



**FENİLALANİN MOLEKÜLÜ TÜREVLERİNE Na⁺ ve K⁺ KATYONLARI VE
KONFORMASYON ETKİSİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Mehmet Fatih KAYA

Eskişehir, 2019

**FENİLALANİN MOLEKÜLÜ TÜREVLERİNE Na⁺ ve K⁺ KATYONLARI VE
KONFORMASYON ETKİSİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK
İNCELENMESİ**

MEHMET FATİH KAYA

DOKTORA TEZİ

**Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Özgür ALVER
(İkinci Danışman: Prof. Dr. Alimet Sema ÖZEN)**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ağustos 2019**

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1606F564 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehmet Fatih KAYA'nın "Fenilalanin Molekölü Türevlerine Na⁺ ve K⁺ Katyonları ve Konformasyon Etkisinin Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi" başlıklı tezi 23/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Özgür ALVER	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL	
Üye	: Doç. Dr. İlhami ÇELİK	
Üye	: Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Hasan BİRCAN	

Prof.Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

FENİLALANİN MOLEKÜLÜ TÜREVLERİNE Na^+ ve K^+ KATYONLARI ve KONFORMASYON ETKİSİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Mehmet Fatih KAYA

Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos, 2019

Danışman: Prof. Dr. Özgür ALVER

(İkinci Danışman: Prof. Dr. Alimet Sema ÖZEN)

Fenilalanin bir α -aminoasit olup $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ formülü ile verilir. Genetik bozukluk olan fenilketanöri (PKU) hastalığı fenilalanin molekülünün metabolize olma eksikliğinden kaynaklanır. Kanda uygun olmayan seviyelerde fenilalanin birikimi, özellikle beyin gelişimine olumsuz yönde etkiler göstermektedir. Tedavisi yapılmayan PKU özellikle ileriki yaÖZşlarda zihinsel ve dolayısıyla sosyal gelişime mani olacak sonuçlar doğurmaktadır. Kan plazması kanın toplam hacminin yaklaşık % 55'ini temsil eder. Çoğunlukla sudan oluşur. Bunun yanı sıra çözünmüş proteinler ve Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- ve K^+ gibi elektrolitler ihtiva etmektedir. PKU hastalığının etkin aktörlerinden olan fenilalanin molekülünün kan plazması içerisinde, plazmada yer alan elektrolitlerle etkileşimini incelemek bu çalışmanın ana teması olacaktır. Bu çalışma kapsamı içerisinde fenilalanin molekülü ve türevlerinin Na^+ ve K^+ elektrolitleriyle oluşturduğu olası etkileşim noktaları ve olası yapısal konformasyonlar yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) metoduna ait B3LYP yöntemi ile incelenecektir. Moleküllerin FT-IR ve Raman spektrumları deneysel olarak kaydedilecektir. Teorik hesaplamalar ve deneysel sonucunda fenilalanin molekülüne halojen (F, Cl, ve Br) ve iyon etkisi incelenecektir.

Anahtar Sözcükler: DFT, PED, Titreşim Spektrumu, Fenilalanin

ABSTRACT

THEORETICAL and EXPERIMENTAL INVESTIGATION of THE EFFECT of CONFORMATION and Na^+ and K^+ CATIONS ON PHENYLALANINE DERIVATIVES

Mehmet Fatih KAYA

Department of Physics Program
Programme in Atomic and Molecular Physics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August, 2019

Supervisor: Prof. Dr. Özgür ALVER

(Co-Supervisor: Prof. Dr. Alimet Sema ÖZEN)

Phenylalanine is an α -aminoacid with the formula $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Genetic disorder phenyl ketenuria (PKU) is a result of metabolism problems of phenylalanine. High level of phenylalanine accumulation in blood leads to damage especially in brain development. Untreated PKU causes some mental and so the social problems in following ages. Blood plasma makes up about 55% of the body's total blood volume. It is mostly water. In addition to water, it contains dissolved proteins and electrolytes such as Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- and K^+ . The main objective of this study is to investigate, both experimentally and theoretically, possible interaction points of phenylalanine and the mentioned electrolytes (Na^+ and K^+) and the possible structural conformations that can be obtained. In this study, halogen (F, Cl, and Br) effect on Phenylalanine and its halogenated derivatives of molecular conformation and vibrational spectra will be studied experimentally and theoretically. FT-IR and Raman spectra of the molecule and its 2-halogenated derivatives will be recorded experimentally in the study. The optimized geometric parameters, conformational equilibria, normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments of molecules will be theoretically examined by means of B3LYP hybrid density functional theory (DFT) method. Halogen, conformation and ion effects on the molecules will be studied theoretically and experimentally.

Keywords: DFT, PED, Vibrational Spectrum, Phenylalanine

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince karşılaşılan her zorlukta bana yol gösteren, bilimsel bilgi ve desteklerinin yanısıra her konuda yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Özgür ALVER’e içtenlikle teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Çalışmam sırasında önerileriyle yönlendiren ve yardımını esirgemeyen Ege Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Cemal PARLAK’a teşekkür ederim.

Fikir ve önerileriyle tez çalışmasına katkıda bulunan hocalarım Sayın Doç. Dr. İlhami Çelik, Sayın Prof. Dr. Hakan DAL ve Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL’e teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatım boyunca her daim yanımda olan ve her türlü desteği gösteren değerli çalışma arkadaşlarım Mahir TURSUN, Dr. Özge BAĞLAYAN, ve Dr. Gürkan KEŞAN’a en içten sevgimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme ve sevgili eşim Dr. Esmâ GÜNEŞ KAYA’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Fatih KAYA

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mehmet Fatih KAYA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Özeti	1
2. TEORİK DENEYSEL ÇALIŞMA	5
2.1. Teorik Çalışma	5
2.1.1. Halojen Etkisi	8
2.1.2. Alkali Metal-Ligand Etkileşimleri	9
2.1.3. Fulleren Etkileşimi	11
2.2 Deneysel Çalışma	11
3. TEORİK-DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	13
3.1. Geometrik Yapılar ve En Kararlı konformasyonların bulunması	13
3.2 Halojen Etkisi	14
3.3 Geometrik parametreler	18
3.4 Titreşim İncelemesi	21
3.4.1 Grup frekanslarının incelenmesi	32
3.5 İyon Etkileşimleri	36
3.5.1 Konformasyon Analizi	36
3.5.2 Geometrik parametreler	47
3.6 Kompleks Geometrik parametreleri	53
3.7 Komplekslerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi	54
3.7.1 Phe...Na ve Phe...K Kompleksi	74

3.7.2 2-FPhe...Na ve 2-FPhe...K Kompleksi	75
3.7.3 2-BrPhe...Na ve 2-BrPhe...K Kompleksi	75
3.7.4 2-ClPhe...Na ve 2-ClPhe...K Kompleksi	76
3.8 Fullerene Etkisi	77
3.8.1. C ₆₀ ...Phe etkileşim analizi	78
3.8.2. Alüminyum ve Silikon katkılı sistemlerin analizi	79
3.8.3 Populasyon Analizi	84
4. SONUÇLAR	86
KAYNAKÇA	88
ÖZGEÇMİŞ	



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Çalışmada incelenecek moleküller	3
Çizelge 3.1. Gaz fazındaki Phe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri	13
Çizelge 3.2. Gaz fazındaki 2-FPhe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri	15
Çizelge 3.3. Gaz fazındaki 2-ClPhe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri	16
Çizelge 3.4. Gaz fazındaki 2-BrPhe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri	17
Çizelge 3.5. Gaz halindeki Phe molekülünün ve türevlerinin geometrik parametreleri	19
Çizelge 3.6. Gaz halindeki Phe molekülünün titreşim frekans değerleri	22
Çizelge 3.7. Gaz halindeki 2-FPhe molekülünün titreşim frekans değerleri	25
Çizelge 3.8. Gaz halindeki 2-ClPhe molekülünün titreşim frekans değerleri	27
Çizelge 3.9. Gaz halindeki 2-BrPhe molekülünün titreşim frekans değerleri	29
Çizelge 3.10. Gaz halindeki Phe molekülünün ve türevlerinin bazı termodinamik özellikleri	31
Çizelge 3.11. Phe ve halojen türevlerinin grup frekansları	32
Çizelge 3.12. Phe...Na ⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi	38
Çizelge 3.13. Phe...K ⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi	38
Çizelge 3.14. 2-FPhe...Na ⁺ Optimize parametreler ve konformasyon analizi	40
Çizelge 3.15. 2-FPhe...K ⁺ Optimize parametreler ve konformasyon analizi	40
Çizelge 3.16. 2-ClPhe...Na ⁺ Optimize parametreler ve konformasyon analizi	42
Çizelge 3.17. 2-ClPhe...K ⁺ Optimize parametreler ve konformasyon analizi	42
Çizelge 3.18. 2-BrPhe...Na ⁺ Optimize parametreler ve konformasyon analizi	44
Çizelge 3.19. 2-BrPhe...K ⁺ Optimize parametreler ve konformasyon analizi	44
Çizelge 3.20. Phe ve türevlerinin iyon etkileşimleri konformasyon dağılımı	46
Çizelge 3.21. Phe...Na ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	47
Çizelge 3.22. Phe...K ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	48
Çizelge 3.23. 2-BrPhe...Na ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	48

Çizelge 3.24.	2-BrPhe...K ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	49
Çizelge 3.25.	2-FPhe...Na ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	50
Çizelge 3.26.	2-FPhe...K ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	51
Çizelge 3.27.	2-ClPhe...Na ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	51
Çizelge 3.28.	2-ClPhe...K ⁺ kompleksi geometrik parametreleri	52
Çizelge 3.29.	Gaz halindeki Phe...Na ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri.....	56
Çizelge 3.30.	Gaz halindeki Phe...K ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri	57
Çizelge 3.31.	Gaz halindeki 2-FPhe...Na ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri...	60
Çizelge 3.32.	Gaz halindeki 2-FPhe...K ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri....	62
Çizelge 3.33.	Gaz halindeki 2-BrPhe...Na ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri.	65
Çizelge 3.34.	Gaz halindeki 2-BrPhe...K ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri ..	68
Çizelge 3.35.	Gaz halindeki 2-ClPhe...Na ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri.	70
Çizelge 3.36.	Gaz halindeki 2-ClPhe...K ⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri...	72
Çizelge 3.37.	Phe ve iyon etkileşimi komplekslerinin termodinamik özellikleri...	77
Çizelge 3.38.	İncelenen sistemlerin bağlanma ve çözücü enerjisi(kcal/mol)	81
Çizelge 3.39.	İncelenen sistemlerin bazı enerji (eV) parametreleri	82
Çizelge 3.40.	İncelenen sistemlerin atomlar arası mesafeleri	83
Çizelge 3.41.	Seçilen sistemlerin yük dağılım analizi	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. 2 boyutlu L-Fenilalanin molekülü	1
Şekil 2.1. 3 boyutlu L-Fenilalanin molekülü	5
Şekil 2.2. Phe molekülünün 2 boyutlu konformasyon durumları	7
Şekil 2.3. Phe molekülünün 3 boyutlu konformasyon durumları	8
Şekil 2.4. Halojen bağlanmış 2 boyutlu Phe molekülü türevleri	9
Şekil 2.5. 2 boyutlu Phe ve halojen değişkenli durumlarının (2-FPhe, 2-ClPhe ve 2-BrPhe) incelenen etkileşimleri	10
Şekil 2.6. 3 boyutlu Phe ve halojen değişkenli durumlarının (2-FPhe, 2-ClPhe ve 2-BrPhe) incelenen etkileşimleri	10
Şekil 2.7. Fulleren ve Phe etkileşimi	11
Şekil 3.1. Phe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu	14
Şekil 3.2. Phe molekülünün izomer oluşturma durumu	15
Şekil 3.3. 2-FPhe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu	16
Şekil 3.4. 2-ClPhe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu	17
Şekil 3.5. 2-BrPhe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu	18
Şekil 3.6. Fenilalanin ve türevlerinin teorik düzeyde atom numaralandırmaları	19
Şekil 3.7. Phe molekülünün FT-IR spektrumu	24
Şekil 3.8. Phe molekülünün Raman spektrumu	24
Şekil 3.9. 2-FPhe molekülünün FT-IR spektrumu	26
Şekil 3.10. 2-FPhe molekülünün Raman spektrumu	27
Şekil 3.11. 2-BrPhe molekülünün FT-IR spektrumu	30
Şekil 3.12. 2-BrPhe molekülünün Raman spektrumu	31
Şekil 3.13. Gaz fazında ligand molekül için moleküler elektrostatik alan	37
Şekil 3.14. Phe...Na ⁺ etkileşimi en kararlı C1 konformasyonu M3 konumu ...	39
Şekil 3.15. Phe...K ⁺ etkileşimi en kararlı T1 konformasyonu M3 konumu ...	39
Şekil 3.16. 2-FPhe...Na ⁺ etkileşimi en kararlı T1 konformasyonu M2 konumu	41
Şekil 3.17. 2-FPhe...K ⁺ etkileşimi en kararlı C1 konformasyonu M2 konumu .	41
Şekil 3.18. 2-ClPhe...Na ⁺ etkileşimi en kararlı T2 konformasyonu M2 konumu	43

Şekil 3.19.	2-ClPhe...K ⁺ etkileşimi en kararlı C2 konformasyonu M3 konumu	43
Şekil 3.20.	2-BrPhe...Na ⁺ etkileşimi en kararlı T2 konformasyonu M2 konumu	45
Şekil 3.21.	2-BrPhe...K ⁺ etkileşimi en kararlı T1 konformasyonu M3 konumu	46
Şekil 3.22.	Phe...Na ⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu	55
Şekil 3.23.	Phe...Na ⁺ etkileşimi Raman spektrumu	55
Şekil 3.24.	Phe...K ⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu	59
Şekil 3.25.	Phe...K ⁺ etkileşimi Raman spektrumu	59
Şekil 3.26.	2-FPhe...Na ⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu	61
Şekil 3.27.	2-FPhe...Na ⁺ etkileşimi Raman spektrumu	62
Şekil 3.28.	2-FPhe...K ⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu	64
Şekil 3.29.	2-FPhe...K ⁺ etkileşimi Raman spektrumu	64
Şekil 3.30.	2-BrPhe...Na ⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu	67
Şekil 3.31.	2-BrPhe...Na ⁺ etkileşimi Raman spektrumu	67
Şekil 3.32.	2-BrPhe...K ⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu	69
Şekil 3.33.	2-BrPhe...K ⁺ etkileşimi en kararlı Raman spektrumu	70
Şekil 3.34.	C ₆₀ ...Phe sistemi için optimize yapılar ve hesaplanan DOS spektrumları	78
Şekil 3.35.	Optimize edilmiş Al/Si katkılı fullerenler ve Phe arasındaki olası etkileşim kenarları	80
Şekil 3.36.	Gaz fazında AlC ₅₉ ...Phe (NH ₂) sistemi için moleküler elektrostatik alan	83
Şekil 3.37.	Gaz fazında ligand molekül için için moleküler elektrostatik alan ..	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı
ν	: Titreşim frekansı
λ	: Dalga boyu
μ	: Elektrik dipol moment
h	: Planck sabiti
k	: Kuvvet sabiti
N	: Atom sayısı

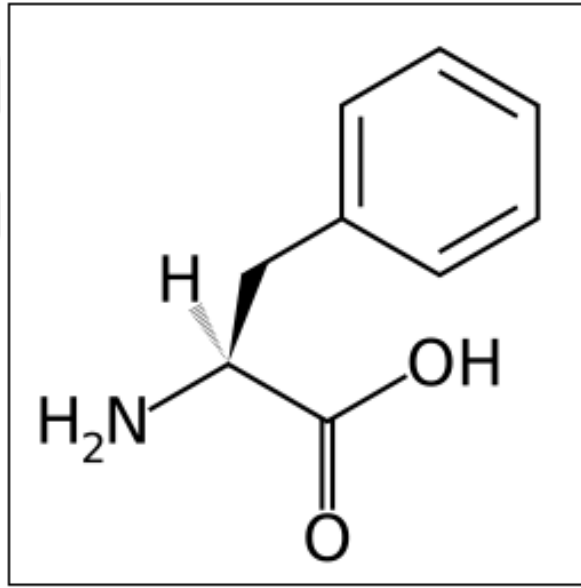
Kısaltmalar

IR	: İnfrared
R	: Raman
FT-IR	: Fourier transform infrared
DFT	: Density functional theory
HF	:Hartree-Fock

1. GİRİŞ

1.1. Literatür Özeti

Fenilalanin (Phe), bir α -aminoasit olup $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ formülü ile verilir. Fenilalanin birçok molekülün öncü yapısını teşkil eder. Memeli canlıların sütünde doğal olarak bulunur ve birçok gıda türünde dolaylı olarak kullanılır. Analjezik ve antidepresan özellikleri vardır [1]. Bu molekülün söz konusu iki formu vardır. Bunlar; doğal formu olan L-Fenilalanin (Şekil 1.1) ve laboratuvar ortamında elde edilen L-Fenilalanin molekülünün ayna yansıması olan D-Fenilalanin şeklinde bulunurlar. İkisinin belirli fraksiyonlarda karışımı olan DL-Fenilalanin molekülünden de söz edilebilir [2-6]. Fenilalanin denilince genellikle doğal olarak bulunan L-Fenilalanin anlaşılır ve yapısı aşağıdaki şekilde verildiği gibidir.



