



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Met-Tyr DİPEPTİDİNİN KONFORMASYON ANALİZİ VE
KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERİ İLE TİTREŞİM
FREKANS VE KİPLERİNİN İNCELENMESİ**

Demet ÇETİN

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

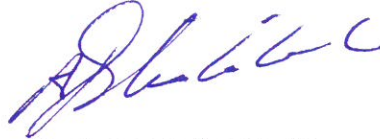
Prof. Dr. Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL

Ağustos, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 25/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof.Dr.Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



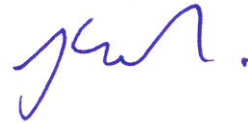
Prof. Dr. Sevim AKYÜZ
İstanbul Kültür Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Elif AKALIN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof. Dr. Yasemin AKKAYA
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakülte



Doç. Dr. Kubilay BALCI
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakülte



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 49521 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanış aşamasında bana yardım eden ve destek olan sayın danışman hocam Prof. Dr. Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL'e ve Öğretim Görevlisi Dr. Sefa ÇELİK'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencisi Bilge BIÇAK'a ve yüksek lisans öğrencisi Hande YURDATAPAN' a teşekkür ederim.

Maddi manevi yardımlarını çalışmamın her aşamasında bana sunan sevgili kardeşim Derya ÇETİN ile sevgili aileme ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

Ağustos, 2016

Demet ÇETİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	7
3.1.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ	7
3.1.1.Elektromanyetik Dalgalar	7
3.1.1.1. Gama Işınları	8
3.1.1.2. X Işınları.....	8
3.1.1.3. Mor Ötesi Işınlr	9
3.1.1.4. Görünür Bölge.....	9
3.1.1.5. Kırmızı-altı (IR) Dalgalar	9
3.1.1.6. Mikrodalga Bölgesi	9
3.1.1.7. Radyo Frekans Bölgesi.....	9
3.1.2.Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi	9
3.1.3. Raman Spektroskopisi.....	12
3.1.3.1. Klasik Görüş Altında Raman Olayı.....	14
3.2. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANSLARININ BELİRLENMESİ	15
3.2.1.Moleküler Titreşim Modlarının İsimlendirilmesi	17
3.2.1.1. Gerilme Titreşimleri.....	17
3.2.1.2.Bükülme Titreşimleri.....	18
3.3:KIRMIZI ALTI SPEKTROMETRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ VE BLOK DİYAGRAMLARI.....	19

3.3.1. Kırmızı-Altı (IR) Spektroskopisi	19
3.3.1.1. Dispersif Spektrometre	20
3.3.1.2. FT-IR Spektrometresi	20
3.4. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	22
3.4.1. Kuantum Mekanik Metodlar	22
3.4.1.1. Ab-initio Metodu	22
3.4.1.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	25
3.5. KULLANILAN TEORİK VE DENEYSEL YÖNTEMLER	27
3.5.1. Teorik Yöntemler	22
3.5.2. Deneysel Yöntemler	22
4. BULGULAR	28
4.1. Met- Tyr DİPEPTİDİ	28
4.1.1. Met-Tyr Dipeptidini Oluşturan Amino Asitler	28
4.1.1.1. Metionin ve Tirozin Amino Asitleri	28
4.1.2. Met-Tyr Dipeptidinin En Düşük Enerjisinin Hesaplanması	31
4.1.3. Met-Tyr Dipeptidinin Teorik Titreşim Dalga Sayılarının Hesaplanması	34
4.1.4. Met-Tyr Dipeptidine ait Optimize Geometri Parametreleri	37
4.1.5. Met-Tyr Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Spektrumlar	42
4.1.6. Met-Tyr Dipeptidinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi	48
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	52
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Amino asitlerin genel yapısı.....	4
Şekil 3.1: Elektromanyetik spektrum.	8
Şekil 3.2: Emd ile uyarılan molekülün m düzeyinden n düzeyine geçişi.	11
Şekil 3.3: Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarının diyagramı.....	13
Şekil 3.4: H ₂ O molekülü için gerilme titreşim modları.....	18
Şekil 3.5: CH ₂ grubu için gerilme ve açı bükülme titreşim modları.....	18
Şekil 3.6: IR spektrometresinin blok diyagramı.....	19
Şekil 3.7: Dispersif spektrometrenin şematik görüntüsü.....	20
Şekil 3.8: FT-IR blok diyagramı.....	21
Şekil 3.9: Michelson interferometresi.	21
Şekil 4.1: Metionin amino asitinin iskelet yapısı.....	28
Şekil 4.2: Tirozin amino asitinin iskelet yapısı.	29
Şekil 4.3: Met-Tyr dipeptidinin geometrik yapısı	30
Şekil 4.4: Met-Tyr dipeptidinin üzerinde potansiyel enerji taraması yapılan torsiyon açıları.....	30
Şekil 4.5: Met-Tyr dipeptidi için DFT-B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzey taraması sonuçlarını gösteren grafik.....	33
Şekil 4.6: Met-Tyr dipeptidinin en düşük enerjili konformeri için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen optimize edilmiş denge durumu geometrisi.....	34
Şekil 4.7: Met-Tyr dipeptidine ait 3600-2500 cm ⁻¹ bölgesi deneysel IR ve Raman spektrumları.	42
Şekil 4.8: Met-Tyr dipeptidine ait 1900-400 cm ⁻¹ bölgesi deneysel IR ve Raman spektrumları.	43
Şekil 4.9: Met-Tyr dipeptidine ait teorik ve deneysel Raman 3600-2500 cm ⁻¹ bölgesi spektrum karşılaştırması (a) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (b) B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (c) B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (d) deneysel olarak gözlenen spektrum.....	44

Şekil 4.10: Met-Tyr dipeptidine ait teorik ve deneysel Raman $1800-200\text{ cm}^{-1}$ bölgesi spektrum karşılaştırması (a) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (b) B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (c) B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (d) deneysel olarak gözlenen spektrum.45

Şekil 4.11: Met-Tyr dipeptidine ait teorik ve deneysel IR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesi spektrum karşılaştırması (a) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (b) B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (c) B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (d) deneysel olarak gözlenen spektrum.46

Şekil 4.12: Met-Tyr dipeptidinin Raman spektrumunun $895\text{ cm}^{-1}-790\text{ cm}^{-1}$ bölgesinin band bileşen analizi47



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Esansiyel, esansiyel olmayan ve yarı esansiyel aminoasitler.	5
Tablo 3.1: Infrared bölgelerinin frekans aralıkları.	10
Tablo 4.1: Met-Tyr dipeptidinin Potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmadan önce 10 torsiyon açısının değerleri.....	32
Tablo 4.2: Met-Tyr dipeptidinin B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplaması sonucu elde edilen enerji değerleri.....	35
Tablo 4.3: Potansiyel enerji yüzeyi taraması sonrasında yapılan geometri optimizasyonu ile elde edilen Met-Tyr dipeptidinin 10 torsiyon açısının değerleri	37
Tablo 4.4: Met-Tyr dipeptidinin DFT teori düzeyinde farklı baz setler kullanılarak elde edilen elektronik enerji değerleri.	38
Tablo 4.5: Kullanılan ölçek (scale) faktörleri.	36
Tablo 4.6: Met-Tyr dipeptidinin monomerik yapısı için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan optimize bağ uzunluğu parametreleri	38
Tablo 4.7: Met-Tyr dipeptidinin monomerik yapısı için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan optimize aç parametreleri.	38
Tablo 4.8: Met-Tyr dipeptidinin monomerik yapısı için DFT/B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan optimize torsiyon aç parametreleri.	40
Tablo 4.9: Met-Tyr dipeptidi için deneysel ve teorik olarak belirlenen titreşimsel spektral veriler.....	48

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
c	: Işık hızı
λ	: Dalga boyu
ν	: Frekans
ν	: Titreşim kuantum sayısı
Ψ	: Dalga fonksiyonu

Kısaltmalar	Açıklama
STO	: Slater Tipi Atomik Orbitaller
GTO	: Gaussian Tipi Atomik Orbitaller
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
IR	: Kırmızı altı (Infrared)
a.u	: Atomik birim enerjisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met-Tyr DİPEPTİDİNİN KONFORMASYON ANALİZİ ve KUANTUM KİMYASAL YÖNTEMLERİ ile TİTREŞİM FREKANS ve KİPLERİNİN İNCELENMESİ

Demet ÇETİN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL

Bu tez çalışmasında Metionin ve Tirozin amino asitlerinden oluşan Met-Tyr dipeptidinin yapısal ve titreşimsel özellikleri teorik ve deneysel moleküler spektroskopik yöntemler ile incelenmiştir.

Çalışmanın teorik kısmında, bir potansiyel enerji yüzey taraması ile, Met-Tyr dipeptidinin teorik olarak mümkün olan kararlı konformasyonları araştırılmış ve belirlenen en kararlı konformere ait optimize edilmiş denge durumu geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Ardından, bu en kararlı konformerin titreşim modlarına ait dalgasayıları, Kırmızıaltı (IR) ve Raman şiddetleri hesaplanmıştır. Gaussian03 paket programı kullanılarak gerçekleştirilen bu hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)'ne dayalı B3LYP metodu kullanılmıştır.

Çalışmanın deneysel kısmında Met-Tyr dipeptidinin Kırmızıaltı ve Raman spektrumları, Jasco300 FT-IR and Micro Raman NRS3100 model dispersif mikro Raman spektrometreler kullanılarak, oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde ise molekülün hesaplanan titreşimsel spektral verileri onun kaydedilen deneysel IR ve Raman spektrumlarından elde edilenler ile karşılaştırıldı ve ardından gözlenen temel titreşimsel bandların işaretlemeleri molekülün titreşimsel modları için hesaplanan Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) değerleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Tarafından Desteklenmiştir. Proje numarası: 49521

Ağustos 2016, 76 sayfa.

Anahtar kelimeler: Metionin, Tirozin, DFT, Titreşim Frekansı, Analiz

SUMMARY

M.Sc.THESIS

CONFORMATIONAL ANALYSIS of Met-Tyr DIPEPTIDE and INVESTIGATION of ITS VIBRATIONAL FREQUENCIES and MODES with QUANTUM CHEMICAL STUDIES

Demet ÇETİN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Ayşen ERBÖLÜKBAŞ ÖZEL

In this thesis study, the structural and vibrational properties of Met-Tyr dipeptide, which consists of methionine and tyrosine amino acids, have been investigated by using the theoretical and experimental methods in molecular spectroscopy.

In the theoretical part of the study, the possible conformers of Met-Tyr dipeptide were searched by means of potential energy surface. Afterwards, the optimized equilibrium geometry parameters of the most stable conformers of the molecule and the corresponding wavenumbers, IR and Raman intensities of the vibrational modes were calculated. These calculations which were carried out using Gaussian03 software with B3LYP method based on the Density Functional Theory was used.

In the experimental part of the study, the Infrared (IR) and Raman spectra were recorded at room temperature using Jasco 300 model FT-IR and NRS3100 model dispersive micro Raman spectrometers.

In the final section of the study, the calculated vibrational spectral data of the molecule were compared with those obtained from its recorded experimental IR and Raman

spectra and then the observed fundamental vibrational bands were assigned on the basis of the calculated potential energy distribution (PED).

This work was supported by Scientific Research Project Coordination Unit of Istanbul University. Project number: 49521

August 2016, 76 pages.

Keywords: Metionine, Tyrosine, DFT, Vibrational Frequencies, Analysis



1. GİRİŞ

Met-Tyr dipeptidi 41 atomludur, Metionin ve Tirozin amino asitlerinden oluşmaktadır. $C_5H_{11}NO_2S$ kimyasal formülüne sahip Metionin amino asiti 20 atomludur ve yapısında kıkırdak oluşumunda önemli bir yere sahip olan sülfür elementini barındırır. Lipidlerin mitokondriye taşınarak yakılmasını sağlayan Metionin, vücutta yağ yakımında önemli bir yere sahiptir. Obezite problemi olan insanlarda Metioninin düşük olması bu önemi göstermektedir. Metioninin vücut tarafından üretilmediği için dışardan alınması gereklidir. Vücudun ihtiyaç duyduğu metionin daha çok meyve ve sebzelerde bulunmaktadır. Ispanak, yeşil bezelye, sarımsak, mısır, antep fıstığı ve fasulye metionin yönünden zengin olan besinlerdir. Metionin parkinson hastalığında, pankreas iltihabı ile idrar yolları enfeksiyonunda iyileştirici etkiye sahiptir.

Tirozin amino asiti ise 24 atomludur ve molekül formülü $C_9H_{11}NO_3$ dir. Tirozin proteinleri oluşturan 20 amino asitten biridir ve kısaca Tyr olarak gösterilmektedir. Tirozin görevi ağırları kontrol etmek olan ve beyin kimyasalları olarak adlandırılan nörotransmitterlerin sentezine katkıda bulunmaktadır. Tirozin; beynin farklı bölgelerinden salgılanarak hareketleri, duyguları, haz duygusunu ve acıyı etkileyen dopamin; böbreküstü bezinin iç kısmında öz bölgede salgılanmakta olan epinefrin ve böbreküstü bezlerinin medulla kısmından kana hormon olarak salınan norepinefrin adlı nörotransmitterin sentezinde görev almaktadır. Ayrıca Tirozin, görevleri ağırları kontrol altına almak olan kimyasalların sentezinde etkindir. Vücudu strese karşı korurken bireyin iştahını da düzenlemektedir. Tirozin kronikleşen yorgunluğun, parkinson ile alzheimerin ve bunların yanı sıra beyinle ilgili birçok hastalığın tedavisinde önemli bir yere sahiptir. Doğada yoğurt, soya, avocado ve badem Tirozin bakımından zengin olan besinlerdir.

Yapılan literatur taramasında Met-Tyr dipeptidine ait sadece Erdman ve arkadaşları tarafından bir beslenme dergisi olan The Journal of Nutrition[1] da yayınlanmış bir çalışmaya rastlanılmıştır. Erdman ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada Met-Tyr dipeptidi ACE inhibitörü ile kullanılmış ve kan damarlarını kan akımı yönünde uzunlamasına döşeyen yassı ince poligonal hücreler olan ebdotel hücrelerini, HO-1 ve

ferritin indüksiyonu yoluyla oluşan oksidatif stresten koruduğu görülmüştür[1]. ACE inhibitörü, Anji-yotensin (kandaki bir protein) Dönüştürücü Enzim demektir. ACE inhibitörleri, kalp yetersizliğini ve hipertansiyonu tedavi etmek için kullanılan bir ilaç grubudur. ACE inhibitörleri tek başına veya diğer ilaçlar ile kombinasyon halinde verilebilirler.

Yapılan araştırma ve incelemeler sonucunda bugüne kadar Met-Tyr dipeptidinin kuantum kimyasal yöntemler ile titreşim frekansı ve kipleri hesaplamalarına rastlanılmamıştır. Bu tez çalışmasında spektroskopik ve kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak Met-Tyr dipeptidinin titreşim frekans ve kipleri, molekülün yapısal özellikleri detaylı olarak ilk kez sunulmuştur.

Molekül içindeki atomların denge konumları etrafında küçük genlikli titreşimleri sonucu temel bandların titreşim dalga sayıları FT-IR ve Raman Spektroskopisi gibi iki ayrı spektroskopik teknik ile belirlenebilir. Bu iki farklı spektroskopik teknik birbirinin tamamlayıcısıdır. FT-IR Spektroskopisi madde üzerine gönderilen IR bölgedeki elektromanyetik dalganın madde tarafından soğurulması sonucu titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişler hakkında bilgi verir. Raman Spektroskopisi ise saçılma spektroskopisi tekniğine dayanır. Son yıllarda IR ve Raman Spektroskopisinin tıp alanında ve sanayide kullanımları hızla artmakta ve önemli sonuçlara daha hızlı ulaşılmaktadır.

Teorik olarak moleküler modelleme yapılarak dipeptidin bağ açıları, bağ uzunlukları, torsiyon açıları ve enerjisi matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Met-Tyr dipeptidinin enerjisinin minimum olduğu durumdaki geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları vb.) elde edilerek optimize geometrisi oluşturulmuştur. Biyolojik aktif bir molekülün aktivitesi farklı konformasyonlarına göre farklı özellikler gösterebildiği için dipeptidin serbest haldeki en kararlı konformasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında Met-Tyr dipeptidinin kuantum mekaniksel tüm hesaplamaları Gaussian 03 ve Gaussview Programları kullanılarak yapılmıştır. DFT-B3LYP elektronik yapı hesaplama yöntemi ve 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p) ve 6-311++G(d,p) Pople stil Gaussian tipi baz fonksiyon setleri kullanılarak gerçekleştirilen bu hesaplamalar ile, serbest durumdaki Met-Tyr dipeptidinin potansiyel enerji yüzey taraması yapılmış, molekülün belirlenen en kararlı konformerin optimize edilmiş

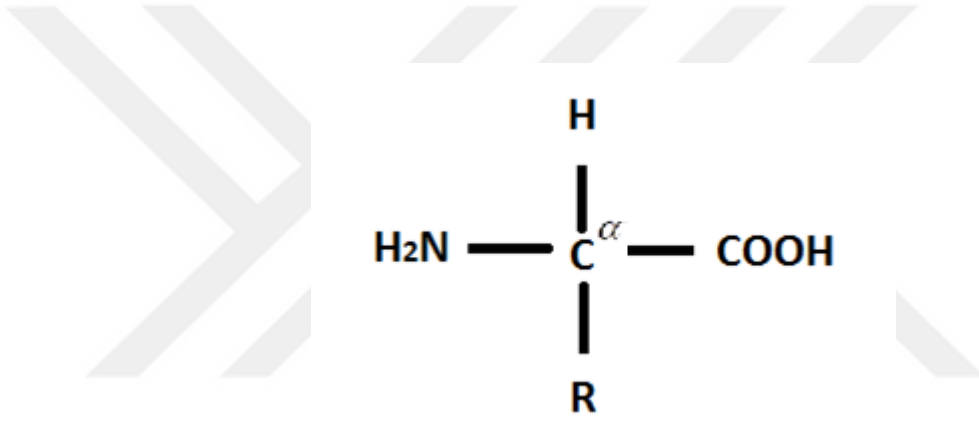
geometri parametreleri ve titreşimsel spektral verileri (dalgasayısı, IR ve Raman şiddetleri) teorik olarak elde edilmiştir.

Met-Tyr dipeptidinin yapısal ve titreşimsel özelliklerini açıklayan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ilk defa tarafımızdan elde edilmiş olup benzer çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.



2. GENEL KISIMLAR

Amino asitler, NH₂ amin (baz) ve COOH karboksil (asit) grubundan oluşan biyolojik makromoleküllerin (proteinler, hormonlar, enzimler) yapıtaşlarıdır. Doğada yaklaşık 300 amino asit bulunmaktadır. Proteinlerin içerisinde ve farklı dizilimde bulunan 20 amino asit çeşitli proteinlerin oluşumunu sağlamaktadır. En genel halde amino asit Şekil 2.1 de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Amino asitlerin genel yapısı.

Amino asitlerin net yük, çözünürlük, kimyasal reaktivlik, hidrojen bağlama gücü gibi bazı fizikokimyasal özellikleri R grubunun (değişken grup) kimyasal doğasına bağlıdır. R yan zincirin değişmesiyle (R₁, R₂,R₂₀) amino asidin yapısı ve fonksiyonu da değişmektedir. Amino asitlerin bir araya gelip zincirler oluşturarak biyolojik makromolekülleri oluşturması, bu iki grubun aralarında kovalent veya iyonik bağ yapmasıyla gerçekleşmektedir. Bir amino asidin -NH₂ grubu ile bir başka amino asidin -COOH grubu, H₂O molekülünün serbest kalmasıyla, arasında peptit bağı oluşur. Amino asit sayısına göre peptitler mono, -di, -tri, -tetra, -penta peptit adını alırlar. Örneğin; iki amino asitten oluşan peptite *dipeptit*, üç amino asitten oluşan peptide *tripeptit*, dört amino asitten oluşan peptide *tetrapeptit* denir. Amino asit sayısı 10 kadar olan peptitler *oligopeptit*, amino asit sayısı 10 dan fazla olan peptitler ise *polipeptit* olarak adlandırılırlar.

Amino asitler; esansiyel amino asitler, esansiyel olmayan amino asitler ve yarı esansiyel amino asitler olarak 3 kısma ayrılmakta ve Tablo 2.1 de verilmektedir.

Tablo 2.1: Esansiyel, esansiyel olmayan ve yarı esansiyel aminoasitler.

ESANSİYEL AMİNOASİTLER	ESANSİYEL OLMAYAN AMİNOASİTLER	YARI ESANSİYEL AMİNOASİTLER
Histidin	Alanin	Arginin
Lizin	Glutamik Asit	Sistein
Triptofan	Aspartik Asit	Tirozin
Fenilalanin	Prolin	Glisin
Metionin		Serin
Leusin		
İzoleusin		
Valin		
Threonin		

Esansiyel amino asitler vücut tarafından üretilemez, bu nedenden dolayı besin yoluyla alınmaları gerekmektedir. Amino asitler yağlar gibi vücutta depo edilemediğinden günlük ihtiyacı karşılamak için besin yoluyla alınmaktadır. Yeterli miktarda alınmaması vücut fonksiyonlarında bozukluklara yol açmaktadır. Örneğin; Aspartik Asit vücuda canlılık, güç kuvvet verir ve yorgunluğa iyi gelmektedir. Aspartik Asit eksikliğinde vücutta kronik yorgunluk gözlenmektedir. Sistin amino asidi ise cerrahi operasyonlardan sonra yanık ve yaraların iyileşmesi için önemlidir. Sistin amino asidinin yeterli miktarda alınmaması yaraların geç iyileşmesine neden olmaktadır. Esansiyel olmayan amino asitler 4 adettir ve vücudumuz tarafından sentezlenebilmektedir. Bu amino asitlerin diğerlerinden farklı olarak besin yoluyla alınma zorunluluğu yoktur.

