu karboksilat grubu ismini almaktadır.

LA'nın Na veya K tuzlarının deneysel tek kristal yapısına ait verilere rastlanılmamıştır. Sodyum ve potasyum gibi elektropozitif elementlerin karboksilatları iyonik bağlanma olarak bilinmektedir. Doymamış yağ asitleri, metal katyonu ve karboksilat anyonu arasındaki iyonik etkileşim vasıtasıyla kararlı hale gelebilir. Yağ asidinde uzun hidrofobik olan hidrokarbon zincirin ucunda polar ve iyonik bir karboksilat grubu olmaktadır. Bu grup hidrofilik olduğundan su moleküllerine H-bağı ile bağlanarak molekülü çözünür hale de getirmektedir.

Karboksilatta (COO^-) konjuge durumda genelde eşit uzunlukta olmak üzere iki çift CO bağı söz konusudur. Deneysel spektrumlarda C=O çift bağına ait tek bir band yerine yukarıdaki iki bandın gözlenmesi, NaLA ve KLA tuzlarının karboksilat yapısının olduklarını göstermektedir. Ancak bu bandların dalgasayılarının farklı olması, karboksilat grubundaki C-O bağlarının kuvvet sabitleri ve bağ uzunluklarının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir.

Yapılan hesap ve PED analizi, antisimetrik gerilme titreşim bandının [$\nu_a(\text{COO}^-)$] NaLA ve KLA'da sırasıyla, 1564 cm^{-1} ve 1573 cm^{-1} 'de, simetrik gerilme titreşim bandının ise [$\nu_s(\text{COO}^-)$] 1418 cm^{-1} ve 1422 cm^{-1} 'de olduğunu göstermiştir.

Karboksilat komplekslerinde $\text{M}-\text{O}_2\text{CR}$ etkileşiminin niteliğine bağlı olarak farklı koordinasyon şekilleri vardır. Metal karboksilat komplekslerinin bağlanma şekilleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21 Metal karboksilat kompleksleri için bağlanma geometrileri ve isimlendirmeleri; a) iyonik form b) tek dişli (unidentate veya monodentate) c) iki dişli şelat (bidentate chelate) d) iki dişli köprü (bidentate bridge).

Metal katyonuna bir oksijen atomu bağlanıyorsa, buna tek dişli (unidentate) bağlanma denir. Bu durumda bağlanmamış oksijenin C-O bağ uzunluğu metal katyonuna bağlı oksijenin bağ uzunluğundan daha kısadır. Eğer iki oksijen atomu metal katyonuna bağlanıyorsa buna iki dişli şelat (bidentate şelat) denir. Bu bağlanmada O-C-O açısı iyonik bağlanma modundaki O-C-O açısından daha dar bir açıdır. Köprü koordinasyon modunda (bridging bidentate ,iki dişli köprü), bir metal iyonu COO^- grubunun iki oksijeninden birine ve başka bir metal iyonu COO^- grubunun diğer oksijen atomuna bağlanmaktadır [68].

Metal iyonu ile karboksilat grubu arasındaki etkileşim derecesi, elektron delokalizasyonu ve dolayısıyla karboksilat iyonunun gerilme frekanslarını etkiler. Bir karboksilat bileşiminde karboksilatın metale nasıl bir konfigürasyonla bağlandığını göstermek için spektroskopik olarak, karboksilat anyonun simetrik ve antisimetrik gerilme dalgasayılıarı arasındaki fark

$$\Delta = [v_{as}(\text{COO}^-) - v_s(\text{COO}^-)] \quad (4.1)$$

sıklıkla kullanılmaktadır [69,70].

Tek dişli, köprülü, iki dişli ve iyonik türler için Δ değerlerinin sıralaması, Δ (tek dişli) > Δ (iyonik) > Δ (köprü) > Δ (iki dişli) şeklindedir [71]. LA'nın sodyum ve potasyum tuzlarının karboksilat anyonunun simetrik ve antisimetrik gerilmesi arasındaki fark sırasıyla $\Delta=137 \text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta=151 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Ayrıca, karboksilat anyonun antisimetrik ve simetrik gerilmesinin teorik olarak hesaplanan dalgasayılıarı arasındaki fark LA'nın Na sodyum tuzu için 142 cm^{-1} ve K potasyum tuzu için 155 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.10 ve 4.11).

Spektroskopik kriterlere göre bu fark, tuzlarda metal-oksijen bağının iyonik etkileşme sonucu olduğunu göstermektedir [70]. KLA'nın NaLA'ya göre daha yüksek olan Δ değeri, KLA'da alkali metal ile karboksilat grubu arasındaki iyonik etkileşimin NaLA'dan daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

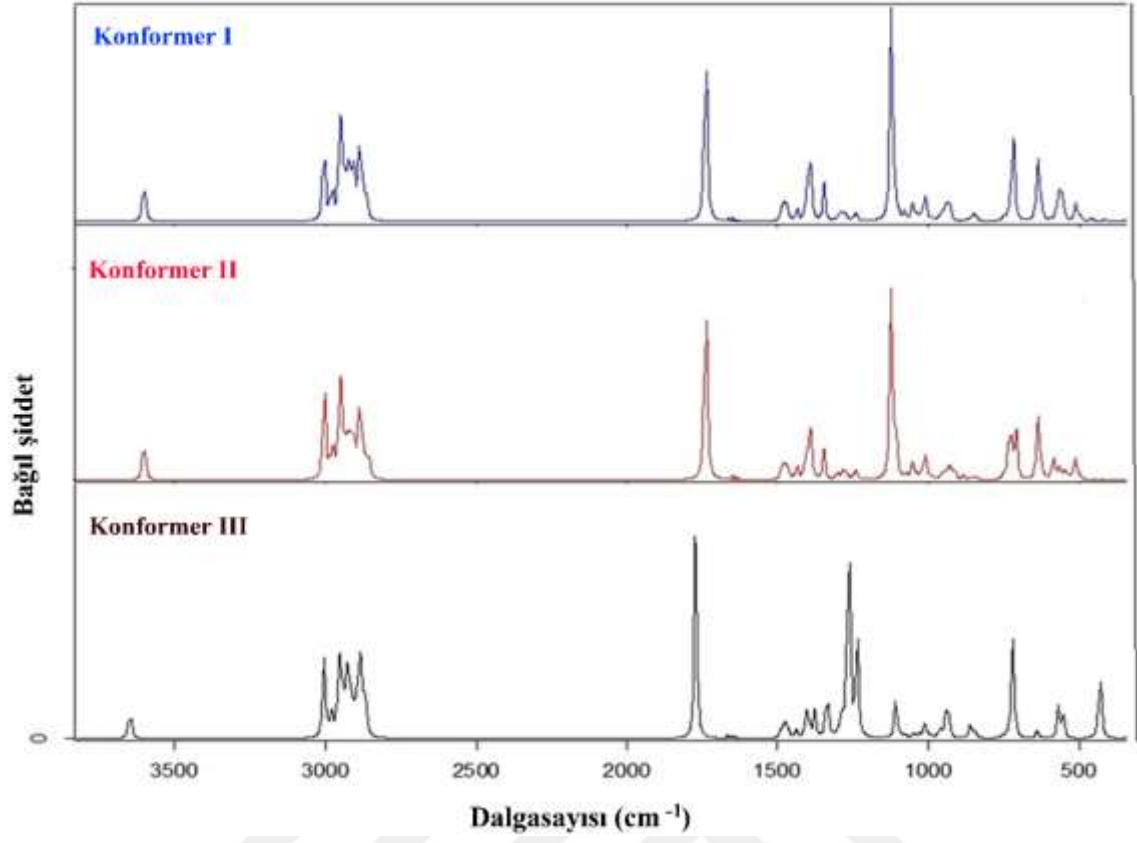
Bu bandların yanı sıra, COO^- anyonların simetrik ve antisimetrik düzlemiçi ve düzlem dışı deformasyon titreşim modlarına ait bandlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Sıvı formdaki LA'nın ATR-FTIR spektrumunda 723 cm^{-1} 'de yüksek şiddette gözlenen $\rho(\text{CH}_2)$ sallanma (rocking) titreşim modu tek band olarak gözlenirken, katı formdaki tuzlarda 721 cm^{-1} ve yaklaşık 700 cm^{-1} 'de çift band olarak gözlemlenmiştir. Çift band oluşumu, katı fazda yağ asitlerinin zincirleri arasında bir etkileşimin varlığını gösterir.

4.4.5 Monomer ve Dimer Yapıdaki Araşidonik Asidin Titreşim Spektrumları

AA molekülü 10 metilen (CH_2) bir metil (CH_3), bir karboksilik asit (COOH) grubuna sahiptir. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ kimyasal formülüyle verilen bu molekül 162 ($3N=3 \times 54=162$) serbestlik derecesine sahiptir, üç ötelenme ve üç dönü serbestliği çıkarıldığında ise 156 titreşim moduna sahiptir. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi taraması ve geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucunda molekülün belirlenen en kararlı üç konformeri için elde edilen optimize olmuş geometrik parametreleri üzerinden DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G++(d,p) baz seti kullanarak, her bir konformer için 156 adet titreşim modu, onlara ait dalgasayısı ve IR şiddet değerleri hesaplanmıştır.

Molekülün belirlenen üç kararlı konformeri olan konformer I, konformer II ve konformer III için elde edilen teorik IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.22'de verilmektedir, Bu konformerlere ait sonuçlar Çizelge 4.12'de karşılaştırılmış ve işaretlemeleriyle birlikte verilmiştir.



Şekil 4.22 AA'nın en düşük enerjili üç konformerine ait B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan teorik spektrumlarının karşılaştırılması.

Çizelge 4.12 AA konformerlerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim frekansları (cm^{-1}), **IR** İnfrared şiddeti (km/mol) ve titreşim modu işaretlemeleri.

Konformer I			Konformer II			Konformer III			İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	IR	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	IR	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	IR	PED ^b
3757	3599	69	3757	3599	69	3806	3646	46	$\nu(\text{OH})$ (100)
3138	3006	26	3138	3006	24	3138	3006	26	$\nu(\text{CH})$ (96)
3138	3006	35	3136	3004	59	3138	3006	37	$\nu(\text{CH})$ (95)
3135	3003	24	3132	3000	25	3136	3004	21	$\nu(\text{CH})$ (92)
3132	3000	29	3130	2999	35	3132	3000	30	$\nu(\text{CH})$ (91)
3115	2984	4	3114	2983	5	3115	2984	5	$\nu(\text{CH})$ (97)
3114	2983	7	3113	2982	8	3114	2983	7	$\nu(\text{CH})$ (96)
3109	2978	15	3107	2977	9	3111	2980	14	$\nu(\text{CH})$ (92)
3105	2975	17	3105	2975	18	3105	2975	17	$\nu(\text{CH})$ (91)
3084	2954	34	3084	2954	29	3088	2958	28	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (91)
3082	2953	45	3082	2953	45	3082	2953	45	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (95)
3077	2948	76	3077	2948	16	3077	2948	76	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (89)
3068	2939	32	3068	2939	30	3068	2939	32	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (86)
3065	2936	9	3061	2932	5	3065	2936	9	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (92)
3061	2932	1				3061	2932	2	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (86)
3057	2929	37	3056	2928	23	3056	2928	45	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
3054	2926	26	3055	2927	34	3052	2924	36	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (90)
3050	2922	18	3050	2922	9	3032	2918	7	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (88)
3045	2917	32	3045	2917	32	3045	2917	31	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
3041	2913	12	3041	2913	15	3046	2918	48	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (90)
3033	2906	48	3032	2905	35	3033	2903	1	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (90)
3030	2903	1	3030	2903	0	3030	2902	7	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (80)
3028	2901	0				3030	2901	1	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (87)
3026	2899	8	3026	2899	6	3028	2897	1	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (91)
3024	2897	1	3025	2898	0	3024		1	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (91)
3017	2890	53	3017	2890	52	3017	2890	53	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (92)
3012	2885	26	3012	2885	25	3012	2885	26	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (90)

Çizelge 4.12 (devam ediyor)