Şekil 1.1. 2 boyutlu L-Fenilalanin molekülü

Genetik bozukluk olan fenilketanöri (PKU) hastalığı fenilalanin molekülünün metabolize olma eksikliğinden kaynaklanır. Başka bir tanımla biyolojik süreçte L-Fenilalanin amino asidinin L-Tirozin amino asidine dönüşüm döngüsünün gerçekleşmemesidir [7]. İlk olarak 1934 yılında Asbörn Föling tarafından tanımlanmıştır [8, 9]. Kanda uygun olmayan seviyelerde fenilalanin birikimi, özellikle beyin gelişimine olumsuz yönde etkiler göstermektedir [9, 10]. Dolayısıyla bu rahatsızlığa sahip kişilerin tükettikleri fenilalanin miktarı düzenlenmelidir [9, 11]. Tedavisi zamanında yapılmayan PKU hastaları epilepsinin yanı sıra, özellikle ileriki

yaşlarda zihinsel ve dolayısıyla sosyal gelişime mani olacak sonuçlarla karşılaşabilmektedir [12, 13]. Erken başlayan ve süreklilik gerektiren tedavi süreçleri zihinsel gelişimdeki kayıplara ciddi derecede engel olabilmektedir [14-17].

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT, Density Functional Theory) çok farklı türlerdeki moleküler yapıların farklı çözücü ortamlarında enerji bakımından kararlı formlarının, bu formlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar gibi geometrik parametrelerin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılır [18, 19]. Ayrıca molekülere ait titreşim frekanslarının tespitinde de bu yöntemden yaygın şekilde istifade edilmektedir [20]. Moleküllerin ve farklı türden ilaçların aktiviteleri ya da etkinlikleri, bu moleküllerin geometrik yapısıyla, bulundukları ortamda yaygın olarak tercih ettikleri hazır bulunuş geometrileriyle çok yakından ilgilidir [21].

Buckminsterfullerenler olarak da bilinen fullerenler, futbol topu şeklindeki yeni bir karbon molekülleri sınıfıdır; 1985 yılında Curl, Kroto ve Smalley [22-25] tarafından keşfedilmiştir. Fulleren ailesinin en ünlü üyesi C_{60} küresel bir yapı içinde düzenlenmiş 60 karbon atomundan oluşur. Fullerende iki tür bağ vardır; beşgen yapılarda 60 adet C – C tek bağları ve altıgenlerde 30 adet karbon-karbon (C=C) çift bağ bulunur. Fullerenler olağanüstü serbest radikal temizleyicileridir [26]. Bunlar serbest radikalleri tutabilir ve herhangi bir hücresel zarara neden olmadan önce nötralize edebilirler. Bu eşsiz fizikokimyasal özellikler nedeniyle, son zamanlarda fullerenlerin muhtemel biyolojik aktiviteleri anti-kanser ajanları [27-29], fotodinamik tedavi (PDT) [30-33], enzim inhibisyonu [31, 34, 35], antiviral aktivite [36], DNA bölünmesi [37-39], antimikrobiyal fotodinamik faaliyetler [39], elektron transferi [40, 41], oftalmoloji [42, 43] ve dermatoloji [43] gibi pek çok alanda kullanılmak üzere araştırılması büyük ilgi görmüştür.

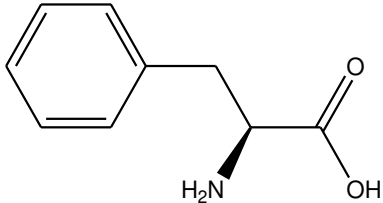
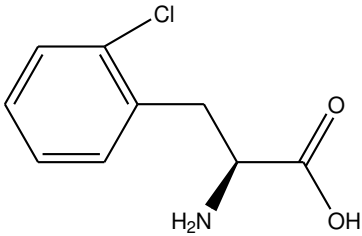
Değiştirilmemiş fullerenlerin önemli bir eksikliği ise, biyolojik olarak uyumlu çözücülerin birçoğunda çözünmez olmalarıdır. Bu nedenden dolayı biyolojik uygulamalarda kullanımları zorlaşmaktadır. Bu nedenle, fullerenler de suda çözünürlük elde etmek için bazı çözücülerle kimyasal olarak değiştirilmeli veya işlevselleştirilmelidir [44-46]. Suda çözünür fullerenlerin hücre içi peroksidasyon seviyesini düşürdüğü kanıtlanmıştır [47].

Kan plazması kanın toplam hacminin yaklaşık % 55'ini temsil eder ve çoğunlukla sudan oluşur. Bunun yanı sıra yapısında çözünmüş proteinler ve Na^+ ve K^+ gibi elektrolitler içermektedir. Bu çalışma kapsamı içerisinde fenilalanin molekülü ve

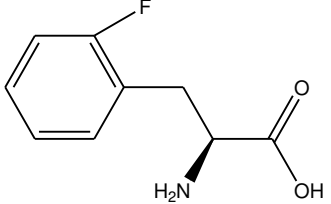
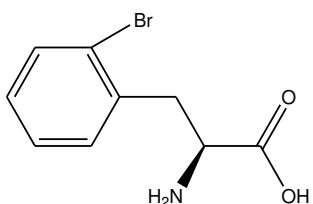
türevlerinin adı geçen iyonlardan Na^+ ve K^+ ile oluşturduğu olası etkileşim noktaları ve olası yapısal konformasyonları teorik ve deneysel metotlar kullanılarak incelenecektir. Elde edilen sonuçların hastalığın tedavisine yönelik geliştirilecek olası ilaçların etkinliği ve moleküler tasarımı hakkında ışık tutabilme olasılığı bu tezin ana motivasyonudur. Bu sebeplerden dolayı deneysel olarak test, uygulama ya da sentez gibi aşamalara geçmeden, teorik modellemelerin ve temel deneysel verilerin sağlayacağı ön bilgi ve bulgular oldukça önem arz etmektedir. Seçilecek bir ortam içerisinde test edilecek yapıların konformasyonları, enerji durumları ve tercih ettiği üç boyutlu yapıya bağlı olarak etkileşime açık moleküler bölgelerin tespiti için deneysel olarak çok sayıda dene ve gör yöntemi izlemektense, teorik metotlar kullanılarak bir takım ön cevaplar alınabilir. Bu çalışmanın teorik kapsamı içerisinde yapılmak istenen esas amaç budur.

Fenilalanin molekülü ve türevlerinin (Çizelge 1.1), kan plazması içerisinde de bulunan iyonlarla oluşturabileceği muhtemel yapılar, farklı teorik seviyelerde yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenecektir. Çalışma sonucunda moleküler yapıların optimize edilmiş geometrik yapıları, kararlı konformasyonlarına ait enerji değerleri tespit edilerek, adı geçen iyonlarla fenilalanin molekülünün oluşturması muhtemel yapıları teorik olarak modellenecek ve bu yapılar araştırılacaktır. Moleküllerin iyonlarla etkileşim kompleksleri sentezlenerek infrared ve Raman spektroskopisi kullanılarak elde edilen sonuçlar teorik sonuçlarla karşılaştırılacaktır. Ayrıca Fenilalanin molekülünün Alüminyum (Al) ve Silisyum (Si) katkılı ve serbest C_{60} fullerene molekülü ile etkileşimi incelenecektir.

Çizelge 1.1. Çalışmada incelenecek moleküller

Molekül İsmi	Molekül Yapısı	Molekül İsmi	Molekül Yapısı
L-fenilalanin (Phe)		2-Kloro fenilalanin (2-ClPhe)	

Çizelge 1.1. (Devam) Çalışmada incelenecek moleküller

2-Floro fenilalanin (2-FPhe)		2-Bromo fenilalanin (2-BrPhe)	
------------------------------------	---	-------------------------------------	--

Literatüre bakıldığında Fenilalanin ile ilgili birçok çalışma bulunsa da, fenilalanin molekülü ve türevleri (2-FPhe, 2-ClPhe ve 2-BrPhe) üzerine halojen, iyon ve C₆₀ etkisini deneysel ve teorik metodlarla inceleyen bir çalışmanın olmadığı görülmektedir.

Bu çalışmada ele alınan tüm moleküllerin en kararlı geometrik yapılarını bulmak amacıyla 3 boyutlu konformasyon modellemeleri ve bu yapıların optimizasyonu, ayrıca FT-IR ve Raman spektrumları teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Phe molekülünün yanı sıra aromatik halkadaki H atomu halojenlerle (F, Cl, Br) değiştirilerek ve bütün yapıların Sodyum (Na) ve Potasyum (K) ikame edilmesiyle oluşturulan 12 ayrı yapı incelenmiştir. Bu yapılara ek olarak Phe ve C₆₀ moleküllerinin oluşturduğu yapı teorik düzeyde modellenerek araştırılmıştır. Modellenen bütün bu yapıların, DFT metoduna ait B3LYP yöntemi ile yapılan teorik hesaplamaları sonucunda, moleküler modelleme ile yapı farklılıkları ortaya koyulmuştur.

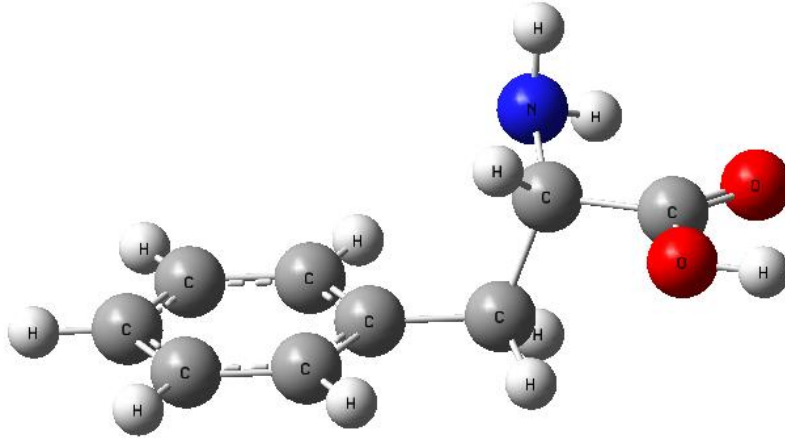
Teorik hesaplamalar sonucunda moleküllerin 2 ve 3 boyutlu geometrik yapıları, etkileşim bölgelerinin konumu, infrared ve Raman titreşim frekansları ve şiddetleri ve her bir titreşim modunun işaretlenmesi, termodinamik özelliklerinin değerleri ve deneysel FT-IR ve Raman spektrumlarının incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. TEORİK-DENEYSEL ÇALIŞMA

Ana molekül olarak ele alınan Phe molekülü ve bu molekülün halojen değişkenli 3 türev molekülü (2-FPhe, 2-ClPhe ve 2-BrPhe), bütün moleküllerin Na^+ ve K^+ etkileşimi ayrıca Phe molekülünün Al ve Si ikame edilmiş fulleren ile etkileşimi konformasyonel düzeyde incelenmiştir. Bu yapıların konformasyon hesaplama sonuçları, en kararlı yapıların atomlar arası bağ uzunluğu, bağ açıları gibi geometrik parametrelerinin yanısıra infrared ve Raman titreşim frekans ve işaretlemeleri, termodinamik özellikler hakkında bilgiler vermektedir.

2.1. Teorik Çalışma

Fenilalanin (Şekil 2.1) ve bu molekülün halojen değişkenli 3 türev moleküllerinin (Çizelge 1.1) hesaplamaları, 4 konformasyon durumu göz önünde bulundurularak, C_1 nokta grubunda, iyon etkileşimleri dahil toplamda 480 teorik hesap B3LYP yöntemi, 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Phe molekülü için en kararlı olabilecek olası konformasyon teorik seviyede modellenip, hesaplamalar sonrasında enerji kıyaslama metodu ile bulunmuştur. En kararlı yapılar geometrik yapı ve titreşim işaretlemeleri gibi ikincil hesaplar için kullanılmıştır. Ayrıca Phe ve fulleren etkileşimini incelemek için bu iki yapıya uygun M062X ve B3LYP metodları 6-31G(d) baz setinde gaz ve sıvı ortamları için kullanılmıştır.



Şekil 2.1. 3 boyutlu L-Fenilalanin molekülü

Gerçekleştirilen tüm hesaplamalar MSI GS72 dizüstü bilgisayar kullanılarak yapılmıştır. Titreşim hesaplamaları için Gaussian 09.A1 [48], titreşim işaretlemeleri ve

teorik titreşim spektrumları için GaussView 5.0.8 [49] programları kullanılmıştır. Ayrıca molekülün her bir normal titreşim modu için iç koordinatlarının göreceli katkılarını gösteren ve böylece her bir modun karakterini sayısal olarak belirlemeyi sağlayan potansiyel enerji dağılım yüzdelerinin hesaplamaları VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) [50] programı ile gerçekleştirilmiştir. Gaussian 09.A1 programında yer alan polarize süreklilik modeli geometriler, serbest enerjiler ve titreşim enerjileri için kullanılmıştır [51]. Ayrıca teorik hesaplamalar sonucu elde edilen Raman aktivite değerleri,

$$I_i = f(\nu_o - \nu_i)^4 \left(\frac{S_i}{\nu_i} \right) \left[1 - \exp\left(\frac{h c \nu_i}{k T} \right) \right]$$

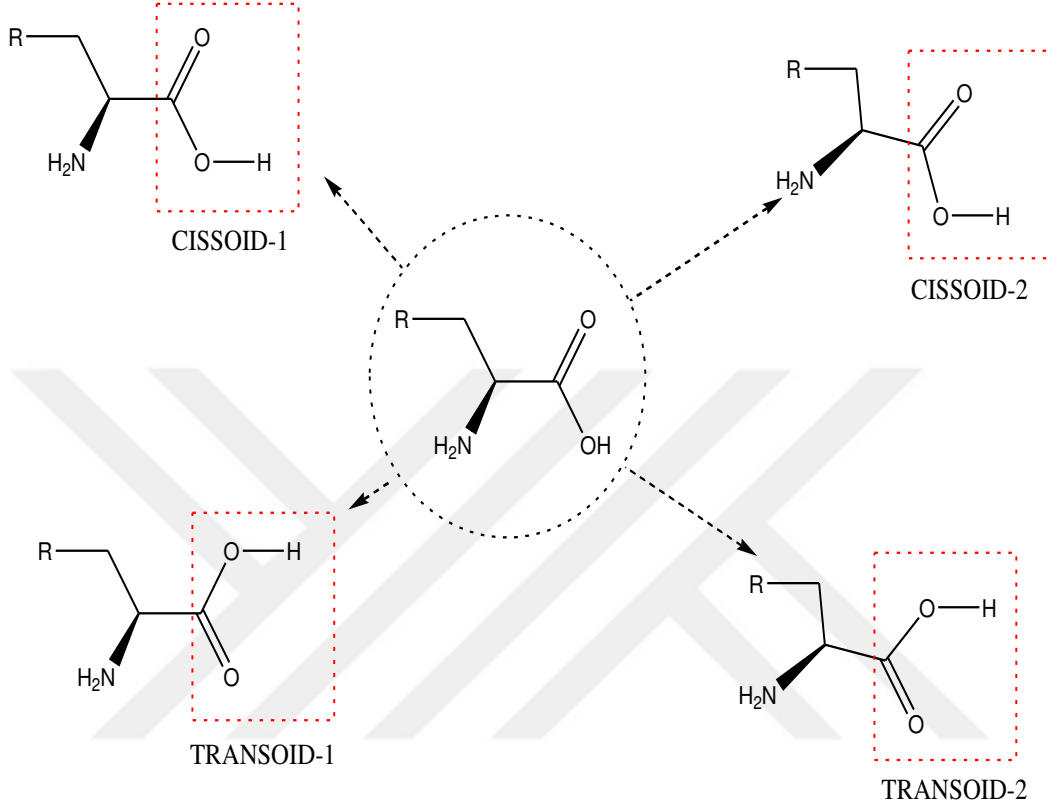
formülüne göre bağlı Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür. Burada; ν_o lazerin dalga sayısı, ν_i normal titreşim modunun dalga sayısı, S_i normal titreşim modunun Raman aktivitesi, f tüm pik şiddetleri için uygun normalizasyon sabiti (10^{-14}), h Planck sabiti, k Boltzmann sabiti, c ışık hızı ve T sıcaklıktır [52].

Bir molekül E (özdeşlik operatörü) dışında herhangi bir simetri elemanına sahip değilse molekülün sahip olduğu nokta grubu C_1 'dir. Molekül hem E simetri elemanına hem de σ düzlem simetrisine sahip ise molekülün sahip olduğu nokta grubu C_s olur. σ simetri elemanında bir düzlemdeki yansımadan bahsedilir [53]. Çalışmada kullanılan bütün yapıların simetri yapısı incelenerek C_1 nokta grubuna ait olduğu tespit edilip, hesaplamalar bu nokta grubunda yapılmıştır.