Yarı esansiyel amino asitler genel olarak sağlıklı vücudun besin yoluyla ihtiyaç duymayacağı ama hastalık ve stres durumlarında dışarıdan alınması gerekli amino asitlerdir[2,3,4].

Met-Tyr dipeptidini oluşturan Metionin amino asidi esansiyel, Tirozin amino asidi ise yarı esansiyel amino asitlerdir. Esansiyel amino asitler vücut tarafından üretilmediğinden dolayı esansiyel bir amino asit olan Metionin amino asidinin de dışarıdan alınması gerekmektedir. Metionin; meyveler, et, sebze, baklagil ve fıncıkta bol miktarda bulunmaktadır. Yarı esansiyel bir amino asit olan Tirozin ise vücudun sağıklı bir şekilde çalışması için gerekli olan amino asitlerdendir. Tirozin amino asidi badem, muz, balık, et, susam ve mısırs gibi yiyeceklerde bulunmaktadır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Madde üzerine elektromanyetik dalga gönderilerek madde ile elektromanyetik dalga arasındaki etkileşme moleküler spektroskopisi ile incelenir. Elektromanyetik dalgalar ile örnek arasındaki etkileşmeler incelenerek moleküllerin geometrik ve elektronik yapıları ve etkileşmeler hakkında bilgi edinilebilir.

Atomik Spektroskopide tüm geçişler elektron konfigürasyonundaki değişiklikleri yansıtır. Moleküler spektrum, moleküler yapı ve bağ gerilmeleri hakkında bilgi verir ve aynı zamanda da moleküler özelliklerin saptanmasını sağlar[5,6].

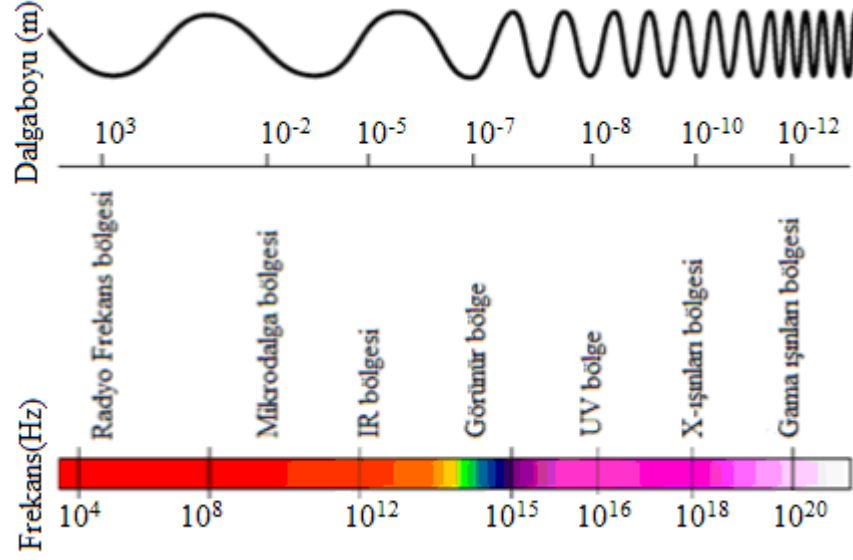
3.1.1.Elektromanyetik Dalgalar

Dalgalar genel olarak Mekanik ve Elektromanyetik dalgalar olarak iki gruba ayrılırlar. Mekanik dalgalara örnek olarak su dalgaları ve ses dalgaları verilebilir. Mekanik dalgalar katı, sıvı, gaz ya da plazma maddelerinin titreşiminden kaynaklanır.

Mekanik dalgaların yayılabilmesi için maddesel bir ortama ihtiyaç vardır fakat elektromanyetik dalgaların yayılabilmesi için ise maddesel bir ortamın olması zorunlu değildir. Elektromanyetik dalgalar boşlukta da yayılabilirler.

Elektromanyetik dalgalar da mekanik dalgalar gibi yansıma, kırılma, girişim, kırınım gibi birçok olayı meydana getirirler.

Elektromanyetik dalgalar, sahip oldukları dalga boylarına veya frekans değerlerine göre isimlendirilirler ve sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma radyo dalgaları, mikrodalgalar, infrared dalgalar, görünür bölge dalgaları, UV dalgalar, X ışınları, gama ışınları olarak yapılmıştır[7,8]. Şekil 3.1 de Elektromanyetik Spektrumun bölgeleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Elektromanyetik spektrum[8].

Bu spektral bölgeler için karşılık gelen tanımlamada dalgaboyu skalası içinde küçükten büyüğe doğru aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

Bir elektromanyetik spektrumun en kısa dalga boyundan en uzun dalga boyuna doğru açıklamaları aşağıda sırasıyla verilmiştir:

3.1.1.1. Gama Işınları

Gama ışınları elektromanyetik spektrumda en küçük dalga boyuna ve en büyük enerjiye sahip dalgalardır. Madde üzerindeki etki güçleri çok kuvvetli olan bu dalgaların iyonlaşma etkileri ise zayıftır. Bunlar kara deliklerin etrafındaki nötron yıldızları ve pulsar, süpernova patlamaları gibi evrendeki en sıcak ve en enerjik nesnelere tarafından üretilir. Radyoaktif elementlerin bozunmaları sırasında yayınlanırlar. Dalga boyları 10^{-10} m ile 10^{-14} m arasındadır.

3.1.1.2. X Işınları

Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronların büyük bir ivme ile yavaşlatılması veya durdurulması sonucunda yayınlanan ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyları 10^{-8} m ile 10^{-12} m arasındadır. X ışınları tıpta tanı amacıyla kullanıldığı gibi, kanser tedavisinde de kullanılmaktadır.

3.1.1.3. Mor Ötesi Işınlr

Dalga boyları $4 \cdot 10^{-7}$ m ile $6 \cdot 10^{-10}$ m arasında olan ve X-Işınları ile Görünür Bölge arasında bulunan ışınlardır. Güneş, güçlü bir mor ötesi ışık kaynağıdır. Mor ötesi ışınlar mikropları öldürebildiği için hastanelerde sterilizasyon işlemlerinde kullanılır.

3.1.1.4. Görünür Bölge

İnsan gözünün algılayabildiği elektromanyetik dalgalar olan Görünür Bölgenin dalga boyları $7 \cdot 10^{-7}$ m ile $4 \cdot 10^{-7}$ m arasındadır. Spektrumun çok dar bir aralığında bulunurlar. Dalga boyu en büyük olanı kırmızı, en küçük olanı ise mor renktedir. Görünür Bölgede insan gözünün en duyarlı olduğu ışık 5500 \AA dalga boyunda olup sarı ile yeşil arasında bir renktir.

3.1.1.5. Kırmızı-altı (IR) Dalgalar

Dalga boyları 1mm ile $7 \cdot 10^{-7}$ m arasındadır. Kırmızı-altı ışınlar tıpta, endüstride ve astronomide daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.1.1.6. Mikrodalga Bölgesi

Mikrodalga bölgesinin dalga boyları 0.3 m ile 1 mm arasındadır. Mikrodalgalardan, radar sistemlerinde ve cep telefonu gibi kablosuz iletişim sistemlerinde yararlanılmaktadır. Evlerde kullanılan mikrodalga fırınlar da mikrodalga bölgesindeki ışınlarla çalışmaktadır.

3.1.1.7. Radyo Frekans Bölgesi

Elektromanyetik spektrumda en geniş aralığa sahip olan Radyo dalgaları, iletken anten üzerindeki elektronların ivmeli hareketi sonucu oluşur. Dalga boyu 0.3 m den büyük olan tüm elektromanyetik dalgaları kapsar[7].

3.1.2. Kırmızı Altı (IR) Spektroskopisi

Kırmızı altı(IR) spektral bölge dalga sayısı $10000-10 \text{ cm}^{-1}$ veya dalgaboyu 0.77 \mu m ile 1000 \mu m aralığındaki ışınmaları içinde barındıran bölgedir.

Kırmızı altı bölgede moleküllerin titreşim ve dönü enerji düzeyleri arasındaki geçişler incelenir ve IR ışınımının bir örnekten geçmesi sonucu ne kadar radyasyonu absorbe ettiği saptanarak molekülün yapısı hakkında bilgi elde edilir.

Bir elektromanyetik dalganın dalgasayısı ve dalgaboyu arasındaki ilişki (3.1) denklemi ile verilir.

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad (3.1)$$

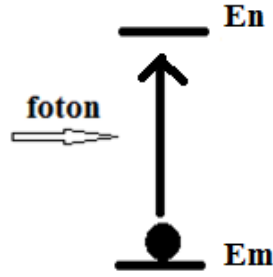
IR spektral bölgesi Yakın IR, Orta IR ve Uzak IR olarak üç alt bölgeye sahiptir. Bu bölgelerin dalgasayısı aralıkları Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kırmızı-altı IR bölgeler için dalgasayısı aralıkları.

Yakın Infrared	10000 - 4000 cm^{-1} (0.8 - 2.5 μm)
Orta Infrared	4000 - 200 cm^{-1} (2.5 - 50 μm)
Uzak Infrared	200 - 10 cm^{-1} (50 - 1000 μm)

Yakın IR spektral bölgede molekülün üst ton geçişleri, Orta IR spektral bölgede molekülün temel titreşimleri, Uzak IR spektral bölgede ise ağır atomların titreşimleri ve örgü titreşimleri gözlenir.

Bir molekülün IR aktiflik sergileyebilmesi için molekülün titreşim veya dönme hareketi sırasında değişen bir dipol momentinin olması gerekir. Şekil 3.2 de Elektromanyetik dalga ile uyarılan molekülün m düzeyinden n düzeyine geçişi gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Emd ile uyarılan molekülün m düzeyinden n düzeyine geçişi.

Molekülün m. titreşimsel enerji düzeyinden daha yukarıdaki bir n. titreşim düzeyine geçiş olasılığı (3.2) ve (3.3) bağıntıları ile verilir.

μ_{nm} = m den n düzeyine geçiş olasılığını tanımlayan geçiş dipol momentini

ψ = dalga fonksiyonu

Geçiş olasılığı μ_{nm}^2 ile orantılıdır.

Molekülün m düzeyinden n düzeyine geçebilmesi için geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir.

$$\mu_{nm} = \langle \psi_n | \mu | \psi_m \rangle \neq 0 \quad (3.2)$$

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m dr \neq 0 \quad (3.3)$$

dr = hacim elemanı

μ = dipol moment

Titreşimde μ bağ uzunluğunun fonksiyonu olarak değişir.

Molekülün dipol momentini, denge noktası civarındaki küçük genlikli yer değiştirme hareketleri çerçevesinde Taylor serisine açılırsa:

$$\mu(r) = \mu_0 + d\mu \quad (3.4)$$

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q + \left(\frac{d^2\mu}{d^2r} \right) q^2 + \dots \quad (3.5)$$

$$q = r - r_d$$

r = herhangi bir andaki bağ uzunluğu

r_d = denge konumundaki bağ uzunluğu

μ_0 = denge konumundaki dipol moment

Serinin sadece ilk iki terimi alınırsa harmonik, 3. terim de alınırsa anharmonik yaklaşıklık yapılmış olur. Serinin ilk iki terimini dikkate alalım:

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu_0 \psi_m d\Gamma + \int \psi_n^* \left(\frac{d\mu}{dr} \right) q \psi_m d\Gamma \quad (3.6)$$

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \psi_n^* \psi_m d\Gamma + \left(\frac{d\mu}{dr} \right) \int \psi_n^* q \psi_m d\Gamma \quad (3.7)$$

İlk integral terimi dalga fonksiyonları arasındaki diklik ilişkisi nedeniyle sıfırdır. Geçiş olabilmesi için μ_{nm} sıfırdan farklı olmalıdır. Molekülün titreşimi esnasında değişen bir dipol momentine varsa geçiş var demektir.

$$\left(\frac{d\mu}{dr} \right) \neq 0 \quad (3.8)$$

Molekülün titreşimi sırasında değişen bir dipol momentine varsa IR aktiftir denir. Yani titreşim sırasında soğurma olur ve IR spektrumu verir[5,8,9].

3.1.3. Raman Spektroskopisi

Çalışma İlkesi: Madde üzerine madde moleküllerinin soğuramayacağı bir frekansta, monokromatik özelliğe sahip, şiddeti yüksek bir ışın demeti incelenen örnek üzerine yönlendirilir ve ardından örnekten saçılan ışınlar incelenir. Işın kaynağı uygun dalgaboyuna sahip lazer kaynağıdır.

Molekül $h\nu_0$ enerjili fotonlarla bombardıman edildiğinde, fotonlar ve moleküller arasında Elastik ve İnelastik olmak üzere iki türlü çarpışma gerçekleşir.

Elastik çarpışmada enerji soğurulmaz, inelastik çarpışmada ise enerji soğurulur.

$$h\nu_0 + E_m \longrightarrow h\nu_s + E_n$$

Burada E_m molekülün ilk bulunduğu, E_n ise son bulunduğu düzeyin enerjisini göstermektedir.

Molekülle fotonlar elastik çarpışırsa, molekülün enerjisi değişmez. Buna Rayleigh Saçılması denir. Rayleigh saçılmasında saçılan ışının frekansı gelen ışının frekansı ile aynı olur.

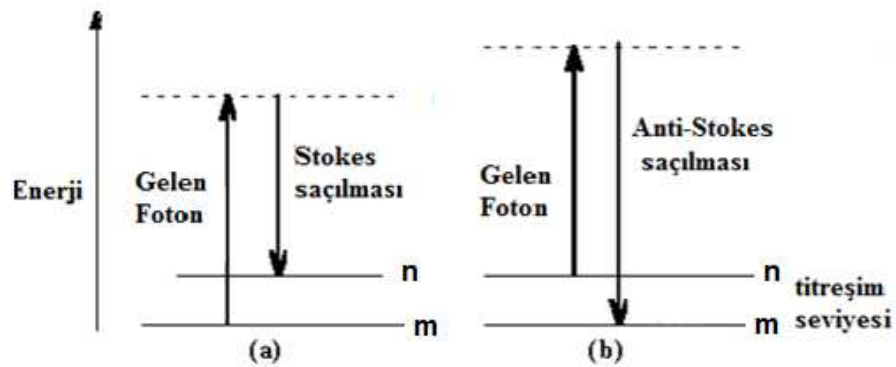
Burada:

$$E_m = E_n \longrightarrow \nu_0 = \nu_s$$

İnelastik bir çarpışma olursa;

- a) $E_m < E_n \longrightarrow \nu_0 > \nu_s$ Stokes Saçılması
 b) $E_m > E_n \longrightarrow \nu_0 < \nu_s$ Anti-Stokes Saçılması

Şekil 3.3 de Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Stokes ve Anti-Stokes saçılmalarının diyagramı.

Stokes saçılmasında, saçılan ışının frekansı daha düşük değerlere, Anti-Stokes saçılmasında saçılan ışının frekansı ise daha yüksek değerlere doğru kaymaktadır. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu enerji farklılıklarının saçılma açısına değil maddenin cinsine göre değiştiği görülmüştür. Saçılan ışığın frekansı ile gelen ışığın frekansı arasındaki fark, molekülün soğurma frekansını verir ve bu fark bizi enerji düzeylerine götürmektedir [5,10]. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir

3.1.3.1. Klasik Görüş Altında Raman Olayı

Moleküle ν_0 frekanslı bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde dalganın taşıdığı elektrik alan ile molekül içi yükler etkileşir ve molekülde bir dipol moment indüklenir. Molekülün başlangıçta bir dipol momenti olmasa bile elektrik alan nedeniyle + ve - yükler kutuplaşır ve molekülde bir dipol moment indüklenir.

Oluşan dipol moment elektromanyetik dalganın elektrik alanıyla orantılıdır:

$$\mu = \alpha E \quad (3.9)$$

α = kutuplanma (polarize olma) yatkınlığıdır.

Molekül sürekli dönü ve titreşim hareketi yaptığından yük dağılımı ve kutuplanma yatkınlığı değişir. Bu nedenle kutuplanma yatkınlığını molekülün normal titreşim koordinatlarının bir fonksiyonu olarak seriye açarsak:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right) Q^2 + \dots \quad (3.10)$$

Q= Titreşim koordinatı

İki atomlu moleküllerde bir tane titreşim koordinatı yani tek bir Q vardır. Çok atomlu moleküllerde ise Q yani titreşim sayısı $3N-6$ dır.

$$Q = Q \sin(2\pi\nu_m t) \quad (3.11)$$

Molekülün titreşimi sırasında μ , hem α hem de E ye bağlı olarak değişir. Bu değişim (3.12) ve (3.13) bağıntıları ile ifade edilir.

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + E_0 Q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \sin(2\pi\nu_m t) \sin(2\pi\nu_0 t) \quad (3.12)$$

$$\mu = \underbrace{\alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} E_0 Q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) [\underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t}_{\text{Stokes}} - \underbrace{\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t}_{\text{Anti-Stokes}}] \quad (3.13)$$

Raman saçılmasının gözlenebilmesi için:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \neq 0 \text{ olmalıdır.} \quad (3.14)$$

Sonuç olarak Raman aktiflik için molekülün titreşimi sırasında kutuplanma yatkinlığının değişmesi gerekmektedir. Kutuplanma yatkinlığı değişiyorsa Raman aktiflik şartı sağlanmış olur[10,11,12].

3.2. MOLEKÜLLERİN TİTREŞİM FREKANSLARININ BELİRLENMESİ

Bir molekülün tüm atomlarının aynı frekans ve aynı fazda titreştikleri titreşim hareketine normal titreşim denir. Normal titreşimde molekülün bütün atomları hareket eder ve atomlar aynı anda denge konumundan geçerler fakat atomların genlikleri farklıdır.

Molekülün titreşimi, titreşim kipi denilen temel titreşim hareketlerinin bileşkesinden oluşur bu nedenle moleküllerin titreşimleri karmaşıktır. N atomlu bir molekülün $3N$ serbestlik derecesi vardır. Molekül uzayda 3 eksen boyunca ötelenme ve 3 eksen etrafında dönü hareketi yapar. Geriye kalan $3N-6$, molekülün titreşim serbestlik derecesidir. Molekül lineer ise atomların yerleştiği eksen etrafında dönü hareketi olmayacağından serbestlik derecesi $3N-5$ tir.

Moleküldeki belli grupların belli frekanslarla titreşim yapmasına grup frekansları adı verilir. Molekülün titreşim frekans ve kiplerinin belirlenmesinde grup frekanslarından yararlanır[12,13].

X-H Gerilme Bölgesi: 4000-2500 cm⁻¹

4000-2500 cm⁻¹ aralığındaki tüm temel titreşimler X-H gerilmesi olarak adlandırılır. Geniş bir band olan O-H gerilme bandının 3700-3600 cm⁻¹ aralığında bulunması buna örnek verilebilir. 3400-3300 cm⁻¹ aralığında gözlenen N-H gerilmesi ise O-H gerimesine göre daha keskin bir pik verir. NH₂ grubunu taşıyan bileşiklerde genellikle dublet bir yapı bulunur. Alifatik bileşiklerin ise C-H gerime bandlarının spektrum aralığı 3000-2850 cm⁻¹ dir

Bir CH₃ grubuna ait simetrik C-H gerilmesi yaklaşık 2880 cm⁻¹ de ve asimetric C-H gerilmeleri 2965 cm⁻¹ de gözlenir.

CH₂ grubu içinse C-H gerilmeleri asimetric gerilme için 2930 cm⁻¹, simetric gerilme için 2860 cm⁻¹ de gözlenir. Bu bölgedeki bandlar, komşu grupların elektronik durumlarından etkilenebilir. Aldehit grubunun (H-C=O) C-H gerilme frekansı 2850 cm⁻¹ ve 2750 cm⁻¹ olarak genelde ikiye ayrılır. Ayrıca C-H bağı bir çift bağı veya aromatik halkaya komşuysa, C-H gerilme frekansı yükselerek 3100-3000 cm⁻¹ aralığına çıkabilir. Bu durum saf alifatik bileşikleri ayırt etmede kullanılabilir ancak dikkatli olunmalıdır çünkü az sayıda aromatik H ve çok sayıda alifatik C-H bağı içeren pikler güçlü alifatik soğurma bandlarının üzerinde sadece omuz olarak gözlenebilir.

Üçlü Bağ Gerilme Bölgesi: 2500-2000 cm⁻¹

C≡C bağı 2300-2050 cm⁻¹ arasında, C≡N ise 2300-2200 cm⁻¹ arasında soğurma yapar. C≡C gerilmesi C≡N gerilmesine göre çok zayıf şiddettedir. C≡N gerilmesinin orta şiddette olması C≡C gerilmesinden ayırt edilmesini sağlar. C≡N grubu ile C≡C grubu arasında şiddet farkının sebebi C≡C bağının soğurma sırasındaki dipol moment değişiminin çok küçük, C≡N grubunun dipolünün yüksek olmasıdır.