Konformer I			Konformer II			Konformer III			İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	PED ^b
3009	2883	56	3009	2883	56	3009	2883	55	$v_s(CH_2)$ (88)
3002	2876	0	3002	2876	1	3002	2876	0	$v_s(CH_2)$ (93)
2994	2868	21	2994	2868	20	3002	2876	24	$v_s(CH_2)$ (85)
2991,4	2866	28	2992	2866	21	2994	2868	20	$v_s(CH_2)$ (93)
2991	2865	2	2978	2853	21	2990	2864	27	$v_s(CH_2)$ (89)
1813	1737	296	1813	1737	310	1847	1769	255	$v(C = O)$ (87)
1720	1648	4	1720	1648	5	1720	1648	4	$v(C = C)$ (66)+ $\rho(CH)$ (10)
1714	1642	0	1717	1645	1	1714	1642	1	$v(C = C)$ (80)
1704	1632	0	1710	1638	1	1704	1632	0	$v(C = C)$ (70)
1694	1665	5	1697	1668	4	1694	1665	5	$v(C = C)$ (83)
1513	1487	11	1513	1487	11	1513	1487	11	$\delta(CH_2)$ (81)
1504	1478	13	1504	1478	10	1503	1477	13	$\delta(CH_2)$ (84)
1503	1477	1	1503	1477	1	1503	1477	1	$\delta(CH_2)$ (76)
1500	1475	8	1500	1475	8	1500	1475	8	$\delta(CH_3)$ (88)
1494	1469	11	1493	1468	7	1494	1469	10	$\delta(CH_2)$ (78)
1492	1467	4	1490	1465	10	1492	1467	4	$\delta(CH_2)$ (77)
1488	1463	2	1487	1462	0	1488	1463	2	$\delta(CH_2)$ (84)
1486	1461	0	1486	1461	0	1486	1461	0	$\delta(CH_2)$ (89)
1483	1458	0	1483	1458	2	1483	1458	1	$\delta(CH_2)$ (76)
1476	1451	0	1476	1451	1	1476	1451	0	$\delta(CH_2)$ (80)
1469	1444	0	1469	1444	1	1470	1445	0	$\delta(CH_2)$ (86)
1460	1435	15	1460	1435	16	1462	1437	9	$\delta(CH_2)$ (86)
1433	1409	4	1436	1412	7	1433	1409	4	$\delta(CH)$ (70)
1432	1408	6	1432	1408	7	1432	1408	6	$\delta(CH)$ (66)
1427	1403	1	1430	1406	3	1427	1403	0	$\delta(CH)$ (74)
1423	1399	41	1424	1400	33	1423	1399	44	$\delta(CH)$ (72)
1413	1389	4	1413	1389	13	1413	1389	2	$\delta(CH_3)$ (85)
1413	1389	54	1413	1389	40	1400	1376	30	$\omega(CH_2)$ (53)+ $v(C - C)$ (10)
1397	1373	1	1397	1373	1	1397	1373	2	$\omega(CH_2)$ (66)+ $v(C - C)$ (11)
1378	1355	1	1377	1354	1	1378	1355	1	$\omega(CH_2)$ (70)

Çizelge 4.12 (devam ediyor)

Konformer I			Konformer II			Konformer III			İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	PED ^b
1368	1345	42	1369	1346	34	1358	1335	73	$\omega(CH_2)(66)$
1334	1311	1	1333	1310	1	1334	1311	1	$t(CH_2)(75)$
1331	1308	0	1331	1308	0	1332	1309	1	$t(CH_2)(70)$
1329	1306	1	1329	1306	1	1331	1308	0	$\gamma(CH_2)(82)$
1328	1305	0	1327	1304	0	1328	1305	0	$\gamma(CH_2)(73)$
1320	1298	3	1322	1300	6	1319	1297	4	$\omega(CH_2)(53)$
1314	1292	6	1314	1292	1	1312	1290	11	$\delta(COH)(22) + \gamma(CH_2)(21)$
1308	1286	4	1309	1287	3	1307	1285	16	$\omega(CH_2)(46)$
1304,5	1282	6	1304	1282	4	1304	1282	1	$\gamma(CH_2)(46)$
1304	1282	0	1303,7	1282	4	1295	1273	17	$\rho(CH)(49)$
1294	1272	6	1294	1272	10	1294	1272	2	$\omega(CH_2)(60)$
1293	1271	2	1293	1271	0	1291	1269	25	$\gamma(CH_2)(40)$
1290	1268	1	1291	1269	1	1289	1267	28	$t(CH_2)(64)$
1287	1265	0	1287	1265	1	1287	1265	1	$t(CH_2)(53)$
1286	1264	0	1282	1260	1	1284	1262	211	$t(CH_2)(65)$
1264	1243	13	1264	1243	15	1259	1238	1	$\omega(CH_2)(54) + \delta(COH)(17)$
1259	1238	2	1258	1237	2	1257	1236	139	$\omega(CH_2)(66)$
1244	1223	1	1242	1221	1	1243	1222	0	$\gamma(CH_2)(68)$
1233	1212	0	1230	1209	0	1233	1212	0	$\gamma(CH_2)(55)$
1224	1203	0	1224	1203	0	1225	1204	0	$\gamma(CH_2)(21) + \rho(CH_3)(12)$
1209	1188	0	1212	1191	1	1209	1188	0	$t(CH_2)(68)$
1176	1156	1	1177	1157	1	1174	1154	1	$t(CH_2)(75)$
1151	1131	4	1151	1131	7	1151	1131	2	$\gamma(CH_2)(45)$
1141	1122	302	1141	1122	249	1128	1109	2	$\nu(C-O)(41) + \delta(COH)(10)$
1128	1109	2	1127	1108	1	1126,9	1108	47	$\rho(CH_3)(19) + \nu(C-C)(16) + \delta(CCC)(15)$
1121	1102	10	1126	1107	39	1116	1097	7	$\nu(C-C)(23)$
1097	1078	10	1093	1074	8	1097	1078	7	$\nu(C-C)(43)$
1072	1054	2	1068	1050	27	1072	1054	1	$\nu(C-C)(40)$

Çizelge 4.12 (devam ediyor)

Konformer I			Konformer II			Konformer III			İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	PED ^b
1068	1050	23	1067	1049	0	1066	1048	4	$\nu(C - C)(57)$
1064	1046	1	1064	1046	1	1064	1046	1	$\nu(C - C)(78)$
1051	1033	6	1051	1033	3	1051	1033	6	$\nu(C - C)(36)$
1041	1023	3	1039	1021	7	1040	1022	1	$\nu(C - C)(45)$
1038	1020	3	1037	1019	6	1037	1019	1	$\nu(C - C)(69)$
1029	1012	40	1027	1010	27	1027	1010	23	$\nu(C - C)(52)$
1017	1000	0	1017	1000	1	1017	1000	0	$\gamma(CH)(80)$
1016	999	0	1016	999	0	1016	999	0	$\gamma(CH)(80)$
1015	998	0	1014	997	0	1015	998	0	$\gamma(CH)(77)$
1011	994	1	1010	993	1	1011	994	1	$\gamma(CH)(60)$
1006	989	3	1006	989	3	1006	989	3	$\nu(C - C)(62)$
985	968	4	985	968	1	985	968	4	$\nu(C - C)(37) + \gamma(CH_2)(16)$
974	957	9	974	957	6	974	957	11	$\gamma(CH_2)(13) + \nu(C - C)(10) + \rho(CH_3)(10)$
964	948	3	967	951	1	964	948	2	$\nu(C - C)(40)$
958	942	24	960	944	11	958	942	26	$\nu(C - C)(34) + \gamma(CH_2)(24)$
949	933	6	948	932	17	949	933	6	$\nu(C - C)(50)$
947	931	21	941	925	10	947	931	20	$\nu(C - C)(36) + \delta(CCC)(12) + \gamma(CH)(12)$
925	909	0	930	914	13	925	909	0	$\gamma(CH_2)(28) + \nu(C - C)(15)$
895	880	1	901	886	5	895	880	1	$\nu(C - C)(34) + \rho(CH_3)(18)$
892	877	1	892	877	0	892	877	1	$\gamma(CH_2)(26) + \nu(C - C)(19)$
877	862	6	877	862	4	875	860	16	$\nu(C - C)(49) + \nu(C - O)(10)$
861	846	13	860	845	5	863	848	12	$\gamma(CH_2)(41) + \nu(C - C)(10)$
852	838	2	852	838	2	852	838	1	$\gamma(CH_2)(51)$
765	752	4	764	751	4	765	752	4	$\gamma(CH_2)(58)$
753	740	4	750	737	12	753	740	3	$\rho(CH_2)(74)$
742	729	8	748	735	26	742	729	6	$\gamma(CH)(65)$
739	726	5	737	724	39	740	727	4	$\gamma(CH)(65)$

Çizelge 4.12 (devam ediyor)

Konformer I			Konformer II			Konformer III			İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	PED ^b
734	722	10	735	723	7	734	722	11	$\rho(CH_2)(70)$
733	721	41	732	720	11	733	721	43	$\gamma(CH)(62)+\nu(C-C)(10)$
731	719	74	721	709	56	731	719	69	$\rho(CH_2)(72)$
650	639	81	650	639	81	573	563	10	$\tau(COOH)(81)$
637	626	24	636	625	22	639	628	1	$\delta(OCO)(64)+\nu(C-O)(10)$
605	595	2	599	589	18	580	570	34	$\delta(CCC)(18)+\rho(CH_2)(17)+\nu(C-C)(10)$
579	569	50	592	582	18	573	563	2	$\delta(CCC)(41)$
569	559	10	573	563	18	567	557	1	$\delta(CCC)(49)$
564	554	26	555	546	12	564	554	33	$\delta(CCC)(43)+\rho(CH_2)(11)$
549	540	0	544	535	3	549	540	0	$\delta(CCC)(55)$
546	537	0	527	518	12	546	537	1	$\delta(CCC)(37)$
520	511	27	519	510	26	508	499	0	$\tau(CCOH)(72)$
507	498	6	507	498	3	467	459	1	$\delta(CCC)(24)+\tau(CCCC)(13)$
466	458	5	458	450	1	439	432	101	$\delta(CCO)(35)$
426	419	3	429	422	2	426	419	1	$\delta(CCC)(32)+\tau(CCCC)(22)$
395	388	1	397	390	1	395	388	0	$\tau(CCCC)(32)+\delta(CCC)(11)$
374	368	0	374	368	0	374	368	0	$\delta(CCC)(47)+\nu(C-C)(13)$
349	343	2	340	334	3	349	343	2	$\delta(CCC)(58)$
316	311	1	322	317	0	316	311	1	$\delta(CCC)(38)$
293	288	0	301	296	0	293	288	2	$\delta(CCC)(64)$
276	271	1	269	264	0	275	270	0	$\delta(CCC)(37)$
264	260	0	253	249	0	264	260	1	$\delta(CCC)(46)$
245	241	0	243	239	0	244	240	0	$\tau(CH_3)(94)$
233	229	1	236	232	1	233	229	2	$\delta(CCC)(53)+\tau(CCCC)(14)$
206	202	1	229	225	0	207	203	2	$\delta(CCC)(55)$
197	194	0	189	186	1	197	194	1	$\delta(CCC)(45)$
163	160	0	163	160	1	163	160	1	$\delta(CCC)(38)$
138	136	0	148	145	0	137	135	0	$\tau(CCCC)(49)+\delta(CCC)(14)$

Çizelge 4.12 (devam ediyor)

Konformer I			Konformer II			Konformer III			İşaretleme
Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	PED ^b
128	126	0	129	127	0	128	126	0	$\tau(CCCC)$ (38)+ $\delta(CCC)$ (15)
106	104	0	106	104	0	106	104	0	$\delta(CCC)$ (36)+ $\tau(CCCC)$ (21)
103	101	0	104	102	0	103	101	2	$\delta(CCC)$ (36)+ $\tau(CCCC)$ (17)
102	100	0	96	94	0	102	100	4	$\delta(CCC)$ (56)
84	83	0	90	88	0	84	83	1	$\tau(CCCC)$ (67)
80	79	0	81	80	0	79	78	1	$\delta(CCC)$ (27)+ $\tau(CCCC)$ (16)
69	68	0	67	66	0	69	68	2	$\tau(CCCC)$ (54)
48	47	0	44	43	0	48	47	0	$\tau(CCCC)$ (61)
43	42	0	37	36	0	43	42	0	$\tau(CCCC)$ (64)
32	31	0	31	30	0	31	30	0	$\tau(CCCC)$ (56)
23	23	1	24	24	0	23	23	3	$\tau(OCCC)$ (71)
20	20	0	17	17	0	20	20	0	$\tau(CCCC)$ (69)
16	16	1	15	15	0	16	16	4	$\tau(CCCC)$ (78)
13	13	0	13	13	0	13	13	3	$\tau(CCCC)$ (79)
7	7	0	9	9	0	7	7	0	$\tau(CCCC)$ (69)
5	5	0	5	5	0	5	5	0	$\tau(CCCC)$ (79)