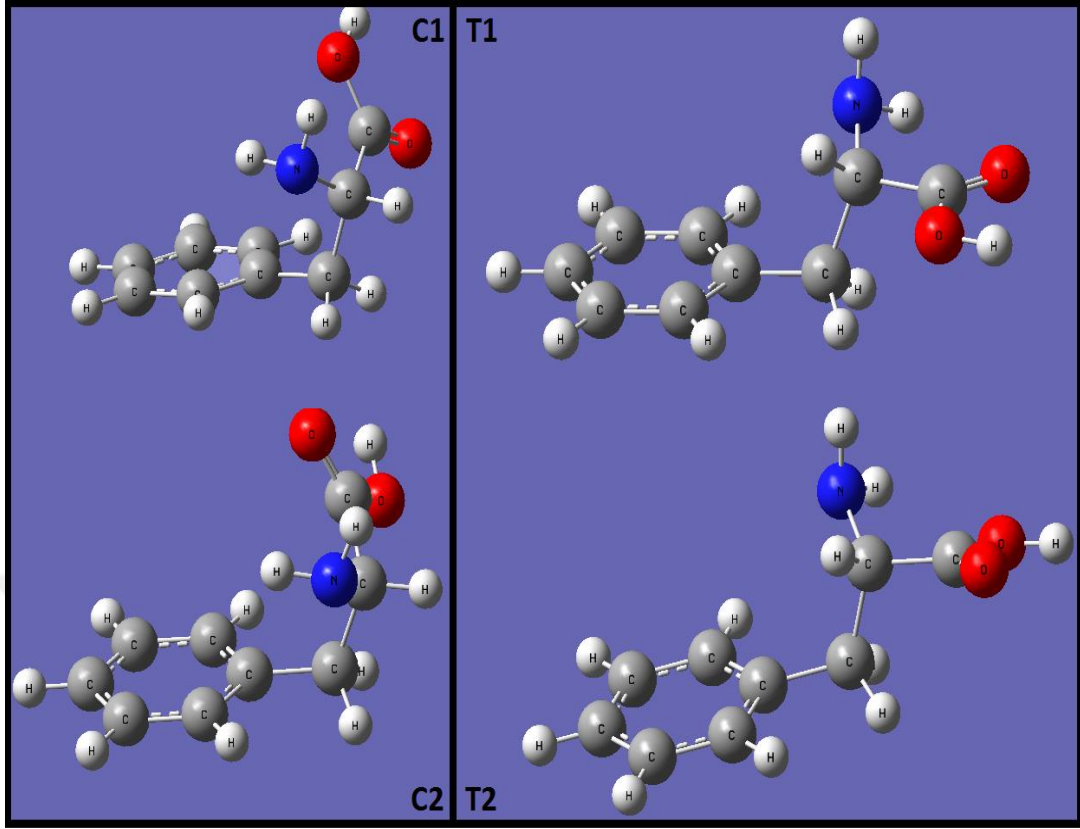
Moleküllerdeki konformasyon çalışması için molekülün alanın kısmındaki konformasyon durumları incelenmiştir. Bu konformasyonlar Şekil 2.2'de gösterildiği gibi karbaldehit'e ait olan CO-OH gruplarının dönmesiyle oluşturulan cisoid ve transoid konformasyonlarının yanı sıra zincir üzerinde yer alan NH_2 molekül grubunun geometrik durumuna göre cisoid-2 ve transoid-2 konformasyonlarıdır [54, 55]

Moleküllerin farklı geometrik konformasyonları aynı molekülün farklı fiziksel ve kimyasal özellik göstermesine sebep olabilir. Örneğin, bir biyomolekülün bazı özelliklerini gösterebilmesi için o molekülün belirli bir konformasyonda bulunması gerekir. Moleküllerin en kararlı konformasyonu, molekülün en düşük enerjili konformasyonudur. Moleküllerin en kararlı konformasyonlarını bulmak için, molekülün farklı geometrik durumlardaki bütün yapılarını teorik olarak hesaplamak ve sonrasında enerji karşılaştırması yapmak gerekir. Bu karşılaştırmaya konformasyonel analiz denir. Fenilalanin molekülü konformasyon çalışması için molekülün O-H ve C=O gruplarının

dönme özelliğinden faydalanılarak 4 farklı konformasyonu Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’de görüldüğü gibi modellenmiştir. Modellenen konformasyonlara cissoid-1 (C1), transoid-1 (T1) cissoid-2 (C2) ve transoid-2 (T2) isimleri verilmiştir.



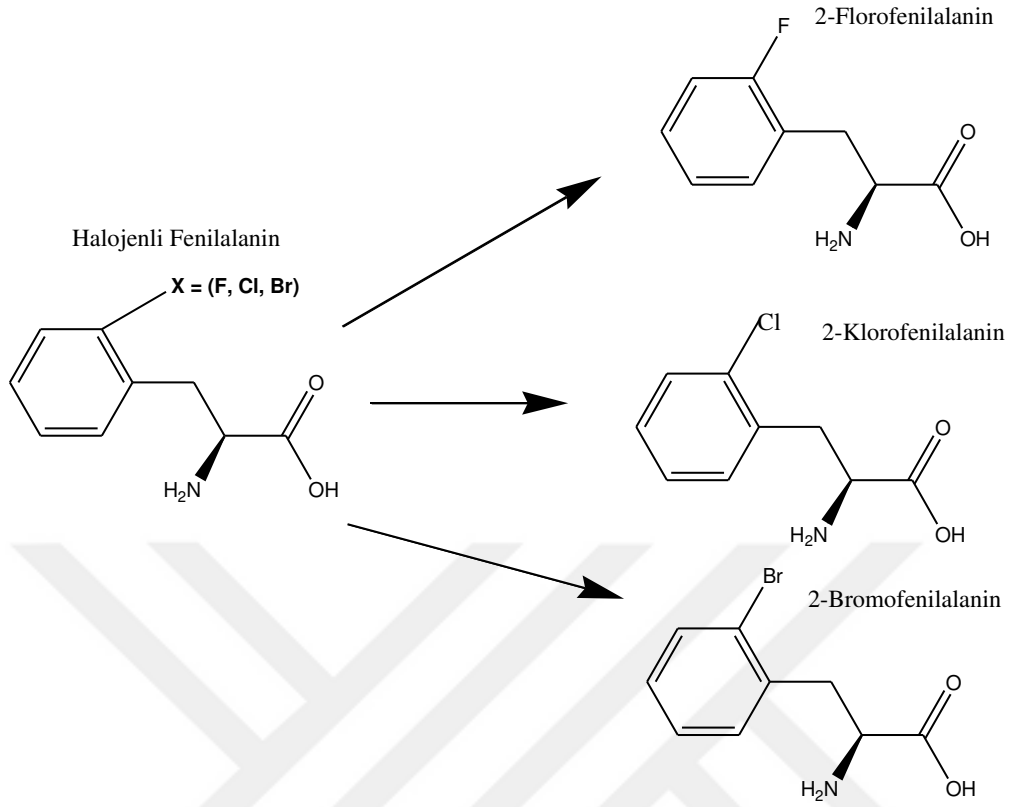
Şekil 2.2. Phe molekülünün 2 boyutlu konformasyon durumları



Şekil 2.3. Phe molekülünün 3 boyutlu konformasyon durumları

2.1.1. Halojen etkisi

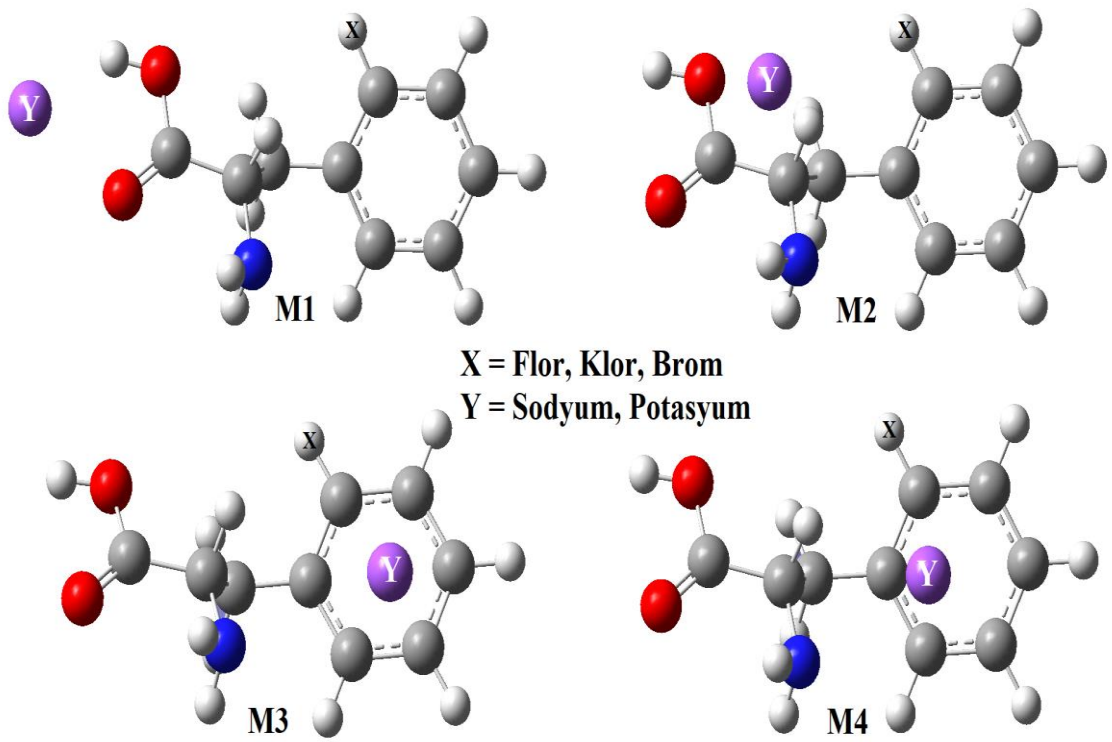
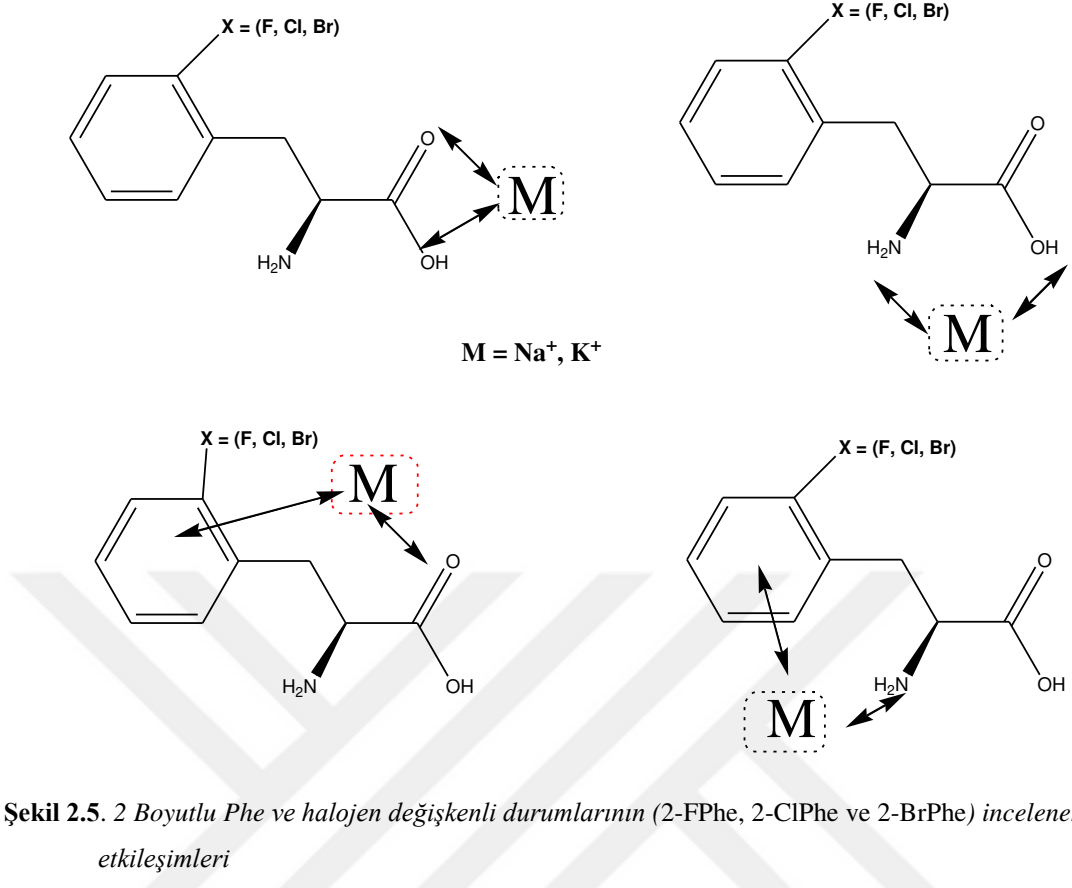
Şekil 2.4’de gösterildiği gibi, Phe molekülüne halojen etkisini incelemek amacıyla, molekülün halka kısmındaki bir hidrojen atomu yerine halojen atomları (F, Cl ve Br) bağlanarak konformasyon ve enerji bariyeri çalışması yapılmıştır.



Şekil 2.4. Halojen bağlanmış 2 boyutlu Phe molekülü türevleri

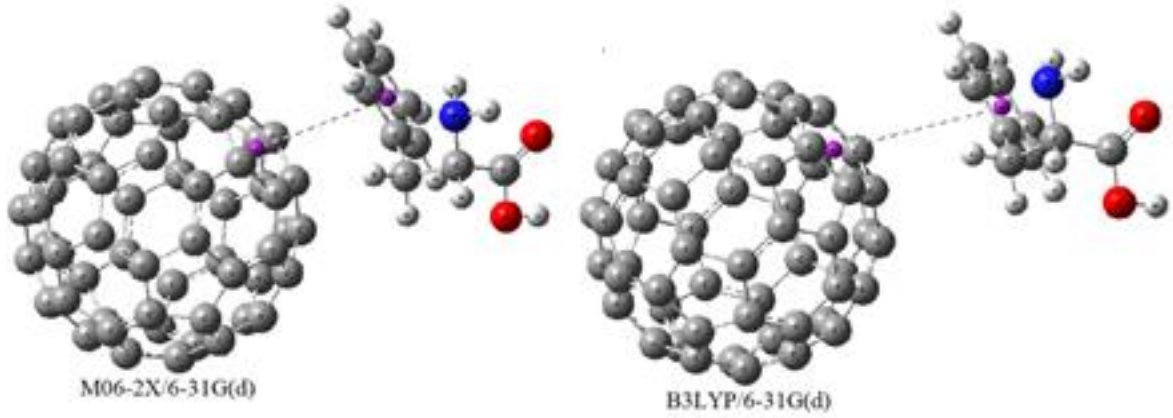
2.1.2. Alkali metal-ligand etkileşimleri

Çalışmada Phe molekülü ve halojen değişkenli türevleri, Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilen geometride modellenerek ve kuantum kimyasal hesaplamaları yapılarak molekül-alkali metal etkileşimi ile ortaya çıkacak en kararlı konformasyonları belirlenmiş olup bu konformasyonların geometrik parametreleri, titreşim frekansları ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.



2.1.3. Fulleren Etkileşimi

Bu bölümde optimize edilmiş moleküler geometriler (Şekil 2.7), bazı önemli yapısal parametreler, elektronik özellikler, NBO analizleri ve Si ve Al katkılı C₆₀ ve Phe amino asit molekülü arasındaki olası etkileşim mekanizmaları, kuantum mekanik hesaplama metodlarından M062X ve B3LYP ile 6-31G(d) baz setinde gaz ve sıvı ortamları için araştırılmıştır.



Şekil 2.7. Fulleren ve Phe etkileşimi

2.2. Deneysel Çalışma

Bu çalışma kapsamında L-fenilalanin, 2-florofenilalanin, 2-bromofenilalanin, L-fenilalanin sodyum kompleksi (Phe...Na), L-fenilalanin potasyum kompleksi (Phe...K), 2-florofenilalanin sodyum kompleksi (2-FPhe...Na), 2-florofenilalanin potasyum kompleksi (2-FPhe...K), 2-bromofenilalanin sodyum kompleksi (2-BrPhe...Na) ve 2-bromofenilalanin potasyum (2-BrPhe...K) komplekslerinin sentezleri ve spektrumları Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, FT-IR ve Raman Spektroskopi laboratuvarında bulunan IFS 66v/S Spektrometresi ile 2 cm⁻¹ çözünürlükle 4000-400 cm⁻¹ bölgelerinde KBr pellet metoduyla alınmıştır. Raman spektrumları ise Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, FT-IR ve Raman Spektroskopi laboratuvarında bulunan Senterra Dispersif Raman Mikroskop ile 3 cm⁻¹ çözünürlükle 4000-50 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır.

Serbest ligand halinde temin edilen moleküllerin (L-fenilalanin, 2-florofenilalanin, 2-bromofenilalanin), spektrumları herhangi bir safsızlaştırma yapılmadan elde edilmiştir. Fenilalanin ve iyonların oluşturduğu yapıları (L-fenilalanin

sodyum kompleksi, L-fenilalanin potasyum kompleksi, 2-florofenilalanin sodyum kompleksi, 2-florofenilalanin potasyum kompleksi, 2-bromofenilalanin sodyum kompleksi ve 2-bromofenilalanin Potasyum kompleksi) elde etmek için literatürden faydalanılarak toz halindeki amino asit (1.0 mmol), sulu bir NaOH (ya da KOH) (0.1 M, 10 mL, 1.0 mmol) çözeltisinde manyetik karıştırıcı ile çözülmüştür. Çözücünün buharlaştırılması ile, renksiz toz halinde bir amino asit sodyum veya potasyum tuzu elde edilmiştir [56]. Elde edilen tozun oda sıcaklığında kısa bir süre bekletilmesine izin verildikten sonra başka bir işleme tabi tutulmadan FT-IR ve Raman spektrumları alınmıştır.

3. TEORİK-DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde çalışmada ele alınan fenilalanin molekülü, bu molekülün halojenlerle türetilmiş 3 türevi, ve bütün bu yapıların sodyum ve potasyum iyonlarıyla etkileşim ile oluşan yapılarının geometrik parametreleri üzerine yapılan hesaplama sonuçları incelenecektir. FT-IR ve Raman spektrumlarıyla teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim frekansları deneysel ve teorik olarak incelenerek titreşim frekansları üzerindeki halojen ve iyon etkisi (F, Cl ve Br) tartışılacaktır. Ayrıca Fenilalanin molekülünün, alüminyum ve silisyum katkılı fullerene molekülü ile oluşan etkileşim yapısına dair sonuçlar tartışılacaktır.