İkili Bağ Bölgesi: 2000-1500 cm^{-1}

2000-1500 cm^{-1} aralığında en çok gözlenen frekanslar C=C ve C=O bağlarına ait olan gerilmelerdir. IR spektrumlarında en kolay tanımlanabilen bandlar Karbonil (C=O) gerilmeleridir. 1830- 1650 cm^{-1} aralığında gözlenen Karbonil (C=O) gerilmeleri genelde spektrumun en şiddetli bandıdır. C=C gerilme bandı ise daha zayıftır ve 1650 cm^{-1} de gözlenir. C=C gerilme bandı ile aynı bölgede görülen C=N bandı ise daha zayıf olarak gözlenir.

Parmak İzi Bölgesi:1500-600 cm^{-1}

1500-600 cm^{-1} bölgesinde birbirine benzeyen moleküllerin soğurma desenlerinin farklı olması nedeniyle bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Pek çok tekli bağ aynı frekanslarda soğurma yaptığı için titreşimler eşlenir yani kuplaja girer. 1500-600 cm^{-1} aralığında gözlenecek olan desen karbon iskeletine bağlıdır. C-O gerilme frekansı parmak izi bölgesinin karakteristik bantlarından biridir. Ayrıca C-O bandının frekansı oldukça değişken olduğundan 1400-1000 cm^{-1} arasında herhangi bir yerde olabilir.

Aromatik halkalar, genellikle keskin ve değişken şiddette, 1600 ve 1500 cm^{-1} de iki band verirler ve 1600 cm^{-1} de dublet halinde olabilirler[14].

3.2.1. Moleküler Titreşim Modlarının İsimlendirilmesi

Moleküllerin titreşimleri gerilme titreşimleri ve bükülme titreşimleri olarak iki başlık altında incelenir.

3.2.1.1. Gerilme Titreşimleri

Aralarındaki kimyasal bağ boyunca iki atomun gerçekleştirdiği uzama ve kısalma hareketlerine gerilme titreşimi (stretching) denir. Gerilme titreşimleri ν sembolü ile gösterilir.

Molekülün simetri özelliklerine bağlı olarak gerilme titreşim modları simetrik ve asimetric bağ gerilmesi titreşim modları şeklinde tanımlanır. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısalması hareketine simetrik bağ gerilmesi denir ve ν_s ile gösterilir. Molekülün bağlarının bir veya bir kaçının uzarken diğerlerinin kısalması hareketine asimetric bağ gerilmesi denir ve ν_{as} ile gösterilir.

Şekil 3.4 de örnek olarak H₂O molekülü için temel titreşim figürleri verilmektedir. H₂O molekülü lineer değildir ve 3 temel titreşime sahiptir.

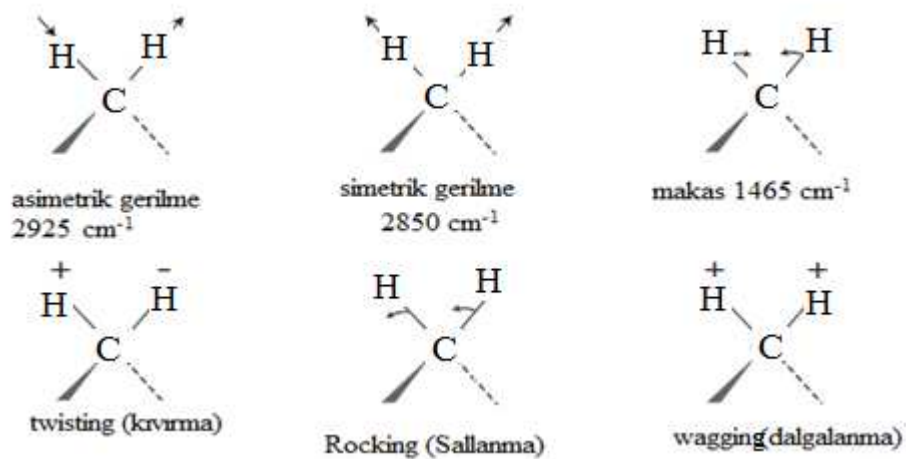


Şekil 3.4: H₂O molekülü için gerilme titreşim modları.

3.2.1.2. Bükülme Titreşimleri

İki atomun aralarındaki kimyasal bağa dik doğrultuda ve birbirlerine göre zıt yönde hareketine bükülme hareketi denir. Bir molekülün sahip olabileceği bükülme titreşim modları en genel olarak düzlem içi açılı bükülmesi, düzlem dışı açılı bükülmesi, düzlem dışı sallanma (wagging), düzlem içi sallanma (rocking) ve burulma (torsiyon) modları olarak isimlendirilebilir[5,11,12].

Şekil 3.5 de CH₂ grubunun gerilme ve açılı bükülme titreşim modları örnek olarak verilmektedir.



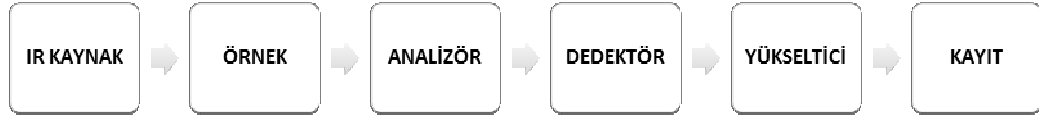
Şekil 3.5: CH₂ grubu için gerilme ve açılı bükülme titreşim modları.

3.3. KIRMIZI ALTI SPEKTROMETRELERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ VE BLOK DİYAGRAMLARI

3.3.1. Kırmızı-Altı (IR) Spektrometresi

IR spektrometresi kullanılarak elde edilen spektrum bir soğurma spektrumudur.

IR Spektrometresinin blok diyagramı şekil 3.6 da verilmektedir.



Şekil 3.6: IR spektrometresinin blok diyagramı.

Blok diyagramını oluşturan ögeler aşağıda açıklanmıştır:

Kaynak: Bir katının ışık kaynağı olabilmesi için elektrikle ısıtıldığında kara cisim ışıması yapması ve yüksek sıcaklıkta bozulmaması gerekmektedir. Yakın IR bölgesi için tungsten-halojen lambası, orta IR bölgesi için Nerst ve Global kaynağı ve Uzak IR bölgesi için ise yüksek basınçlı cıva lambası kaynak olarak kullanılır.

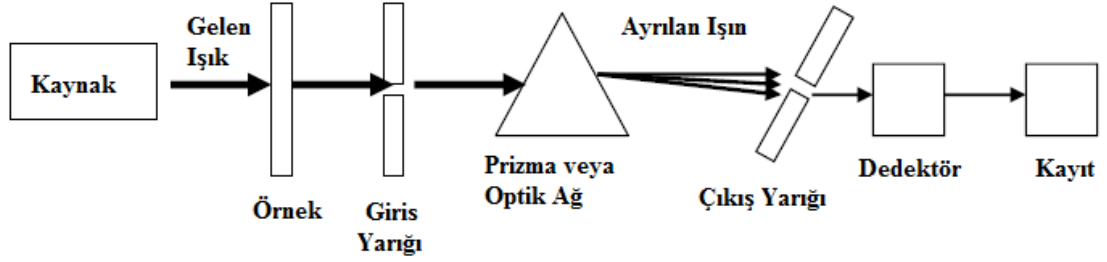
Analizör: Elektromanyetik dalgayı dalga boyu bileşenlerine ayırır. Genellikle bir prizma, interferometre veya kırınım ağı analizör olarak kullanılır.

Dedektörler: Dedektörler gelen ışınımı elektrik sinyaline dönüştürür. Dedektör olarak Piroelektrik, Fotoiletken ve Termal dedektörler kullanılır.

Yükseltici: Analizörden dalga boylarına göre ayrıştırılmış ışınımın dedektör tarafından elektrik sinyallerine dönüştürülmesinin ardından, elde edilen zayıf elektrik sinyallerinin şiddetleri yükseltici adı verilen cihazlar kullanılarak yükseltilir.

Kayıt: Frekansın şiddete göre grafiği elde edilir.

3.3.1.1. Dispersif Spektrometre



Şekil 3.7: Dispersif spektrometrenin şematik görüntüsü.

Şekil 3.7 de Dispersif spektrometrenin şematik görüntüsü verilmektedir. Dispersif Spektrometrelerde nadir toprak elementleri oksitlerinden oluşan Glower ve silikon karbür çubuk olan Globar olmak üzere iki tür kaynak kullanılmaktadır. Kaynaktan çıkan ışınlar madde molekülleri üzerine gönderilir. Prizma veya optik ağı ile gelen ışın bileşenlerine ayrılır. Bileşenlerine ayrılan ışın dedektör ile analiz edilerek maddenin deneysel IR spektrumu elde edilir. Prizma veya optik ağı ayırma gücü elde edilen spektrumun kalitesini etkilemektedir. Prizma veya kırınım ağına soğuruculuk özelliklerinden dolayı Dispersif Spektrometreler spektrumun her bölgesinde aynı hassasiyette çalışamazlar. Ayrıca tüm dalga boyları için ayrı ayrı ölçüm alınmasını gerektiren Dispersif Spektrometrelerde spektrum elde edilme süresi oldukça uzundur. Tüm bu dezavantajlarından dolayı Dispersif Spektrometrelerin yerine her spektrum bölgesinde aynı hassasiyette çalışabilen FT-IR Spektrometreleri üretilmiştir[12,14,15].

3.3.1.2. FT-IR Spektrometresi:

Dispersif spektrometrelerde analizör olarak prizma veya kırınım ağı kullanılırken, FT-IR spektrometrelerde analizör yerini interferometre düzeneğine bırakır. Bunlar içinde en yaygın olarak tercih edilen ise Michelson İnterferometresidir. FT-IR Spektrometreler her spektrum bölgesinde aynı hassasiyette çalışabildiklerinden Dispersif Spektrometrelere göre daha kullanışlıdır. Şekil 3.8 de FT-IR blok diyagramı gösterilmektedir.

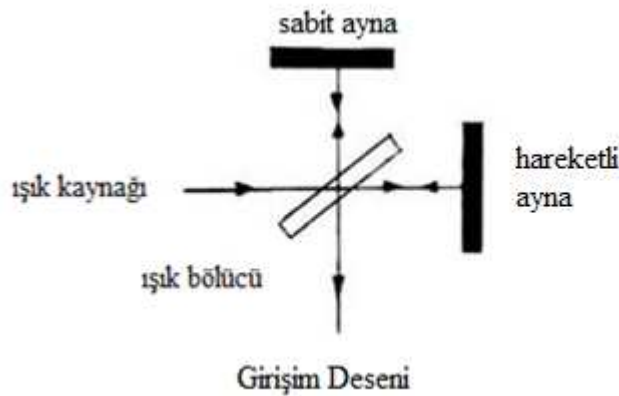


Şekil 3.8: FT-IR blok diyagramı.

Bir FT-IR spektrum iki aşamada elde edilir:

- i) Birinci Aşama: İnterferogramın elde edilmesidir.
- ii) İkinci Aşama: Fourier Dönüşümü ile interferogram spektruma dönüştürülür.

İnterferogram (girişim deseni) elde edilmesi: İnterferogram aynı ışık kaynağından gelen ve şiddetleri eşit olan iki ışın demetinin uzayın bir noktasında üst üste binerek oluşturduğu girişim desenidir. İki ışın arasındaki faz farkı harmonik olarak değiştirilirse, girişim deseni de aynı harmonik fonksiyon ile değişim gösterir. Girişimi oluşturacak olan iki ışın arasındaki faz farkı bir sinüs fonksiyonu biçiminde değiştirilir. Faz farkının fonksiyonu olarak ölçülen ışık şiddeti, interferogram olarak adlandırılır. FT-IR spektrometrelerinde kullanılan en yaygın interferometre Michelson İnterferometresidir. Şekil 3.9 da Michelson İnterferometresinin yapısı şematize edilmektedir.



Şekil 3.9: Michelson İnterferometresi.

Michelson İnterferometresinde birbirine dik olan biri hareketli diğeri sabit iki ayna bulunur. Işın kaynaktan ışın bölücüye gelir ve gelen ışığın %50 si geçirilip, %50 si

yansıtılır. Hareketli ayna optik yol farkı oluşturur ve geri dönüşlerinde iki ışın demeti girişim yapar. İnterferometreden gelen ışının şiddet değişimi dedektör tarafından yol farkının bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Spektrumun Elde Edilmesi: Elde edilen interferogramın spektruma dönüştürülmesi işlemi uygun bir algoritma ve hesaplayıcı ortam yardımıyla, Fourier dönüşüm metodunun kullanılmasıyla gerçekleştirilir[14,15].

3.4. MOLEKÜLER ENERJİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

3.4.1. Kuantum Mekanik Metodlar

3.4.1.1. *Ab-initio* Metodu

Ab- initio yöntemi moleküler mekanik ve yarı deneysel yöntemlerden farklı olarak Schrödinger dalga denkleminin herhangi bir deneysel parametre kullanmadan yaklaşık bir çözümünü gerçekleştirir. Ab-initio hesaplamalarında, Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Density Functional Theory (DFT) olarak iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılmaktadır. HF modelinde, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel alan temel alınır. Bu yöntemde molekül içindeki her bir elektronun kendisi dışında kalan diğer elektronların oluşturacağı ortalama bir potansiyel alan içinde hareket edeceği kabul edilir. HF yaklaşımı, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tespiti için uygun bir yöntemdir. DFT modelinde ise molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplandığı için DFT modeli HF modeline göre molekül özelliklerinin tespitinde daha doğru sonuçlar vermektedir.

Ab-initio metodunda çeşitli baz setleri kullanılır. Matematiksel olarak, set temel bir sorunun çözülebilir olduğu bir alanda yayılan vektörler koleksiyonudur.

Atomik Orbitaler: Molekül orbitalleri tanımlayabilmek için uygun bir baz vektör setine ihtiyaç duyulur. Baz vektörler için 3 farklı seçenek mevcuttur.

- i) Hidrojen atomu için elde edilmiş olan orbital fonksiyonları
- ii) Slater tarafından önerilen fonksiyonlar (STO)
- iii) Gaussian tipi orbital fonksiyonları (GTO)

Bu baz fonksiyonları arasından Hidrojen atomuna ait öz fonksiyon çok elektronlu atomlar için uygun olmayacaktır. Ancak Slater bu H atomu fonksiyonu üzerinde uygun değişiklikler yaparak çok elektronlu atomlar içerisinde kullanılacak bir dalga fonksiyonu ifadesi önermektedir. Slater tipi atomik orbitalleri çok elektronlu atomlarla ilişkili hesaplamalarda son derece başarılı biçimde kullanılabilir. Bu orbitaller atom sistemlerinde yük dağılımlarını başarılı bir biçimde verebilmektedir. STO orbital fonksiyonu içinde yer alan integral ifadesi önemli güçlükler sebeptir. Böyle bir fonksiyon profili üzerinden oluşturulan integral ifadelerinin çözümlenmesi büyük yük getirmektedir. Bu sebepten dolayı özellikle büyük boyutlu molekül sistemlerde kullanışlı değildirler. Bu kusurlarından dolayı özellikle molekül sistemleri için daha uygun bir baz fonksiyonu profili arayışı öne çıktı. Bu profilden ilki Samuel Francis Boys tarafından verilmiştir. Bu basit fonksiyonlar istenilen özellikteki tek elektron dalga fonksiyonlarının tanımlanmasında STO tipi orbitallerin yerini aldılar. Uygun tip ve adette Gaussian primitif fonksiyonlar bir araya getirilerek (sıkıştırma işlemi) istenilen özellikte bir orbital tanımlaması sağlamaktadır.

Gaussian tipi primitif fonksiyonlar (3.15) bağıntısı ile verilir:

$$\psi(r) = N.x^{l_x}.y^{l_y}.z^{l_z}.e^{-ar^2} \quad (3.15)$$

l_x, l_y, l_z : açısal kuantum sayıları

Gaussian tipi fonksiyon

$$l_x + l_y + l_z = 0 \quad \text{s tipi orbital} \quad (3.16)$$

$$l_x + l_y + l_z = 1 \quad \text{p tipi orbital} \quad (3.17)$$

$$l_x + l_y + l_z = 2 \quad \text{d tipi orbital} \quad (3.18)$$

Verilen bağıntılardan da görüldüğü gibi Gaussian primitif fonksiyonları kartezyen koordinat sistemi içinde tanımlanmıştır. Bu sebeple bu fonksiyon üzerinden integral işlemleri küresel koordinatlardaki koordinat sistemindeki integral ifadelerine kıyasla göreceli olarak son derece basitleşir. Özellikle çok elektronlu sistemlerde primitif gaussianlerin kullanılması elverişli olur.

Bu avantajına rağmen primitif gaussian fonksiyonlarının 2 önemli dezavantajı bulunmaktadır:

- a) Primitif gaussian fonksiyon kullanılarak tanımlanacak olan yük dağılımının gerçek yük dağılımıyla iyi bir biçimde uyum göstermemesi
- b) Fonksiyonun profilinin gerçekte olması gereken profile tam uymamasıdır.

Primitif Gaussian fonksiyonlar için sıkıştırma işlemleri uygulanır. Atomik orbitalleri tanımlamada kullanılacak olan primitif gaussian fonksiyon adetlerine göre çeşitli isimlerle anılan gaussian fonksiyon bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanlardan biri Pople-stil sıkıştırılmış gaussian fonksiyon olarak adlandırılır.

STO= Slater tipi atomik orbital fonksiyonu

GTO= Gaussian tipi atomik orbital fonksiyonu

Sıkıştırılmış GTO= CGTO

Pople-stil fonksiyon iki alt gruba ayrılır:

- i) STO-NG
- ii) m- η G

STO-NG sıkıştırma modelinde atomun sahip olduğu tüm orbitaller N adet primitif gaussian fonksiyon kullanılarak tanımlanmaktadır. Bu model atomik orbitaller arasında bir ayırt edicilik ortaya koymaz. İster iç kabuk olsun ister dış kabuk, bir atomik orbital N adet primitif fonksiyon ile tanımlanmaktadır.

m-npG modelinde tanımlı olan Pople –stil baz fonksiyonu iç kabuk ve dış kabuk atomik orbitallerin tanımlanmasında farklı yaklaşımlar içerisinde. Bu modeldeki baz fonksiyonu iki alt gruba ayırıyoruz:

- | | | |
|-----|--------|-----------------------------|
| i) | m-npG | 2 li zeta baz fonksiyonları |
| ii) | m-np1G | 3 lü zeta baz fonksiyonları |

2 li zeta baz fonksiyonu ve 3 lü zeta baz fonksiyonu da iç kabuktaki her bir AO için m adet primitif gaussian fonksiyon kullanılır. Ancak dış kabuktaki valans orbitalleri için durum farklıdır. Bu orbitallerin tanımlanmasında 2 li zeta baz fonksiyonu 2 adet CGTO kullanılıyor. Bunlardan bir tanesi n adet primitiften oluşuyor. Bir diğeri ise p adet primitifden oluşuyor.

Standart primitif gaussian fonksiyonlar bir molekül sistemi ile yapılacak hesaplamada yük dağılımını doğru bir biçimde tanımlayacak şekilde polarize değildirler. Ancak, bir primitif gaussian fonksiyon kendisinden farklı primitif gaussianlerle bir araya getirilerek bu kutuplanma problemi büyük ölçüde çözümlenebilmektedir.

Örneğin; s tipi bir primitif gaussian fonksiyon uygun bir biçimde polarize etmek için en az bir adet p tipi primitif eklenebilir. Ayrıca daha fazla sayıda p tipi ve çok sayıda d, f, g gibi üst seviyedeki primitif fonksiyon dahil edilerek polarizasyon derecesi yukarı çekilebilir. Tanımlanan CGTO yük dağılımının uzaysal yerleşim sahasını yeterli ölçüde tanımlayamadığından bu boyutsal problemi çözmek için aynı nitelikte fakat farklı boyutlarda primitif fonksiyon CGTO içerisine dahil edilebiliyor. Bu eklenen ek primitiflere dağılım(diffuse) fonksiyon denir. Bu diffuse fonksiyonlar + sembolü ile gösterilir[11,16].

3.4.1.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Dalga fonksiyonlarının tespit edilmesinde ve çok elektronlu sistemlerin temel hal enerjilerinin hesaplanmasında oldukça kullanışlı bir yöntem olan Hartree-Fock'un bazı eksiklikleri vardır. Örneğin, Hartree- Fock metodunda elektronik potansiyel enerji yazılırken N elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki diğer elektronlardan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği kabul edilir. Böylece elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmış olmaktadır. Gerçek durumda ise elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmaktadırlar. Bu durumda bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olması düşük bir olasılık olmaktadır. Bu

etkiye Coulomb korelasyonu denilmektedir. Hartree- Fock metodunda elektron-elektron etkileşmelerinde korelasyon etkileri dikkate alınmamaktadır. Bu nedenle elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjisinden daha fazla olmaktadır. Bu eksikliklerinden dolayı Hartree- Fock metodu yerine elektron korelasyon problemine alternatif sunan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılmaktadır.