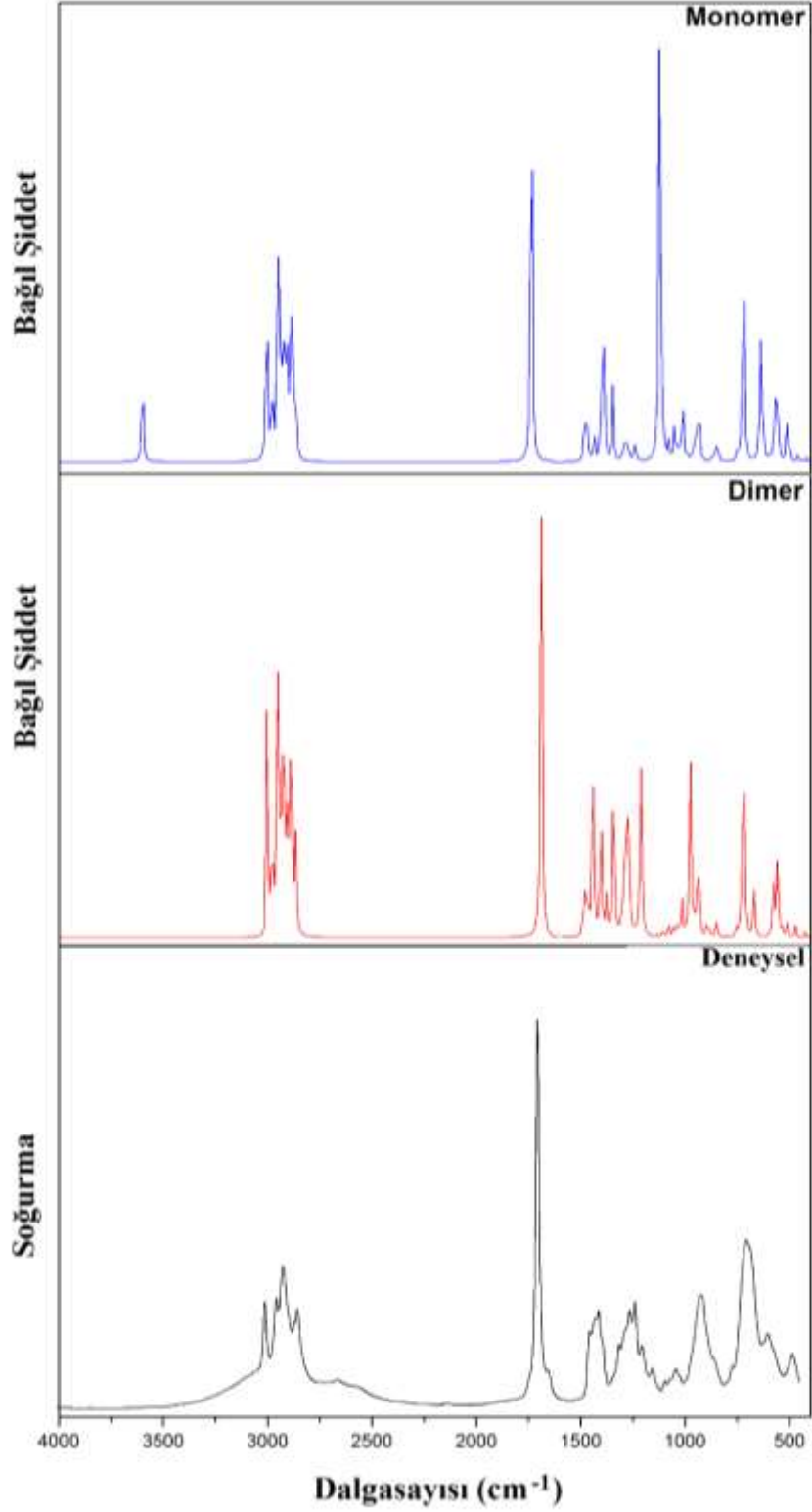
^aB3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan 4000-1800 cm⁻¹ aralığındaki dalgasayıları 0,96 ve 1800 cm⁻¹'den küçük dalgasayıları 0,98 ile ölçeklendirilmiştir.

^bPED: Normal modların potansiyel enerji katkısı.

Titreşim türleri: ν ; gerilme, s; simetrik a; antisimetrik, δ ; deformasyon, γ ; düzlemdışı bükülme ω ; dalgalanma, ρ ; sallanma, τ ; torsiyon.

Yağ asitlerinin karboksil grup içerdiği ve dimer formda bulunduğu göz önünde tutularak AA'nın en kararlı yapısı olarak elde edilen konformer I'in (angle-iron/*s-trans*) dimer yapısının B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle optimize edilen yapısından başlayarak dimer yapısının harmonik frekans değerleri aynı yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün monomer, dimer formuna ait ölçeklendirilmiş teorik IR spektrumu ve deneysel IR spektrumunun karşılaştırması Şekil 4.23'te gösterilmektedir. AA'nın monomer ve dimer formlarının hesaplanan harmonik dalgasayıları (cm^{-1}), infrared şiddetleri (km/mol), titreşim modlarının potansiyel enerji dağılımları ve işaretlemeleri Çizelge 4.13'te sunulmuştur,





Şekil 4.23 AA'nın sıvı formdaki deneysel ATR-FTIR spektrumu ile AA'nın monomer ve dimer formlarının B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile gaz fazında hesaplanan teorik (ölçeklendirilmiş) infrared spektrumlarının karşılaştırılması.

Çizelge 4.13 AA'nın en düşük enerjili konformerinin (konformer I) monomer ve dimer yapılarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan harmonik titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) ve deneysel titreşim dalgasayılarının (cm^{-1}) karşılaştırılması. I_{IR} Infrared şiddetleri (km/mol) ve titreşim modu işaretlemeleri.

Deneysel IR	Monomer*			Dimer*			İşaretleme PED ^b (%)
	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I_{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I_{IR}	
	3757	3607	69,2	3245;3155	3115;3029	4381,9;0,0	$\nu(\text{OH})$ (100)
	3138	3012	25,8	3139;3139	3013;3013	24,6;23,8	$\nu(\text{CH})$ (96)
3013mw	3138	3012	35,3	3139;3139	3013; 3013	36,8;35,4	$\nu(\text{CH})$ (95)
	3135	3010	24,1	3136;3136	3011;3011	27,2;27,0	$\nu(\text{CH})$ (92)
	3132	3007	29,4	3134;3134	3009;3009	30,8;27,3	$\nu(\text{CH})$ (91)
	3115	2990	4,3	3116;3116	2991;2991	3,4;2,7	$\nu(\text{CH})$ (97)
	3114	2989	7,1	3115;3115	2990;2990	12,5;4,8	$\nu(\text{CH})$ (96)
	3109	2985	15,0	3109;3109	2985;2985	20,1;9,2	$\nu(\text{CH})$ (92)
	3105	2981	17,1	3107;3107	2983;2983	22,5;11,9	$\nu(\text{CH})$ (91)
	3084	2961	33,6	3085;3085	2962;2962	64,6;1,3	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (91)
	3082	2959	45,1	3083;3083	2960;2960	56,8;34,5	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (95)
2957w	3077	2954	76,0	3079;3079	2956;2955	80,4;70,9	$\nu_a(\text{CH}_3)$ (89)
	3068	2945	31,6	3069;3069+	2946;2946	34,2;28,0	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (86)
	3065	2942	9,1	3065;3065	2942;2942	7,6;6,9	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (92)
	3061	2939	1,1	3062;3062	2940;2940	3,5;2,8	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (86)
	3057	2935	36,8	3058;3058	2936;2936	43,0;39,6	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
	3054	2932	25,8	3054;3054	2932;2932	26,6;19,9	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (90)
	3050	2928	18,2	3051;3051	2929;2929	27,4;13,9	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (88)
2926m	3045	2923	32,4	3046;3046	2924;2924	54,1;9,0	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (87)
	3041	2919	11,5	3042;3042	2920;2920	21,3;1,5	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (90)
	3033	2912	48,3	3035;3035	2914;2914	61,2;25,2	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (90)
	3030	2909	0,7	3031;3031	2910;2910	0,3;0,2	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (80)
	3028	2907	0,2	3029;3029	2908;2908	1,0;0,4	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (87)
	3026	2905	8,2	3028;3028	2907;2907	17,0;1,0	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (91)
	3024	2903	0,6	3025;3025	2904;2904	3,8;0,7	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (91)
2872w	3017	2896	52,5	3018;3018	2897;2897	92,5;12,5	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (92)

Çizelge 4.13 (devam ediyor)

DeneySEL	Monomer*			Dimer*			İşaretleme PED ^b (%)
	Hesaplanan IR	Ölçeklendirilmiş ^a	IR	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	IR	
	3012	2892	25,5	3013;3013	2892;2892	51,3;2,2	$\nu_s(CH_2)$ (90)
2857w	3009	2889	55,4	3010;3010	2890;2890	106,0;2,0	$\nu_s(CH_2)$ (88)
	3002	2882	0,5	3003;3003	2883;2883	1,0;0,1	$\nu_s(CH_2)$ (93)
	2994	2874	20,5	2995;2995	2875;2874	20,7;20,2	$\nu_s(CH_2)$ (85)
	2991	2871	28,1	2992;2992	2872;2872	2,0;1,9	$\nu_s(CH_2)$ (93)
	2991	2871	1,7	2991;2991	2872;2871	26,4;25,9	$\nu_s(CH_2)$ (89)
1708vs	1813	1740	295,6	1755;1708	1720;1674	709,8;0,3	$\nu(C=O)$ (87)
	1720	1686	4,1	1720;1720	1686;1686	9,0;0,5	$\nu(C=C)$ (66)+ $\rho(CH)$ (10)
	1714	1680	0,8	1715;1715	1681;1681	1,1;0,3	$\nu(C=C)$ (80)
	1704	1670	0,1	1704;1704	1670;1670	0,0;0,0	$\nu(C=C)$ (70)
1657sh	1694	1660	5,1	1694;1694	1660;1660	5,2;3,9	$\nu(C=C)$ (83)
	1513	1483	10,8	1513;1513	1483;1483	18,1;3,8	$\delta(CH_2)$ (81)
	1504	1474	12,4	1504;1504	1475;1474	28,1;0,0	$\delta(CH_2)$ (84)
	1503	1473	1,1	1504;1504	1474;1473	1,3;0,9	$\delta(CH_2)$ (76)
	1500	1470	8,0	1500;1500	1470;1470	8,7;7,3	$\delta(CH_3)$ (88)
1456w	1494	1464	10,8	1494;1494	1464;1463	11,3;2,5	$\delta(CH_2)$ (78)
	1492	1462	3,8	1491;1491	1461;1461	16,8;0,2	$\delta(CH_2)$ (77)
	1488	1458	1,9	1487;1487	1457;1457	3,2;0,1	$\delta(CH_2)$ (84)
	1486	1456	0,2	1487;1487	1457;1457	0,5;0,3	$\delta(CH_2)$ (89)
1430w	1483	1453	0,6	1483;1483	1453;1452	1,7;0,0	$\delta(CH_2)$ (76)
				1477;1455	1447;1426	0,1;111,3	$\delta(COH)$ (30)+ $\nu(C-O)$ (22) + $\gamma(CH_2)$ (22)
	1476	1446	0,4	1475;1475	1446;1446	0,4;0,3	$\delta(CH_2)$ (80)
	1469	1440	0,1	1468;1468	1439;1439	0,3;0,2	$\delta(CH_2)$ (86)
1413mbr	1460	1431	15,1	1461;1456	1432;1427	125,3;0,0	$\delta(CH_2)$ (86)
	1433	1404	3,5	1434;1434	1405;1405	24,1;5,2	$\delta(CH)$ (70)
	1432	1403	5,9	1433;1433	1404;1404	7,3;3,6	$\delta(CH)$ (66)
	1427	1398	0,5	1427;1427	1398;1398	2,9;1,2	$\delta(CH)$ (74)
	1423	1395	40,5	1423;1423	1396;1396	59,2;29,5	$\delta(CH)$ (72)
1380w	1413	1385	4,0	1413;1413	1386;1385	3,8;0,5	$\delta(CH_3)$ (85)
	1413	1385	53,8	1402;1397	1374;1369	0,0;16,3	$\omega(CH_2)$ (53)+ $\nu(C-C)$ (10)

Çizelge 4.13 (devam ediyor)

Deneysel IR	Monomer*			Dimer*			İşaretleme PED ^b (%)
	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	
	1397	1369	1,5	1399;1399	1371;1371	1,6;1,6	$\omega(CH_2)$ (66)+ $\nu(C - C)$ (11)
	1378	1350	1,2	1380;1380	1352;1352	1,2;1,1	$\omega(CH_2)$ (70)
	1368	1341	42,1	1364;1364	1337;1337	161,5;6,7	$\omega(CH_2)$ (66)
	1334	1307	1,3	1336;1336	1309;1309	1,2;1,2	$t(CH_2)$ (75)
	1331	1304	0,2	1333;1333	1307;1305	0,2;0,2	$t(CH_2)$ (70)
	1329	1302	1,1	1329;1329	1302;1302	0,2;0,1	$\gamma(CH_2)$ (82)
	1328	1301	0,2	1329;1329	1302;1302	5,5;0,5	$\gamma(CH_2)$ (73)
	1320	1294	2,8	1321;1321	1295;1295	5,5;4,4	$\omega(CH_2)$ (53)
	1314	1288	6,2	1314;1314	1288;1288	35,2;1,2	$\delta(COH)$ (22) + $\gamma(CH_2)$ (21)
	1308	1282	3,7	1308;1308	1282;1282	30,1;8,1	$\omega(CH_2)$ (46)
	1305	1279	5,5	1305;1305	1279;1278	2,0;0,6	$\gamma(CH_2)$ (46)
	1304	1278	0,3	1298;1296	1272;1270	134,3;0,1	$\rho(CH)$ (49)
	1294	1268	5,4	1295;1294	1269;1268	0,9;4,4	$\omega(CH_2)$ (60)
	1293	1267	2,0	1294;1293	1268;1267	12,4;1,8	$\gamma(CH_2)$ (40)
1266w	1290	1264	0,6	1290;1290	1262;1262	11,3;0,0	$t(CH_2)$ (64)
	1287	1261	0,4	1287;1287	1261;1261	9,0;0,3	$t(CH_2)$ (53)
	1286	1260	0,2	1286;1285	1258;1257	28,5;0,4	$t(CH_2)$ (65)
	1264	1239	12,5				$\omega(CH_2)$ (54) + $\delta(COH)$ (17)
	1258	1233	2,2	1260;1260	1235;1235	2,9;1,3	$\omega(CH_2)$ (66)
	1243	1218	0,6	1245;1245	1219;1218	8,7;0,0	$\gamma(CH_2)$ (68)
	1233	1208	0,2	1235;1234	1210;1209	99,9;0,0	$\gamma(CH_2)$ (55)
1240w				1231;1227	1206;1202	140;0,2	$\nu(C - O)$ (42) + $\delta(COH)$ (22)
	1224	1200	0,1	1224;1224	1200;1200	11,7;0,3	$\gamma(CH_2)$ (21)+ $\rho(CH_3)$ (12)
	1209	1185	0,3	1210;1210	1186;1186	1,1;0,0	$t(CH_2)$ (68)
	1176	1152	0,9	1178;1177	1154;1153	0,5;0,8	$t(CH_2)$ (75)
	1151	1128	3,9	1151;1151	1128;1128	2,5;0,1	$\gamma(CH_2)$ (45)
	1141	1118	301,5				$\nu(C - O)$ (41) + $\delta(COH)$ (10)
	1127	1104	1,5	1128;1128	1105;1105	2,2;0,9	$\rho(CH_3)$ (19)+ $\nu(C - C)$ (16) + $\delta(CCC)$ (15)
	1121	1099	10,0	1123;1122	1101;1100	0,0;3,9	$\nu(C - C)$ (23)
	1097	1075	9,9	1099;1099	1077;1077	8,8;4,8	$\nu(C - C)$ (43)