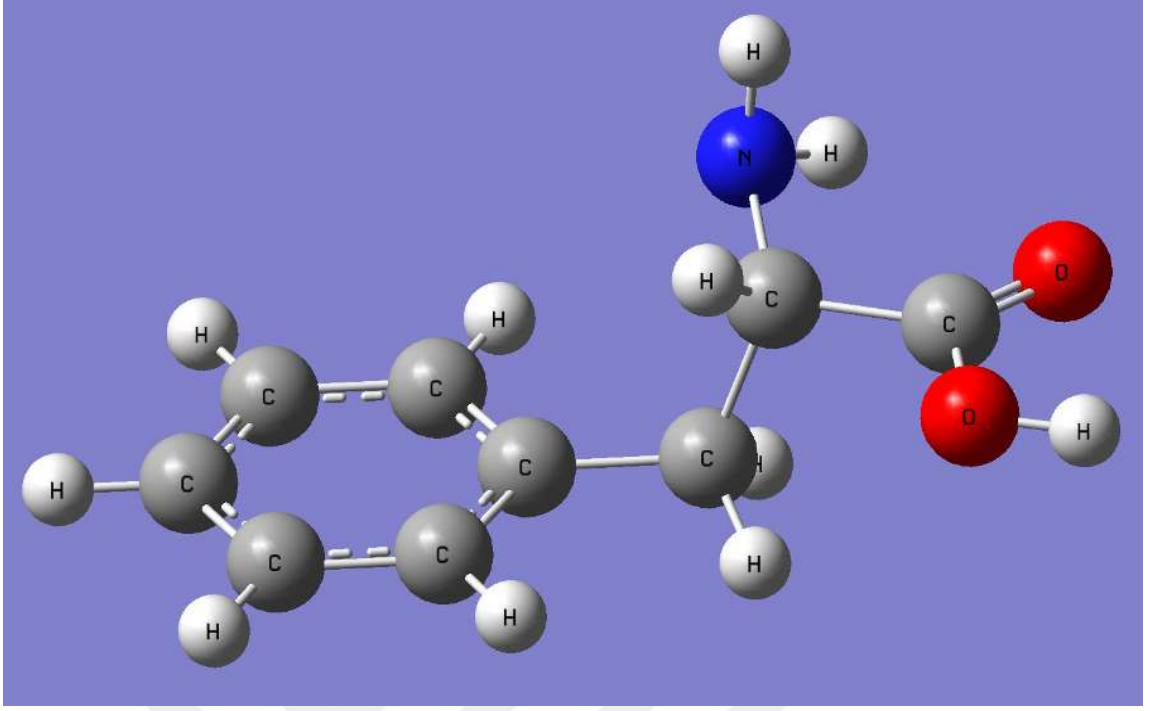
3.1. Geometrik Yapılar ve En Kararlı Konformasyonlar

Çalışmada incelenen hedef molekül Phe Şekil 3.1’de 3 boyutlu olarak gösterilmiştir ve bu molekülün halojen değişkenli 3 türev molekülünün hesaplamaları, 4 farklı konformasyon durumu göz önünde bulundurarak, C1 nokta grubunda, B3LYP / 6-31++G(d,p) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalara Phe molekülünün kararlı konformasyonunun teorik seviyede modellenip araştırılmasıyla başlanılmıştır (**Çizelge 3.1**).

Çizelge 3.1. Gaz fazındaki Phe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri

Parametre	Konformasyon			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	C1	C2	T1	T2
Gaz - Fenilalanin				
ΔG (Hartree)	-554.808823	-554.810871	-554.810193	-554.809364
Görelî Stabilité ($\delta\Delta G$; kcal/mol)	1.29	0	0.42	0.95
Yüzde Kesri (%)	6	55	27	11

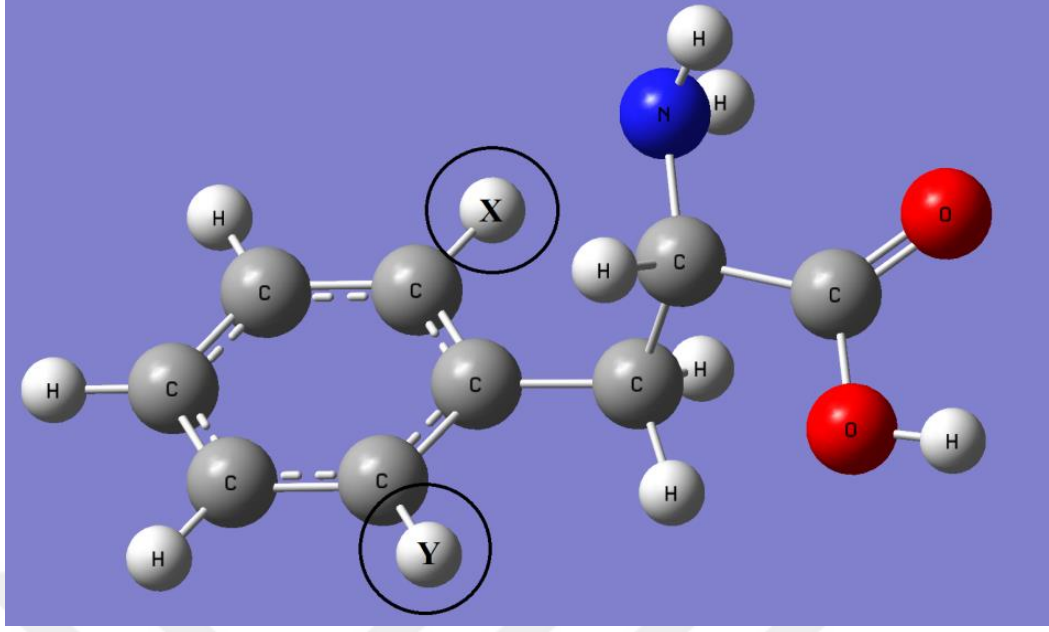
Phe molekülünün konformasyon çalışması sonucunda, C2 konformasyonunun (Şekil 3.1) diğer konformasyonlardan daha kararlı (düşük enerjili) olduğu hesaplamalar sonucunda ortaya koyulmuştur.



Şekil 3.1. Phe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu

3.2. Halojen Etkisi

Phe molekülü üzerindeki halojen etkisini incelemek amacıyla, Şekil 3.2’de de gösterildiği gibi molekülün halka kısmında 2 konumunda yer alan H atomu yerine halojen atomları bağlanarak enerji çalışması yapılmıştır. Phe’nin bu türevlerinde farklı 4 konformasyon daha elde edilmiştir. Bu konformasyonlar Şekil 3.2’de gösterilen X ve Y konumlarından dolayı oluşmaktadır. Herhangi bir halojenin X ya da Y konumunda bulunması, molekülün kapalı formülünü ya da 2 boyutlu yapısını değiştirmezken, 3 boyutlu olarak düşünüldüğünde bunların farklı konformasyonlar olduğu görülmektedir. Bu tipte oluşan konformasyonlara izomer konformasyonu denilir [57, 58]. Bu sebeple ortaya çıkan yeni konformasyonlara I-C1, I-C2, I-T1, I-T2 adı verilmiştir. Bu konformasyonlar F, Cl ve Br içeren moleküller de hesaplamalara dahil edilmiştir.

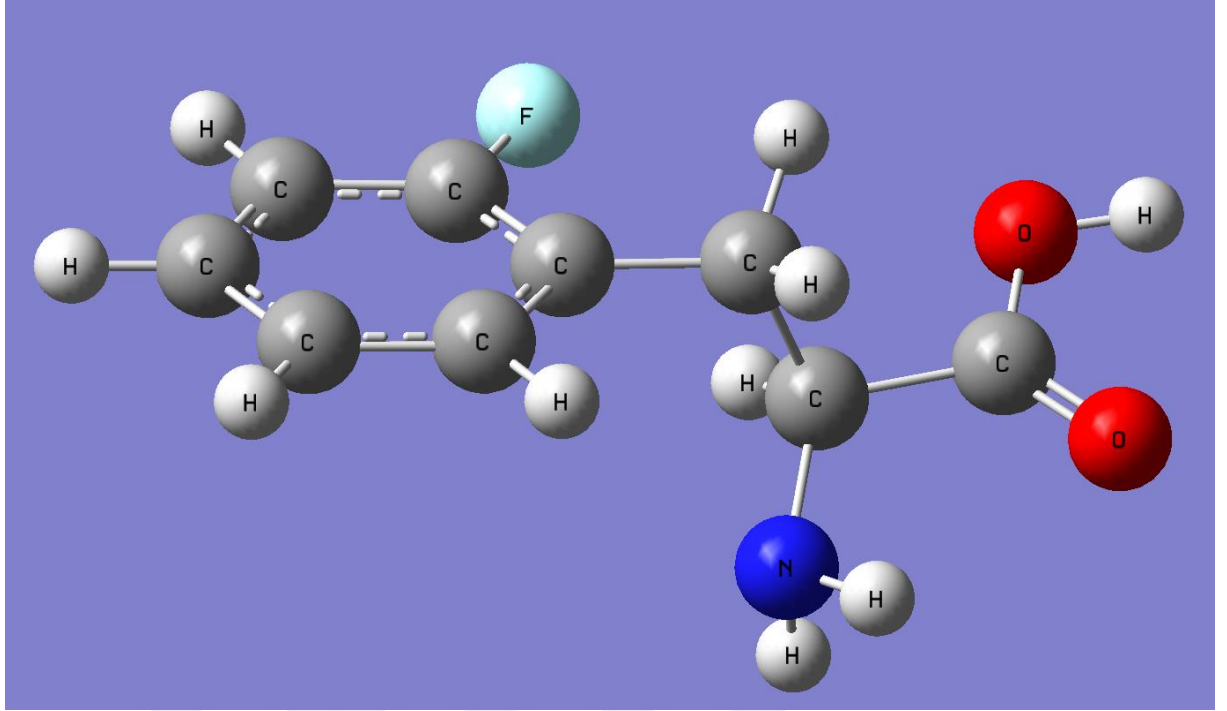


Şekil 3.2. Phe molekülünün izomer oluşturma durumu

2-FPhe molekülünün konformasyon çalışması sonucunda (Çizelge 3.2) , C2 konformasyonun (Şekil 3.3) diğerlerinden daha kararlı (düşük enerjili) olduğu hesaplamalar sonucunda ortaya koyulmuştur.

Çizelge 3.2. Gaz fazındaki 2-FPhe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri

Konformasyon Parametre	B3LYP / 6-31++G(d,p) Gaz		
	ΔG (Hartree)	Görelî Stabîlîte ($\delta\Delta G$; kcal/mol)	Yüzde Kesri (%)
I-C1	-654.085533	2.44	1
I-C2	-654.088644	0.49	22
I-T1	-654.087953	0.92	11
I-T2	-654.087281	1.34	5
C1	-654.085777	2.29	1
C2	-654.089422	0.00	50
T1	-654.086666	1.73	3
T2	-654.087735	1.06	8

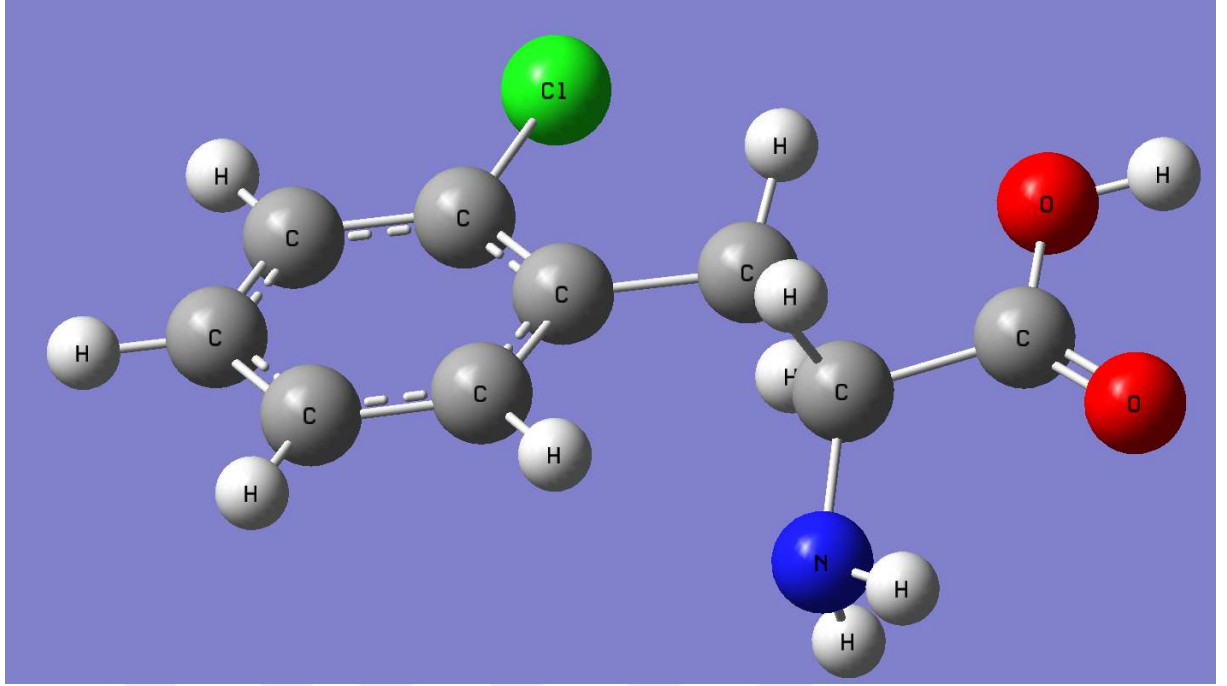


Şekil 3.3. 2-FPhe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu

2-ClPhe molekülünün konformasyon çalışması sonucunda (Çizelge 3.3), C2 konformasyonunun (Şekil 3.4) diğerlerinden daha kararlı (düşük enerjili) olduğu hesaplamalar sonucunda ortaya koyulmuştur.

Çizelge 3.3. Gaz fazındaki 2-ClPhe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri

Konformasyon Parametre	B3LYP / 6-31++G(d,p) Gaz		
	ΔG (Hartree)	Görelî Stabilité ($\delta\Delta G$; kcal/mol)	Yüzde Kesri (%)
I-C1	-1014.439671	2.79	1
I-C2	-1014.442877	0.77	17
I-T1	-1014.441470	1.66	4
I-T2	-1014.441633	1.55	5
C1	-1014.440048	2.55	1
C2	-1014.444110	0.00	62
T1	-1014.440973	1.97	2
T2	-1014.442274	1.15	9

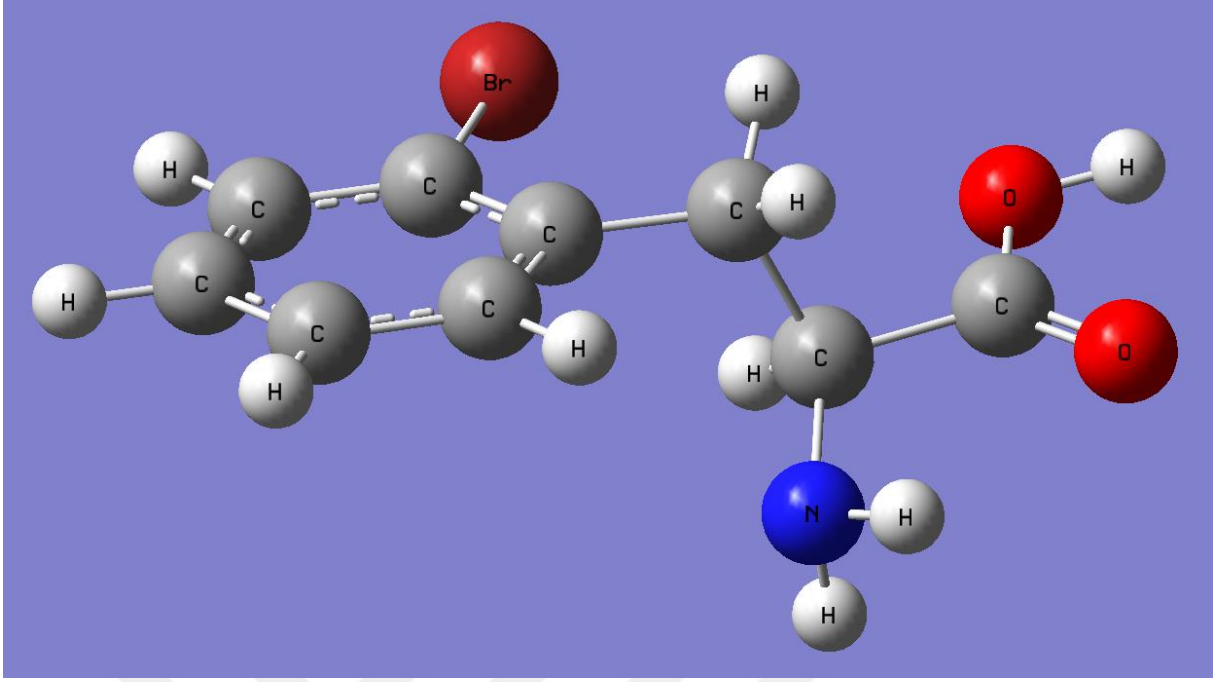


Şekil 3.4. 2-ClPhe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu

2-BrPhe molekülünün konformasyon çalışması sonucunda (Çizelge 3.4), C2 konformasyonunun (Şekil 3.5) diğerlerinden daha kararlı (düşük enerjili) olduğu hesaplamalar sonucunda ortaya koyulmuştur.