Hartree-Fock metodu ile DFT metodu çok elektronlu sistemleri farklı yaklaşımlarla ele almaktadır. DFT metodu çok elektronlu bir sistemde elektronların ayrı ayrı hareketleri yerine uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenmektedir.

HF metodunda sisteme ait dalga fonksiyonları, DFT metodunda ise sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri dikkate alınır. DFT'nin temelini Hohenberg ve Kohn'un ortaya attıkları iki teorem oluşturmaktadır.

DFT yaklaşımı açısından bir diğer gelişme Kohn-Sham'ın yaklaşımı olmuştur. Kohn ve Sham çalışmalarında elektronik enerjinin birkaç kısma ayrılabilceğinin göstermişlerdir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (3.19)$$

Her bir terim elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak tanımlanır. $E^T[\rho]$ elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimini, $E^V[\rho]$ çekirdek çiftleri arasındaki itme ve çekirdek-elektron arasındaki çekme potansiyel enerjisini, $E^J[\rho]$ elektron- elektron itme terimini, E^{XC} kuantum mekaniksel elektron-elektron değiştokuş ve korelasyon potansiyel enerjilerini tanımlayan terimlerdir.

$E^T + E^V + E^J$ ρ yük dağılımının enerjisini göstermektedir. E^{XC} , ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

E^{XC} , aynı spin etkileşimlerini gösteren Exchange ve karşıt spin etkileşimlerini gösteren correlation olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.20)$$

Buradaki terimler ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonlarıdır.

DFT metodları, bir korelasyon fonksiyonu ile bir exchange fonksiyonunun birleşimi olarak ifade edilir. Örneğin, B3PW91 metodu Becke'nin 3 parametre hibrit değiş tokuş fonksiyonu, Perdew ve Wang'ın korelasyon fonksiyonu ile oluşturulan bir DFT metodudur[42].

3.5. KULLANILAN TEORİK VE DENEYSSEL YÖNTEMLER

3.5.1. Teorik Yöntemler

Çalışmanın teorik kısmında Met-Tyr dipeptidinin Potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılarak en kararlı konformeri belirlenmiştir. Bu konformer analizi yapılmış dipeptid, Gaussian03 programı[18] kullanılarak, DFT teorisine dayanan B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p), 6-31++G(g,p) ve 6-31G(d,p) baz setlerinin kullanıldığı geometri optimizasyonu ve harmonik frekans hesaplamaları yoluyla incelenmiş ve bunların sonucunda Met-Tyr dipeptidinin temel titreşim dalgasayıları elde edilmiştir.

Potansiyel enerjinin titreşim kiplerine dağılımı VEDA programı kullanılarak ve hesaplamalar yapılarak her bir titreşim dalgasayısına karşılık gelen modlar belirlenmiştir.

3.5.2. Deneysel Yöntemler

Çalışmanın deneysel kısmında, Jasco300E FT-IR spektrometre (2 cm^{-1} çözünürlükte) ile $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde IR spektrumları ve NRS 3100 Micro-Raman spektrometre kullanılarak $4000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Raman spektrumları elde edilmiştir.

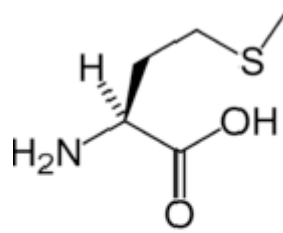
4. BULGULAR

4.1. MET-TYR DİPEPTİDİ

4.1.1. Met-Tyr Dipeptidini Oluşturan Amino Asitler

4.1.1.1. Metionin ve Tirozin Amino Asitleri

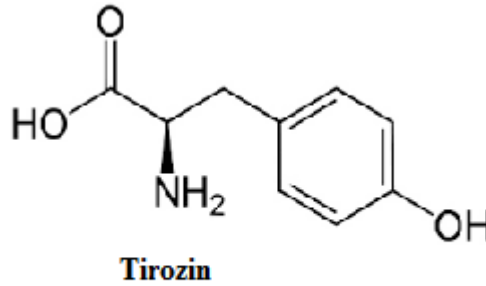
Metionin: Metionin amino asiti 20 atomludur ve molekül formülü $C_5H_{11}NO_2S$ dir. Metionin yapısında kıkırdak oluşumunda önemli bir yere sahip olan sülfür elementini barındıran bir amino asittir. Lipidlerin mitokondriye taşınarak yakılmasını sağlayan Metionin, vücutta yağ yakımında önemli bir yere sahiptir. Obezite problemi olan insanlarda Metioninin düşük olması bu önemi göstermektedir. Metioninin vücut tarafından üretilmediği için dışardan alınması gereklidir. Vücudun ihtiyaç duyduğu metionin daha çok meyve ve sebzelerde bulunmaktadır. Ispanak, yeşil bezelye, sarımsak, mısır, antep fıstığı ve fasulye metionin yönünden zengin olan besinlerdir. Metionin parkinson hastalığında, pankreas iltihabı ile idrar yolları enfeksiyonunda iyileştirici etkiye sahiptir[19,20]. Şekil 4.1 de Metionin amino asitinin iskelet yapısı gösterilmektedir.



Metionin

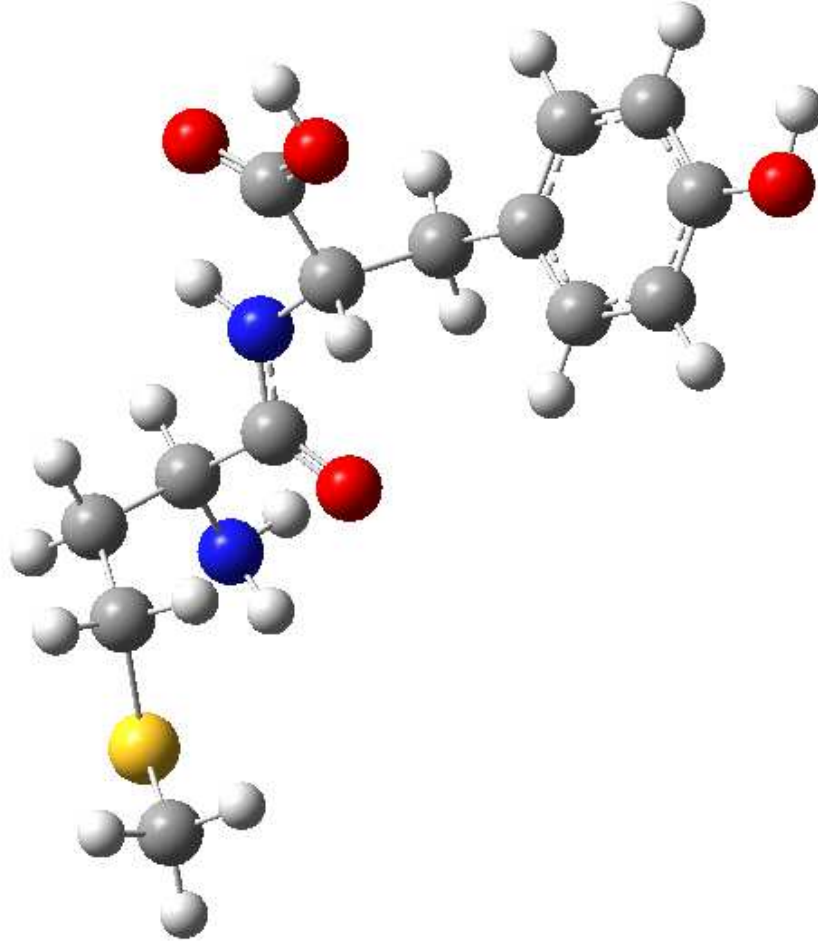
Şekil 4.1:Metionin amino asitinin iskelet yapısı.

Tirozin: Tirozin amino asiti ise 24 atomludur ve molekül formülü $C_9H_{11}NO_3$ dir. Tirozin proteinleri oluşturan 20 amino asitten biridir ve kısaca Tyr olarak gösterilmektedir. Tirozin ağrıyı kontrol eden, beyin kimyasalları olarak tanımlanan nörotransmitterlerin sentezine yardımcı olmaktadır. Tirozin; beynin farklı bölgelerinden salgılanarak hareketleri, duyguları, haz duygusunu ve acıyı etkileyen dopamin; böbreküstü bezinin iç kısmında öz bölgede salgılanmakta olan epinefrin ve böbreküstü bezlerinin medulla kısmından kana hormon olarak salınan norepinefrin adlı nörotransmitterin sentezinde görev almaktadır. Ayrıca Tirozin, görevleri ağrıları kontrol altına almak olan kimyasalların sentezinde etkindir. Vücudu strese karşı korurken bireyin iştahını da düzenlemektedir. Tirozin kronikleşen yorgunluğun, parkinson ile alzheimerin ve bunların yanı sıra beyinle ilgili birçok hastalığın tedavisinde önemli bir yere sahiptir. Doğada yoğurt, soya, avogado ve badem Tirozin bakımından zengin olan besinlerdir[11,19]. Şekil 4.2 de Tirozin amino asitinin iskelet yapısı gösterilmektedir.



Şekil 4.2: Tirozin amino asitinin iskelet yapısı.

Met-Tyr Dipeptidi: Yapılan literatur taramasında Met-Tyr dipeptidine ait sadece Erdman ve arkadaşları tarafından bir beslenme dergisi olan The Journal of Nutrition[1] da yayınlanmış bir çalışmaya rastlanılmıştır. Erdman ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada Met-Tyr dipeptidi ACE inhibitörü ile kullanılmış ve kan damarlarını kan akımı yönünde uzunlamasına döşeyen yassı incel poligonal hücreler olan ebdotel hücrelerini, HO-1 ve ferritin indüksiyonu yoluyla oluşan oksidatif stresten koruduğu görülmüştür[1]. ACE inhibitörü, Anji-yotensin (kandaki bir protein) Dönüştürücü Enzim demektir. ACE inhibitörleri, kalp yetersizliğini ve hipertansiyonu tedavi etmek için kullanılan bir ilaç grubudur. ACE inhibitörleri tek başına veya diğer ilaçlar ile kombinasyon halinde verilebilirler[1]. Şekil 4.3 de Met-Tyr dipeptidinin moleküler yapısı gösterilmektedir.

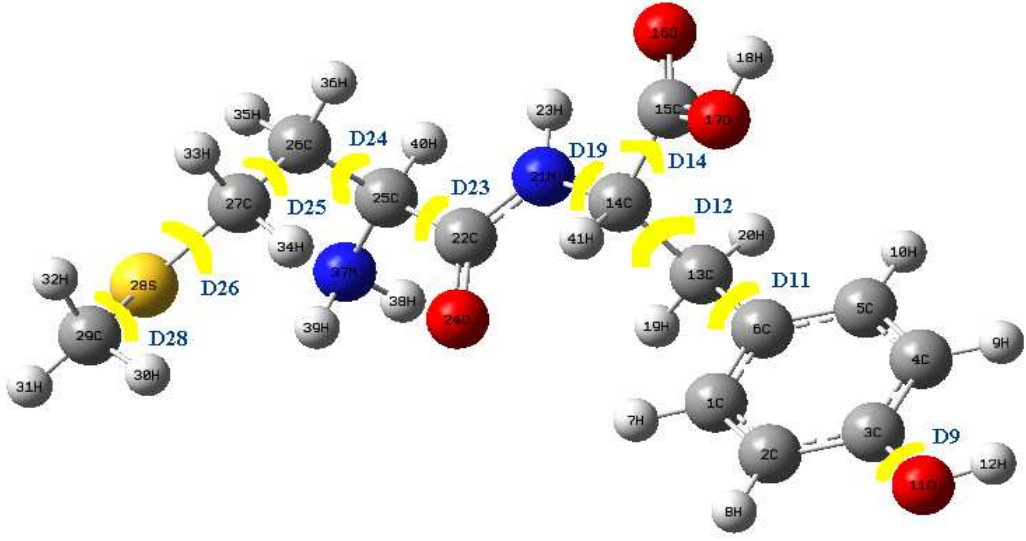


Şekil 4.3: Met-Tyr dipeptidinin geometrik yapısı.

4.1.2. Met-Tyr Dipeptidinin En Düşük Enerjisinin Hesaplanması

Met-Tyr dipeptidi 41 atomludur ve Metionin ve Tirozin amino asitlerinden oluşmaktadır. İlk aşamada Met-Tyr dipeptidinin geometrisi Gaussian 03 programı[18] ile belirlenmiş ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde Potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılarak mümkün olan en kararlı konformeri bulunmuştur. Ardından bulunan bu en düşük enerjili konformer için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde enerji hesaplamaları yapılmıştır.

Met-Tyr Potansiyel Enerji Yüzeyi Taraması: Met-Tyr dipeptidinin en düşük enerjisinin belirlenebilmesi için Potansiyel enerji yüzeyi taraması yapılmış ve Met-Tyr dipeptidinin mümkün olan torsiyon açıları (molekül içi bağ açıları) belirlenmiştir. Met-Tyr dipeptidinin D9,D11; D12,D19; D23,D24; D25,D26; D14,D28 olarak belirlenen 10 adet torsiyon açısı ikişerli olarak DFT-B3LYP yöntemi ile 6-31G(d,p) baz setinde 30° aralıklarla taratılmıştır. İlk olarak D9,D11 torsiyon açıları 30° aralıklarla döndürülmüş ve elde edilen 144 konformer arasından en kararlı yani en düşük enerjiye sahip olan konformerin elektronik enerjisi -1354.18108 Hartree olarak bulunmuştur. Bir sonraki adımda belirlenen bu konformerin D12;D19 torsiyon açıları 30° aralıkla döngüsel değiştirilerek 144 adet yeni konformer belirlenmiştir. Elde edilen bu konformerler arasından en düşük enerjisiye sahip olan konformerin elektronik enerjisi -1354.11195 Hartree olarak bulunmuştur. Bu işlemler aynı şekilde D23,D24; D25,D26; D14,D28 torsiyon açıları için tekrarlanmıştır. Tüm bu Potansiyel enerji yüzey taraması sonunda en düşük enerjiye D9, D11 torsiyon açılarında ulaşılmıştır. Şekil 4.4 de Met-Tyr dipeptidinin üzerinde potansiyel enerji taraması yapılan torsiyon açıları gösterilmektedir.



Şekil 4.4: Met-Tyr dipeptidinin üzerinde potansiyel enerji taraması yapılan torsiyon açıları.

Tablo 4.1 de Met-Tyr dipepti için gerçekleştirilen Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamasında yer alan torsiyon açıları ve tarama öncesindeki değerleri görülmektedir.

Tablo 4.1: Met-Tyr dipeptidinin Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplaması yapılmadan önce 10 torsiyon açısının değerleri.

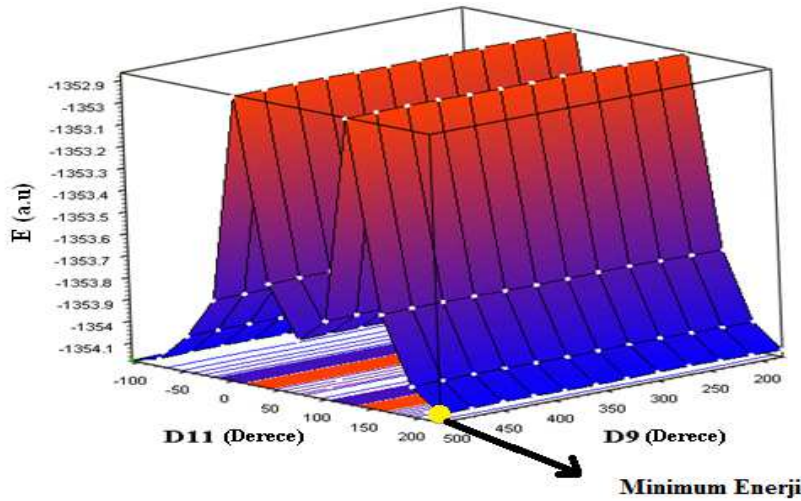
	Torsiyon Açıları	Torsiyon Açılarının İlk Değerleri
1	D9: H ₁₂ -O ₁₁ -C ₃ -C ₂	179.0°
2	D11: C ₁₄ -C ₁₃ -C ₆ -C ₅	-106.8°
3	D12: C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₃ -C ₆	68.2°
4	D14: O ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₃	-86.1°
5	D19: C ₂₂ -N ₂₁ -C ₁₄ -C ₁₃	82.6°
6	D23: C ₂₆ -C ₂₅ -C ₂₂ -N ₂₁	-88.7°
7	D24: C ₂₇ -C ₂₆ -C ₂₅ -C ₂₂	-56.9°
8	D25: S ₂₈ -C ₂₇ -C ₂₆ -C ₂₅	-77.9°
9	D26: C ₂₉ -S ₂₈ -C ₂₇ -C ₂₆	175.6°
10	D28: H ₃₁ -C ₂₉ -S ₂₈ -C ₂₇	179.1°

Met-Tyr dipeptidinin B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyi kullanılarak yapılan Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamalarında elde edilen enerji değerleri Tablo 4.2 verilmektedir.

Tablo 4.2: Met-Tyr dipeptidinin B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplaması sonucu elde edilen enerji değerleri.

Torsiyon Açılı	30° Döngü Sonucu Elde Edilen Minimum Enerji Değerleri (Hartree)
D9, D11	-1354.18108
D12, D19	-1354.11195
D14, D28	-1354.14843
D23, D24	-1354.14843
D25, D26	-1354.14843

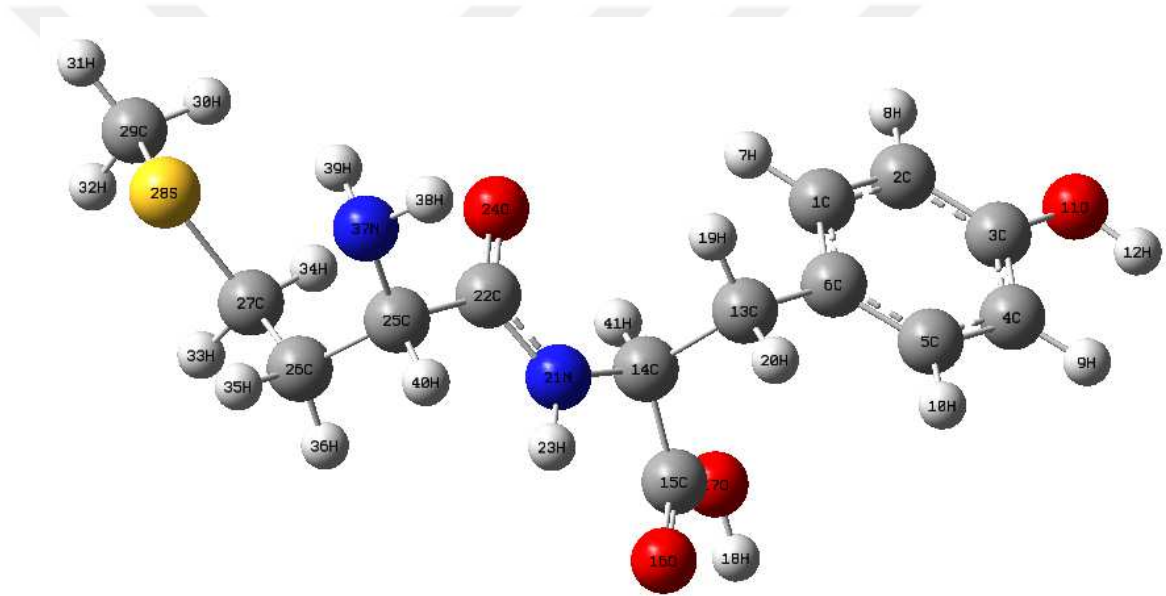
Yapılan tarama işlemi sonucunda elde edilen minimum enerji D9-D11 torsiyon döngüsünün 144 konformasyonu içerisinde elde edilmiştir. Şekil 4.5 de B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde D9(H₁₂-O₁₁-C₃-C₂) ve D11(C₁₄-C₁₃-C₆-C₅) torsiyon açılarının bir fonksiyonu olarak hesaplatılan Met-Tyr dipeptidinin potansiyel enerji yüzey taraması grafik üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 4.5: Met-Tyr dipeptidi için B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde gerçekleştirilen potansiyel enerji yüzeyi taraması sonuçlarını gösteren grafik.

4.1.3. Met-Tyr Dipeptidinin Teorik Titreşim Dalga Sayılarının Hesaplanması

Met-Tyr dipeptidi, $C_{14}H_{20}N_2O_4S$, 41 atoma ve $3N-6=117$ titreşim frekansına sahiptir. Dipeptidin Gaussian 03 programında DFT-B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde tarama sonuçları baz alınarak B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeylerinde titreşim optimize geometrisi, Potansiyel enerji yüzey taraması yapıldıktan sonra optimize Met-Tyr dipeptidinin 10 torsiyonin açı değerleri, frekansları, IR şiddetleri, Raman aktiviteleri ve VEDA [22] programı kullanılarak potansiyel enerji dağılımları hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6, Tablo 4.3 ve Tablo 4.9 da verilmektedir. Ayrıca DFT teori düzeyinde farklı baz setlerinde Met-Tyr dipeptidin hesaplanan enerji değerleri de Tablo 4.4 de verilmektedir.



Şekil 4.6: Met-Tyr dipeptidinin en düşük enerjili konformeri için B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen optimize edilmiş denge durumu geometrisi.