Çizelge 4.13 (devam ediyor)

DeneySEL	Monomer*			Dimer*			İşaretleme PED ^b (%)	
	Hesaplanan IR	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}		
1043w	1072	1051	1,8	1075;1074	1054;1053	0,0;8,1	$\nu(C - C)$ (40)	
	1068	1047	23,4	1074;1074	1053;1053	3,6;0,1	$\nu(C - C)$ (57)	
	1064	1043	1,2	1065;1065	1044;1044	1,6;0,6	$\nu(C - C)$ (78)	
	1051	1030	6,1	1052;1052	1031;1031	12,3;1,1	$\nu(C - C)$ (36)	
	1041	1020	2,6	1043;1043	1022;1022	1,5;0,1	$\nu(C - C)$ (45)	
	1038	1017	2,5	1039;1039	1018;1018	1,6;1,1	$\nu(C - C)$ (69)	
	1029	1008	40,0	1033;1033	1012;1012	27,3;8,5	$\nu(C - C)$ (52)	
	1017	997	0,2	1018;1018	998;998	0,0;0,0	$\gamma(CH)$ (80)	
	1016	996	0,1	1017;1017	997;997	0,5;0,3	$\gamma(CH)$ (80)	
	1015	995	0,3	1017;1017	997;997	1,0;0,1	$\gamma(CH)$ (77)	
	1011	991	0,4	1012;1012	992;992	0,2;0,0	$\gamma(CH)$ (60)	
	1006	986	3,0	1007;1007	987;987	3,1;2,5	$\nu(C - C)$ (62)	
	985	965	3,8	987;987	967;967	0,1;0,0	$\nu(C - C)$ (37) + $\gamma(CH_2)$ (16)	
	926mw				987;934	967;915	195,6;0	$\tau(CO,, OH)$ (97)
		974	955	8,6	976;976	956;956	7,7;4,7	$\gamma(CH_2)$ (13)+ $\nu(C - C)$ (10)+ $\rho(CH_3)$ (10)
		964	945	3,3	966;966	947;947	6,1;2,6	$\nu(C - C)$ (40)
		958	939	23,5	957;957	938;938	24,1;21,2	$\nu(C - C)$ (34)+ $\gamma(CH_2)$ (24)
949		930	5,7	951;951	932;932	12,5;9,4	$\nu(C - C)$ (50)	
947		928	21,2	948;948	929;929	37,4;1,2	$\nu(C - C)$ (36)+ $\delta(CCC)$ (12)+ $\gamma(CH)$ (12)	
925		907	0,4	926;926	907;907	0,5;0,2	$\gamma(CH_2)$ (28) + $\nu(C - C)$ (15)	
895		877	1,2	896;896	878;878	3,3;1,6	$\nu(C - C)$ (34)+ $\rho(CH_3)$ (18)	
892		874	0,5	893;893	875;875	1,2;0,0	$\gamma(CH_2)$ (26) + $\nu(C - C)$ (19)	
877		859	5,8	907;904	889;886	14,7;1,0	$\nu(C - C)$ (49)+ $\nu(C - O)$ (10)	
861		844	12,8	864;863	847;846	7,5;7,4	$\gamma(CH_2)$ (41)+ $\nu(C - C)$ (10)	
852		835	1,7	853;853	836;836	2,7;0,6	$\gamma(CH_2)$ (51)	
765		750	4,0	766;766	751;751	5,4;2,7	$\gamma(CH_2)$ (58)	
753		738	3,9	753;753	738;738	5,5;0,4	$\rho(CH_2)$ (74)	
742		727	7,7	741;741	726;726	8,7;0,1	$\gamma(CH)$ (65)	
739		724	4,9	737;737	722;722	9,6;0,0	$\gamma(CH)$ (65)	

Çizelge 4.13 (devam ediyor)

Deneysel IR	Monomer*			Dimer*			İşaretleme PED ^b (%)
	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	
	734	719	10,3	734;734	719;719	27,3;0,5	$\rho(CH_2)(70)$
	733	718	41,1	732;732	717;717	56,4;4,6	$\gamma(CH)(62)+\nu(C-C)(10)$
706m	731	716	73,9	729;729	714;714	117,3;29,6	$\rho(CH_2)(72)$
	650	637	80,6				$\tau(COOH)(81)$
	637	624	23,6	679;666	665;653	49,0;2,0	$\delta(OCO)(64)+\nu(C-O)(10)$
	605	593	2,2	608;607	596;595	3,4;0,4	$\delta(CCC)(18)+\rho(CH_2)(17)+\nu(C-C)(10)$
	579	567	49,8	585;584	573;572	44,4;22,7	$\delta(CCC)(41)$
	569	558	9,8				$\delta(CCC)(49)$
				576;573	564;562	3,7;2,6	$\gamma(C-COOH)(50)$
	564	553	25,9	570;568	559;557	8,6;2,5	$\delta(CCC)(43)+\rho(CH_2)(11)$
	549	538	0,1	566;566	555;555	54,3;18,7	$\delta(CCC)(55)$
	546	535	0,2	547;547	536;536	0,5;0,0	$\delta(CCC)(37)$
	520	510	26,9				$\tau(CCOH)(72)$
				544;542	533;531	7,3;0,0	$\delta(CCC)(48)$
	507	497	6,4				$\delta(CCC)(24)+\tau(CCCC)(13)$
				521;511	511;501	15,3;0,0	$\delta(CCO)(30)$
	466	457	4,6	479;470	469;461	10,1;0,0	$\delta(CCO)(35)$
	426	417	3,3	432;428	423;419	5,7;0,1	$\delta(CCC)(32)+\tau(CCCC)(22)$
	395	387	0,9	397;395	389;387	0,8;0,2	$\tau(CCCC)(32)+\delta(CCC)(11)$
	374	367	0,2	374;374	367;367	0,1;0,1	$\delta(CCC)(47)+\nu(C-C)(13)$
	349	342	2,0	358;350	351;343	0,1;15,1	$\delta(CCC)(58)$
	316	310	1,2	326;319	319;313	0,5;10,5	$\delta(CCC)(38)$
	293	287	0,0	309;294	303;288	22,1;0,0	$\delta(CCC)(64)$
	275	270	0,5	282;280	276;274	0,0;3,1	$\delta(CCC)(37)$
	263	258	0,3	269;269	264;264	4,3;0,0	$\delta(CCC)(46)$
	244	239	0,0	245;244	240;239	1,9;0,0	$\tau(CH_3)(94)$
	233	228	0,5	242;242	237;237	7,5;0,0	$\delta(CCC)(53)+\tau(CCCC)(14)$
	206	202	0,8	219;215	215;211	0,1;6,2	$\delta(CCC)(55)$
	197	193	0,1	199;198	195;194	0,1;0,0	$\delta(CCC)(45)$
	163	160	0,2	171;170	168;167	0,0;3,8	$\delta(CCC)(38)$

Çizelge 4.13 (devam ediyor)

Deneysel IR	Monomer*			Dimer*			İşaretleme PED ^b (%)
	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	Hesaplanan	Ölçeklendirilmiş ^a	I _{IR}	
	138	135	0,0	132;132	136;129	1,1;0,0	$\tau(CCCC)$ (49)+ $\delta(CCC)$ (14)
				141;139	138;136	7,8;0,0	$\tau(H..OCO)$ (35)
				154;145	151;142	0,0;	$\tau(H..OCO)$ (47)
	128	125	0,0				$\tau(CCCC)$ (38)+ $\delta(CCC)$ (15)
	106	104	0,0	98;105	96;103	0,0;0,0	$\delta(CCC)$ (36)+ $\tau(CCCC)$ (21)
				122;125	123;138	0,0;0,0	$\tau(H..OCO)$ (31)+ $\tau(CCCC)$ (16)+ $\delta(CCC)$ (11)
	103	101	0,2	109;111	108;118	0,0;0,0	$\delta(CCC)$ (36)+ $\tau(CCCC)$ (17)
	102	100	0,6	105;109	102;106	0,0;0,0	$\delta(CCC)$ (56)
	84	82	0,1	83;90	83;87	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (67)
	80	78	0,1	76;83	74;79	0,0;0,0	$\delta(CCC)$ (27)+ $\tau(CCCC)$ (16)
				69;75	67;73	2,0;0,0	$\tau(H..OCO)$ (62)
	69	68	0,2	56;64	54;63	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (54)
	48	47	0,0	45;53	52;51	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (61)
	43	42	0,0	34;42	44;40	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (64)
				40;56	39;55	0,0;0,0	$\delta(CCO)$ (17)+ $\delta(CCC)$ (10)
	31	30	0,0	33;42	32;41	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (56)
				26;33	25;32	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (36)
	23	23	0,5	24;26	24;25	0,2;0,1	$\tau(OCCC)$ (71)
	20	20	0,0	17;22	17;22	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (69)
	16	16	0,7	15;17	15;17	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (78)
	13	13	0,3	12;13	12;13	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (79)
	7	7	0,1	6;10	6;10	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (69)
	5	5	0,1	2;5	2;5	0,0;0,0	$\tau(CCCC)$ (79)

*Aynı dalgasayıya sahip aynı işaretlemeye sahip modlar çizelgede yer almamaktadır.

^aB3LYP/6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanan 4000-1800 cm⁻¹ aralığındaki dalgasayıları 0,96 ve 1800 cm⁻¹'den küçük dalgasayıları 0,98 ile ölçeklendirilmiştir.

^bPED: Normal modların potansiyel enerji katkısı.

Titreşim türleri: v: gerilme ,s; simetrik a; antisimetrik, δ ; deformasyon, γ ; düzlemdışı bükülme ω ; dalgalanma, ρ ; sallanma, τ ; dihedral

vs: çok güçlü, s: güçlü, m:orta, w:zayıf, vw: çok zayıf, br: geniş, sh: omuz

Karboksil (-COOH) grubuna ait titreşim bandları C-O, C=O ve O-H fonksiyonel gruplarının titreşim modlarını içerir. Moleküle bağlı hidroksil grubuna ait $\nu(\text{OH})$ gerilme bandı 3600-3200 cm^{-1} spektral aralığında gözlenir. AA'nın monomer ve dimer formuna ait spektrumları incelendiğinde, monomer formda 3757 cm^{-1} olarak hesaplanan $\nu(\text{OH})$ gerilme modu dimer formda 3245 cm^{-1} ve 3155 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 3245 cm^{-1} 'de 4382 km/mol civarında yüksek şiddet IR şiddetiyle görülmesi ve deneysel FTIR spektrumunda OH gerilme bölgesinde bu bandın gözlenmemesi, dimer formda bir molekülün hidroksil grubu ile diğerinin karbonil grubu arasında güçlü moleküller arası hidrojen bağı oluştuğunun (1,687 Å) bir göstergesidir. Ayrıca AA'nın deneysel spektrumunda O-H gerilme titreşim moduna ait bandın gözlenmemesi, AA'nın sıvı formda dimer yapıda olduğunu gösterir.

$\nu(\text{C=O})$ gerilme bandı, molekülün fiziksel durumuna, komşu yerleşimlerin elektronik etkilerine, konjugasyona, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağına bağlı olarak 1870-1540 cm^{-1} bölgesinde beklenir [72]. Bu titreşim modu, karboksilik asitlerin infrared spektrumlarında 1760-1690 cm^{-1} aralığında şiddetli bir band olarak gözlenir. Karboksilik grubun karakteristik titreşimi olan ve deneysel FTIR spektrumunda 1708 cm^{-1} 'de gözlenen spektrumun en yüksek şiddetli bandı olan $\nu(\text{C=O})$ gerilmesinin dalgasayısı, monomer formda 1813 cm^{-1} olarak hesaplanırken, dimer formda meydana gelen moleküller arası hidrojen bağı sebebiyle daha düşük dalgasayılarına kaymış, 1755 cm^{-1} 'de yüksek şiddetli ve 1708 cm^{-1} 'de düşük şiddetli olarak hesaplanmıştır.