Çizelge 3.4. Gaz fazındaki 2-BrPhe molekülü konformasyonlarının hesaplanan enerji değerleri

Konformasyon / Parametre	B3LYP / 6-31++G(d,p) Gas		
	ΔG (Hartree)	Görelî Stabilité ($\delta\Delta G$; kcal/mol)	Yüzde Kesri (%)
I-C1	-3128.359905	3.09	0
I-C2	-3128.363736	0.69	21
I-T1	-3128.361939	1.81	3
I-T2	-3128.362283	1.60	4
C1	-3128.360612	2.65	1
C2	-3128.364833	0.00	67
T1	-3128.361554	2.06	2
T2	-3128.361232	2.26	1

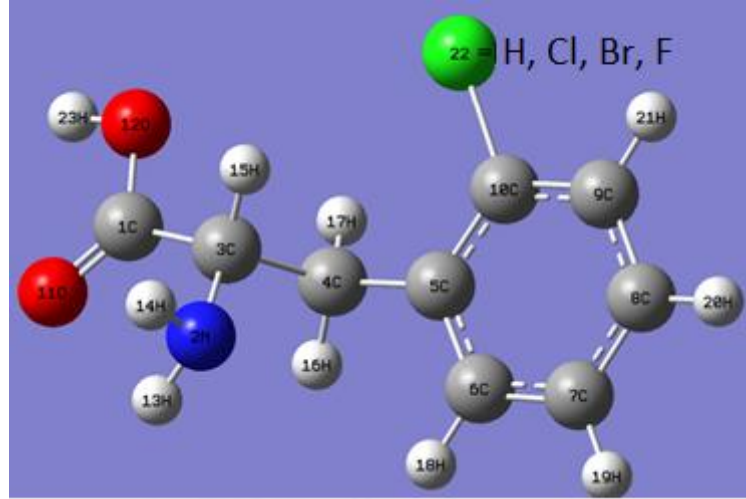


Şekil 3.5. 2-BrPhe molekülünün 3 boyutlu en kararlı C2 konformasyonu

Yapılan hesaplamalar sonucunda Fenilalanin molekülü ve 3 halojenli türevinin en kararlı konformasyonun C2 olduğu bulunmuştur.

3.3. Geometrik parametreler

Geometrik yapıdaki ufak değişiklikler frekanslarda önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Bundan dolayı titreşim frekanslarını açıklamak için geometrik yapıyı araştırmak oldukça önemlidir. Optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları ve açıları) B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve baz seti ile hesaplanarak elde edilen veriler şu şekilde listelenmiştir. Çizelgelerde gösterimi yapılan atom numaralandırmaları Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Fenilalanin ve türevlerinin teorik düzeyde atom numaralandırmaları

Çizelge 3.5. Gaz halindeki Phe molekülünün ve türevlerinin geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)	Phe	2-BrPhe	2-ClPhe	2-FPhe
C1-C3	1,5299	1,5305	1,5305	1,5306
C1-O11	1,2061	1,2066	1,2065	1,2064
C1-O12	1,3553	1,3523	1,3526	1,353
N2-C3	1,4545	1,4545	1,4545	1,454
N2-H13	1,0165	1,0165	1,0165	1,0164
N2-H14	1,0143	1,014	1,014	1,0141
C3-C4	1,5569	1,5568	1,5564	1,5555
C3-H15	1,093	1,0923	1,0922	1,0923
C4-C5	1,5117	1,5093	1,509	1,5081
C4-H16	1,0949	1,094	1,0939	1,094
C4-H17	1,0928	1,0914	1,0917	1,0925
C5-C6	1,3993	1,4018	1,4005	1,3982
C5-C10	1,3996	1,4004	1,4001	1,3931
C6-C7	1,3933	1,3904	1,3909	1,3932
C6-H18	1,0832	1,0835	1,0837	1,084
C7-C8	1,3943	1,3928	1,393	1,3937
C7-H19	1,0845	1,0838	1,0838	1,0836
C8-C9	1,3935	1,3916	1,3914	1,3934
C8-H20	1,0843	1,084	1,0839	1,0837
C9-C10	1,394	1,3928	1,392	1,3848
C9-H21	1,0845	1,0823	1,0825	1,083
C10(X)	1,0859	1,9292	1,7681	1,3631
O12-H23	0,9697	0,9697	0,9697	0,9697
Bağ açısı (°)				
C3-C1-O11	125,2	124,9	124,9	125
C3-C1-O12	112,1	112,4	112,3	112,2
O11-C1-O12	122,6	122,8	122,8	122,8
C3-N2-H13	109,9	110	110	110

Çizelge 3,5, (Devam) Gaz halindeki Phe molekülünün ve türevlerinin geometrik parametreleri

C3-N2-H14	111	111	111	111
H13-N2-H14	106,8	106,8	106,8	106,8
C1-C3-N2	112,9	112,8	112,8	113
C1-C3-C4	108,5	108,1	108,2	108,3
C1-C3-H15	107,5	107,7	107,6	107,6
N2-C3-C4	110,9	110,8	110,7	110,8
N2-C3-H15	108,9	109,2	109,2	109,2
C4-C3-H15	107,9	108,1	108,1	108
C3-C4-C5	113,3	113,2	113,2	113,1
C3-C4-H16	107,7	107,8	107,9	108,2
C3-C4-H17	108,8	108,8	108,9	108,6
C5-C4-H16	110,5	109,2	109,2	109,4
C5-C4-H17	109,2	110,1	110	109,8
H16-C4-H17	107,2	107,5	107,5	107,5
C4-C5-C6	121,4	120	120,5	122,6
C4-C5-C10	120,1	123,4	122,7	121
C6-C5-C10	118,5	116,7	116,8	116,5
C5-C6-C7	120,7	122	121,9	121,5
C5-C6-H18	119,3	118,3	118,4	118,6
C7-C6-H18	120	119,7	119,8	119,8
C6-C7-C8	120,3	119,8	119,8	120
C6-C7-H19	119,7	119,9	119,9	119,8
C8-C7-H19	120	120,3	120,3	120,1
C7-C8-C9	119,5	119,7	119,8	119,9
C7-C8-H20	120,3	120,6	120,6	120,4
C9-C8-H20	120,2	119,6	119,6	119,7
C8-C9-C10	120	119,5	119,4	118,5
C8-C9-H21	120,2	120,6	120,9	122
C10-C9-H21	119,8	119,9	119,6	119,5
C5-C10-C9	121	122,3	122,3	123,6
C5-C10-(X)	119,5	120,7	120,2	118,3
C9-C10-(X)	119,5	117	117,5	118,1
C1-O12-H23	107,5	107,5	107,5	107,6

Konformasyon çalışmaları sonrasında en kararlı yapılara ait geometrik yapılar Çizelge 3.5'te incelendiğinde, Phe ve ilgili türevlerinin optimize parametreleri aynı konformasyona ait olduğu için, bağ uzunluk ve açı farklılıklarının minimum düzeyde olduğu görülmektedir.

Optimize parametreler özellikle halojen atomlarının bağlı olduğu konumlar için incelendiğinde, C-X bağ uzunluğunun tüm moleküllerde H atomu yerine halojen atomlarının bağlanmasıyla beraber arttığı görülmektedir. Bu bağ uzunluğunun değeri

elektronegatifliği F ve Cl atomuna göre daha düşük ve aynı zamanda atom çapı daha büyük olan Br atomunun bağlanmasıyla en fazla değerine ulaşmıştır. Örneğin; gaz fazı için fenilalanin molekülünün 1.0859 Å değerine sahip C-H bağ uzunluğu, F, Cl ve Br halojenlerinin bağlanmasıyla sırasıyla 1.3631 Å, 1.7681 Å ve 1.9292 Å olmuştur. Elde edilen bu sonuçlar literatürde yer alan C-F bağı için 1.39 Å [59], C-Cl bağı için 1.725 Å [60] ve C-Br bağı için 1.94 Å [61] olan değerlerle uyum sağlamaktadır.

Bağ açılarını inceleyecek olursak; halojen atomunun bağlı olduğu C-C-X bağ açısının değeri, moleküldeki H atomu yerine, flor atomunun gelmesiyle azalırken, klor ve brom atomlarının bağlanmasıyla artmaktadır. Bu küçük değişikliklerin moleküler yapı üzerinde bir halojen etkisinden çok, halojen atomlarının yarıçapları (Br > Cl > F) [62] ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

3.4. Titreşim İncelemesi

Phe ve türev moleküllerinin gaz fazı titreşim frekans değerleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ve B3LYP yönteminde 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler ile FT-IR ve Raman spektrometreleriyle alınan deneysel spektrumlardaki frekans değerleri karşılaştırılarak ortaya çıkan uyum ve/veya farklılıklar tartışılacaktır.

Phe ve türev molekülleri 23 adet atoma sahiptir dolayısıyla bu moleküllerin “3N-6” titreşim serbestlik derecesine göre toplam “63” titreşim modu vardır. Moleküllerin C2 konformasyon durumuna ait titreşim modlarının işaretlemeleri ve her bir titreşim moduna karşılık gelen potansiyel enerji dağılım yüzdeleri VEDA4 [50] programı kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekans ve şiddetleri, titreşim işaretlemeleri, potansiyel enerji dağılım yüzdeleriyle birlikte Çizelgeler 3.6 - 4.9’da, infrared ve Raman spektrumları ise Şekiller 3.7 - 4.12’de listelenmiştir. Moleküllere ait bazı termodinamik özellikler ise Çizelge 3.10’da gösterilmiştir.

Teorik hesaplamalar sonucu elde edilen tüm titreşim frekans değerleri harmonik yaklaşıklıkla elde edilmiştir. Bu hesaplamalarda titreşim hareketlerindeki anharmonik etkinin göz ardı edilmesi nedeniyle teorik olarak hesaplanan frekans değerleri deneysel olarak ölçülen frekans değerlerinden özellikle yüksek frekans bölgesinde daha büyük çıkmaktadır. Teorik ve deneysel bu frekans değerlerinin uyumu için birçok skalalama yöntemi geliştirilmiştir. Standart veya çift skala faktörü, en küçük kareler yöntemi veya

SQM (Scaled Quantum Mechanical) metodu gibi yöntemler kullanılarak elde edilen düzeltme çarpanları ile frekanslar yeniden düzenlenir [63-68]. Bu çalışmada B3LYP/6-31++G(d,p) baz seti ile elde edilen harmonik frekans değerlerinin skalalama işlemi çift skala yöntemi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca teorik hesaplamalarda frekansların Raman şiddetleri, Raman saçılma aktivitesi olarak verildiğinden deneysel Raman şiddeti ile uyum içinde olmamaktadır. Bu nedenle hesaplanan Raman aktiviteleri, literatürde verilen şiddet dönüşüm denklemi [52] kullanılarak bağıl Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür.

Phe molekülü ve türevlerinin titreşim frekans numaraları, titreşim işaretlemeleri ve potansiyel enerji dağılımları (P.E.D), deneysel infrared ve Raman spektrumlarından elde edilen deneysel titreşim işaretlemeleri, skalasız ve skalalı frekanslar ve teorik infrared ve raman şiddetleri Fenilalanin için Çizelge 3.6’da, 2-FPhe için Çizelge 3.7 de, 2-CIPhe için Çizelge 3.8’de, 2-BrPhe için Çizelge 3.9’da verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen infrared ve Raman spektrumları Phe için Şekil 3.7 ve 4.8’de, 2-FPhe için Şekil 3.9 ve 4.10 da, 2-BrPhe için Şekil 3.11 ve 4.11’de sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 3.6. Gaz halindeki Phe molekülünün titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (ÇEDA4)	Deneysel		B3LYP / 6-31++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	ν^a	ν^b	I_{IR}	I_R
v1	vOH(100)			3748	3580	67	4
v2	vNH(97)			3576	3415	8	2
v3	vNH(97)			3497	3340	4	3
v4	vCH(83)	3112 z	3064 o	3193	3050	7	8
v5	vCH(87)	3092 z	3042 çiz	3184	3041	26	5
v6	vCH(92)	3070 çiz		3173	3030	22	3
v7	vCH(87)	3035 çiz		3162	3020	1	4
v8	vCH(95)	3007 çiz	2966 çiz	3152	3010	7	2
v9	vCH(90)	2962 çiz		3086	2947	15	1
v10	vCH(85)	2946 çiz	2926 z	3069	2931	7	2
v11	vCH(92)	2925 çiz	2860 çiz	3035	2898	16	5
v12	vOC(69) + vNC(11)	1628 o		1804	1723	340	4
v13	δ HNH(82)	1562 g		1671	1633	33	1
v14	vCC(63) + δ HCC(19)		1604 çiz	1643	1606	5	12
v15	vCC(65) + δ CCC(10)			1623	1585	1	3
v16	δ HCC(65) + vCC(22)	1493 o		1526	1491	12	0
v17	vCC(78) + δ HCH(11)	1456 z	1441 çiz	1491	1456	7	2
v18	δ HCC(65) + vCC(14)			1482	1448	4	1
v19	vOC(56) + δ HCN(24)	1408 o	1409 çiz	1421	1388	5	3
v20	δ HCC(77)		1338 çiz	1366	1335	1	2
v21	δ HCC(58)	1337 z	1307 çiz	1352	1321	6	18
v22	vCC(60) + δ HNC(14)			1344	1313	3	1
v23	δ HOC(64)	1306 o		1332	1301	32	1
v24	vCC(12) + δ HNC(46)			1297	1267	1	1
v25	δ HCC(69)	1221 çiz	1212 çiz	1263	1234	10	4
v26	δ HCC(12) + vCC(57) + δ CCC(11)		1185 çiz	1224	1196	0	18
v27	vCC(21) + δ HCC(73)			1204	1176	0	2

Çizelge 3.6.(Devam) Gaz halindeki Phe molekülünün titreşim frekans değerleri

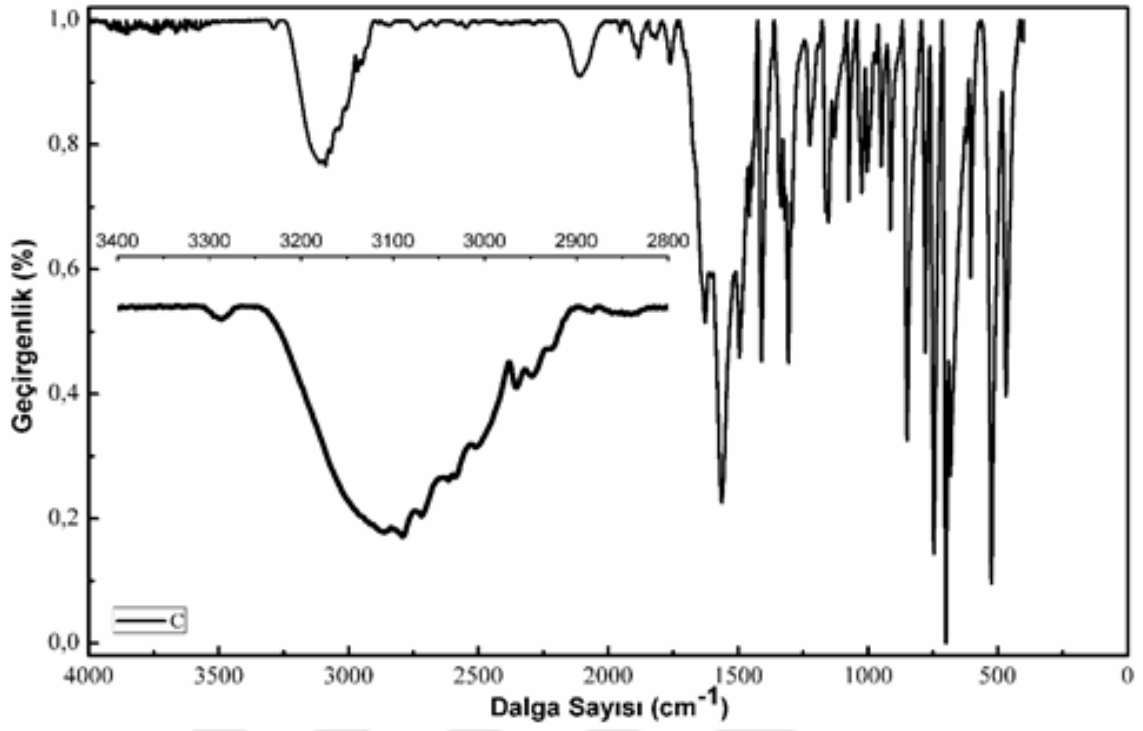
v28	vCC(14) + δHCC(73)		1155 çiz	1181	1154	0	3
v29	δHCC(58)	1157 z		1158	1131	37	2
v30	vCC(44) + δOCO(12)	1128 çiz		1146	1120	99	4
v31	vNC(62)	1070 z		1120	1094	157	4
v32	δHCC(16) + vCC(47)			1097	1071	3	1
v33	δHCC(19) + vCC(65)	1026 z	1032 çiz	1051	1026	6	15
v34	vCC(27) + δCCC(62)	997 z	1001 o	1018	995	0	42
v35	τHCCH(94)			997	974	0	0
v36	vCC(38) + δCCN(10)	957 z		989	966	14	5
v37	τHCCH(89)			980	957	0	0
v38	τHCCH(22) + δHCC(12)	910 o	912 çiz	949	927	15	13
v39	τHCCH(63)			908	887	19	10
v40	vCC(31) + τCCCC(15)		851 çiz	878	858	1	8
v41	τHNCC(68)	847 g		855	835	63	4
v42	τHCCC(73)		824 çiz	850	830	27	3
v43	δCCN(48) + vCC(11)	778 o		814	795	47	2
v44	τHNCC(71)	744 çiz		770	752	49	2
v45	τHCCO(46) + vCC(18)		745 çiz	732	715	4	39
v46	τCCCC(87)	698 çiz		708	692	45	1
v47	δOCO(57)	678 g	678 çiz	659	643	10	16
v48	δCCC(81)			636	621	0	14
v49	τHOCC(73)	601 o		603	589	109	5
v50	δCCC(60)			573	560	22	2
v51	δCCN(48)	523 çiz	525 çiz	510	499	11	16
v52	τCCCC(42)	466 o	466 çiz	479	468	9	18
v53	τCCCC(95)			413	403	0	0
v54	δCCN(54)		361 çiz	394	385	10	11
v55	δCCC(42)		315 çiz	322	315	8	30
v56	δCCC(11) + δCCN(58)			281	274	3	26
v57	τCCCC(48)		208 çiz	253	247	0	82
v58	δCCN(12) + τHNCC(58)			209	204	28	34
v59	τHNCC(46)		129 çiz	181	177	3	96
v60	δHCC(11) + τCCCC(39)		106 çiz	89	87	1	166
v61	τCCCC(14) + τNCCO(58)			61	60	0	5
v62	τCCCO(78)			45	44	1	1
v63	vOH(21.98) + τCCCC(87)			21	21	0	0