Tablo 4.3: Potansiyel enerji yüzeyi taraması sonrasında yapılan geometri optimizasyonu ile elde edilen Met-Tyr dipeptidinin 10 torsiyon açısının değerleri.

	Torsiyon Açıları	Torsiyon Açı Değerleri
1	D9: H ₁₂ -O ₁₁ -C ₃ -C ₂	179.65 ⁰
2	D11: C ₁₄ -C ₁₃ -C ₆ -C ₅	-108.12 ⁰
3	D12: C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₃ -C ₆	78.04 ⁰
4	D14: O ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₃	-74.82 ⁰
5	D19: C ₂₂ -N ₂₁ -C ₁₄ -C ₁₃	77.98 ⁰
6	D23: C ₂₆ -C ₂₅ -C ₂₂ -N ₂₁	-88.94 ⁰
7	D24: C ₂₇ -C ₂₆ -C ₂₅ -C ₂₂	-58.60 ⁰
8	D25: S ₂₈ -C ₂₇ -C ₂₆ -C ₂₅	-77.20 ⁰
9	D26: C ₂₉ -S ₂₈ -C ₂₇ -C ₂₆	-178.28 ⁰
10	D28: H ₃₁ -C ₂₉ -S ₂₈ -C ₂₇	179.38 ⁰

Tablo 4.4: Met-Tyr dipeptidinin DFT teori düzeyinde farklı baz setler kullanılarak elde edilen elektronik enerji değerleri.

DFT-B3LYP		
MONOMER	ENERJİ(Hartree)	ENERJİ (kcal/mol)
B3LYP/6-311++G(d,p)	-1354.4640	-849930.2575
B3LYP/6-31++G(d,p)	-1354.2237	-849779.4643
B3LYP/6-31G(d,p)	-1354.1798	-849751.9256

Raman aktiviteleri RAIN programı[38] kullanılarak Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür. Teorik olarak elde edilen IR ve Raman spektrumlarının bant genişlikleri Lorentzian dağılımına göre 10 cm⁻¹ alınmıştır[39,40].

Harmonik yaklaşıklık altında hesapladığımız dalgasayı değerleri ile deneysel olarak gözlemlediğimiz dalgasayıları arasındaki farkı en aza indirmek için kullanmış olduğumuz ölçek (scale) faktörleri Tablo 4.5 de verilmiştir.

Tablo 4.5: Kullanılan ölçek (scale) faktörleri.

DFT-B3LYP/6-31G(d,p)	1800 cm^{-1} üstü	0.955 cm^{-1}
	1800 cm^{-1} altı	0.967 cm^{-1}
DFT-B3LYP/6-31++G(d,p)	1800 cm^{-1} üstü	0.955 cm^{-1}
	1800 cm^{-1} altı	0.977 cm^{-1}
DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)	1800 cm^{-1} üstü	0.965 cm^{-1}
	1800 cm^{-1} altı	0.985 cm^{-1}

4.1.4. Met-Tyr Dipeptidine Ait Optimize Geometri Parametreleri

Tablo 4.6: Met-Tyr dipeptidinin monomerik yapısı için DFT-B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan optimize bağ uzunluğu parametreleri.

	B3LYP/631G(d,p) (Å / °)	B3LYP/631++G(d,p) (Å / °)	B3LYP/6311++G(d,p) (Å / °)
C ₁ -C ₂	1.390	1.392	1.388
C ₁ -C ₆	1.405	1.404	1.401
C ₁ -H ₇	1.088	1.087	1.085
C ₂ -C ₃	1.400	1.399	1.396
C ₂ -H ₈	1.084	1.085	1.083
C ₃ -C ₄	1.398	1.397	1.394
C ₃ -O ₁₁	1.367	1.371	1.369
C ₄ -C ₅	1.395	1.397	1.394
C ₄ -H ₉	1.089	1.088	1.086
C ₅ -C ₆	1.397	1.399	1.395
C ₅ -H ₁₀	1.088	1.087	1.085
C ₆ -C ₁₃	1.510	1.511	1.510
O ₁₁ -H ₁₂	0.967	0.966	0.962
C ₁₃ -C ₁₄	1.564	1.563	1.562
C ₁₃ -H ₁₉	1.093	1.094	1.092
C ₁₃ -H ₂₀	1.096	1.095	1.093
C ₁₄ -C ₁₅	1.518	1.519	1.519
C ₁₄ -H ₁₉	2.124	2.128	2.127
C ₁₄ -N ₂₁	1.451	1.454	1.453
C ₁₄ -H ₄₁	1.093	1.092	1.090
C ₁₅ -O ₁₆	1.215	1.216	1.208
C ₁₅ -O ₁₇	1.343	1.344	1.343
O ₁₇ -H ₁₈	0.972	1.973	0.970
N ₂₁ -C ₂₂	1.362	1.365	1.364
N ₂₁ -H ₂₃	1.011	1.012	1.010
C ₂₂ -O ₂₄	1.231	1.231	1.224
C ₂₂ -C ₂₅	1.542	1.544	1.544
C ₂₅ -C ₂₆	1.548	1.550	1.548
C ₂₅ -N ₃₇	1.457	1.456	1.455
C ₂₅ -H ₄₀	1.098	1.099	1.096
C ₂₆ -C ₂₇	1.536	1.537	1.535
C ₂₆ -H ₃₅	1.095	1.096	1.094
C ₂₆ -H ₃₆	1.097	1.097	1.095
C ₂₇ -S ₂₈	1.843	1.843	1.842
C ₂₇ -H ₃₃	1.095	1.096	1.093
C ₂₇ -H ₃₄	1.094	1.094	1.092
S ₂₈ -C ₂₉	1.825	1.826	1.824
C ₂₉ -H ₃₀	1.093	1.094	1.091
C ₂₉ -H ₃₁	1.092	1.093	1.090
C ₂₉ -H ₃₂	1.094	1.094	1.092
N ₃₇ -H ₃₈	1.018	1.016	1.015
N ₃₇ -H ₃₉	1.019	1.018	1.016

Tablo 4.7: Met-Tyr dipeptidinin monomerik yapısı için DFT-B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan optimize açılı parametreleri.

Açı	B3LYP/631G(d,p) (Å / °)	B3LYP/631++G(d,p) (Å / °)	B3LYP/6311++G(d,p) (Å / °)
C ₂ -C ₁ -C ₆	121.430	121.482	121.459
C ₂ -C ₁ -H ₇	119.409	119.056	119.054
C ₆ -C ₁ -H ₇	119.158	119.460	119.484
C ₁ -C ₂ -C ₃	119.713	119.655	119.717
C ₁ -C ₂ -H ₈	121.357	121.226	121.228
C ₃ -C ₂ -H ₈	118.927	119.116	119.052
C ₂ -C ₃ -C ₄	119.731	119.883	119.799
C ₂ -C ₃ -O ₁₁	117.425	117.344	117.412
C ₄ -C ₃ -O ₁₁	122.843	122.771	122.787
C ₃ -C ₄ -C ₅	119.833	119.712	119.772
C ₃ -C ₄ -H ₉	120.047	120.221	120.155
C ₅ -C ₄ -H ₉	120.118	120.065	120.071
C ₄ -C ₅ -C ₆	121.280	121.355	121.330
C ₄ -C ₅ -H ₁₀	119.047	118.973	118.975
C ₆ -C ₅ -H ₁₀	119.671	119.670	119.692
C ₁ -C ₆ -C ₅	118.010	117.908	117.917
C ₁ -C ₆ -C ₁₃	119.976	120.651	120.611
C ₅ -C ₆ -C ₁₃	122.011	121.440	121.470
C ₃ -O ₁₁ -H ₁₂	109.069	109.997	109.773
C ₆ -C ₁₃ -C ₁₄	114.884	115.156	115.196
C ₆ -C ₁₃ -H ₁₉	109.579	110.102	109.973
C ₆ -C ₁₃ -H ₂₀	111.098	110.593	110.576
C ₁₄ -C ₁₃ -H ₁₉	104.747	105.052	105.151
C ₁₄ -C ₁₃ -H ₂₀	108.698	108.051	108.165
H ₁₉ -C ₁₃ -H ₂₀	107.408	107.494	107.383
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	111.580	111.115	11.096
C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂₁	111.595	111.189	111.252
C ₁₃ -C ₁₄ -H ₄₁	107.940	108.663	108.610
C ₁₅ -C ₁₄ -N ₂₁	107.196	107.476	107.582
C ₁₅ -C ₁₄ -H ₄₁	109.490	109.689	109.526
N ₂₁ -C ₁₄ -H ₄₁	109.004	108.667	108.733
C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₆	124.202	124.063	124.200
C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₇	112.553	112.715	112.448
O ₁₆ -C ₁₅ -O ₁₇	123.228	123.207	123.339
C ₁₅ -O ₁₇ -H ₁₈	106.667	107.659	107.721
C ₁₄ -N ₂₁ -C ₂₂	121.652	122.244	122.245
C ₁₄ -N ₂₁ -H ₂₃	116.491	116.807	116.861
C ₂₂ -N ₂₁ -H ₂₃	121.818	120.931	120.890
N ₂₁ -C ₂₂ -O ₂₄	122.057	122.036	122.175
N ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₅	115.901	115.536	115.315
O ₂₄ -C ₂₂ -C ₂₅	122.024	122.413	122.496
C ₂₂ -C ₂₅ -C ₂₆	109.947	110.150	110.067
C ₂₂ -C ₂₅ -N ₃₇	113.153	113.639	113.705
C ₂₂ -C ₂₅ -H ₄₀	108.222	107.853	107.798
C ₂₆ -C ₂₅ -N ₃₇	111.276	111.547	111.564
C ₂₆ -C ₂₅ -H ₄₀	106.412	106.170	106.200
N ₃₇ -C ₂₅ -H ₄₀	107.526	107.086	107.109
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇	116.873	117.304	117.229
C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₅	107.523	107.297	107.383
C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₆	107.854	107.784	107.850
C ₂₇ -C ₂₆ -H ₃₅	109.946	110.059	110.010

Tablo 4.7: (devam)

C ₂₇ -C ₂₆ -H ₃₆	107.209	107.109	107.166
H ₃₅ -C ₂₆ -H ₃₆	107.014	106.811	106.724
C ₂₆ -C ₂₇ -S ₂₈	113.100	113.079	112.975
C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₃	108.801	108.741	108.876
C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₄	110.710	110.765	110.906
S ₂₈ -C ₂₇ -H ₃₃	107.308	107.478	107.431
S ₂₈ -C ₂₇ -H ₃₄	108.486	108.327	108.123
H ₃₃ -C ₂₇ -H ₃₄	108.273	108.294	108.376
C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉	98.482	98.713	98.758
S ₂₈ -C ₂₉ -H ₃₀	111.221	111.055	110.913
S ₂₈ -C ₂₉ -H ₃₁	107.060	107.054	106.952
S ₂₈ -C ₂₉ -H ₃₂	111.268	111.187	111.062
H ₃₀ -C ₂₉ -H ₃₁	108.795	108.882	108.988
H ₃₀ -C ₂₉ -H ₃₂	109.652	109.838	110.011
H ₃₁ -C ₂₉ -H ₃₂	108.748	108.729	108.821
C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₈	109.444	110.607	110.658
C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₉	108.708	110.407	110.518
H ₃₈ -N ₃₇ -H ₃₉	105.914	107.183	107.217

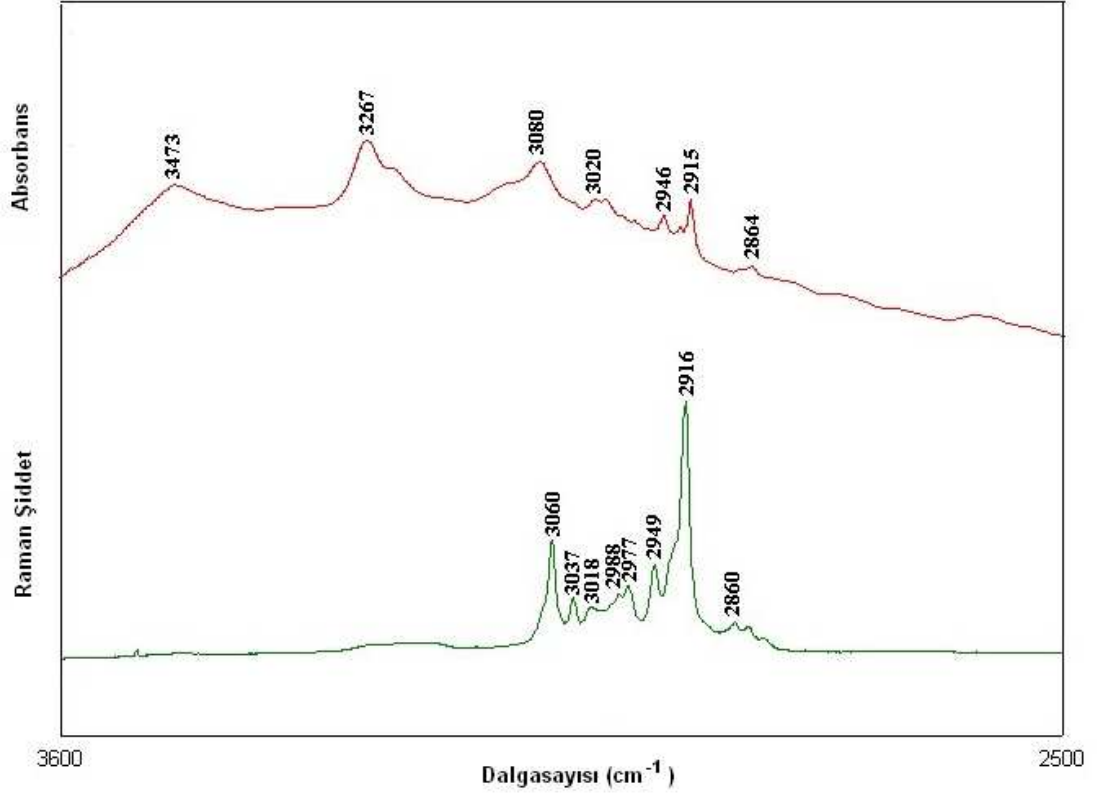
Tablo 4.8: Met-Tyr dipeptidinin monomerik yapısı için DFT-B3LYP teori düzeyinde 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan optimize torsiyon açı değerleri.

Torsiyon	B3LYP/631G(d,p)	B3LYP/631++G(d,p)	B3LYP/6311++G(d,p)
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-0.31	-0.29	-0.27
C ₆ -C ₁ -C ₂ -H ₈	-179.79	-179.86	-179.82
H ₇ -C ₁ -C ₂ -C ₃	179.24	179.31	179.26
H ₇ -C ₁ -C ₂ -H ₈	-0.23	-0.25	-0.28
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	0.37	0.55	0.53
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₁₃	179.94	-179.41	-179.55
H ₇ -C ₁ -C ₆ -C ₅	-179.17	-179.04	-179.00
H ₇ -C ₁ -C ₆ -C ₁₃	0.38	0.98	0.90
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-0.03	-0.15	-0.16
C ₁ -C ₂ -C ₃ -O ₁₁	-179.79	-179.88	-179.89
H ₈ -C ₂ -C ₃ -C ₄	179.45	179.41	179.39
H ₈ -C ₂ -C ₃ -O ₁₁	-0.30	-0.30	-0.33
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0.30	0.32	0.33
C ₂ -C ₃ -C ₄ -H ₉	-179.55	-179.37	-179.37
O ₁₁ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-179.95	-179.96	-179.95
O ₁₁ -C ₃ -C ₄ -H ₉	0.19	0.32	0.33
C ₂ -C ₃ -O ₁₁ -H ₁₂	179.63	179.20	179.08
C ₄ -C ₃ -O ₁₁ -H ₁₂	-0.11	-0.50	-0.63
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-0.23	-0.04	-0.06
C ₃ -C ₄ -C ₅ -H ₁₀	-179.85	-179.72	-179.73
H ₉ -C ₄ -C ₅ -C ₆	179.61	179.65	179.64
H ₉ -C ₄ -C ₅ -H ₁₀	-0.002	-0.02	-0.01
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	-0.10	-0.38	-0.36
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁₃	-179.65	179.58	179.73
H ₁₀ -C ₅ -C ₆ -C ₁	179.51	179.29	179.29
H ₁₀ -C ₅ -C ₆ -C ₁₃	-0.03	-0.73	-0.60
C ₁ -C ₆ -C ₁₃ -C ₁₄	72.71	74.10	73.23
C ₁ -C ₆ -C ₁₃ -H ₁₉	-44.85	-44.41	-45.34
C ₁ -C ₆ -C ₁₃ -H ₂₀	-163.38	-163.06	-163.76
C ₅ -C ₆ -C ₁₃ -C ₁₄	-107.74	-105.87	-106.86
C ₅ -C ₆ -C ₁₃ -H ₁₉	134.68	135.61	134.56
C ₅ -C ₆ -C ₁₃ -H ₂₀	16.15	16.96	16.13
C ₆ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	76.59	67.08	68.25
C ₆ -C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂₁	-163.49	-173.25	-171.91
C ₆ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₄₁	-43.74	-53.69	-52.27
H ₁₉ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	-163.12	-171.62	-170.51
H ₁₉ -C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂₁	-43.22	-51.95	-50.68
H ₁₉ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₄₁	76.52	67.60	68.95
H ₂₀ -C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	-48.56	-57.09	-56.02
H ₂₀ -C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂₁	71.33	62.57	63.80
H ₂₀ -C ₁₃ -C ₁₄ -H ₄₁	-168.90	-177.87	-176.55
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₆	102.14	90.62	92.60
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₇	-76.43	-88.05	-86.17
N ₂₁ -C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₆	-20.32	-31.23	-29.38
N ₂₁ -C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₇	161.09	150.08	151.83
H ₄₁ -C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₆	-138.42	-149.20	-147.40
H ₄₁ -C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₇	42.99	32.11	33.81
C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂₁ -C ₂₂	78.35	82.98	82.69
C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂₁ -H ₂₃	-103.83	-95.54	-96.71
C ₁₅ -C ₁₄ -N ₂₁ -C ₂₂	-159.19	-155.20	-155.40
C ₁₅ -C ₁₄ -N ₂₁ -H ₂₃	18.62	26.26	25.18
H ₄₁ -C ₁₄ -N ₂₁ -C ₂₂	-40.77	-36.56	-36.86

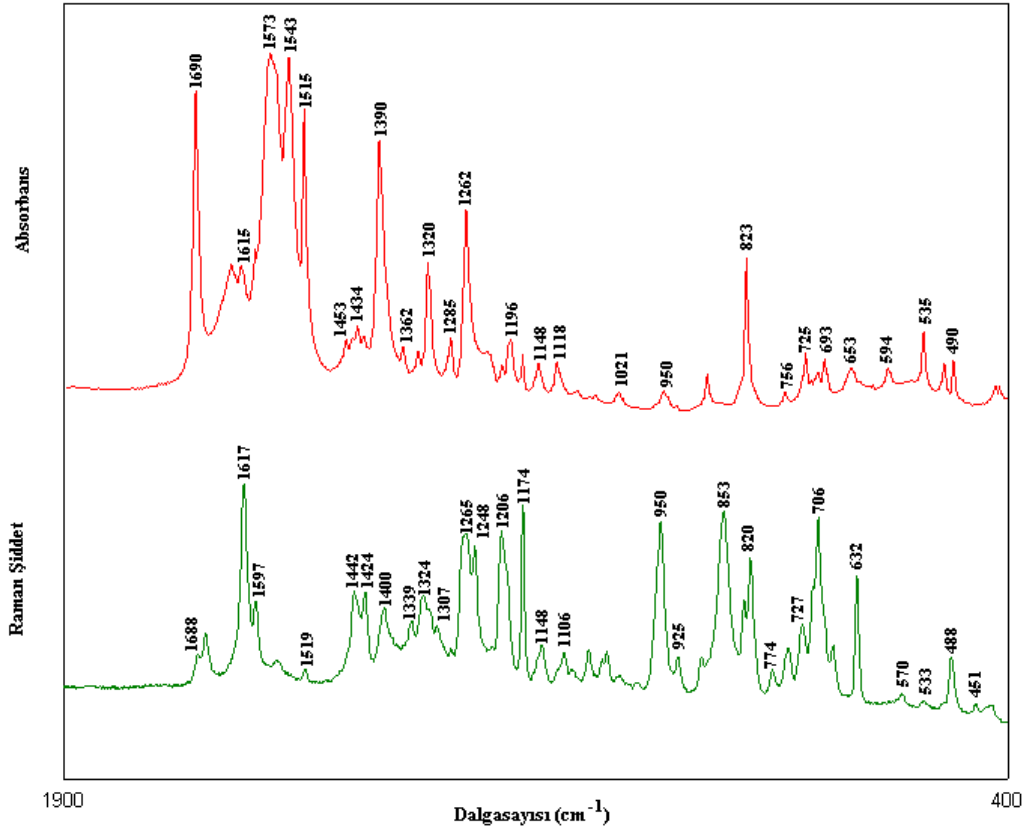
Tablo 4.8: (devam)