O-H düzlem içi açılı bükülme modu, deneysel ATR-FTIR spektrumunda 1440-1395 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. 1477 cm^{-1} (düşük şiddetli) ve 1455 cm^{-1} 'de (yüksek şiddetli) hesaplanan dalgasayıları, AA'nın dimer formunda O-H düzlem içi açılı bükülme modları olarak işaretlenmiştir. Bu modlar PED dağılımına göre saf değildir.

Dimer yapılarda genellikle 970-875 cm^{-1} bölgesinde gözlenen COOH grubunun OH düzlem dışı açılı bükülme modu, AA'nın ATR-FTIR spektrumunda 935 cm^{-1} ve 920 cm^{-1} 'de geniş ve orta şiddette iki band şeklinde işaretlenmiştir. OH düzlem dışı açılı bükülme moduna ait dalgasayıları, AA'nın dimer formunda 987 cm^{-1} 'de yüksek şiddetli ve 934 cm^{-1} 'de düşük şiddetli olarak hesaplanmıştır.

Karboksilik asit dimer yapı titreşim spektrumlarında 1210-1320 cm^{-1} bölgesinde gözlenen $\nu(\text{C-O})$ gerilme modu, AA'nın deneysel FTIR spektrumunda 1240 cm^{-1} 'de gözlenmiş ve C-O

gerilme titreşimi modu olarak işaretlenmiştir. Bu mod, AA'nın dimer formunda 1231 cm^{-1} 'de yüksek şiddetli ve 1227 cm^{-1} 'de düşük şiddetli bir band olarak hesaplanmıştır. PED hesabı sonuçları bu modun % 42'sinin $\nu(\text{C-O})$ gerilmesi ve % 22'sinin düzlem içi $\delta(\text{COH})$ bükülmesinden kaynaklandığını göstermektedir.

CH_3 grubu simetrik ve antisimetrik gerilme, bükülme, burulma ve dalgalanma gibi çeşitli temel titreşim modlarına sahiptir. CH_3 grubunun simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimleri genel olarak $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı bölgesinde gözlenmektedir [73]. AA'nın ATR-FTIR spektrumunda metil grubuna ait $\nu_a(\text{CH}_3)$ antisimetrik gerilme titreşim modu 2957 cm^{-1} 'de, $\nu_s(\text{CH}_3)$ simetrik gerilme titreşim modu ise 2872 cm^{-1} 'de işaretlenmiştir.

Metil grup antisimetrik bükülme modu yağ asitlerinde yaklaşık 1460 cm^{-1} civarında gözlenir. $\delta(\text{CH}_3)$ antisimetrik bükülme moduna ait dalgasayıları monomer ve dimer formda 1500 cm^{-1} 'de (ölçeklendirilmiş 1470 cm^{-1}) hesaplanmıştır. Deneysel ATR-FTIR spektrumunda $\delta(\text{CH}_3)$ simetrik bükülme modu 1380 cm^{-1} de gözlenmiş, monomer ve dimer formda 1413 cm^{-1} 'de hesaplanmıştır (ölçeklendirilen 1385 cm^{-1}). Metil grup burulma modu $\tau(\text{CH}_3)$ deneysel spektrumda genellikle 245 cm^{-1} gözlenir ancak genel olarak düşük IR şiddetine sahiptir. AA'nın monomer ve dimer formunda bu mod 244 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Metilen grubu temel olarak, simetrik ve antisimetrik gerilme, deformasyon, makaslama, kıvrılma ve sallanma olmak üzere altı adet titreşim moduna sahiptir, Genel olarak bükülme modları titreşim frekansları arasındaki sıralama; deformasyon > makaslama > dalgalanma > kıvrılma > sallanma şeklindedir. $\nu_a(\text{CH}_2)$ antisimetrik gerilme titreşimleri $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenirken, $\nu_s(\text{CH}_2)$ simetrik gerilme titreşimleri $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. AA molekülünde CH_2 grubun antisimetrik gerilme modu $\nu_a(\text{CH}_2)$ 2926 cm^{-1} de işaretlenirken, simetrik gerilme modu $\nu_s(\text{CH}_2)$ ise 2857 cm^{-1} 'de işaretlenmiştir.

Metilen grup sallanma titreşimleri lipidlerin deneysel spektrumunda genellikle 720 cm^{-1} civarında gözlenir. Bu mod AA'nın FTIR spektrumunda 708 cm^{-1} 'de şiddetli bir band olarak işaretlenmiştir. Hesaplanan bu değerler ile deneysel spektrumda işaretlenen C-H titreşim modlarına ait dalgasayıları uyum içindedir.

CH_2 bükülme modları genel olarak $1450\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir [74]. AA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1430 cm^{-1} 'de gözlenen band COOH grubuna komşu olan $\delta(\text{CH}_2)$ düzlem içi açı

bükülme modu olarak işaretlenmiştir. CH₂ sallanma-kıvrırma modları 720-1300 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. AA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1456 cm⁻¹'de gözlenen band, C=C çift bağına komşu olan metil grubuna ait δ(CH₂) makaslama modu olarak işaretlenmiştir.

Metilen grup kıvrırma titreşimi deneysel spektrumda 1266 cm⁻¹'de orta şiddetli bir band olarak işaretlenmiştir. Monomer ve dimer formların teorik infrared spektrumunda 1334-1176 cm⁻¹ arasında geniş bir aralığa yayılmıştır.

Doymamış yağ asitlerinde 3000 cm⁻¹ civarında *cis* çift bağların (=CH) gerilmesine karşılık gelen CH gerilme bandı gözlenir. AA'nın deneysel FTIR spektrumunda bu band 3013 cm⁻¹'de işaretlenmiştir. Monomer ve dimer formun teorik IR spektrumunda bu mod 3138-3105 cm⁻¹ (ölçeklendirilen 3013-2981 cm⁻¹) dalgasayısı aralığında hesaplanmıştır.

C-H düzlem içi açılı bükülme titreşimleri genel olarak sırasıyla 1400 cm⁻¹ civarında gözlenmektedir. AA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1413 cm⁻¹'de gözlenen orta genişlikteki band, düzlem içi açılı bükülme δ(CH) modu olarak işaretlenmiştir. Monomer ve dimer formda bu mod 1423-1433 cm⁻¹ (ölçeklendirilen 1395-1404 cm⁻¹) dalgasayısı aralığında hesaplanmıştır.

ν(C=C) gerilme titreşimleri alifatik hidrokarbon zincirlerinde 1680-1600 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. AA'nın FTIR spektrumunda ν(C=C) gerilme bandı yanında omuz titreşimi şeklinde 1657 cm⁻¹'de çok zayıf bir band olarak gözlemlenmiştir. Bu mod monomer ve dimer formda 1714-1694 cm⁻¹ aralığında hesaplanmıştır.

AA'nın ATR-FTIR spektrumunda 1043 cm⁻¹'de zayıf bir band olarak gözlenen band, ν(C-C) gerilme modu olarak işaretlenmiştir. Karboksilik asitlerde C-C gerilme titreşim bandı, 1300-1000 cm⁻¹ dalgasayısı aralığında gözlenir. Hidrokarbon zincirinin doymamış olması durumunda, ν(C-C) gerilme modu doymuş zincire göre farklı değerlerde gözlenmektedir. ν(C-C) gerilme modu, hidrokarbon zincirin (C=C-C-C) konformasyon durumuna duyarlıdır.

4.5 OMEGA-6 YAĞ ASİTLERİNİN ELEKTRONİK, KUANTUM KİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE DİPOL MOMENTLERİ

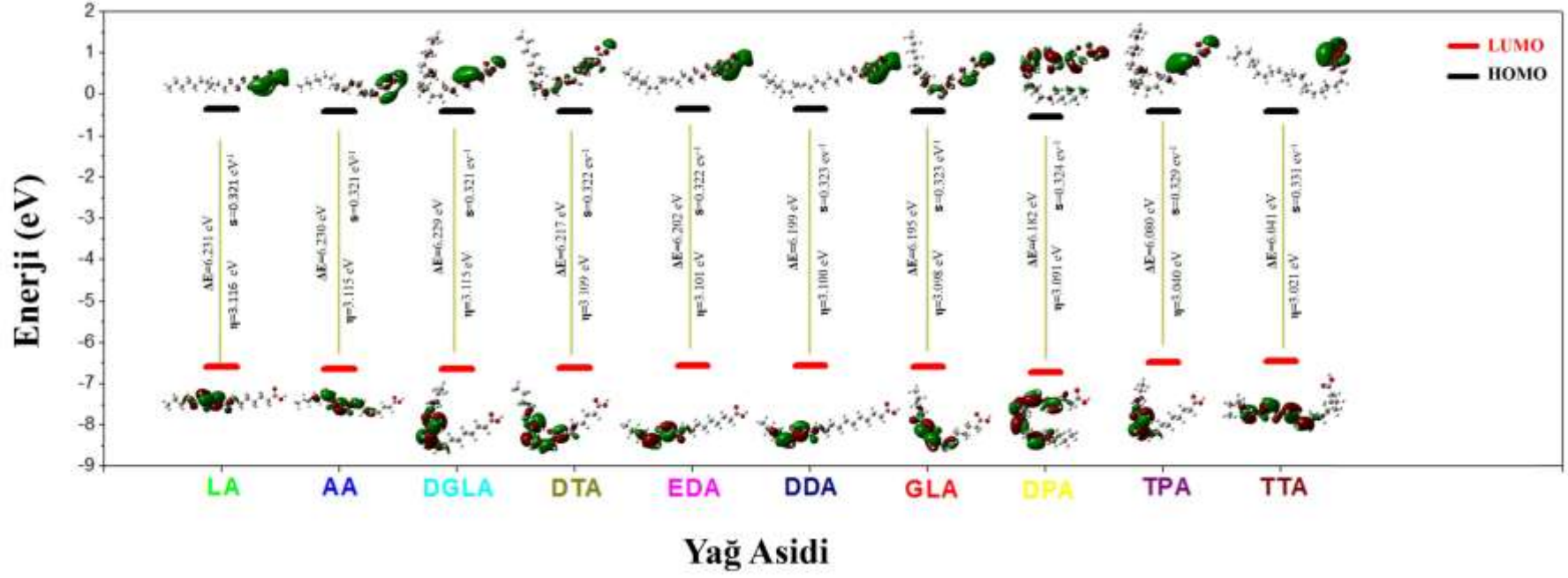
Enerjisi en yüksek dolu moleküler orbital HOMO ve enerjisi en düşük boş moleküler orbital LUMO, en önemli iki sınır moleküler orbital olup, kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark (ΔE) önemli bir kararlılık ölçütüdür [75-77].

Omega-6 yağ asitlerinin HOMO, LUMO enerji aralığı değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanmıştır. Omega-6 yağ asitlerinin HOMO-LUMO şekilleri, ΔE enerji aralığı, kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri Şekil 4.24'te karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Bir molekülün HOMO enerjisi onun elektron verme, LUMO enerjisi ise elektron alma yeteneği olarak tanımlanır [75]. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı, moleküler yapının kimyasal kararlılığı hakkında da bilgi verir. Molekül orbitallerinin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa yani HOMO-LUMO enerji aralığı ne kadar küçük ise molekül içinde elektronik transferler ve reaktantların reaksiyona girmesi de o kadar kolay olacaktır. HOMO-LUMO enerji aralığının daha büyük olması molekülün kimyasal olarak daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir [76].

Kimyasal tepkimeler genellikle elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğinden HOMO ve LUMO molekülün kimyasal davranışlarını belirlemektedir. Alınan elektronun yerleşeceği yörünge olan LUMO'nun enerjisinin düşük olması elektronun alınmasının daha kolay olacağı anlamına gelmektedir. Elektron verilirken HOMO'dan verileceğinden bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek olursa elektron verme yatkınlığı da o kadar kolay olacaktır.

Kimyasal sertlik ve yumuşaklık ise diğer önemli kimyasal parametreler içinde ilk sıralarda yer alır. Bu parametreler kimyasal reaksiyon için büyük önem taşır ve kimyasal kararlılığının bir ölçütüdür. Kimyasal sertlik, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin, molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir. Kimyasal yumuşaklık ise bunun tersini ifade eder. Daha düşük sertlik değeri daha yüksek reaktiviteye işaret eder, bu da küçük bir HOMO-LUMO aralığına sahip bir molekülün daha reaktif ve daha yumuşak olduğu anlamına gelir. Kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (s), HOMO ve LUMO enerjilerinden Eşitlik (3.2) ve (3.3) kullanılarak hesaplanabilir [48].