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

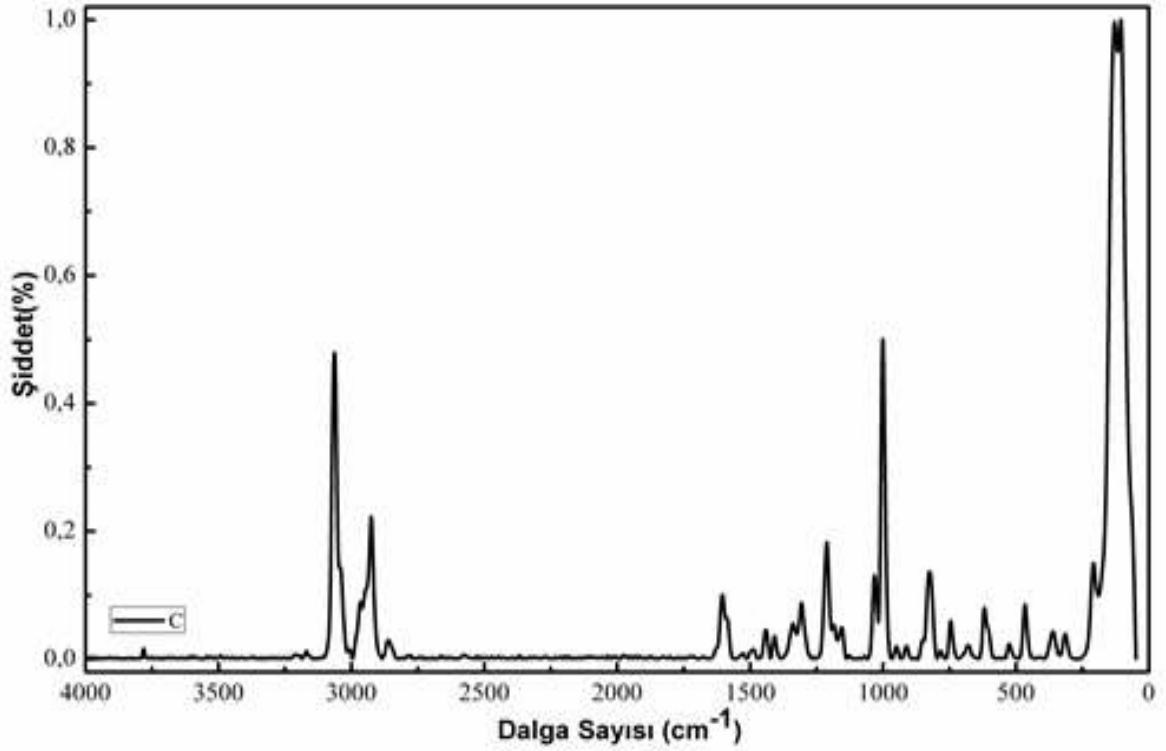
v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ, açı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi; çiz, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.7. Phe molekülünün FT-IR spektrumu



Şekil 3.8. Phe molekülünün Raman spektrumu

Çizelge 3.7. Gaz halindeki 2-FPhe molekülünün titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (ÇEDA4)	Deneyssel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	ν^a	ν^b	I_{IR}	I_R
v1	$\nu OH(100)$	3542 çz		3748	3580	67	4
v2	$\nu NH(97)$	3377 çz		3578	3417	8	1
v3	$\nu NH(97)$	3335 çz		3500	3342	4	3
v4	$\nu CH(89)$			3201	3057	4	9
v5	$\nu CH(94)$	3145 z	3077 çz	3191	3048	14	3
v6	$\nu CH(92)$	3044 z		3180	3037	11	3
v7	$\nu CH(95)$			3170	3027	0	2
v8	$\nu CH(93)$			3095	2956	10	1
v9	$\nu CH(87)$	2936 çz		3078	2939	4	2
v10	$\nu CH(93)$			3043	2906	14	5
v11	$\nu OC(86)$	1749 g	1746 çz	1803	1722	338	4
v12	$\delta HNH(87)$	1597 g		1673	1634	33	1
v13	$\nu CC(71)$		1618 o	1654	1616	4	12
v14	$\nu CC(72)$	1528 z	1585 çz	1622	1585	15	3
v15	$\delta HCC(53) + \nu FC(19) + \nu CC(16)$	1493 g	1520 çz	1521	1486	57	1
v16	$\nu CC(14) + \delta HCH(64)$	1449 o	1456 çz	1489	1455	11	1
v17	$\nu CC(16) + \delta HCH(71)$	1407 çg		1481	1447	13	2
v18	$\delta HCN(71)$	1353 z		1420	1387	8	3
v19	$\delta HCC(59) + \nu CC(10)$		1358 çz	1361	1330	6	14
v20	$\delta HCC(29) + \nu CC(36)$			1352	1321	1	6
v21	$\delta HOC(48)$	1318 z	1286 çz	1337	1306	34	1
v22	$\nu CC(28) + \delta HCC(42)$			1315	1285	2	0
v23	$\delta HCC(50)$			1296	1266	4	3
v24	$\delta HCC(72)$			1266	1237	6	4
v25	$\delta HCC(16) + \nu FC(68)$	1222 çg	1234 g	1243	1215	58	22
v26	$\nu CC(46) + \delta HNH(12)$	1176 o		1199	1172	31	1
v27	$\nu CC(16) + \delta HCC(71)$		1152 z	1179	1152	0	2
v28	$\delta HCC(50)$			1165	1138	11	3
v29	$\nu OC(46)$	1124 z		1148	1122	141	4
v30	$\nu NC(63)$	1099 z	1101 çz	1125	1099	147	4
v31	$\nu CC(29) + \delta HCH(11) + \delta HNH(19)$			1107	1082	4	3
v32	$\delta HCC(10) + \nu CC(70)$	1040 çz	1035 çg	1055	1030	8	26
v33	$\nu CC(37)$	986 z	978 çz	987	965	23	6
v34	$\tau HCC(80)$			985	962	2	1
v35	$\tau HCCC(77)$	946 z	946 z	956	934	3	2
v36	$\tau HCCC(10) + \delta HNC(38)$			930	909	15	12
v37	$\nu CC(21) + \tau CCCC(14)$		851 çz	892	871	14	11
v38	$\tau HCCC(52) + \tau HCCF(12)$	846 g		867	847	59	5
v39	$\tau HCCC(13) + \tau HCCF(50)$			856	836	11	2
v40	$\delta HNH(36)$	815 z	816 çz	829	810	68	6
v41	$\nu CC(52)$	765 çg	778 g	783	765	40	6
v42	$\tau HCCC(92)$	765 çg		765	747	73	1
v43	$\tau HOCO(61)$	715 çz		747	730	9	7
v44	$\nu CC(25) + \tau HOCC(12) + \gamma CCNC(18)$			720	703	5	42
v45	$\delta OCO(46) + \gamma CCNC(10)$	677 z		658	643	9	15
v46	$\delta CCC(33) + \tau HOCC(46)$	640 z	605 z	608	594	73	7
v47	$\delta CCC(16) + \tau HOCC(47)$	601 çz		594	580	38	11
v48	$\delta CCC(33) + \tau HOCC(11)$	540 o	546 o	558	546	5	27
v49	$\delta CCC(33) + \tau HOCC(18)$	507 z	504 çz	536	524	3	11
v50	$\delta CCN(49)$	480 z	479 çz	499	488	16	4
v51	$\tau CCCC(62) + \delta CCF(13)$	437 çz	437 çz	466	455	10	12
v52	$\nu CC(11) + \tau CCCC(15) + \delta CCF(53)$		412 çz	437	426	5	3
v53	$\delta CCN(52)$		347 çz	377	368	13	18

Çizelge 3.7. (Devam) Gaz halindeki 2-FPhe molekülünün titreşim frekans değerleri

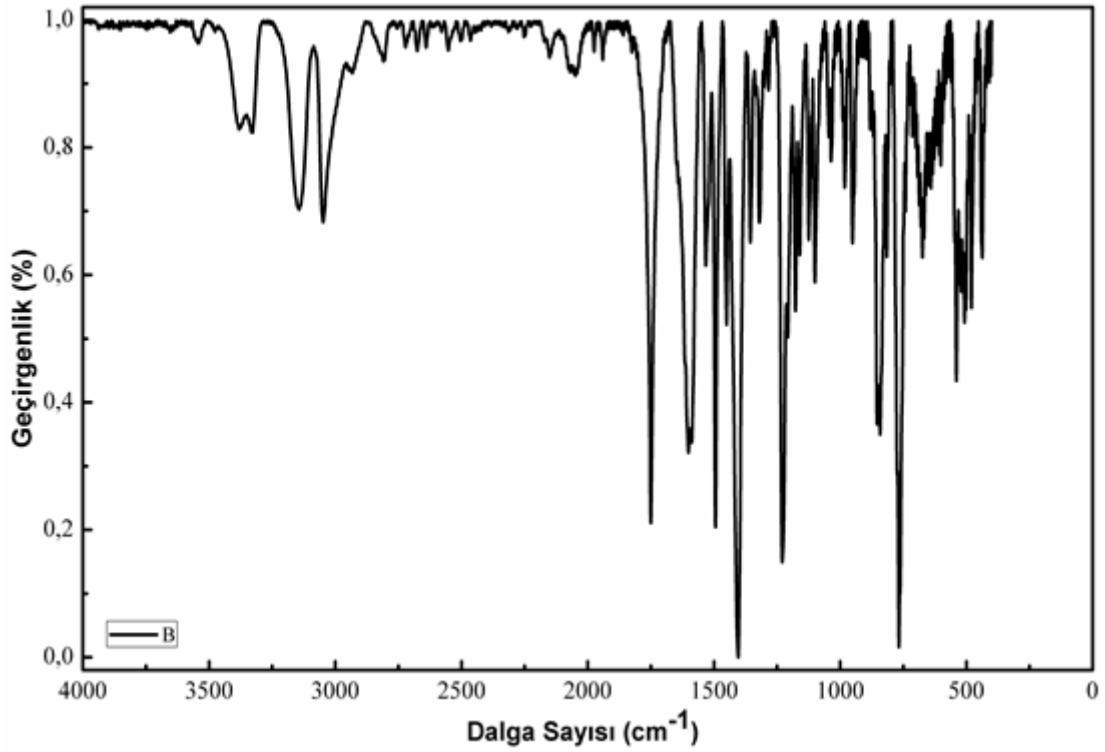
v54		298 çz	319	311	5	46
v55	τ CCCF(49)	246 g	290	283	4	33
v56	τ CCCF(11) + δ CCN(61)		259	253	1	19
v57	τ HNCC(78)		206	202	28	31
v58	τ CCCC(48)	195 g	188	184	0	179
v59	δ CCC(42)		174	170	2	0
v60	τ CCCC(33) + δ CCC(29)		82	80	1	0
v61	τ CCCC(75)		52	51	1	0
v62	τ CCCO(75)		45	44	1	0
v63	τ HCCC(83)		21	21	2	0

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

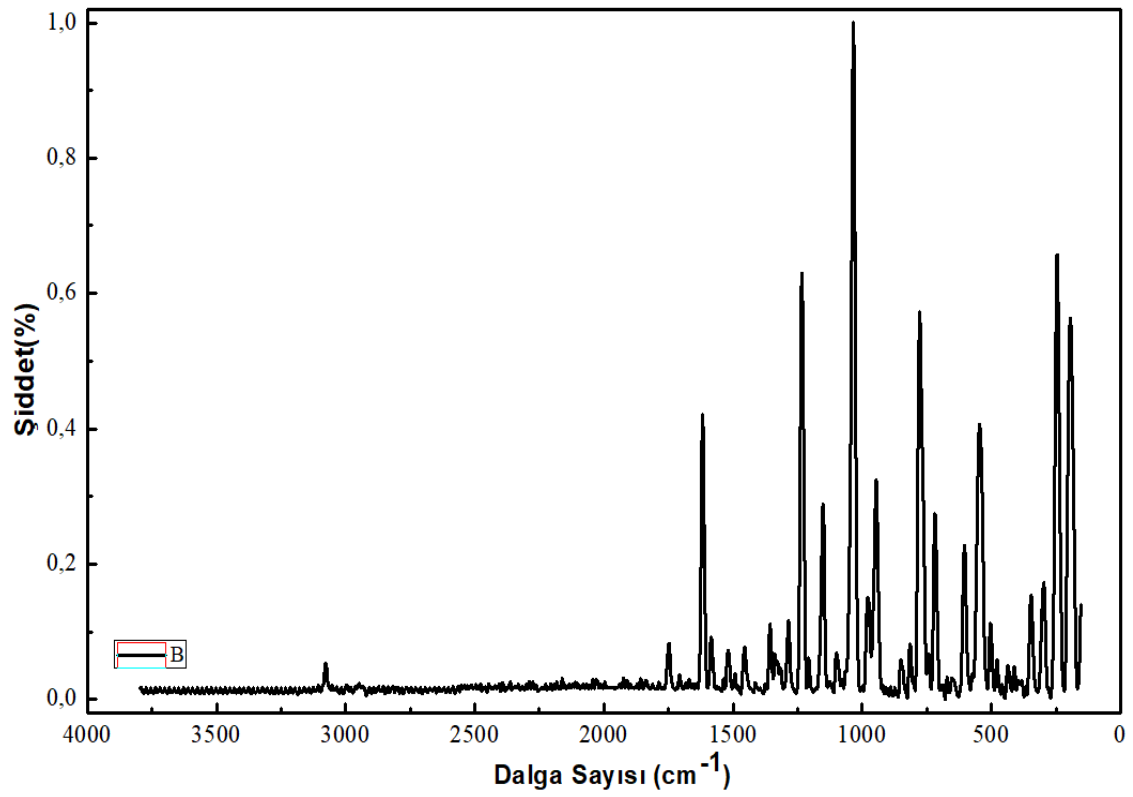
v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ , açı bükülme titreşimi; τ , torsiyon; γ , düzlem dışı açı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.9. 2-FPhe molekülünün FT-IR spektrumu



Şekil 3.10. 2-FPhe molekülünün Raman spektrumu

Çizelge 3.8. Gaz halindeki 2-ClPhe molekülünün titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemler (VEDA4)	Deneysel**		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	ν^a	ν^b	I_{IR}	I_R
v1	vOH(100)			3748	3579	68	4
v2	vNH(97)			3578	3417	9	1
v3	vNH(96)			3499	3342	4	3
v4	vCH(87)	3112 z	3064 o	3201	3057	5	8
v5	vCH(95)	3092 z	3042 çz	3192	3048	13	5
v6	vCH(91)	3070 çz		3181	3037	11	4
v7	vCH(92)	3035 çz		3170	3027	0	2
v8	vCH(87)	3007 çz	2966 çz	3100	2961	7	1
v9	vCH(90)	2962 çz		3080	2941	5	1
v10	vCH(87)	2946 çz	2926 z	3046	2909	14	4
v11	vOC(88)	2925 çz	2860 çz	1802	1721	343	4
v12	δHNN(91)	1628 o		1673	1634	34	1
v13	vCC(70)	1562 g		1635	1597	2	11
v14	vCC(64) + δHCC(11)		1604 çz	1609	1572	6	4
v15	δHCC(44) + vCC(38)			1505	1471	28	0
v16	δHCH(87)	1493 o		1491	1456	9	2
v17	vCC(38) + δHNC(24)	1456 z	1441 çz	1471	1437	16	1
v18	δHCN(60)			1420	1388	6	3
v19	δHCC(74)	1408 o	1409 çz	1363	1331	5	16

Çizelge 3.8.(Devam) Gaz halindeki 2-ClPhe molekülünün titreşim frekans değerleri

v20	δHCC(48) + νCC(22)		1338 çz	1347	1316	1	5
v21	δHOC(52)	1337 z	1307 çz	1338	1307	34	1
v22	δHCC(28) + νCC(47)			1309	1279	0	1
v23	δHCC(44)	1306 o		1294	1264	3	2
v24	δHCC(62)			1266	1237	12	4
v25	δHCC(21) + νCC(48)	1221 çz	1212 çz	1223	1195	1	17
v26	νCC(13) + δHCC(75)		1185 çz	1185	1158	0	3
v27	νCC(10) + δHCC(59)			1174	1147	18	2
v28	νOC(48)		1155 çz	1149	1122	121	3
v29	νCC(18) + δHNC(45)	1157 z		1130	1104	4	3
v30	νNC(54)	1128 çz		1123	1097	142	4
v31	δHCC(17) + δCCC(18) + νCC(48)	1070 z		1068	1044	4	12
v32	δCCC(38) + νCIC(45)			1050	1026	42	26
v33	τHCCH(81)	1026 z	1032 çz	991	969	1	0
v34	νCC(34) + δHCC(17)	997 z	1001 o	989	966	21	6
v35	τHCCC(76)			960	938	2	2
v36	δHNC(24)	957 z		930	909	18	16
v37	νCC(30) + δHCC(34) + τHCCC(11)			889	868	4	6
v38	τHCCC(71)	910 o	912 çz	863	844	20	6
v39	δHNC(20) + δCCC(12)			855	835	69	4
v40	δHNC(12) + νCC(50)		851 çz	819	801	57	1
v41	τHCCC(83)	847 g		764	746	74	1
v42	τHOCO(59)		824 çz	748	730	9	8
v43	τCCCC(55)	778 o		725	709	14	11
v44	νCIC(28) + δCCC(41)	744 çg		687	671	12	28
v45	δOCO(53)		745 çz	658	643	9	14
v46	δCCC(10) + τHOCC(63)	698 çg		608	594	90	6
v47	δCCC(24) + τHOCC(20) + τCCCCI(10)	678 g	678 çz	587	574	24	8
v48	δCCC(10) + τCCCCI(49)			529	517	3	34
v49	νCC(12) + δCCO(46)	601 o		498	487	11	2
v50	τCCCC(65)			456	445	8	22
v51	δCCC(37) + τCCCC(17)	523 çg	525 çz	445	435	2	29
v52	δCCN(52)	466 o	466 çz	395	386	16	50
v53	δCCN(54)			357	349	3	8
v54	δCCN(14) + δCCO(46)		361 çz	307	300	6	53
v55	δCCO(12) + τCCCC(41)		315 çz	278	271	2	27
v56	τHNCC(41)			239	233	2	52
v57	τHNCC(77)		208 çz	212	207	26	23
v58	δCCC(51)			173	169	1	117
v59	τCCCCI(76)		129 çg	157	153	0	0
v60	τCCCCI(12) + τCCCC(10) + δCCC(30)		106 çg	82	80	0	0
v61	τCCCO(74)			56	55	1	0
v62	τCCCO(78)			45	44	1	0
v63	τCCCO(82)			30	29	1	0

** : Fenilalanin frekansları kullanılmıştır.

v^a : Skalalanmamış frekanslar,

v^b : 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.