H ₄₁ -C ₁₄ -N ₂₁ -H ₂₃	137.04	144.89	143.71
C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₇ -H ₁₈	177.09	176.40	176.42
O ₁₆ -C ₁₅ -O ₁₇ -H ₁₈	-1.49	-2.29	-2.36
C ₁₄ -N ₂₁ -C ₂₂ -O ₂₄	-2.48	-1.24	-1.66
C ₁₄ -N ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₅	176.04	177.44	177.11
H ₂₃ -N ₂₁ -C ₂₂ -O ₂₄	179.80	177.2	177.72
H ₂₃ -N ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₅	-1.65	-4.07	-3.49
N ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₅ -C ₂₆	-88.24	-89.19	-88.74
N ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₅ -N ₃₇	146.65	144.80	145.25
N ₂₁ -C ₂₂ -C ₂₅ -H ₄₀	27.60	26.25	26.67
O ₂₄ -C ₂₂ -C ₂₅ -C ₂₆	90.29	89.49	90.02
O ₂₄ -C ₂₂ -C ₂₅ -N ₃₇	-34.81	-36.49	-35.97
O ₂₄ -C ₂₂ -C ₂₅ -H ₄₀	-153.86	-155.04	-154.55
C ₂₂ -C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇	-58.78	-57.34	-56.98
C ₂₂ -C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₅	177.09	178.24	178.66
C ₂₂ -C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₆	61.99	63.53	63.97
N ₃₇ -C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇	67.39	69.81	70.21
N ₃₇ -C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₅	-56.73	-54.59	-54.13
N ₃₇ -C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₆	-171.83	-169.30	-168.82
H ₄₀ -C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇	-175.76	-173.86	-173.40
H ₄₀ -C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₅	60.10	61.73	62.23
H ₄₀ -C ₂₅ -C ₂₆ -H ₃₆	-54.98	-52.97	-52.44
C ₂₂ -C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₈	-61.62	-58.26	-57.53
C ₂₂ -C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₉	53.62	60.20	61.08
C ₂₆ -C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₈	173.99	176.48	177.26
C ₂₆ -C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₉	-70.75	-65.04	-64.12
H ₄₀ -C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₈	57.83	60.72	61.44
H ₄₀ -C ₂₅ -N ₃₇ -H ₃₉	173.07	179.19	-179.94
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇ -C ₂₈	-77.37	-77.92	-77.91
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₃	163.49	162.77	162.81
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₄	44.62	43.88	43.65
H ₃₅ -C ₂₆ -C ₂₇ -S ₂₈	45.51	45.07	45.10
H ₃₅ -C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₃	-73.61	-74.21	-74.15
H ₃₅ -C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₄	167.50	166.88	166.67
H ₃₆ -C ₂₆ -C ₂₇ -S ₂₈	161.51	160.83	160.76
H ₃₆ -C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₃	42.37	41.53	41.50
H ₃₆ -C ₂₆ -C ₂₇ -H ₃₄	-76.49	-77.35	-77.66
C ₂₆ -C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉	-177.65	176.66	175.60
H ₃₃ -C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉	-57.66	-63.30	-64.29
H ₃₄ -C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉	59.11	53.49	52.47
C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉ -H ₃₀	-61.82	-62.10	-62.08
C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉ -H ₃₁	179.44	179.15	179.18
C ₂₇ -S ₂₈ -C ₂₉ -H ₃₂	60.73	60.52	60.57

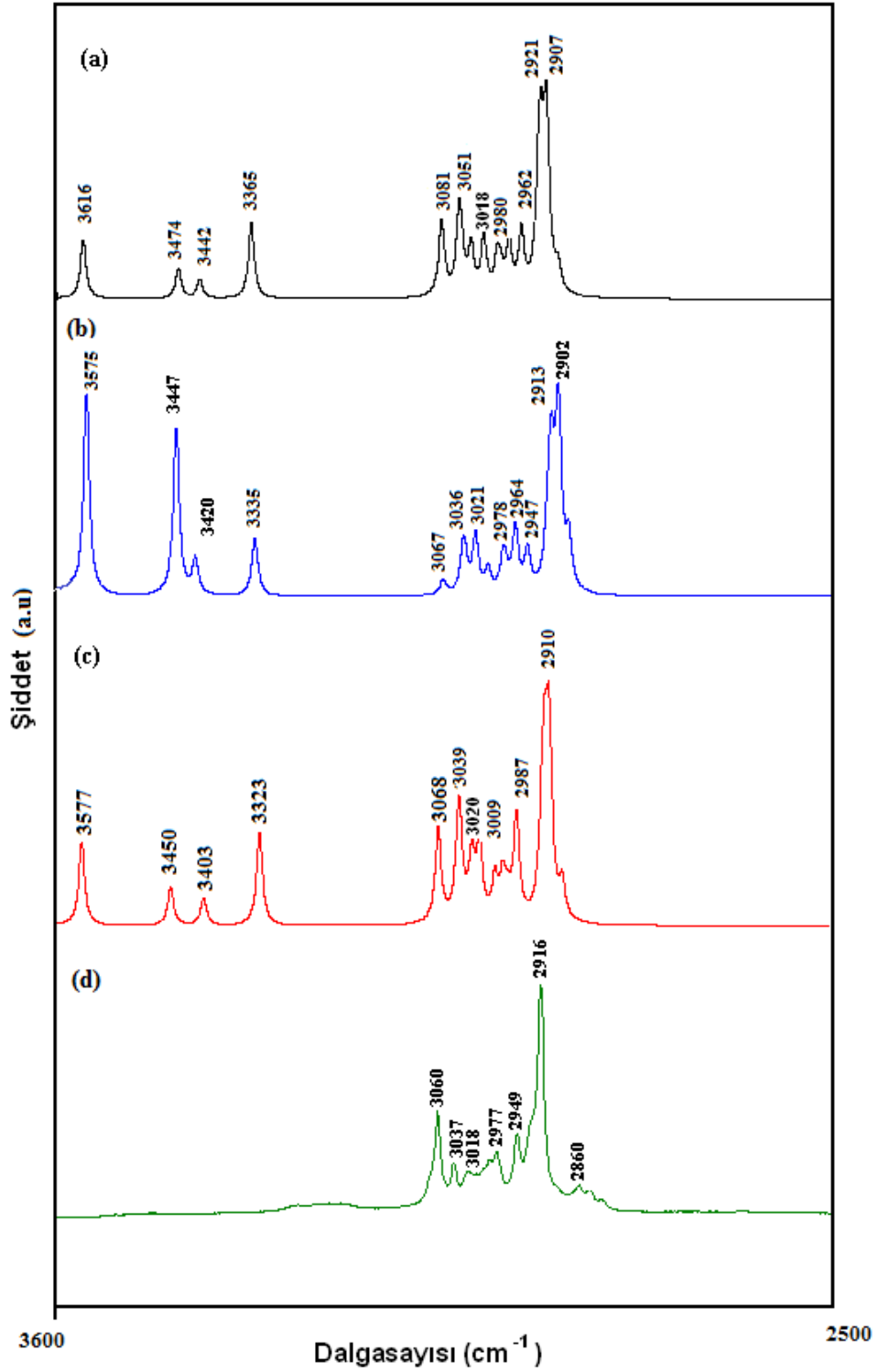
4.1.5. Met-Tyr Dipeptidine Ait Teorik ve Deneysel Spektrumlar



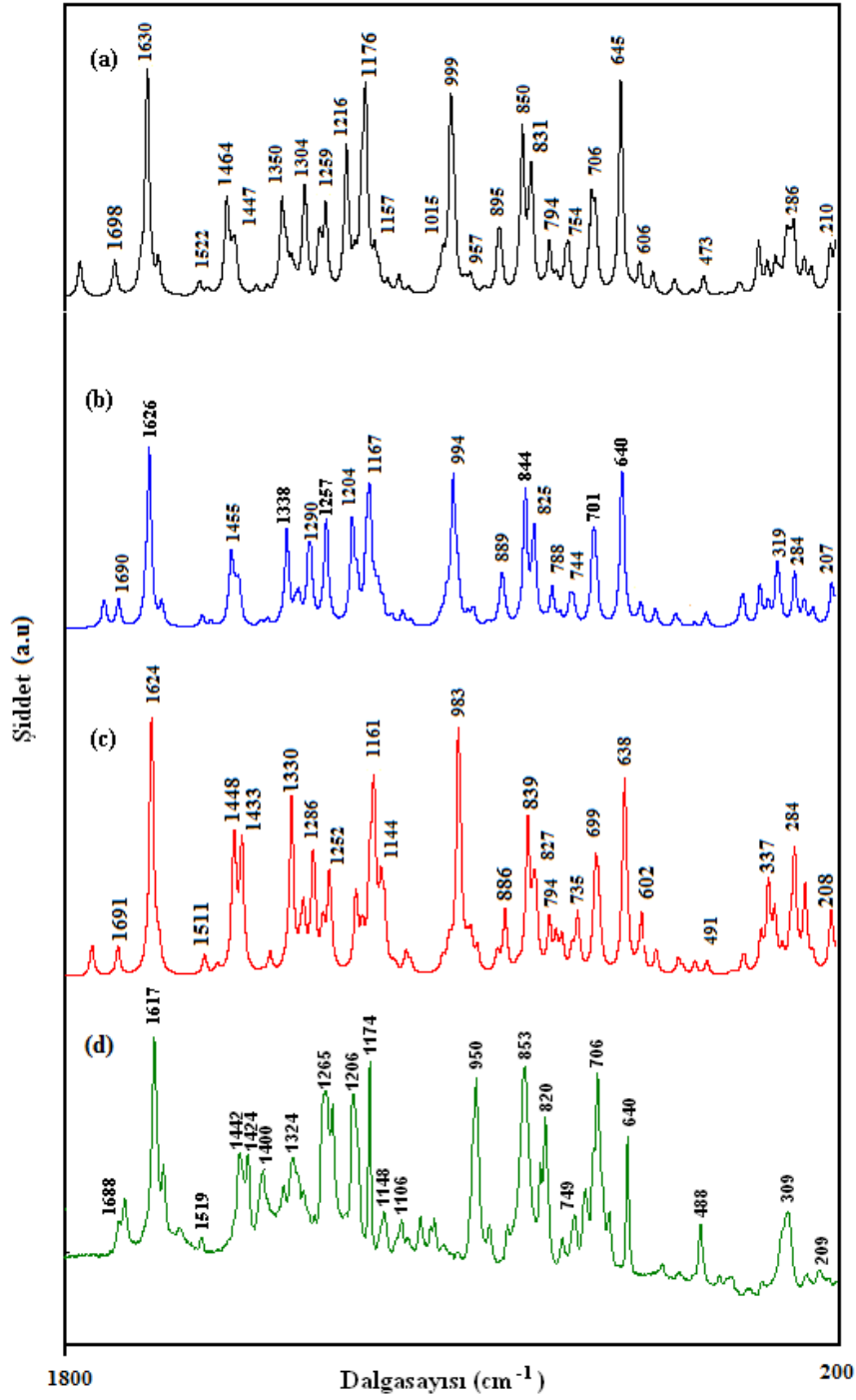
Şekil 4.7: Met-Tyr dipeptidine ait $3600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesi deneysel IR ve Raman spektrumları.



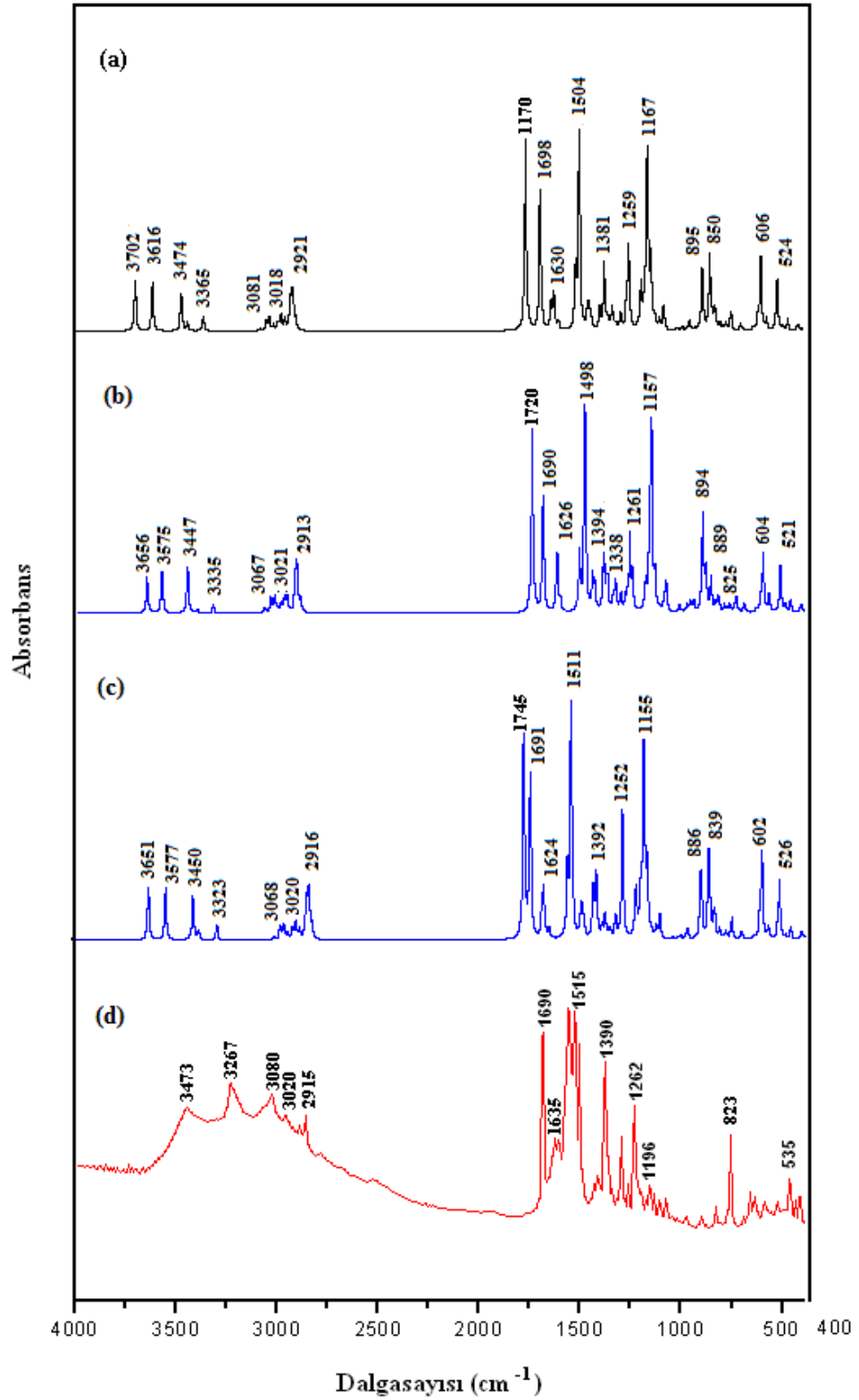
Şekil 4.8: Met-Tyr dipeptidine ait 1900-400 cm^{-1} bölgesi deneysel IR ve Raman spektrumları.



Şekil 4.9: Met-Tyr dipeptidine ait teorik ve deneysel Raman 3600-2500 cm^{-1} bölgesi spektrum karşılaştırması (a) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (b) B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (c) B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (d) deneysel olarak gözlenen spektrum.

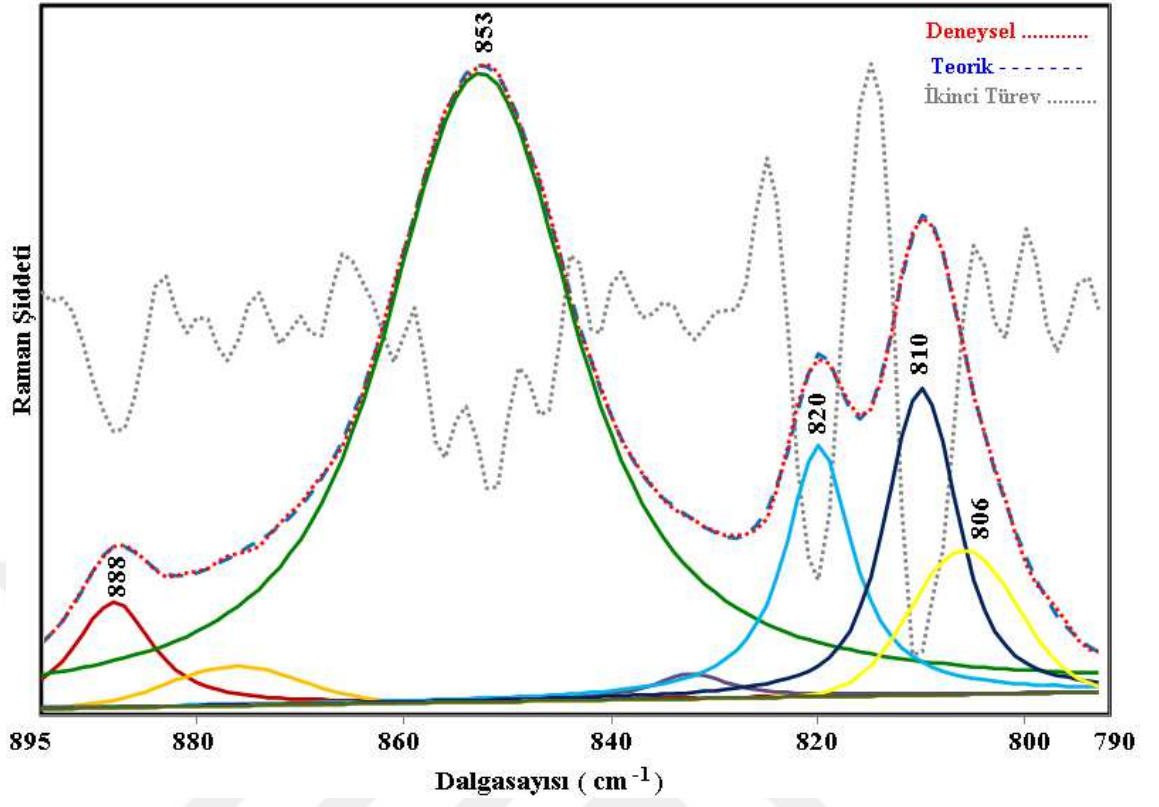


Şekil 4.10: Met-Tyr dipeptidine ait teorik ve deneysel Raman 1800-200 cm^{-1} bölgesi spektrum karşılaştırması (a) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (b) B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (c) B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (d) deneysel olarak gözlenen spektrum.



Şekil 4.11: Met-Tyr dipeptidine ait teorik ve deneysel IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} bölgesi spektrum karşılaştırması (a) B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (b)

B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (c) B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde elde edilen spektrum. (d) deneysel olarak gözlenen spektrum.



Şekil 4.12: Met-Tyr dipeptidinin Raman spektrumunun 895 cm^{-1} – 790 cm^{-1} bölgesinin band bileşen analizi.