Şekil 4.24 Omega-6 yağ asitlerinin moleküler orbital (HOMO ve LUMO) diyagramı, ΔE enerji aralığı, kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (s) değerleri

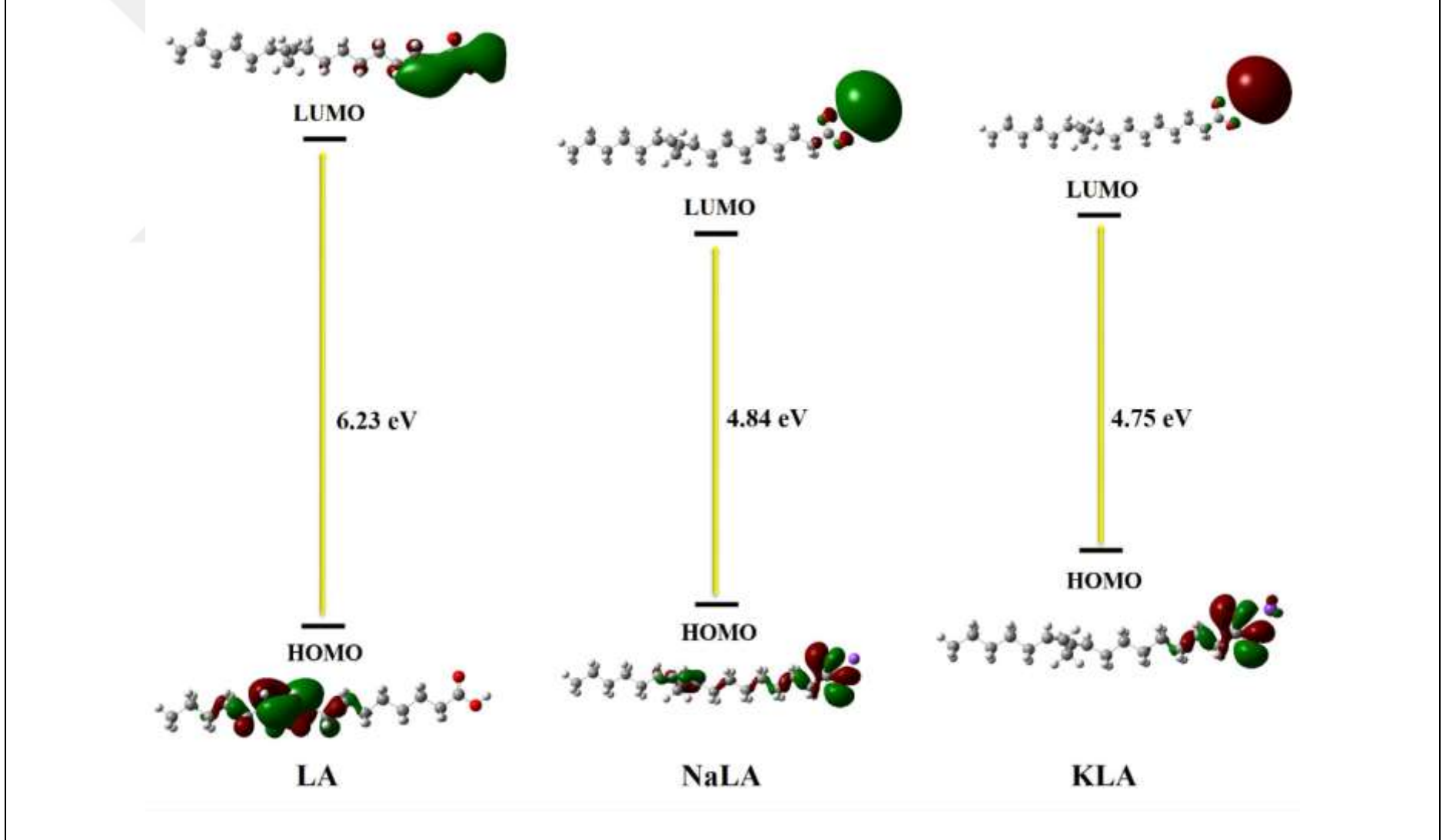
Bu çalışmanın sonuçlarına göre omega-6 yağ asitlerinin içinde HOMO-LUMO enerji aralığı LA için 6,231 eV olarak hesaplanırken, enerji aralığı en düşük olan Tetrakosatetraenoik asit (TTA) için ise 6,041 eV olarak hesaplanmıştır. LA'nın enerji aralığının omega-6 yağ asitleri içinde daha yüksek olması, molekülün daha fazla kararlılığı ve yüksek kimyasal sertliği olduğunu işaret eder. Buna göre en yüksek kimyasal sertlik (3,116 eV) ve en düşük yumuşaklık (0,321 eV) değerine sahip olan molekül LA iken, en düşük kimyasal sertlik (3,021 eV) ve en yüksek yumuşaklık (0,331 eV) değerine sahip olan molekül TTA'dır. En yüksek reaktiviteye sahip olan TTA kimyasal olarak en yumuşaktır.

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi, omega-6 molekülleri için LUMO orbitallerinin elektron yoğunluğu molekülün çift bağları üzerinde yoğunlaşırken, HOMO orbitalinde elektron yoğunlukları daha çoğunlukla moleküllerin karboksilik asit grubu üzerindedir.

Dipol moment (μ), moleküllerin elektriksel ve optik özelliklerini anlamak için önemli bir parametredir. Çizelge 4.2'den görüleceği üzere AA'nın (1.946 D) hesaplanan dipol moment değeri, diğer omega-6 yağ asitlerinin dipol moment değerinden daha yüksektir. Bu durum, AA'nın diğer moleküllerden daha reaktif olduğunu ve elektronik özelliklerinin değişiminin daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Omega-6 yağ asitleri arasında dipol moment en düşük olan GLA (1.105 D) molekülüdür. Dipol moment değeri zincir uzunluğuna ve karbon sayısına bağlı değildir. Çift bağ etrafında *cis*-yöneliminden dolayı daha fazla bükülme eğiliminde olan bir omega-6 yağ asidi, küçük dipol moment değerine sahip olur.

4.5.1 LA ve Metal Tuzlarının Elektronik ve Kimyasal Özellikleri

LA ve LA'nın Na ve K tuzlarının DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, kimyasal sertlik ve yumuşaklık gibi bazı diğer elektronik parametreler hesaplanmıştır. LA'ya metal (Na^+ , K^+) bağlanmasının bu elektronik parametreler üzerinde meydana getirdiği değişimler analiz edilmiş ve tartışılmıştır.



Şekil 4.25 LA, NaLA ve KLA için moleküler orbital (HOMO ve LUMO) diyagramı ve enerji aralıkları.

Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, LA molekülünde HOMO'ya ait elektron yoğunluğu esas olarak çift bağ üzerinde görülmekte, LUMO orbital elektron yoğunluğu ise çoğunlukla karboksilik asit grubunda yoğunlaşmıştır. Tuzlar için, HOMO'ya ait orbital elektron yoğunluğu genelde karboksilat COO⁻ grubu üzerinde, LUMO orbital elektron yoğunluğu ise çoğunlukla Na veya K iyonları üzerinde lokalizedir.

Alkali metallerde atom yarıçapı arttıkça reaktivite arttığı, elektronegatifliğin azaldığı bilinmektedir. Enerji aralığı değeri azaldığında, molekülün reaktivitesi artar.

Yapılan hesapların sonuçlarına göre, 6,23 eV olarak hesaplanan LA'nın enerji aralığı değeri NaLA ve KLA'da azalmış sırasıyla 4,84 eV ve 4,75 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Na'dan K'ya artmakta olan alkali metal atom yarıçapıyla ve ayrıca iyon yarıçapıyla tutarlıdır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, KLA'nın LA'dan daha güçlü etkileşim kuracağı şeklinde açıklanabilir.

Sertlik ve yumuşaklık diğer önemli elektronik parametrelerdir ve genellikle kimyasal reaksiyon ve kararlılığının bir ölçütüdür. Sertlik (η) ve yumuşaklık (s) HOMO ve LUMO enerjilerinden eşitlik (3.2) ve (3.3) kullanılarak hesaplanabilir. Daha düşük sertlik değeri daha yüksek reaktiviteye işaret eder, bu da küçük bir HOMO-LUMO aralığına sahip bir molekülün daha reaktif ve daha yumuşak olduğu anlamına gelir [48].

Bu çalışmada, KLA tuzunun 2,38 eV değerinde hesaplanan sertlik değeri, NaLA tuzu (2,42 eV) ve LA'ya (3,12 eV) göre daha düşüktür. Aynı zamanda KLA'nın 3,65 eV olarak hesaplanan elektronegatifliği, 3,98 eV olarak hesaplanan NaLA tuzu ve 3,49 eV olarak hesaplanan LA'ninkinden daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç, KLA tuzunun NaLA tuzuna göre iyonik bağının daha güçlü olduğunu göstermektedir. Bu durum infrared spektrumda bulunan sonuçlarla uyum içindedir.

Dipol moment (μ), moleküllerin ve metalin etkileşim kuvveti ile ilişkili olan, molekül içindeki elektronik dağılımın önemli bir parametresidir. Molekülün dipol momentini ne kadar büyükse, moleküller arası etkileşimler o kadar güçlüdür [77]. Termodinamik olarak düşük enerji, yüksek kararlılık ve düşük reaktivite demektir. Kimyasal reaktivite genellikle dipol momentin

artmasıyla artar. Bu çalışmada, LA'nın dipol moment değeri 1,87 D olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatürdeki mevcut sonuçlarla karşılaştırıldığında oldukça uyumludur [78].

Tuzların dipol moment değerleri NaLA için 6,03 D ve KLA için 7,63 D olarak hesaplanmıştır ve serbest LA'ya göre oldukça yüksek bir dipol momente sahiptir. Bu değerler LA'nın dipol momentinden daha yüksektir. Tuzlardaki dipol momentin yüksekliği, güçlü bir iyonik etkileşimin varlığının göstergesidir.



BÖLÜM 5

GENEL SONUÇLAR

Beyin fonksiyonlarında önemli rol oynayan, metabolizmanın düzenli çalışmasını sağlayan, yaşamsal öneme sahip olan ve vücutta üretilmeyen omega-6 yağ asitleri üzerinde yapılan çalışmalar hala bu yağ asitlerinin tam olarak anlaşılamayan fonksiyonlara sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Trigliserid ve fosfolipidlerin temel yapı taşları olan bu yağ asitlerinin molekül yapıları yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Kimyasal yapısında birden fazla çift C=C bağı içeren hidrokarbon zincirli, bir ucunda bir karboksil (COOH) diğer ucunda ise bir metil (CH₃) grubu içeren yağ asitleri çoklu doymamış yağ asitleri olarak isimlendirilmektedir.

Bu tez kapsamında, omega-6 çoklu doymamış yağ asitlerinin en düşük enerjili, kararlı molekül yapılarının bulunması ilk amaç olarak belirlenmiştir. Bu amaçla omega-6 yağ asitleri grubunda bulunan 10 yağ asidi molekülü [LA (18:2), GLA (18:3), EDA (20:2), DGLA (20:3), AA (20:4), DPA (22:2), DTA (22:4), DDA (22:5), TTA (24:4) ve TPA (24:5)] için konformasyonu belirleyecek dihedral açılar seçilerek, konformasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin büyüklükleri nedeniyle zamandan tasarruf etmek amacıyla her bir dihedral açısı için potansiyel enerji yüzey taraması Gaussian 09 paket programında bulunan yarı-deneysel PM3 yöntemi kullanılarak 10°'lik adımlarla gerçekleştirilmiştir.

Moleküller için bulunan tüm minimum enerjili yapıların geometri optimizasyonu ve harmonik titreşim dalgasayıları hesabı, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

HOMO ve LUMO orbital enerjileri, bu enerjiler arasındaki fark ve kuantum kimyasal tanımlamalar (kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri) hesaplanmıştır. Yağ asitlerinin fiziksel ve molekül yapısı özellikleri ve biyolojik reaktivitesi, hidrokarbon zincirinin zincir uzunluğu (karbon sayısı), doymamışlık derecesi (çift bağ sayısı) ve moleküler konfigürasyondan etkilenmektedir. Bu nedenle omega-6 yağ asitlerinin zincir uzunlukları/doymamışlık dereceleri ile moleküllerin toplam enerjileri

ve erime noktası arasındaki ilişki korelasyon grafikleri çizilerek incelenmiştir. Bu kısma ait yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

-Omega-6 yağ asitlerinin konformasyon analizi sonucunda bulunan en düşük enerjili kararlı yapılarının optimizasyonu sonucunda tüm moleküllerin *cis* konfigürasyonunda olduğu bulunmuştur.

-Omega-6 yağ asidi moleküllerinin erime noktası, zincir uzunluğuyla birlikte artmakta ve doymamışlık derecesi (çift C=C bağının sayısı) arttıkça doğrusal olarak azalmaktadır. Doymamışlık derecesinin fazla olmasının, erime noktası sıcaklığını düşüreceği literatürlerden bilinmektedir. Ancak deneysel erime nokta sıcaklık değerinin -dört yağ asidi- hariç diğer omega-6 yağ asitleri için bilinmemesi, bilinmeyen yağ asit molekülleri için tahmini erime nokta sıcaklığını bulmak için sonuçlarımızın kullanılabilineceğini öngörmektedir.

-Moleküllerin toplam enerjisinin (elektronik+ZPE), zincir uzunluğu arttıkça doğrusal olarak azaldığı ve doymamışlık derecesi ile ilişkisi incelendiğinde ise doğrusal bir ilişkinin olmadığı görülmüştür. Doymamışlık derecesi aynı olmasına rağmen zincir uzunluğu farklı olan moleküller dört grup oluşturmuştur. Bu gruplarda aynı doymamışlık derecesine sahip olanlardan zincir uzunluğu en kısa olan molekül için daha yüksek enerji değeri hesaplanmıştır.