Çizelge 3.9. Gaz halindeki 2-BrPhe molekülünün titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneyssel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	ν^a	ν^b	I_{IR}	I_R
v1	vOH(100)			3748	3579	68	4
v2	vNH(97)			3578	3417	9	2
v3	vNH(96)			3499	3342	5	3
v4	vCH(84)		3137 çz	3202	3058	5	7
v5	vCH(92)	3052 çz	3083 z	3192	3048	12	5
v6	vCH(92)		3055 z	3181	3038	11	4
v7	vCH(91)			3169	3027	0	2
v8	vCH(87)		2980 z	3102	2962	7	1
v9	vCH(92)	2982 çz	2927 çz	3079	2940	6	1
v10	vCH(96)		2853 çz	3045	2908	13	5
v11	vOC(87)	1669 çg		1801	1720	346	4
v12	δHNN(91)			1672	1634	34	1
v13	vCC(67)	1616 z	1591 çz	1630	1593	3	11
v14	vCC(68)	1574 çg	1569 çz	1604	1567	7	4
v15	δHCC(50) + vCC(28)	1509 z		1500	1466	25	0
v16	δHCH(86)	1467 z	1503 çz	1490	1455	10	2
v17	δHCC(53) + vNC(17) + vCC(10)	1438 z	1437 çz	1466	1433	16	1
v18	δHCN(66)	1393 çg	1389 çz	1420	1387	5	3
v19	δHCC(62)	1352 o	1357 çz	1361	1329	5	16
v20	δHCC(48) + vCC(14)		1340 çz	1344	1313	2	5
v21	δHOC(61)		1309 çz	1337	1306	31	1
v22	vCC(52) + δHNC(10)		1263 çz	1307	1277	0	2
v23	δHNC(49)			1291	1262	3	1
v24	δHCC(66)	1238 çz		1265	1235	12	4
v25	δHCC(15) + vCC(56)		1205 z	1223	1194	0	18
v26	δHCC(74)		1158 çz	1186	1159	0	3
v27	δHCC(40)			1173	1146	18	1
v28	vOC(39) + δCCN(13)	1121 z	1122 çz	1149	1122	129	3
v29	δHCC(11) + vNC(44)	1094 z		1126	1100	44	3
v30	vCC(44)	1071 z	1066 çz	1121	1095	82	3
v31	δHCC(22) + vCC(57)		1043 z	1067	1042	3	22
v32	vCC(15) + vBrC(10) + δCCC(60)	1024 o	1022 çz	1032	1008	44	16
v33	τHCC(86)			991	968	0	0
v34	δHCN(19) + vCC(38)	961 çz		986	963	21	6
v35	τHCC(77)		949 çz	961	939	2	2
v36	vCC(14) + δCCC(13)	920 çz	917 çz	930	909	19	17
v37	δHCN(24) + vCC(31) + τHCCC(15)			886	866	3	5
v38	τHCCC(70)	845 çz	845 çz	862	842	13	6
v39	δHNN(43)			854	834	76	5
v40	δHNN(13) + vCC(44)			818	799	54	1
v41	τHCCC(85)	765 çg	753 çz	763	746	71	1
v42	τHOCO(56)	724 çz	721 çz	745	728	6	12
v43	τCCCC(62)			721	704	14	13
v44	vBrC(11) + δCCC(60)	656 z	652 çz	668	653	13	18
v45	δCCN(57)			657	642	8	15
v46	τHOCC(68) + δCCN(12)	583 çz		609	595	95	6
v47	τHOCC(15) + δCCN(44) + τCCCC(14)	544 o	581 çz	585	571	20	7
v48	vCC(10) + τCCCC(39) + δCCO(20)	513 çz	505 çz	522	510	3	30
v49	τCCCC(11) + δCCO(47)			495	483	12	3
v50	τCCCC(83)	444 çz	439 çz	449	439	6	8
v51	δCCC(74)	418 çz		419	410	1	9
v52	δCCN(36)		385 çz	372	363	16	64
v53	vBrC(21) + δCCC(42)		306 o	307	300	2	104

Çizelge 3.9.(Devam) Gaz halindeki 2-BrPhe molekülünün titreşim frekans değerleri

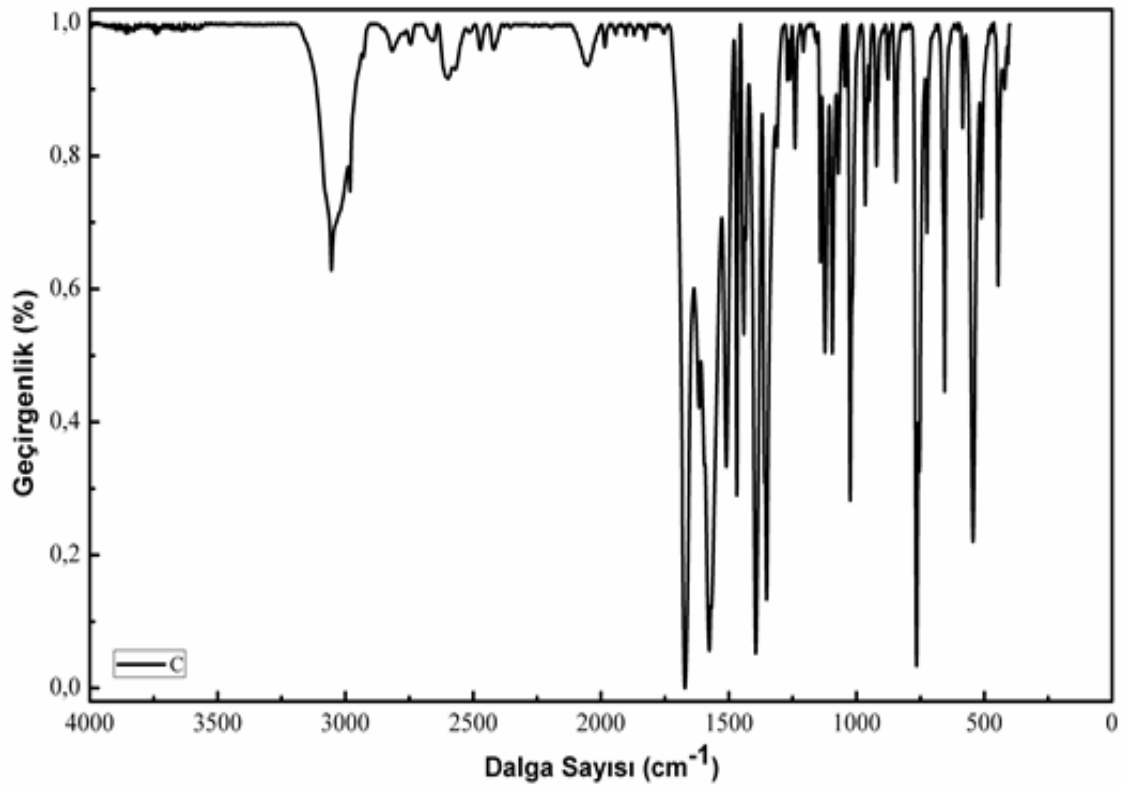
v54	vBrC(22) + δCCN(12) + δCCC(32)	271 çz	292	285	4	64
v55	τCCCB(44) + δCCC(14)		271	265	1	52
v56	δCCC(58) + τHNCC(15)		211	206	5	79
v57	δCCC(13) + τHNCC(68)		196	192	22	28
v58	δCCC(57)	181 g	169	165	2	121
v59	τCCCC(77)		143	140	1	1
v60	τCCCC(16) + τCCCB(21) + δCCC(20)	97 çg	79	77	0	107
v61	τCCCO(66) + τNCCO(10)	69 z	51	50	0	16
v62	τCCCO(12) + τNCCO(66)		43	42	1	4
v63	νOH(27.62) + τCCCO(89)		29	28	1	2

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

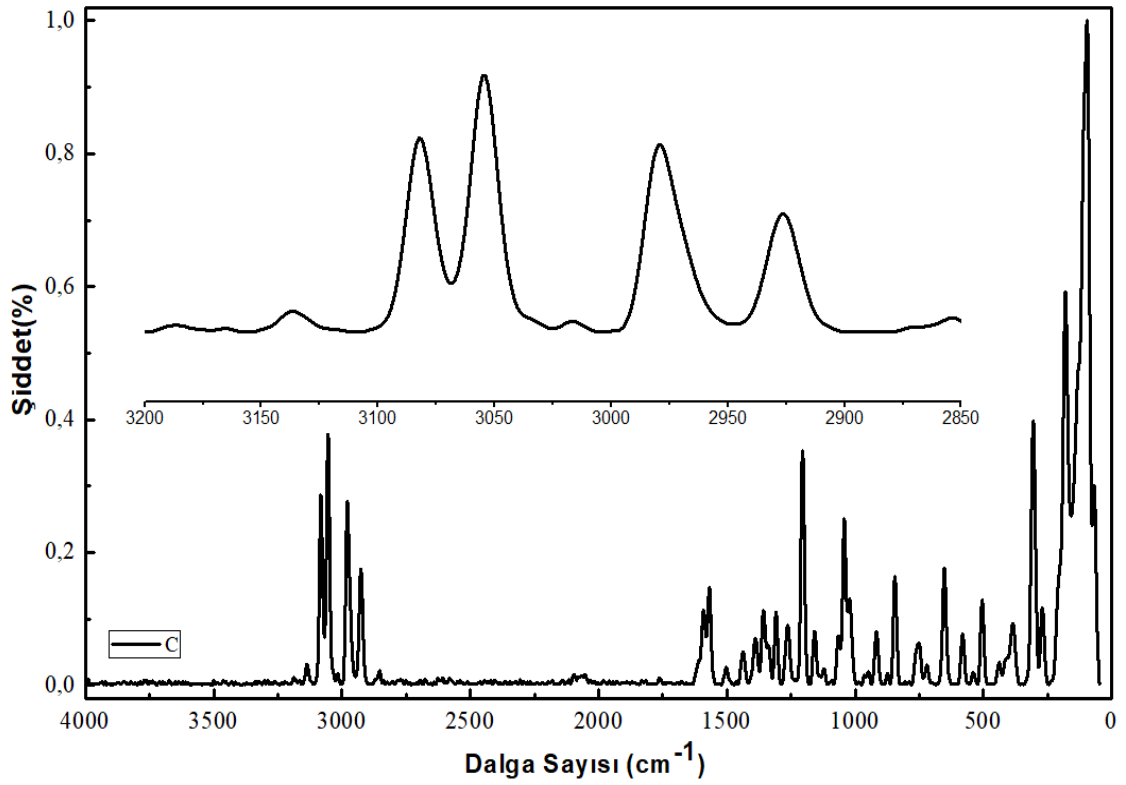
v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.11. 2-BrPhe molekülünün FT-IR spektrumu



Şekil 3.12. 2-BrPhe molekülünün Raman spektrumu

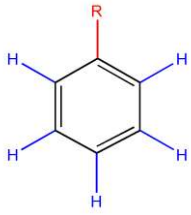
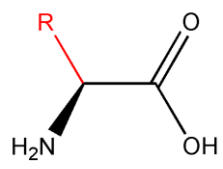
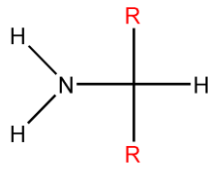
Çizelge 3.10. Gaz halindeki Phe molekülünün ve türevlerinin bazı termodinamik özellikleri

Kullanılan Baz Seti	Phe	2-FPhe	2-ClPhe	2-BrPhe
Serbest Enerji	-554,810871	-654,088644	-1014,442877	-3128,363736
Termal Toplam Enerji (kcal/mol)	125,555	120,98	120,353	120,102
Isı Kapasitesi (Kcal/mol.K)	42,375	45,306	46,211	46,688
Entropi (kcal/mol.K)	108,421	111,574	113,749	116,78
Titreşim Enerjisi (Kcal/Mol)	123,777	119,202	118,576	118,325
Sıfır nokta Titreşim Enerjisi (Kcal/Mol)	118,43676	113,36215	112,52232	112,09621
Dönme sabitleri (GHz)				
a	2,33028	1,68238	1,17579	0,79617
b	0,46497	0,44046	0,4254	0,39259
c	0,40924	0,38071	0,34294	0,28586

İnfrared ve Raman spektrumlarının incelenmesinde, belli yapıların daha önce elde edilen spesifik infrared grup frekansları önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada ana yapı olarak ele alınan Fenilalanin molekülünün titreşim frekanslarını 4 ayrı grup frekansı çatısında inceleyebiliriz. Bunlar aromatik fenil halkası, amino asitlerin ana yapısını oluşturan alanin, amin ve halojen-karbon titreşimlerine ait grup frekanslarından

deneysel titreşim spektrumlarını incelemek ve kıyaslamak mümkündür. Bu yapılara ait titreşim türleri ve grup frekans aralıkları Bio-Rad KnowItAll® Informatics System (Bio-Rad Laboratories, California, USA) programı kullanarak elde edilmiş ve Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11. *Phe ve halojen türevlerinin grup frekansları*

Grup	Frekans Aralığı	Titreşim Türü	Grup Yapısı
Aromatik Fenil			
C-H	3080-3000	Gerilme	
C-C	1625-1430	Gerilme	
C-C	710-690	Bükülme	
C-H	1250-990	Bükülme	
C-H	900-730	Torsiyon	
Alanin			
O-H	3100-2900	Gerilme	
O-H	1440-1395	Bükülme	
O-H	960-875	Bükülme	
C=O	1600-1560	Gerilme	
C=O	1420-1400	Gerilme	
Amin			
N-H	3400-3250	Gerilme	
N-H	850-750	Bükülme	
NH ₂	1650-1590	Bükülme	
C-N	1140-1037	Gerilme	
Halojen			C — Flor C — Klor C — Brom
C-F	1300-900	Gerilme	
C-Cl	830-600	Gerilme	
C-Br	600-500	Gerilme	

R=Herhangi bir atom ya da molekül grubu.

3.4.1. Grup frekanslarının incelenmesi

CH Titreşimleri;

IR ve Raman spektrumlarının yüksek dalga sayılı bölgesinde aromatik fenil halkasına ait C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Phe molekülünün infrared spektrumunda bu titreşimler, 3112 cm⁻¹, 3092 cm⁻¹, 3070 cm⁻¹, 3035 cm⁻¹, 3007 cm⁻¹, 2962 cm⁻¹, 2946 cm⁻¹ ve 2925 cm⁻¹ olarak gözlenirken, Raman spektrumunda ise 3064 cm⁻¹, 3042 cm⁻¹, 2966 cm⁻¹, 2926 cm⁻¹ ve 2860 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu titreşimlere karşılık gelen titreşim modları, teorik hesaplama ve skalalama işlemi ile 3050 cm⁻¹, 3041 cm⁻¹, 3030 cm⁻¹, 3020 cm⁻¹, 3010 cm⁻¹, 2947 cm⁻¹, 2931 cm⁻¹ ve 2898 cm⁻¹ olarak

hesaplanmıştır. Fenil halkasına ait elde edilen C-H pikleri literatürdeki değerlerle uyum içindedir [69].