4.1.6. Met-Tyr Dipeptidinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi

Tablo 4.9: Met-Tyr dipeptidi için deneysel ve teorik olarak belirlenen titreşimsel spektral veriler(dalgasayısı, IR ve Raman şiddet değerleri, Potansiyel Enerji Dağılımları)

Met-Tyr DENEYSEL DALGASAYILARI							DFT-B3LYP									PED %
Met-Tyr		Pro-Tyr [19]		Met-Ser[27]			Met-Tyr (Monomer Yapı)									B3LYP/6-311++G(d,p)
IR	R	IR	R	IR	R	B3LYP/6-311++G(d,p)			B3LYP/B3LYP/6-31++G(d,p)			B3LYP/6-31G(d,p)				
						ν^* _{scale}	I_{int}	R_{int}	ν^* _{scale}	I_{int}	R_{int}	ν^* _{scale}	I_{int}	R_{int}		
ν_{OH} tyr						3702	75	1949	3656	70	2045	3651	52	2059	ν_{OH} (100)	
ν_{OH} (COOH) tyr						3616	73	1926	3575	69	1983	3577	59	2041	ν_{OH} (100)	
ν_{NH} peptid	3473					3474	57	995	3447	57	1005	3450	66	938	ν_{NH} (PEPTID) (100)	
ν_{NH} met (asim)						3442	13	616	3420	12	609	3403	4	681	ν_{NH} (MET-NH ₂) (100) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)	
ν_{NH} met (sim)	3267				3351	3346	3365	22	2527	3335	20	2603	3323	11	2319	ν_{NH} (MET-NH ₂) (100) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} (ring) tyr	3080	3060	3071	3060			3081	4	2546	3067	5	2577	3068	6	2317	ν_{CH} (93)
ν_{CH} (ring) tyr							3055	11	2544	3039	11	2643	3039	15	2361	ν_{CH} (96)
ν_{CH} (ring) tyr	3042		3047	3036			3051	7	797	3036	9	735	3036	8	811	ν_{CH} (91)
ν_{CH} (ring) tyr		3037	3019	3026			3037	19	1542	3021	20	1587	3020	22	1561	ν_{CH} (100)
ν_{CHmet} (asim)	3020	3018					3018	8	1906	3003	8	2007	3009	8	1917	ν_{CH} (MET-CH ₃) (93) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (asim)	3006	3004			2997	3001	2998	9	1139	2982	10	1233	2987	12	1017	ν_{CH} (MET-CH ₃) (95) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} tyr (asim)	2989	2995					2993	6	604	2978	6	575	2976	4	973	ν_{CH} (TYR-CH ₂) (100) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (asim)		2988					2981	16	944	2965	6	794	2969	19	527	ν_{CH} (MET-CH ₂) (89) ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} tyr (asim)	2976	2977	2965	2957			2980	6	785	2964	16	939	2958	9	374	ν_{CH} (TYR-CH ₂) (99) (ASİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (sim)	2946	2949			2953	2949	2962	16	2011	2947	14	2209	2956	13	2230	ν_{CH} (MET-CH ₂) (91) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CHtyr} (sim)							2937	15	2045	2918	16	1982	2920	16	1601	ν_{CH} (TYR-CH ₂) (99) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (sim)		2930					2933	35	4058	2913	40	4139	2916	35	2952	ν_{CH} (MET-CH ₂) (96) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (sim)	2928	2925			2929		2925	24	5268	2905	23	4924	2910	26	3672	ν_{CH} (MET-CH ₃) (92) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (sim)	2915	2916			2919		2921	42	691	2902	43	665	2908	37	785	ν_{CH} (MET-CH ₂) (89) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
ν_{CH} met (sim)	2864	2860			2877	2873	2907	16	810	2888	17	867	2891	16	888	ν_{CH} (MET-CH ₃) (95) (SİMETRİK BAĞ GERİLMESİ)
$\nu_{C=O}$ tyr	1690	1688					1770	289	600	1720	272	631	1745	264	503	ν_{CO} (84)
$\nu_{C=O}$ met peptid	1635 1573	1648			1663	1662	1698	213	601	1690	211	616	1691	166	479	ν_{CO} (82)
δ_{HNH} met	1543				1588		1644	39	364	1634	42	354	1624	38	550	δ_{HNH} (72) + Γ_{CCNH} (23)
ν_{CC} tyr -ring	1615	1617	1623	1612			1630	54	3699	1626	58	3832	1621	53	3835	ν_{CC} (63)

Tablo 4.9: (devam)

V _{CC} tyr -ring		1597	1594	1594			1607	13	512	1600	12	490	1606	16	414	V _{CC} (43)+ δ _{CCC} (11)
δ _{CCH} tyr	1515	1519					1522	87	233	1516	87	245	1511	85	319	V _{CC} (10)+ δ _{CCH} (54)
δ _{CNH} (peptit)	1498	1504					1504	300	107	1498	306	104	1484	299	146	V _{CN} (21)+ δ _{CNH} (51)
δ _{HCH} tyr(makas)		1467					1467	13	371	1458	11	442	1451	3	1332	δ _{HCH} (79)
δ _{HCH} met (makas)	1464						1464	4	1213	1455	0	1112	1448	11	960	δ _{HCH} (69)
δ _{HCH} met(makas)		1460			1461		1459	28	64	1450	34	213	1445	39	209	δ _{HCH} (71)
δ _{HCH} met (makas)	1453						1453	11	417	1445	12	438	1435	8	505	δ _{HCH} (89)
δ _{HCH} met(makas)	1434	1442			1447	1446	1447	9	683	1439	9	764	1434	23	133	δ _{HCH} (77)+ Γ _{CSCH} (15)
V _{CC} tyr	1424	1424	1424	1422			1445	11	10	1438	9	9	1433	2	1496	V _{CC} (22)+ δ _{CCH} (11)
δ _{CCH} met	1390	1400			1398		1403	33	140	1394	64	95	1392	77	37	δ _{CNH} (10)+ δ _{CCH} (22)+ Γ _{NCCH} (20)
Γ _{NCCH}	1385	1382					1381	99	114	1380	84	152	1375	82	337	δ _{CNH} (11)+ δ _{CCH} (11)+ Γ _{NCCH} (21)
Γ _{SCCH} met	1362	1361					1364	17	49	1353	14	56	1345	20	78	δ _{CCH} (10)+ Γ _{NCCH} (11)+ Γ _{SCCH} (42)
Γ _{OCCH} tyr		1349					1350	7	1458	1340	3	1883	1333	36	153	Γ _{CCCH} (20)+ Γ _{OCCH} (37)
δ _{HCH} met (wag)							1345	0	49	1340	1	163	1331	2	308	δ _{HCH} (62)
δ _{CCH} tyr	1339	1339	1340				1341	32	543	1338	28	45	1330	5	2471	V _{CC} (24)+ δ _{COH} (17)+ δ _{CCH} (29)
Γ _{SCCH} met		1329					1330	4	371	1322	5	325	1311	6	310	δ _{CNH} (10)+ δ _{CCH} (11)+ Γ _{SCCH} (14)
Γ _{OCCH} tyr	1320	1324					1323	6	175	1315	11	546	1305	22	926	V _{CC} (12)+ Γ _{OCCH} (15)
Γ _{CCH} tyr (wag)	1315	1307					1304	4	1471	1295	1	1082	1286	1	1329	δ _{CCH} (10)+ Γ _{CCCH} (27)
Γ _{CSCH} met	1285	1289			1303		1299	22	551	1290	29	1144	1283	17	743	δ _{CCH} (14)+ Γ _{CSCH} (16)
δ _{CCH} met (wag)	1279						1273	6	681	1261	2	539	1265	108	710	δ _{COH} (18)+ δ _{CCH} (20)
δ _{SCH} met	1262	1265					1269	43	307	1258	80	250	1252	3	961	δ _{CCH} (12)+ δ _{SCH} (16)
V _{CO} tyr	1256	1248	1268	1265			1259	120	1342	1257	88	1695	1250	51	696	V _{CO} (50)
V _{CC} tyr	1206	1219	1205	1200			1216	3	2439	1204	8	2275	1196	2	1239	V _{CC} (32)+ δ _{CCC} (11)
V _{CN} peptit					1202	1204	1199	67	415	1194	61	786	1183	38	579	V _{CN} (17)+ δ _{CNH} (14)
δ _{CCH} tyr	1196	1206					1184	19	1552	1174	36	1360	1167	36	1371	δ _{CCH} (21)
δ _{CCH} tyr							1177	21	181	1169	22	781	1161	8	250	δ _{CCH} (29)
δ _{CCH} tyr (twist)	1175	1174					1176	20	2810	1167	14	1721	1159	92	2288	δ _{CCH} (13)
δ _{COH} tyr							1167	259	72	1157	240	378	1155	208	366	V _{CC} (14)+ δ _{COH} (38)
δ _{SCH} met		1154					1157	7	551	1150	9	609	1144	2	1138	V _{CN} (14)+ δ _{SCH} (29)
V _{CO} tyr	1148	1148					1149	100	292	1141	88	411	1137	47	811	V _{CO} (27)+ δ _{COH} (16)+ δ _{CCH} (18)
V _{CN} met	1118				1117	1121	1130	16	188	1122	9	196	1116	4	134	V _{CN} (22)+ V _{CC} (11)+ Γ _{NCCH} (10)
δ _{CCH} tyr	1112	1106					1107	15	302	1099	16	328	1092	16	345	V _{CC} (21)+ δ _{CCH} (44)
V _{CN} tyr	1088	1092		1093			1086	36	121	1082	31	124	1082	42	186	V _{CN} (44)
V _{CC} met	1021	1021			1025	1026	1026	4	182	1020	4	197	1016	10	225	V _{CC} (20)
V _{CC} met		1017					1016	1	365	1009	1	463	1003	1	376	V _{CC} (15)
δ _{CCC} tyr	1013	1012					1015	1	178	1005	1	149	998	0	138	δ _{CCC} (61)
V _{CC} tyr		993		994			999	2	2867	994	2	3066	983	2	3710	V _{CC} (45)
δ _{CCH} tyr		989					992	4	1224	985	5	1008	978	11	600	δ _{CCH} (14)

Tablo 4.9: (devam)

$\Gamma_{CSCH\ met}$	978						969	4	164	963	5	202	957	8	517	$\delta_{HCH}(12)+ \Gamma_{CSCH}(63)$
$\Gamma_{CCCH\ tyr}$	966						962	0	61	953	1	54	964	11	285	$\Gamma_{CCCH}(73)+ \Gamma_{CCCC}(11)$
$\Gamma_{CSCH\ met}$	950	950					957	14	261	952	13	288	944	13	370	$\delta_{HCH}(14)+ \Gamma_{CSCH}(60)$
$\Gamma_{CCCH\ tyr}$	928	925					929	3	100	922	2	97	904	3	127	$\Gamma_{CCCH}(56)+ \Gamma_{CCCC}(22)$
Γ_{CSCH}	880	888					900	10	771	894	10	855	901	137	213	$\delta_{HCS}(12)+ \Gamma_{HCSC}(16)$
$V_{CN\ met}$	861	853					858	110	42	853	113	47	860	49	96	$V_{CN}(26)+ \Gamma_{CCNH}(32)$
$V_{CC\ tyr}$	843			841			850	18	2667	844	16	2850	839	11	2427	$V_{CC}(29)+ \delta_{CCC}(16)$
$\Gamma_{CCCH\ tyr}$	823						836	17	597	829	18	454	827	8	808	$\Gamma_{CCCH}(38)$
$V_{CC\ met}$	818	820					831	23	1692	825	25	1750	822	18	1035	$V_{CC}(27)+ \Gamma_{CCCH}(11)+ \text{Out}_{CNCO}(14)$
$\Gamma_{CCCH\ tyr}$	807	810	827	824			807	11	71	802	14	95	794	11	831	$\Gamma_{CCCH}(62)$
$V_{CC\ tyr}$	798	806					794	4	803	788	3	814	780	5	552	$V_{CC}(15)$
$V_{O=C+CCC\ tyr}$		774					779	11	271	772	10	215	768	11	552	$V_{CO}(12)+ V_{CC}(11)+ \delta_{CCC}(12)$
$\Gamma_{COCO\ tyr}$	756	769					760	3	485	751	4	520	747	6	359	$V_{CC}(10)+ \text{Out}_{CNCO}(13)+ \text{Out}_{COCO}(22)$
$\Gamma_{COCO\ tyr}$		749					754	27	634	744	27	525	735	30	966	$\text{Out}_{COCO}(39)$
$\Gamma_{CCCC\ tyr}$	725	727	718	719			712	1	216	704	2	931	699	2	1147	$\Gamma_{CCCC}(39)$
$V_{CS\ met}$		706			704	702	706	9	1309	701	5	1128	696	9	622	$V_{CS}(23)+ \text{Out}_{CNCO}(10)$
$V_{CS\ met}$	693	695			692	694	698	2	1177	696	6	694	691	4	971	$V_{CS}(65)$
$\delta_{CC\ met}$	653	640					646	3	1014	643	3	2734	638	2	2412	$V_{CS}(23)+ \delta_{CCC}(30)$
$V_{CS\ met}$		632			641	642	645	2	2564	640	2	879	635	3	1049	$V_{CS}(46)$
$\delta_{OCO\ tyr}$	614	617					622	19	73	615	21	77	613	16	93	$\delta_{OCO}(44)+ \delta_{NCO}(10)$
$\Gamma_{CCOH\ tyr}$	594	607					606	111	500	604	112	485	602	88	947	$\Gamma_{CCOH}(76)$
$\delta_{OCO}+ \Gamma_{CCOH}$ tyr		570					578	17	366	573	16	391	572	25	382	$\delta_{OCO}(10)+ \Gamma_{CCOH}(10)$
$\Gamma_{CCNH\ peptit}$	535	533					534	7	266	531	10	293	526	3	274	$\Gamma_{CCNH}(37)+ \text{Out}_{CCCC}(12)$
$\Gamma_{CCNH\ pept}$	511	525					524	77	41	521	76	56	516	66	105	$\Gamma_{CCNH}(41)+ \text{Out}_{CCCC}(15)$
$\Gamma_{CCNH\ pept}$	490	488	488	490			496	6	96	492	5	101	491	10	223	$\Gamma_{CCNH}(10)$
$\delta_{CCO\ tyr}$		451					473	17	324	468	16	316	466	18	239	$\delta_{CCO}(15)+ \delta_{CCC}(10)$
$\delta_{CCO\ tyr}$	423	427					423	9	21	419	9	23	416	10	35	$\delta_{CCO}(41)+ \delta_{CCC}(14)$
$\Gamma_{CCCC\ tyr}$	417	417					416	3	24	413	4	16	411	3	34	$\delta_{CCO}(19)+ \Gamma_{CCCC}(36)$
$\Gamma_{CCCO\ tyr}$	408	393					398	3	272	396	3	283	390	5	346	$\delta_{CCC}(12)+ \Gamma_{CCCC}(11)+ \Gamma_{CCCO}(14)$
$\delta_{CCO\ tyr}$		361					359	11	861	356	14	867	354	17	580	$\delta_{CCO}(11)+ \delta_{CCC}(10)+ \Gamma_{CCCN}(10)$
$\delta_{CCC\ met}$		348					341	2	458	339	2	451	339	86	957	$\delta_{CCC}(14)+ \delta_{CCS}(11)$
$\delta_{CCN\ pept}$		320					324	20	494	321	14	607	337	23	501	$\delta_{NCO}(19)+ \delta_{CCN}(26)$
$\delta_{CCC\ tyr}$		312					315	1	214	319	115	723	325	30	906	$\delta_{CCO}(14)+ \delta_{CCC}(36)$
$\Gamma_{CCOH\ tyr}$		309					301	95	793	313	2	229	309	2	301	$\Gamma_{CCOH}(91)$
$\delta_{OCC\ met}$							294	5	533	391	8	542	292	4	513	$\delta_{CCO}(17)+ \delta_{CCN}(11)+ \delta_{CCS}(13)$
$V_{CC}+ \delta_{CNC}+ \text{Out}$ CCNC tyr		272					286	38	1005	284	29	1140	284	39	1875	$V_{CC}(11)+ \delta_{CNC}(11)+ \text{Out}_{CNCC}(11)$
$\Gamma_{CCNH\ met}$							264	56	502	264	55	498	262	46	1368	$\delta_{CCN}(10)+ \Gamma_{CCNH}(57)$

Tablo 4.9: (devam)

δ_{NCC} tyr	245					249	14	373	246	16	355	246	30	231	$\delta_{CCO}(12)+ \delta_{CCN}(11)+ \delta_{NCC}(28)+_{Out} CCCN(12)$
δ_{CCC} met	209					210	4	685	207	4	807	208	5	1000	$\delta_{CCC}(23)$
δ_{CSC} met	202					197	2	981	194	2	921	191	4	601	$\delta_{CSC}(44)+ \delta_{CCS}(10)$
Γ_{CSCH} met	173					176	1	79	176	0	92	173	1	120	$\delta_{CSC}(10)+ \Gamma_{CSCH}(58)$
δ_{CCC}	154					156	4	467	154	4	484	157	3	403	$\delta_{CCC}(16)$
Γ_{CNCC}	140					139	2	448	137	2	432	139	1	699	$\delta_{CNC}(16)+ \delta_{CCN}(10)+ \delta_{CCC}(12)+_{Out} CNCC(17)$
Γ_{CCCC} tyr	136					135	3	799	133	3	460	133	5	652	$\delta_{CCN}(17)+ \Gamma_{CCCC}(23)$
Γ_{CCCS} met	106					109	1	455	107	1	434	107	0	357	$\delta_{CCN}(15)+ \delta_{CCS}(10)+ \Gamma_{CCCS}(19)$
Γ_{CCCC} tyr	70					72	1	1355	71	1	3503	75	1	907	$\delta_{CCC}(13)+ \Gamma_{CCNC}(24)+ \Gamma_{CCCC}(16)$
Γ_{CCNC} tyr	62					62	3	1008	62	3	910	69	1	1106	$\Gamma_{CCNC}(51)$
Γ_{CCCO} tyr						60	1	2255	62	1	2254	60	2	3095	$\Gamma_{CCCO}(38)+ \Gamma_{CCCC}(18)$
Γ_{CCSC} met						54	2	5082	54	2	6011	53	1	6081	$\Gamma_{CCCO}(12)+ \Gamma_{CCSC}(47)$
Γ_{CCCC} tyr						38	0	4605	38	0	5208	43	0	14204	$\Gamma_{CCCC}(20)+ \Gamma_{CNCC}(18)+ \Gamma_{CCCC}(29)$
Γ_{CNCC} pept.						32	0	8574	31	0	6909	39	1	6717	$\delta_{CCC}(10)+ \Gamma_{CNCC}(27)+ \Gamma_{CCCC}(17)$
Γ_{CCCN} tyr						27	0	5390	26	1	5678	22	1	6708	$\Gamma_{CCCN}(26)+ \Gamma_{CCCC}(15)+ \Gamma_{CNCC}(11)+ \Gamma_{CCSC}(17)$
Γ_{CCCN}						13	0	10023	13	0	10647	15	0	12690	$\Gamma_{CCCN}(11)+ \Gamma_{CCCC}(16)+ \Gamma_{CCCN}(61)$
Γ_{CCCN}						10	0	14935	10	0	13536	6	0	19053	$\Gamma_{CCCN}(53)+ \Gamma_{CCCC}(13)$

v*scale: ölçeklenmiş dalgasayıları. DFT-B3LYP/ 6-31G(d,p) teori düzeyinde 1800 cm^{-1} altındaki ve üstündeki dalgasayıları sırasıyla 0.967 ve 0.955 ölçek çarpanları ile ölçeklendirilmiştir[23]. DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyi için sırasıyla 0.977 ve 0.955 ölçek çarpanları kullanılırken[24,25], DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ise 0.985 ve 0.965 ölçek çarpanları dalgasayılarının ölçeklenmesinde kullanılmıştır[26].

Ref [19]. Kecel, S., Ozel, A. E., Akyuz, S., Celik, S., & Agaeva, G. (2011). *Conformational analysis and vibrational spectroscopic investigation of l-proline-tyrosine (l-Pro-Tyr) dipeptide*. Journal of Molecular Structure, 993(1), 349-356.

Ref [27]. Bıçak, B., 2014, *Met- Ser Dipeptidinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Konformasyon Analizi ve Ab-Initio Dft Yöntemleri ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bil.Enst.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Metionin ve Tirozin amino asitlerinden meydana gelen Met-Tyr dipeptidi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Met-Tyr dipeptidinin Potansiyel enerji yüzeyi taraması kullanılarak en kararlı konformeri belirlenmiştir. Bu konformasyon analizi yapılmış dipeptid, Gaussian 03 programı kullanılarak, DFT teorisine dayanan B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p), 6-31++G(d,p) ve 6-31G(d,p) baz setlerinin kullanıldığı geometri optimizasyonu ve harmonik frekans hesaplamaları yoluyla teorik olarak incelenmiş ve bunların sonucunda Met-Tyr dipeptidinin temel titreşim dalga sayıları elde edilmiştir.

Gaussian 03 programı kullanılarak Met-Tyr dipeptidinin 10 adet torsiyon açısı B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 30° aralıklarla sırasıyla D9,D11; D12,D19; D23,D24; D25,D26; D14,D28 ikili torsiyon açıları ile Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamaları yapılmıştır. Dipeptidin 10 adet torsiyon açıları Şekil 4.4 de dipeptit üzerinde gösterilmektedir. Bu konformasyon işlemi sonucu en düşük enerjiye sahip olan konformasyon enerjisinin D9,D11 torsiyon açısına ait olduğu görülmüş ve enerji değeri -1354.18108 Hartree olarak hesaplanmıştır.

Yapılan Potansiyel enerji yüzeyi taraması hesaplamaları sonucunda en düşük enerjiye sahip olan konformerin optimize edilmiş geometri parametreleri ve titreşim frekans değerleri yine Gaussian 03 programında B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyleri kullanılarak hesaplanmış ve bu konformerin elektronik enerjisi aynı teori düzeylerinde sırasıyla -1354.1798 Hartree, -1354.2237 Hartree, -1354.4640 Hartree olarak bulunmuştur. Bu değerler Tablo 4.4 de gösterilmektedir. Tablo 4.4 de görüldüğü gibi en düşük enerji 6-311++G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidi 117 tane temel titreşim dalga sayısına sahiptir. Titreşimsel kiplerinin işaretlemesinin yapılabilmesi için potansiyel enerji dağılımı (%PED) hesaplamaları yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.9 da gösterilmiştir. Met-Tyr dipeptidinin NRS 3100 Micro Raman Spektrometresi kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arasında Raman spektrumları elde edilmiştir. $4000-400\text{ cm}^{-1}$ IR bölgesinde Jasco 300E FT-IR Spektrometresi (2 cm^{-1} çözünürlük) ile IR soğurma spektrumları elde edilmiştir.

Elde edilen belirgin bandlar spektrum üzerinde işaretlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan dalga sayıları, deneysel dalga sayıları, teorik IR ve Raman şiddet değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.9 da verilmiştir.



5.1. TİTREŞİM ANALİZİ

Met-Tyr dipeptidi için deneysel olarak gözlenen dalgasayıları, bu molekül için teorik olarak elde edilen ölçeklendirilmiş dalgasayısı, IR ve Raman şiddet değerleri ile birlikte Tablo 4.9 da listelenmiştir. Dipeptidin deneysel IR ve Raman spektrumlarının 3600-2500 ve 1900-400 cm^{-1} bölgeleri şekil 4.7 ve şekil 4.8 de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Teorik ve deneysel spektrum karşılaştırmaları da 3600-2500 cm^{-1} (Ra), 1800-200 cm^{-1} (Ra), 4000-400 cm^{-1} (IR) bölgelerinde şekil 4.9, şekil 4.10 ve şekil 4.11 de gösterilmiştir. Met-Tyr dipeptidinin 895-790 cm^{-1} bölgesindeki Raman spektrumunun band bileşen analizi ise şekil 4.12 de gösterilmiştir.