-Moleküllerin hidrokarbon zincirinin bir uçtaki karbon (C_1) ile diğer uçtaki karbon atomları arasındaki uzaklık (C_1-C_N) yani bir başka tanımla zincir uzunluğu olarak da verilen uzaklık arttıkça enerji azalmıştır.

-HOMO-LUMO moleküler orbital enerjileri arasındaki fark olan ΔE enerji aralığı, tüm moleküllerde birbirine yakın ve yaklaşık 6,00 eV olarak hesaplanmıştır. Birçok aktif moleküle göre nispeten daha yüksek olarak hesaplanan enerji aralığı değerleri ve sertlik değerleri, bu moleküllerin düşük kimyasal reaktiviteye sahip olduklarını düşündürmektedir.

-Teorik infrared spektrumunda en fazla değişim gösteren titreşim dalgasayıları (cm^{-1}) molekülün *cis*-HC = CH- grubunun C=C gerilme titreşim moduna aittir. Bu titreşim modunun, yağ asidi molekülünün moleküler konfigürasyonuna (*cis* veya *trans*) duyarlı olduğu bilinmektedir.

Hidrokarbon zincirinin çift bağ sayısı arttıkça C=C gerilme titreşim modunun dalgasayıları daha yüksek dalgasayılarına doğru kaymakta ve hesaplanan band şiddeti ise çift bağ sayısının artmasıyla artmaktadır.

-Karboksil gruba ait C=O gerilme titreşim moduna ait bandın dalgasayıları zincir uzunluğundan ve çift bağ sayısından neredeyse etkilenmemiş ancak şiddeti, molekülün dipol momentinin değişimiyle ilişkili olduğundan değişim göstermiştir.

-Yapılan hesaplamalar sonucunda dipol moment değerlerinin zincir uzunluğuna ve karbon sayısına bağlı olmadığı ve çift bağ etrafında *cis*-yöneliminden dolayı daha fazla bükülme eğiliminde olan bir omega-6 yağ asidinin, daha küçük dipol moment değerine sahip olduğu bulunmuştur.

Omega-6 yağ asitlerinin kaynağını oluşturması ve pek çok biyolojik süreçte önemli bir role sahip olması sebebiyle tez kapsamında, LA ve LA'nın sodyum ve potasyum tuzları ve ayrıca AA molekülü teorik ve deneysel (titreşim spektrokopisi, IR ve Raman) yöntemlerle ayrıntılı incelenmiştir. LA ve tuzları için elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda verilmiştir.

-Sıvı halde ATR- FTIR ve mikro-Raman spektrumları kaydedilen LA molekülünün konformasyon analizi, molekül için üç torsiyon açısı seçilerek, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile yapılmıştır. PES taraması sonucu elde edilen konformer I, konformer II ve konformer III arasında en kararlı yapının gerilmiş ve ttttts'CssCs'tt, *s-trans* formdaki "konformer I" olduğu belirlenmiştir. Bu konformerin yapısının LA'nın deneysel X -ışın tek kristal yapısı ile oldukça uyumlu olduğu bulunmuştur.

-Deneysel yapı analizinde kristal birim hücre içinde molekülün dimer (çift molekül) formda olduğu belirlendiği için monomer formdaki konformer I yapısı dimer formda oluşturulmuş ve geometri optimizasyonu yapılmıştır.

-Konformerlerin monomer formda ve konformer I'in dimer formdaki optimize yapıları için harmonik titreşim dalgasayıları hesaplanmıştır. Konformer I (monomer form) için hesaplanan titreşim modlarının spektral işaretlemeleri, VEDA 4 programı kullanılarak hesaplanan PED ile yapılmıştır.

-LA'nın hesaplanan infrared spektrumunda O-H gerilme titreşim moduna ait band gözlenirken sıvı haldeki LA'nın deneysel ATR-FTIR spektrumunda bu spektral bölgede bandın gözlenmemesi, molekülün dimer yapıda olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, dimer yapıda bulunan iki molekülden birinin hidroksil (-OH) grubu ile diğerinin karbonil (C=O) grubu arasında hidrojen bağı oluşmasıdır. Aynı zamanda dimer yapı için hesaplanan titreşim spektrumlarının deneysel spektrumlarla karşılaştırılması da LA'nın sıvı halde dimer formda olduğunu doğrulamaktadır.

-Doymamış yağ asitlerinin serbest halde suda çözünürlüğü çok düşüktür. Ayrıca ısı, ışık gibi dış etkenlerle okside olması, yağ asitlerinin ve bunları içeren ürünlerin saklama koşullarını etkilemektedir. Bu asitlerin özellikle alkali metallerle oluşturulan tuzları, hem daha kararlı hem de suda çözünmektedir. Serbest LA ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla LA'nın sodyum tuzu (sodyum linoleat, NaLA) ve potasyum tuzu (potasyum linoleat, KLA) sentezlenerek (katı-jel) tuzların FTIR ve mikro-Raman spektrumları kaydedilmiştir. Tuzların geometrik yapıları oluşturularak optimize edilmiş ve bu optimize yapıların harmonik titreşim dalgasayıları hesaplanmıştır.

-Serbest LA ve tuzlarının FTIR ve Raman spektrumları karşılaştırıldığında bazı titreşim bandlarının dalgasayıları ve band şiddetleri farklılıklar göstermektedir. Gözlenen en önemli fark karboksilik (COOH) grubuna aittir. LA'nın ATR-FTIR spektrumunda oldukça şiddetli ve mikro-Raman spektrumunda ise zayıf şiddette gözlenen, karboksilik grubunun karakteristik C=O gerilme titreşim moduna ait olan band, tuzların spektrumunda gözlenmemiştir. LA tuzlarının infrared spektrumunda bu bandın yerine, karboksilat anyonunun (COO⁻) simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimlerine ait iki yeni titreşim bandı gözlenmiştir. Metal atomlarının COOH grubundaki H atomu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan yapıda bu iki titreşim modunun dalgasayıları arasındaki fark, molekülün metal atomları ile yaptığı kimyasal bağlanma çeşitleri hakkında bilgi vermektedir. Spektroskopik olarak, karboksilat anyonun simetrik ve antisimetrik gerilme titreşim modlarının dalgasayıları arasındaki fark hesaplandığında NaLA ve KLA tuzlarında, LA ile metallerin iyonik etkileşme sonucu bir arada buldukları belirlenmiştir. KLA'da NaLA'ya göre daha yüksek olan bu fark, KLA'da alkali metal ile karboksilat grubu arasındaki iyonik etkileşimin NaLA'dan daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

-NaLA ve KLA tuzlarının HOMO, LUMO orbital enerjileri, bu enerjiler arasındaki fark kimyasal sertlik ve yumuşaklık değerleri hesaplandığında bu değerlerin serbest LA molekülüne göre değişim gösterdiği bulunmuştur. LA'da HOMO için elektron yoğunluğu çift bağ üzerinde LUMO ise çoğunlukla karboksilik asit grubu üzerinde yoğunlaşmıştır. Tuzlarda HOMO için elektron yoğunluğu COO⁻ grubu etrafında, LUMO'da ise Na veya K iyonları üzerinde yoğunlaşmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen ΔE enerji aralığı değeri NaLA ve KLA'da serbest LA'ya göre azalmıştır. Bu azalış, Na'dan K'ya artmakta olan alkali metal atom yarıçapıyla ve ayrıca iyon yarıçapıyla tutarlıdır.

-Hesaplanan dipol moment değerlerinin tuzlarda serbest LA'ya göre çok daha yüksek olması, güçlü bir iyonik etkileşimin varlığının göstergesidir.

Tez kapsamında ayrıntılı konformasyon analizi yapılan bir diğer önemli omega-6 yağ asidi olan AA, 20 karbonludur ve 4 çift bağ içermektedir. AA'nın konformasyon analizinde 6 dihedral açı seçilmiş ve üç konformer belirlenmiştir. Konformer I (angle-iron, *s-trans*), konformer II (J-şekli) ve konformer III (angle-iron, *s-cis*) olarak isimlendirilen bu konformerlerden en düşük enerjili yapısının konformer I (tts'CssCs's'CssCs'ttt, *s-trans*) olduğu bulunmuştur. LA ve AA'nın optimize edilen geometrik yapılarına ait bağ uzunlukları ve açıların karşılaştırılması yapıldığında özellikle bağ uzunluklarının hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. Her iki molekülün en düşük enerjili yapıları *cis* konfigürasyonda olmasına rağmen molekül yapısındaki bükülme AA'da daha fazladır. AA molekülünün monomer ve dimer formları için yapılan titreşimsel hesaplamalar ve sıvı haldeki AA'ya ait kaydedilen ATR-FTIR spektrumlar karşılaştırıldığında AA'nın LA gibi dimer formda olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında, omega-6 yağ asitlerinin ve LA'nın alkali metal tuzlarının yapısal, titreşimsel, elektronik ve kuantum kimyasal özellikleri detaylı olarak literatürde ilk kez deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmiştir. Omega-6 yağ asitleri ile ilgili elde edilen kapsamlı sonuçlar ve bilgiler, doymamış yağ asitlerinin buldukları biyolojik sistemlerle etkileşimlerini, yapı-özellik ilişkilerini anlamayı sağlaması açısından literatüre önemli bilgiler sağlayabilir.

Omega-6 yağ asitlerinin kimyasal yapılarına ısı, ışık ve oksidasyonun etkisinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar planlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Dutton H J** (1978) Analysis of fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55:806–808.
- [2] **Rustan A C and Drevon C A** (2005) Fatty Acids: Structures and Properties. *Encyclopedia of Life Sciences*, pp. 1-7.
- [3] **Abedi E and Sahari M A** (2014) Long-chain polyunsaturated fatty acid sources and evaluation of their nutritional and functional properties. *Food Science & Nutrition*, 2:443–463.
- [4] **Xu Y, Qi J, Yang X, Wu E and Qian S Y** (2014) Free radical derivatives formed from cyclooxygenase-catalyzed dihomo- γ -linolenic acid peroxidation can attenuate colon cancer cell growth and enhance 5-fluorouracil's cytotoxicity. *Redox Biology*, 2:610–618.
- [5] **Minda H, Kovács A, Funke S, Szász M, Burus I, Molnár S, Marosvölgyi T and Decsi T** (2004) Changes of fatty acid composition of human milk during the first month of lactation: A day-to-day approach in the first week. *Annals of Nutrition and Metabolism*, 48:202–209.
- [6] **Lu X, He G, Yu H, Ma Q, Shen S and Das U N** (2010) Colorectal cancer cell growth inhibition by linoleic acid is related to fatty acid composition changes. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 11:923–930.
- [7] **Ikushima S, Fujiwara F, Todo S and Imashuku S** (1990) Gamma linolenic acid alters the cytotoxic activity of anticancer drugs on cultured human neuroblastoma cells. *Anticancer Research*, 10:1055–1060.
- [8] **Menendez J A, del Mar Barbacid M, Montero S, Sevilla E, Escrich E, Solanas M Cortes-Funes H and Colomer R** (2001) Effects of gamma-linolenic acid and oleic acid on paclitaxel cytotoxicity in human breast cancer cells. *European Journal of Cancer*, 37:402–413.
- [9] **Kaduce T L, Spector A A and Bar R S** (1982) Linoleic acid metabolism and prostaglandin production by cultured bovine pulmonary artery endothelial cells. *Arteriosclerosis*, 2:380–389.
- [10] **Neuringer M, Anderson G J and Connor W E** (1988) The essentiality of n-3 fatty acids for the development and function of the retina and brain. *Annual Review of Nutrition*, 8:517–541.
- [11] **Knothe G and Dunn R O** (2009) A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *J Am Oil Chem Soc*, 86:843–856.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [12] **Timmers S De Vogel-Van Den Bosch J De Wit N Schaart G Van Beurden D Hesselink M Van Der Meer R and Schrauwen P** (2011) Differential effects of saturated versus unsaturated dietary fatty acids on weight gain and monocellular lipid profiles in mice. *Nutrition and Diabetes*, 1, e11.
- [13] **Jones A E, Stolinski M, Smith R D, Murphy J L and Wootton S A** (1999) Effect of fatty acid chain length and saturation on the gastrointestinal handling and metabolic disposal of dietary fatty acids in women. *British Journal of Nutrition*, 81:37–43.
- [14] **DeLany J P, Windhauser M M, Champagne C M and Bray G A** (2000) Differential oxidation of individual dietary fatty acids in humans. *American Journal of Clinical Nutrition*, 72:905–911.
- [15] **Barnett-Norris J, Guarnieri F, Hurst D P and Reggio P H** (1998) Exploration of biologically relevant conformations of anandamide, 2-arachidonylglycerol, and their analogues using conformational memories. *Journal of Medicinal Chemistry*, 41:4861–4872.
- [16] **Gouveia L, Marques A E, Da Silva T L and Reis A** (2009) *Neochloris oleabundans* UTEX #1185: A suitable renewable lipid source for biofuel production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 36:821–826.
- [17] **Huang Y S, Huang W C, Li C W and Chuang L T** (2011) Eicosadienoic acid differentially modulates production of pro-inflammatory modulators in murine macrophages. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 358:85–94.
- [18] **Yu E T, Zendejas F J, Lane P D, Gaucher S, Simmons B A and Lane T W** (2009) Triacylglycerol accumulation and profiling in the model diatoms *Thalassiosira pseudonana* and *Phaeodactylum tricornutum* (Baccillariophyceae) during starvation. *Journal of Applied Phycology*, 21:669–681.
- [19] **Craigie J S, MacKinnon S L and Walter J A** (2008) Liquid seaweed extracts identified using ¹H NMR profiles. *Journal of Applied Phycology*, 20:665–671.
- [20] **Czamara K, Majzner K, Pacia M Z, Kochan K, Kaczor A and Baranska M** (2015) Raman spectroscopy of lipids: a review. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46:4–20.
- [21] **Wu H, Volponi J V, Oliver A E, Parikh A N, Simmons B A and Singh S** (2011) In vivo lipidomics using single-cell Raman spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108:3809–3814.
- [22] **Tandon P, Förster G, Neubert R and Wartewig S** (2000) Phase transitions in oleic acid as studied by X-ray diffraction and FT-Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 524:201–215.
- [23] **De Gelder J, De Gussem K, Vandenabeele P and Moens L** (2007) Reference database of Raman spectra of biological molecules. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38:1133–1147.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [24] **Mishra S, Chaturvedi D, Kumar N, Tandon P and Siesler H W** (2010) An ab initio and DFT study of structure and vibrational spectra of gamma form of Oleic acid: Comparison to experimental data. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163:207–217.
- [25] **Sinclair R G, McKay A F, Myers G S and Norman Jones R** (1952) The Infrared Absorption Spectra of Unsaturated Fatty Acids and Esters. *Journal of the American Chemical Society*, 74:2578–2585.
- [26] **Ernst J, William S and Sheldrick J F** (1979) Die Strukturen der essentiellen ungesättigten Fettsäuren, Kristallstruktur der Linolsäure sowie Hinweise auf die Kristallstrukturen der α -Linolensäure und der Arachidonsäure. *Zeitschrift Fur Naturforschung-Section B Journal of Chemical Sciences*, 34:706–711.
- [27] **Rich M R** (1993) Conformational analysis of arachidonic and related fatty acids using molecular dynamics simulations. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1178:87–96.
- [28] **Pi F, Kaneko F, Iwahashi M, Suzuki M and Ozaki Y** (2011) Solid-state low temperature middle temperature phase transition of linoleic acid studied by FTIR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 115:6289–6295.
- [29] **Machado N F L, De Carvalho L A E B, Otero J C and Marques M P M** (2012) The autooxidation process in linoleic acid screened by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43:1991–2000.
- [30] **Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas Ö, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J and Fox D J.** (2009) Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian Inc
- [31] **Otero V, Sanches D, Montagner C, Vilarigues M, Carlyle L, Lopes J A and Melo M J** (2014) Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45:1197–1206.
- [32] **Shoeb Z E, Hammad B M and Yousef A A** (1999) Oleochemicals I: Studies on the preparation and the structure of lithium soaps. *Grasas Y Aceites*, 50:426–434.
- [33] **Plater M J, De Silva B, Gelbrich T, Hursthouse M B, Higgitt C L and Saunders D R** (2003) The characterisation of lead fatty acid soaps in “protrusions” in aged traditional oil paint. *Polyhedron*, 22:3171–3179.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [34] **Samsonowicz M, Regulska E and Lewandowski W** (2013) Spectroscopic (FT-IR, Raman, NMR) and DFT quantum chemical studies on phenoxyacetic acid and its sodium salt. *Advances in Biomedical Spectroscopy*, 7:235–241.
- [35] **Gocen T, Haman Bayarı S and Haluk Guven M** (2017) Linoleic acid and its potassium and sodium salts: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1150:68–81.
- [36] **Barbara H. Stuart** (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. ISBN: 9780470854280, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 242 pp.
- [37] **Erdik E** (2015) *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. ISBN: 9789757313045, Gazi Kitabevi, Ankara, 531 pp.
- [38] **Foresman J B and Frisch Æ** (1996) *Exploring Chemistry with electronic structure methods (2nd ed.)*. ISBN: 9780963676931, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 303 pp.
- [39] **Young D C** (2004) *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. ISBN: 9780471333685, John Wiley & Sons Ltd., USA, 408 pp.
- [40] **Hohenberg P and Kohn W** (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864.
- [41] **Kohn W and Sham L J** (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140.
- [42] **Becke A D** (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98:5648–5652.
- [43] **Atkins P W and Friedman R S** (2011) *Molecular quantum mechanics*. ISBN: 9780199541423, Oxford University Press, Oxford, 537 pp.
- [44] **Ochterski J W and Ph D** (1999) Vibrational Analysis in Gaussian The short answer. *Help@Gaussian.com*, 1–10.
- [45] **Jamróz M H** (2010) Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw.
- [46] **Boyle N M, Tenderholt A L and Langner K M** (2008) Cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, 29:839–845.
- [47] **Chalmers J M and Griffith P R** (2002) *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. ISBN: 9780471988472, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 3862 pp.
- [48] **Zhan C G, Nichols J A and Dixon D A** (2003) Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. *Journal of Physical Chemistry A*, 107:4184–4195.
- [49] **URL-1** <<http://lipidbank.jp/cgi-bin/main.cgi?id=DFA>>.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [50] **Raymond K W** (2009) General Organic and Biological Chemistry. *Jonh Wiley and Sons*, 624.
- [51] **Pi F, Kaneko F, Iwahashi M, Suzuki M and Ozaki Y** (2011) Solid-state low temperature→middle temperature phase transition of linoleic acid studied by FTIR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115:6289–6295.
- [52] **Yates J and Johnson J K** (2007) *Molecular physical chemistry for engineers*. ISBN: 9781891389276, University Science Books, California, 482 pp.
- [53] **Schurink W T M and De Jong S** (1977) Ab initio molecular orbital calculations on the conformations of some unsaturated fragments of lipid molecules: 1-Butene, cis-2-pentene and 1,4-pentadiene. *Chemistry and Physics of Lipids*, 19:313–322.
- [54] **Low J N, Scrimgeour C and Horton P** (2005) Elaidic acid (trans -9-octadecenoic acid). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 61:o3730–o3732.
- [55] **Tang C Y and Allen H C** (2009) Ionic binding of Na + versus K + to the carboxylic acid headgroup of palmitic acid monolayers studied by vibrational sum frequency generation spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 113:7383–7393.
- [56] **Elhaes H, Abd-El-Aal M, Refaat A and Ibrahim M** (2011) Metal interaction with organic acids: Semiempirical molecular modeling approach. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5:X44-50.
- [57] **Reggio P H and Traore H** (2000) Conformational requirements for endocannabinoid interaction with the cannabinoid receptors, the anandamide transporter and fatty acid amidohydrolase. *Chemistry and Physics of Lipids*, 108:15–35.
- [58] **Feller S E** (2008) Acyl chain conformations in phospholipid bilayers: a comparative study of docosahexaenoic acid and saturated fatty acids. *Chemistry and Physics of Lipids*, 153:76–80.
- [59] **LaLonde J M, Levenson M A, Roe J J, Bernlohr D A and Banaszak L J** (1994) Adipocyte lipid-binding protein complexed with arachidonic acid: Titration calorimetry and x-ray crystallographic studies. *Journal of Biological Chemistry*, 269:25339–25347.
- [60] **Corey E J, Iguchi S, Albright J O and De B** (1983) Studies on the conformational mobility of arachidonic acid. Facile macrolactonization of 20-hydroxyarachidonic acid. *Tetrahedron Letters*, 24:37–40.
- [61] **Rabinovich A L and Ripatti P O** (1991) On the conformational, physical properties and functions of polyunsaturated acyl chains. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Lipids and Lipid Metabolism*, 1085:53–62.
- [62] **Kiefer J, Noack K, Bartelmess J, Walter C, Dörnenburg H and Leipertz A** (2010) Vibrational structure of the polyunsaturated fatty acids eicosapentaenoic acid and arachidonic acid studied by infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 965:121–124.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [63] **Sundaraganesan N, Ilakiamani S, Saleem H, Wojciechowski P M and Michalska D** (2005) FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61:2995–3001.
- [64] **Smith B** (2011) *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. ISBN: 9781420069297, CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 193 pp.
- [65] **Kalescky R, Kraka E and Cremer D** (2013) Local vibrational modes of the formic acid dimer – the strength of the double hydrogen bond. *Molecular Physics*, 111:1497–1510.
- [66] **Jandacek R J and Broering W B** (1989) X-Ray diffraction study of sodium soaps of monounsaturated and polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, 24:1008–1013.
- [67] **Tandon P, Raudenkolb S, Neubert R H H, Rettig W and Wartewig S** (2001) X-ray diffraction and spectroscopic studies of oleic acid–sodium oleate. 109:37–45.
- [68] **Deacon G B and Phillips R J** (1980) Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33:227–250.
- [69] **Lewandowski W, Kalinowska M and Lewandowska H** (2005) The influence of halogens on the electronic system of biologically important ligands: Spectroscopic study of halogenobenzoic acids, halogenobenzoates and 5-halogenouracils. *Inorganica Chimica Acta*, 358:2155–2166.
- [70] **Nakamoto K** (2009) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. ISBN: 9780471743392, John Wiley & Sons Inc., New York, 424 pp.
- [71] **Nara M and Tanokura M** (2008) Infrared spectroscopic study of the metal-coordination structures of calcium-binding proteins. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 369:225–239.
- [72] **Silverstein R Webster F Kiemle D and Bryce D** (2014) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. ISBN: 9780471743392, John Wiley & Sons Inc., USA, 464 pp.
- [73] **Joseph L, Sajan D, Chaitanya K and Isac J** (2014) Molecular conformational analysis, vibrational spectra and normal coordinate analysis of trans-1,2-bis(3,5-dimethoxy phenyl)-ethene based on density functional theory calculations. *Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122:375–386.
- [74] **Becker H G O** (1978) Jan Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. *Journal Für Praktische Chemie*, 320:879–880.
- [75] **Zhou Z and Parr R G** (1990) Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution. *Journal of the American Chemical Society*, 112:5720–5724.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [76] **Pearson R G** (1988) Electronic spectra and chemical reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 110:2092–2097.
- [77] **Xavier S, Periandy S and Ramalingam S** (2015) NBO, conformational, NLO, HOMO-LUMO, NMR and electronic spectral study on 1-phenyl-1-propanol by quantum computational methods. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137:306–320.
- [78] **Ituen E B, Asuquo J E and Ogede O R** (2014) Computational (DFT) Simulations for Comparative Prediction of Chemical Reactivity and Stability of Linoleic and Stearic Acid Molecules. *International Journal of Computational and Theoretical Chemistry*, 2:14–19.





EK AÇIKLAMALAR A

EK 1: Omega-6 Yağ Asitlerine Ait Bazı Titreşim Bandlarının Hesaplanan dalgasayıları

Çizelge A1. Omega-6 yağ asitlerine ait bazı titreşim bandlarının hesaplanan dalgasayıları (cm^{-1}). C_n ; karbon atomu sayısı, $(C=C)_n$; çift bağ sayısı.

Omega-6 yağ asidi	C_n	$(C=C)_n$	$\nu(\text{OH})$	<i>cis</i> $\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	<i>cis</i> $\nu(\text{C=C})$
LA	18	2	3759	3133 3132 3106 3105	1812	1717 1702
GLA	18	3	3758	3136 3132 3129 3112 3105 3104	1812	1719 1714 1702
AA	20	4	3757	3138 3138 3135 3132 3114 3114 3108 3105	1812	1720 1714 1704 1694
DGLA	20	3	3759	3135 3130 3127 3112 3103 3101	1812	1719 1715 1702
(EDA)	20	2	3759	3134 3133 3106 3106	1812	1718 1702
(DPA)	22	5	3758	3139 3135 3135 3132 3128 3116 3112 3110 3110 3106	1811	1722 1719 1715 1713 1703
(DTA)	22	4	3757	3137 3134 3133 3133 3114 3108 3106 3105	1812	1719 1717 1704 1701

Çizelge A1. (devam ediyor)

Omega-6 yağ asidi	C _n	(C=C) _n	v(OH)	cis v(CH)	v(C=O)	cis v(C=C)
DDA	22	2	3759	3133 3133 3105 3105	1812	1717 1702
TPA	24	5	3759	3141 3139 3135 3133 3128 3119 3116 3111 3106 3104	1811	1720 1717 1713 1707 1695
TTA	24	4	3755	3138 3137 3132 3132 3114 3114 3104 3104	1809	1719 1713 1703 1694

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba GÖCEN 1986'da Bursa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Bursa Çelebi Mehmet Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 2004 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi. 2009 yılında "bölüm ikincisi" olarak mezun olduktan sonra, 2010 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2010 yılında başladığı Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı yüksek lisans programından 2012 yılında mezun oldu. Halen Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

ZONGULDAK

Tel: (0372) 2574010 / 1745

E-posta: tugbagocen86@gmail.com