O-H Gerilme Titreşimi: OH gerilmesi literatürde 3550-3350 cm^{-1} aralıklarında görülmektedir [19,27,36]. Met-Tyr dipeptidine ait OH gerilmeleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 3702 ve 3616 cm^{-1} olarak , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3656 ve 3575 cm^{-1} olarak ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde ise 3651 ve 3577 cm^{-1} dalga sayısı değerlerine sahiptirler. OH gerilme titreşimi Pro-Tyr dipeptidine ait çalışmada B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3657 ve 3581 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde ise 3582 ve 3515 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır[19]. Hesaplanan frekans değerlerimizin literatürdeki çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

NH Titreşimleri: NH gerilmesi 3500-3300 cm^{-1} , NH_2 asimetric gerilme titreşimi 3500-3420 cm^{-1} ve NH_2 simetric gerilme titreşimi 3420-3340 cm^{-1} bölgelerinde gözlenmektedir[28]. Met-Tyr dipeptidinde peptit grubuna ait NH gerilimi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 3474 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3447 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 3450 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Deneysel IR spektrumunda bu mod 347 cm^{-1} de görülmektedir.

Met-Tyr dipeptidindeki Metionine ait NH_2 asimetric ve simetric bağ gerilmeleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 3442 ve 3365 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3420 ve 3335 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde ise 3403 ve 3323 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidinin deneysel IR spektrumunda Metionine ait NH simetric bağ gerilmesi 3267 cm^{-1} olarak görülmüştür. Ala-Gln dipeptidine ait çalışmada NH_2 ye ait asimetric ve simetric bağ gerilmeleri sırasıyla deneysel IR spektrumunda bu modlar 3400 ve 3332 cm^{-1} de, Raman spektrumunda ise 3393 ve 3330 cm^{-1} de görülmüştür[30].

Met-Tyr dipeptidinde NH_2 ye ait makas hareketi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1644 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1634 cm^{-1} ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1624 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidinin deneysel IR spektrumunda bu mod 1543 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ala-Gln dipeptidine ait çalışmada ise bu değerler IR spektrumunda 1648 ve 1605 cm^{-1} de, Raman spektrumunda ise 1636 ve 1600 cm^{-1} de görülmüştür[30]. 5-Aminoquinoline molekülü için yapılan hesaplamalarda NH_2 ye ait makas hareketi deneysel IR spektrumunda 1653 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 1656 cm^{-1} de gözlenmiştir[41].

CN bağ gerilme titreşimi için karşılık gelen dalgasayısı, B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyi için 1130 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyi için 1122 cm^{-1} ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyi için 1116 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel IR spektrumunda bu mod 1118 cm^{-1} de gözlenmiştir.

C-S Titreşimleri: C-S gerilim modu $710-570 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Met-Tyr dipeptidinde CS titreşim modu B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 706 ve 698 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 701 ve 696 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde ise 696 ve 691 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidinin deneysel IR spektrumunda bu modlar 693 cm^{-1} ve Raman spektrumunda 706 ile 695 cm^{-1} de gözlenmiştir. Met-Gly dipeptidine ait çalışmada IR spektrumunda bu mod 730 cm^{-1} de gözlenmiştir[35].

C-N Titreşimleri: Met-Tyr dipeptidinin peptit grubuna ait CN amid titreşimi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1199 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1194 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1183 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Ser dipeptidine ait çalışmada IR spektrumunda 1202 , Raman spektrumunda 1204 cm^{-1} olarak bulunmuştur[27].

Met-Tyr dipeptidinin bir diğer CN titreşimi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1504 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1498 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1484 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dipeptidin deneysel IR spektrumunda bu mod 1498 cm^{-1} ve Raman spektrumunda 1504 cm^{-1} de gözlenmiştir. Met-Ser dipeptidinde ise IR spektrumunda 1494 cm^{-1} de olarak gözlenmiştir[27].

CH,CH₂ ve CH₃ Titreşimleri: Metilen grubunun asimetric gerilme titreşimleri 3000±50 cm⁻¹, simetric gerilme titreşimleri 2965±30 cm⁻¹ aralığında görölmektedir[29, 37].

Met-Tyr dipeptidindeki Metionine ait CH₃ asimetric bağ gerilmeleri monomer yapıda B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 3018, 2998 cm⁻¹, B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3003, 2982 cm⁻¹ de ve 6-31 G(d,p) teori düzeyinde 3009, 2987 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu mod Met-Tyr dipeptidinin deneysel IR spektrumunda 3020, 3006 cm⁻¹ de, Raman spektrumunda 3018, 3004 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Met-Tyr dipeptidinde Metionine ait CH₂ asimetric bağ gerilmeleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 2981 cm⁻¹, B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 2965 cm⁻¹ ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 2969 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidinin deneysel Raman spektrumunda bu mod 2988 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Cyclo(His-Phe) molekülü için yapılan çalışmada ise asimetric CH₂ bağ gerilmesi IR spektrumunda 2998 cm⁻¹, 2972 cm⁻¹; Raman spekturmunda 3003 cm⁻¹ ve 2963 cm⁻¹ de gözlenmiştir[17].

Met-Tyr dipeptidinin içindeki Tirozine ait CH₂ asimetric bağ gerilmesi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 2993 ve 2980 cm⁻¹, B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 2978, 2964 cm⁻¹, B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 2976 ve 2958 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Dipeptidin deneysel IR spektrumunda bu modlar 2989 ve 2976 cm⁻¹ de, Raman spektrumunda 2995 ve 2977 cm⁻¹ de görölmüştür. Met-Ser dipeptidi üzerinde yapılan çalışmalarda CH₂ asimetric bağ gerilmesi B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 2977 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Met-Ser dipeptidi için IR spektrumunda bu mod 2974 cm⁻¹ de ve Raman spektrumunda 2972 cm⁻¹ de gözlenmiştir[27].

Met-Tyr dipeptidinde Metionine ait CH₃ simetric bağ gerilmeleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 2925 cm⁻¹, B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 2905 cm⁻¹ ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 2910 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidine ait deneysel IR spektrumunda bu mod 2928 cm⁻¹ de, Raman spektrumunda 2925 cm⁻¹ de görölmektedir.

Met-Tyr dipeptidin içindeki Metionine ait CH₂ simetric bağ gerilme titreşimleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 2962, 2933, 2921 cm⁻¹, B3LYP/6-31++G(d,p)

teori düzeyinde 2947, 2913, 2902 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 2956, 2916, 2908 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dipeptide ait IR spektrumunda bu modlar 2946, 2915 cm^{-1} de, Raman spektrumunda ise 2949, 2930, 2916 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Met-Tyr dipeptidindeki Tirozine ait CH_2 simetrik bağ gerilmeleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 2937 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 2918 cm^{-1} ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 2920 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Tirozin ayrıca aromatik CH gerilme titreşimine sahiptir. Aromatik CH gerilme modu Met-Tyr dipeptidinde B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 3081, 3055, 3051,3037 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3067, 3039, 3036, 3021 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 3068, 3039, 3036, 3020 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidine ait deneysel IR spektrumunda bu modlar 3080, 3042 cm^{-1} de, Raman spektrumunda ise 3060, 3037 cm^{-1} de gözlenmiştir. Yapılan literatur çalışmasında Pro-Tyr dipeptidinde Tirozine ait aromatik CH gerilme titreşimleri B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 3066, 3042, 3034, 3023 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde ise 3070, 3049, 3039, 3024 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Pro-Tyr dipeptidine ait deneysel IR spektrumunda bu modlar 3071, 3047, 3019 cm^{-1} , Raman spektrumunda 3060, 3036, 3026 cm^{-1} olarak görülmüştür[19]. Primidone çalışmasında ise primidone molekülü içi aromatik CH gerilme titreşimleri IR spektrumunda 3061 cm^{-1} , Raman spektrumunda 3061 cm^{-1} , 3057 cm^{-1} ve 3053 cm^{-1} olarak işaretlenmiştir[33]. Elde etmiş olduğumuz bu sonuçların literaturdeki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Yapılan literatur çalışmasında Prolin amino asiti için makas hareketi 1455±55 cm^{-1} de, wagging hareketi 1350±85 cm^{-1} de, twisting hareketi 1290±45 cm^{-1} de, rocking hareketi ise 890±55 cm^{-1} de görülmektedir[31].

Met-Tyr dipeptidinde Metionine ait CH_2 makas hareketi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1464, 1459, 1453, 1447 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1455, 1450, 1445, 1439 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1448, 1445, 1435, 1434 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dipeptidin deneysel IR spektrumunda bu modlar 1464, 1453, 1434 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 1460, 1442 cm^{-1} de gözlenmiştir. Dipeptid içindeki Tirozine ait CH_2 makas hareketi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1467 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1458 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1451 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidine ait deneysel Raman

spektrumunda bu mod 1467 cm^{-1} de gözlenmiştir. Pro-Tyr dipeptidine ait çalışmada Proline ait makas hareketi Raman spektrumunda 1456cm^{-1} de, Tirozine ait makas hareketi ise IR spektrumunda 1448 cm^{-1} , Raman spektrumunda 1449 cm^{-1} de gözlenmiştir[19]. Literatürde Cyclo(Gly-Val) dipeptidine ait çalışmada makas titreşim hareketi IR spektrumunda 1455 cm^{-1} , Raman spektrumunda 1449 cm^{-1} de işaretlenmiştir[34]. Literatürdeki değerlerle elde ettiğimiz sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Met-Tyr dipeptidinde Metionine ait CH_2 wagging hareketi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde $1345, 1273\text{ cm}^{-1}$, B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde $1340, 1261\text{ cm}^{-1}$, B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde $1331, 1265\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Dipeptide ait deneysel IR spektrumunda bu modlar 1279 cm^{-1} de gözlenmiştir. Met-Ser dipeptidine ait çalışmada wagging hareketi deneysel IR ve Raman spektrumunda 1382 ve 1381 cm^{-1} de gözlenmiştir[27].

Met-Tyr dipeptidinde Tirozine ait CH_2 twisting hareketi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1176 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1167 cm^{-1} ve B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1159 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dipeptide ait deneysel IR spektrumunda bu mod 1175 cm^{-1} de, Raman spektrumunda 1174 cm^{-1} de görülmüştür. Pro-Tyr dipeptidine ait çalışmada CH_2 twisting hareketi Raman ve IR spektrumunda 1174 cm^{-1} de gözlenmiştir[19].

Halka Titreşimleri: Met-Tyr dipeptidinde Tirozine ait C-C halka titreşimleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde $1630, 1607\text{ cm}^{-1}$, B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde $1626, 1600\text{ cm}^{-1}$, 6-31 G(d,p) teori düzeyinde $1621, 1606\text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Dipeptide ait deneysel IR spektrumunda bu mod 1615 cm^{-1} de, Raman spektrumunda $1617, 1597\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Pro-Tyr dipeptidine ait çalışmada deneysel IR spektrumunda bu mod 1623 cm^{-1} de, Raman spektrumunda $1612, 1594\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir[19].

Met-Tyr dipeptidine ait halka nefes alma hareketi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 850 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 844 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 839 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Dipeptide ait deneysel IR spektrumunda bu modlar 843 cm^{-1} de gözlenmiştir. Pro-Tyr dipeptidine ait çalışmada bu mod Raman spektrumunda 841 cm^{-1} de görülmüştür[19].

C=O, C-O Titreşimleri: C=O titreşimi 1730-1660 cm^{-1} de güçlü band verir [29,32,36]. Met-Tyr karboksil COOH grubu içinde bulunan C=O bağına ait gerilme modu, B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1770 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1720 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1745 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Deneysel IR spektrumunda bu mod 1690 cm^{-1} de Raman spektrumunda ise 1688 cm^{-1} de görülmektedir.

Peptit grubu içinde yer alan diğer C=O bağına ait gerilme titreşimi B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1698 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1690 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde ise 1691 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. IR spektrumunda düşük şiddette 1635 cm^{-1} ve 1573 cm^{-1} de ise kuvvetli bir band olarak gözlenmektedir. Raman spektrumunda bu mod gözlenmemiştir.

Met-Tyr dipeptidinde Tirozine ait C-O gerilmeleri B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde 1259, 1149 cm^{-1} , B3LYP/6-31++G(d,p) teori düzeyinde 1257, 1141 cm^{-1} , B3LYP/6-31G(d,p) teori düzeyinde 1250, 1137 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Met-Tyr dipeptidinin deneysel IR spektrumunda bu modlar 1256, 1148 cm^{-1} de, Raman spektrumunda ise 1248, 1148 cm^{-1} de gözlenmiştir. Pro-Tyr dipeptidine ait çalışmada Tirozine ait C-O gerilmeleri deneysel IR spektrumunda 1268 cm^{-1} de, Raman spektrumunda ise 1265 cm^{-1} de gözlenmiştir[19].

Met-Tyr dipeptidinin yapısal ve titreşimsel özelliklerini açıklayan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ilk defa tarafımızdan elde edilmiş olup benzer çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Çalışmamız orijinal bir çalışmadır.

KAYNAKLAR

- [1]. Erdmann, K., Grosser, N., Schipporeit, K., & Schröder, H. (2006). *The ACE inhibitory dipeptide Met-Tyr diminishes free radical formation in human endothelial cells via induction of heme oxygenase-1 and ferritin*. The Journal of nutrition, 136(8), 2148-2152.
- [2]. Barrett, G. C., & Elmore, D. T. (1998). *Amino acids and peptides*. Cambridge University Press.
- [3]. Altınışık, M., *Amino asitler ve Peptitler*, www. mustafaaltınışık.com, [Ziyaret Tarihi: 10 Ekim 2014].
- [4]. Bingöl, G., 1974, *Proteinler*, Ankara Üni. Eczacılık Fakütesi Yayınları, Sayı:30.
- [5]. Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [6]. Schrader, B. (Ed.). (2008). *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons.
- [7]. Pala, E., Ayan, C., 2012, *Optik, Dalgalar ve Modern Fizik*, Palme Yayıncılık, ISBN: 978-605-355-088-4.
- [8]. Liew, D. S. (2006). *Electromagnetic waves*. Centre for Remote Imaging, Sensing and Processing, 10-27.
- [9]. Sherman, C.P., *Infrared Spectroscopy, Chapter 15*, Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division, [http://fp.okstate.edu/nanotech/Assignments/Readings/Char_Intro/reading %201.2%20ir-hsu.pdf](http://fp.okstate.edu/nanotech/Assignments/Readings/Char_Intro/reading%201.2%20ir-hsu.pdf), [Ziyaret Tarihi: 13 Ocak 2015].
- [10]. *Raman Spectroscopy*, 2006, Advanced Physics Laboratory, <http://instructor.physics.lsa.umich.edu-raman.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 17 Ekim 2014].
- [11]. Kecel, S., 2009, *Pro-Tyr, Glu-Asn ve Ala-Gln Dipeptitlerinin Konformasyon Analizi ve Ab-initio Dft Yöntemleri ile Titreşim Frekans ve Kiplerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İÜ Fen Bil.Enst.
- [12]. BEŞERGİL, B., 2002, *Enstrümental Analiz, IR Teorisi, FTIR, IR Uygulamalar*, http://www.bayar.edu.tr/besergil/enstrümental_analiz.pdf, [Ziyaret Tarihi: 24 Ekim 2014].
- [13]. Bernath, P. F. (2015). *Spectra of atoms and molecules*. Oxford University Press.

- [14]. YAMAN, M., *Enstrümental Analiz Ders Notlari*
http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf, [Ziyaret Tarihi: 13 Ocak 2015].
- [15]. Stuart, B. (2005). *Infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc.
- [16]. Balcı, K., 2003, *Primidin Ve Aminoprimidin Moleküllerinin Serbest Halde Ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması*, Doktora Tezi, İÜ Fen Bil.Enst.
- [17]. Celik, S., Ozel, A. E., Kecel, S., & Akyuz, S. (2012). *Structural and IR and Raman spectral analysis of cyclo (His-Phe) dipeptide*. *Vibrational Spectroscopy*, 61, 54-65.
- [18]. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., and Pople, J. A., 2004, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [19]. Kecel, S., Ozel, A. E., Akyuz, S., Celik, S., & Agaeva, G. (2011). *Conformational analysis and vibrational spectroscopic investigation of l-proline-tyrosine (l-Pro-Tyr) dipeptide*. *Journal of Molecular Structure*, 993(1), 349-356.
- [20]. Cellarier, E., Durando, X., Vasson, M. P., Farges, M. C., Demiden, A., Maurizis, J. C., ... & Chollet, P. (2003). *Methionine dependency and cancer treatment*. *Cancer treatment reviews*, 29(6), 489-499.
- [21]. Cavuoto, P., & Fenech, M. F. (2012). *A review of methionine dependency and the role of methionine restriction in cancer growth control and life-span extension*. *Cancer treatment reviews*, 38(6), 726-736.
- [22]. Jamróz, M. H. (2013). *Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 220-230.
- [23]. Balci, K., & Akyuz, S. (2008). *A vibrational spectroscopic investigation on benzocaine molecule*. *Vibrational Spectroscopy*, 48(2), 215-228.

- [24]. Güneş, E., & Parlak, C. (2011). *DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 5-methoxysalicylic acid*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 82(1), 504-512.
- [25]. Alver, Ö., & Parlak, C. (2010). *DFT, FT-Raman, FT-IR, liquid and solid state NMR studies of 2, 6-dimethoxyphenylboronic acid*. Vibrational Spectroscopy, 54(1), 1-9.
- [26]. Scott, A.P, Random, J., 1996, *Phys.Chem.*, 100,16502.
- [27]. Bıçak, B., 2014, *Met- Ser Dipeptidinin Titreşim Frekans ve Kiplerinin Konformasyon Analizi ve Ab-Initio Dft Yöntemleri ile İncelenmesi*, Yüksel Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bil.Enst.
- [28]. Kecel-Gunduz, S., Celik, S., Ozel, A. E., & Akyuz, S. (2015). *Structural and vibrational spectroscopic elucidation of sulphuric acid in solid state*. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 33(2), 322-343.
- [29]. Roeges, N. P. (1994). *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*. Wiley.
- [30]. Kecel, S., Ozel, A. E., Akyuz, S., & Celik, S. (2010). *Conformational analysis and vibrational spectroscopic investigation of L-alanyl-L-glutamine dipeptide*. Spectroscopy, 24(3-4), 219-232.
- [31]. Mary, Y. S., Ushakumari, L., Harikumar, B., Varghese, H. T., & Panicker, C. Y. (2009). *FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of L-proline*. Journal of the Iranian Chemical Society, 6(1), 138-144.
- [32]. Padmaja, L., Ravikumar, C., James, C., Jayakumar, V. S., & Joe, I. H. (2008). *Analysis of vibrational spectra of L-alanylglycine based on density functional theory calculations*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 71(1), 252-262.
- [33]. Celik, S., Kecel-Gunduz, S., Ozel, A. E., & Akyuz, S. (2015). *Structural and vibrational study of primidone based on monomer and dimer calculations*. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 33(4), 911-923.
- [34]. Celik, S., Ozel, A. E., Akyuz, S., Kecel, S., & Agaeva, G. (2011). *Conformational preferences, experimental and theoretical vibrational spectra of cyclo (Gly-Val) dipeptide*. Journal of Molecular Structure, 993(1), 341-348.
- [35]. Koleva, B., Kolev, T., & Todorov, S. (2007). *Structural and spectroscopic analysis of dipeptide L-methionyl-glycine and its hydrochloride*. Chemical Papers, 61(6), 490-496.
- [36]. Jarmelo, S., Reva, I., Carey, P. R., & Fausto, R. (2007). *Infrared and Raman spectroscopic characterization of the hydrogen-bonding network in L-serine crystal*. Vibrational spectroscopy, 43(2), 395-404.

- [37]. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly S.E., 1975, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York.
- [38]. Michalska, D., & Wysokiński, R. (2005). *The prediction of Raman spectra of platinum (II) anticancer drugs by density functional theory*. Chemical physics letters, 403(1), 211-217.
- [39]. Keresztury, G., Holly, S., Varga, J., Besenyi, G., Wang, A. Y., & Durig, J. R. (1993). *Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab-initio calculations of Smethyl-N,N-dimethylthiocarbamate*. Spectrochimica Acta Part A, 49, 2007–2017.
- [40]. Michalska, D., & Wysokinski, R. (2005). *The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory*. Chemical Physics Letters, 403, 211–217.
- [41]. Ozel, A. E., Celik, S., & Akyuz, S. (2009). *Vibrational spectroscopic investigation of free and coordinated 5-aminoquinoline: The IR, Raman and DFT studies*. Journal of Molecular Structure, 924, 523-530.
- [42]. Parr, R. G. (1982). *Density functional theory*. In *Electron Distributions and the Chemical Bond* (pp. 95-100). Springer US.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Demet ÇETİN
Uyruğu	T.C.
E-mail	dcetin_2002@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik /Atom ve Molekül Fiziği	2016
Lisans	Marmara Üniversitesi/Atatürk Eğitim Fakültesi/ Fizik Öğretmenliği	2013
Lise	Ümraniye Süper Lisesi	2008