C-C Titreşimleri;

Fenilalanin molekülünün fenil halkasının C-C gerilme titreşim modları 1430cm^{-1} ve 1625cm^{-1} arasında olması beklenirken, bükülme titreşimleri 960cm^{-1} ve 875cm^{-1} arasında beklenmektedir [69]. Bu çalışma kapsamında alınan infrared spektrumunda gerilme titreşimleri, 1493cm^{-1} ve 1456cm^{-1} olarak gözlenirken, Raman spektrumunda ise 1441cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Yapılan teorik çalışma sonucunda skala edilen değerler ise 1491cm^{-1} ve 1456cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

O-H Titreşimleri;

Karakteristik O-H gerilme titreşimleri, spektrumun yüksek dalga sayılı bölgesinde beklenirken, bu çalışmada incelenen molekül amino asit yapısında olduğu için gerilme titreşimlerinin 2900cm^{-1} ve 3100cm^{-1} de meydana gelmesi beklenmektedir [69]. Phe molekülünün infrared ve Raman spektrumlarında bu bölgedeki C-H titreşimlerinin baskınlığından dolayı zayıf bant olarak oluşan O-H titreşimleri gözlenmemiştir. Teorik hesaplamalarla ve titreşim potansiyel enerji dağılımıyla elde edilen 3580cm^{-1} titreşim frekansının alkol yapısında $3400\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ arasında beklenen OH gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

Karakteristik O-H bükülme titreşimleri, amino asit yapısında 1440cm^{-1} - 1395cm^{-1} ve 960cm^{-1} - 875cm^{-1} bölgelerinde beklenmektedir. Bu çalışma kapsamında alınan infrared spektrumunda O-H bükülme titreşimleri, 1306cm^{-1} olarak gözlenirken, Raman spektrumunda ise gözlenememiştir. Yapılan teorik çalışma sonucunda skala edilen değer ise 1301cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Titreşim spektrumlarının yüksek frekans bölgesinde ($2800\text{-}3800\text{cm}^{-1}$) teorik ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında görülen farklılıklar anharmoniklik etkisi ile açıklanabilir. Ayrıca moleküllerin teorik hesaplamaları serbest ve tek bir molekül olarak gaz ortamında yapılırken, deneysel veriler elde edilirken ortamda molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin var olması da bu farklılıkların oluşmasında etkilidir. Bu uyumsuzluklar Raman spektrumu için kullanılan lazerden ya da moleküller içi-arası hidrojen bağlarından dolayı olabilmektedir.

C=O Titreşimleri;

Karbonil gerilme titreşimi, spektrumlardaki en karakteristik titreşim piki olmakla beraber güçlü bir band şeklinde gözlenmektedir. Teorik ve deneysel olarak elde edilen karbonil gerilme titreşimleri literatürde gözlenmesi gereken değer aralığındadır [70, 71]. Karakteristik C=O gerilme titreşimlerinin, bu çalışmada incelenen molekül amino asit yapısında olduğu için 1600 cm^{-1} - 1560 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} de meydana gelmesi beklenmektedir. Fenilalanin molekülünün infrared spektrumunda C=O gerilme titreşimi 1628 cm^{-1} ve 1408 cm^{-1} olarak gözlenirken, Raman spektrumunda ise sadece 1409 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda ilgili değerler 1723 cm^{-1} ve 1388 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Karbonil gerilme titreşimleri için deneysel ve teorik değerler arasında görülen bu kaymalar moleküller içi/arası hidrojen bağlarından dolayı kaynaklı olabilmektedir.

N-H titreşimleri;

Molekülde amin grubuna ait karakteristik N-H gerilme titreşimleri, spektrumun yüksek dalga sayılı bölgesinde 3400 cm^{-1} ve 3250 cm^{-1} olarak, bükölme titreşimleri ise düşük dalga sayısı bölgesinde 850 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} arasında beklenmelidir. Fenilalanin molekülünün infrared ve Raman spektrumunda karakteristik N-H gerilme pikleri gözlenmezken, yapılan teorik çalışma sonucunda skala edilmiş frekans değerleri, çok düşük infrared ve Raman şiddetlerine sahip 3415 cm^{-1} ve 3340 cm^{-1} iki titreşim modu olarak hesaplanmıştır.

Bükölme titreşim modları ise infrared spektrumunda 847 cm^{-1} , 778 cm^{-1} ve 744 cm^{-1} olarak gözlenirken, Raman spektrumunda 824 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu değerlere karşılık gelen skala edilmiş frekans değerleri ise 835 cm^{-1} ve 830 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. NH_2 bükölme titreşimi ise infrared spektrumunda 1562 cm^{-1} olarak gözlenirken, Raman spektrumunda ise gözlenmemiştir. Bu frekans değeri teorik olarak 1633 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

C-N Titreşimleri;

Molekülde amin grubuna ait karakteristik C-N gerilme titreşimleri, 1140 cm^{-1} ve 1037 cm^{-1} arasında beklenmelidir. Bu bölgede çok fazla titreşim frekansı yer aldığı için bu titreşimleri tespit etmek gayet zor olmaktadır. Fakat teorik çalışmada yer alan titreşim potansiyel enerjisi ve infrared şiddetlerini kullanarak, bu titreşimin infrared

spektrumunda yer alan 1070 cm^{-1} pik olduğu tespit edilmiştir. Raman spektrumunda bu titreşim gözlenmezken, teorik değer 1094 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. C-N gerilme titreşimleri için elde edilen deneysel ve teorik veriler literatürde yer alan değerlerle uyum içerisindedir [72-74].

C-X (X= F, Cl, Br) Titreşimleri;

Halojen atomlarının sahip olduğu elektronegatiflik, moleküler yapı göz önüne alınarak, bunlar kendilerine yakın konumda bulunan atom ya da moleküllerin grup frekansları üzerinde bir etki meydana getirebilirler. Halojenler için grup frekansları ise C-F gerilme titreşimi için $1300-900\text{ cm}^{-1}$, C-Cl gerilme titreşimi için $830-600\text{ cm}^{-1}$, C-Br gerilme titreşimi için $600-500\text{ cm}^{-1}$ arasında olması beklenir.

2-FPhe molekülünün infrared spektrumunda C-F gerilme titreşimi 1222 cm^{-1} olarak gözlenirken, Raman spektrumunda 1234 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik çalışma sonrasında elde edilen skala edilmiş frekans değeri ise 1215 cm^{-1} olarak bulunmuştur. 2-BrPhe molekülünün infrared spektrumunda C-Br gerilme titreşimi 656 cm^{-1} , Raman spektrumunda 652 cm^{-1} olarak gözlenirken, teorik hesaplama sonucunda 653 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Halojen türevli moleküllerin C-X (X= F, Cl ve Br) gerilme titreşim modları spektrumların farklı bölgelerinde literatürdeki gözlenmesi gereken değer aralıklarına uygun bir şekilde elde edilmiştir [75, 76].

Phe ve halojen türevlerinin titreşim spektrumları kıyaslandığında, halojenli durumlarda genel olarak elektronegatiflik derecesi arttıkça (F>Cl>Br) titreşim frekansları azalırken, infrared şiddetlerin arttığı fakat raman şiddetlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

İncelenen yapıların titreşim spektrumlarında yüksek dalga sayısı bölgesinde O-H ve N-H gerilme titreşimleri gözlenmezken, Flor türevi spektrumlarında O-H gerilme titreşimi infrared spektrumunda 3542 cm^{-1} , N-H gerilme titreşimleri ise 3377 cm^{-1} ve 3335 cm^{-1} de görülmüştür. Geometrik yapı incelenirse bu durumun molekülün elektronegatiflik ve polarlığının artmasıyla moleküller arası zayıf bağlar neticesinde olduğu söylenebilir. Bu durum molekülde Flor eklenmesiyle, molekülün karboksilik asit özelliğini ön plana çıkarmaktadır.

Karakteristik C-N gerilme titreşimi kıyaslandığında, bu değer infrared spektrumunda, fenilalanin de 1070 cm^{-1} , Flor türevinde 1099 cm^{-1} , Brom türevinde ise 1094 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu durum molekülün halka yapısına bağlı halojenlerin,

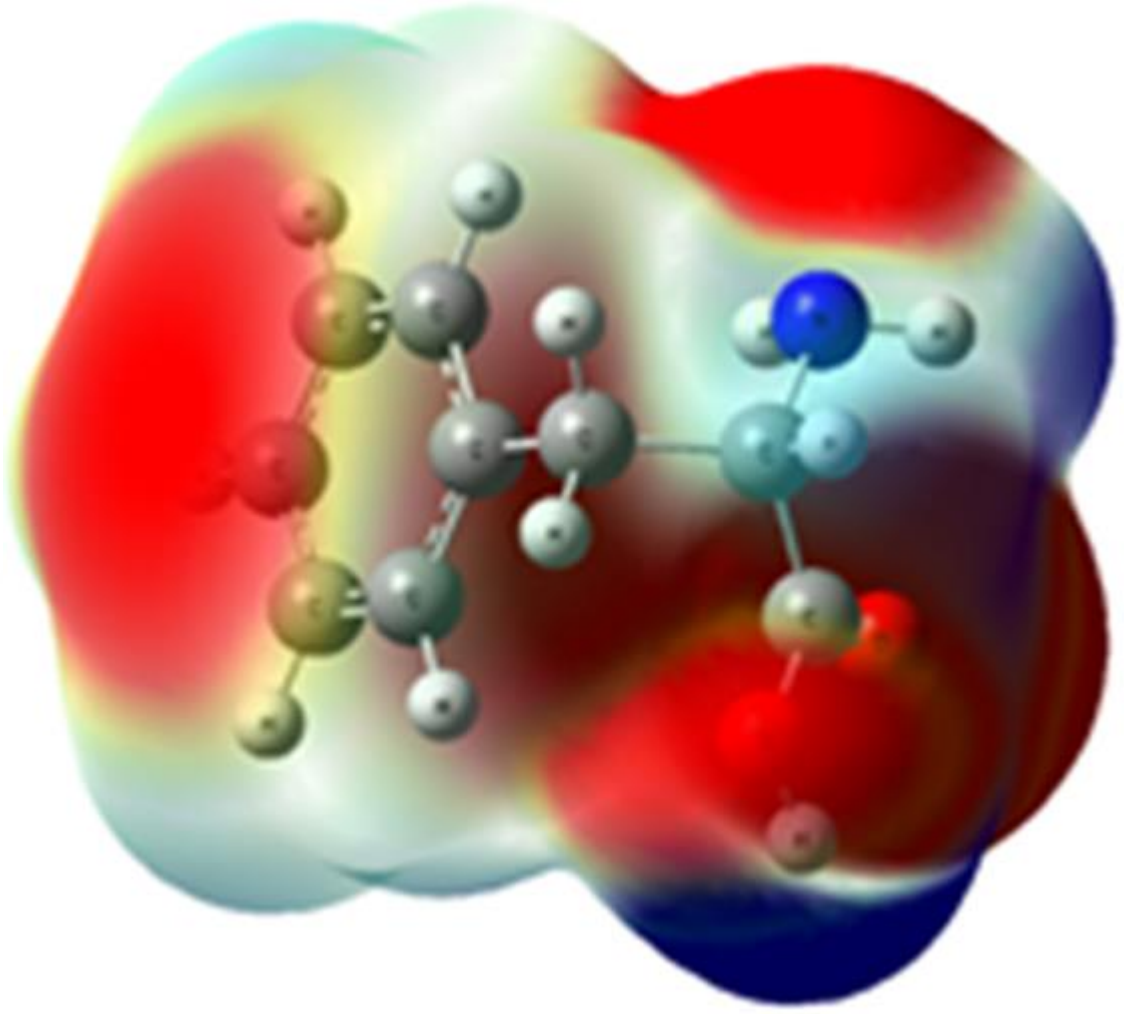
molekölün aktif grubu olan alanin tarafında etkisinin az olduğunu göstermektedir. Yapılan konformasyon çalışması sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Genel olarak, çizelgelerde açıkça görüldüğü gibi, incelenen bütün moleküller için yapılan teorik hesaplama sonucunda bulunan titreşim frekansları, titreşim işaretlemeleri ve infrared-Raman şiddetleri deneysel sonuçlarla uyum içerisinde.

3.5. İyon Etkileşimleri

Moleküllerin Na^+ ve K^+ iyonları etkileşimlerini incelemek için etkileşime uygun olan dört ayrı konumuna serbest haldeki Na^+ ve K^+ iyonları yerleştirilerek, her bir konformasyonda yeniden teorik hesaplama yapılmıştır. (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6) Bu konformasyon durumları ve izomer yapı göz önünde bulundurularak çalışmada inceleyeceğimiz Fenilalanin molekülü Na^+ etkileşimi için 16 ayrı konformasyon, K^+ etkileşimi için 16 ayrı konformasyon, 2-FPhe molekülü Na^+ etkileşimi için 32 ayrı konformasyon, K^+ etkileşimi için 32 ayrı konformasyon, 2-ClPhe molekülü Na^+ etkileşimi için 32 ayrı konformasyon, K^+ etkileşimi için 32 ayrı konformasyon, 2-BrPhe molekülü Na^+ etkileşimi için 32 ayrı konformasyon, K^+ etkileşimi için 32 ayrı konformasyon modellenmiştir. Bu modellemelerden gelen bütün yapılar herhangi bir geometrik sınırlama komutu kullanılmadan optimizasyonları tamamlanmıştır.

3.5.1. Konformasyon analizi

Halojenler metallerden sonra özellikle alkali metallere karşı en reaktif atomlardır. Geometrik yapı için moleküler düzeyde olası konformasyonları ve etkileşim bölgelerini tespit etmek için, öncelikle molekülün negatif yük yoğunluğu olduğu bölgeleri tespit etmek amacıyla moleküler elektrostatik yüzey çalışması B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle gaz fazında gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.36)



B3LYP/6-31G(d) (Gaz)

Şekil 3.13. *Gaz fazında ligand molekül için moleküler elektrostatik alan*
(Renk spektrumu (a.u.) : mavi: 0.003 ten daha pozitif, kırmızı -0.003 ten daha negatif)

Şekil 3.13’de görülen kırmızı alanlar, molekülün elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölgeleri göstermektedir. Çalışmada etkileşim için kullanılan Na^+ ve K^+ iyonları artı değerlikli olduğu için, etkileşime açık olan bu bölgeler baz alınarak, M1, M2, M3 ve M4 konumları belirlenmiştir. Hesaplamalar yapılırken herhangi bir geometrik kısıtlama parametresi kullanılmadan serbest optimizasyon yapılmıştır. Bu yüzden bazı geometrik yapılar global yada lokal minimum enerji değerine sahip olmadığı için hesaplamaları tamamlanmamıştır. Enerji çizelgelerinde bu tarz yapıların hesaplama sonuçlarına “x” işareti konulmuştur.

Phe... Na^+ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.12.) C1 konformasyonunda M3 konumu (Şekil 3.14) en kararlı konformasyon olarak bulunmuştur.

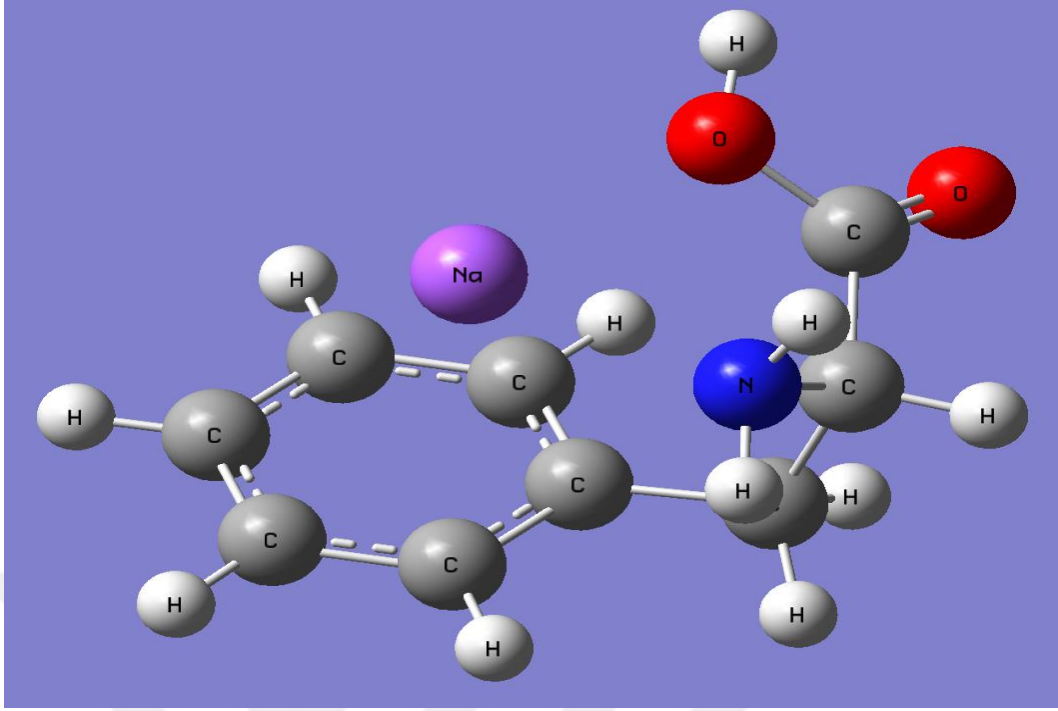
Phe...K⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda ise (Çizelge 3.13.) T1 konformasyonunda M3 konumu (Şekil 3.15.) en kararlı konformasyon olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.12. Phe...Na⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

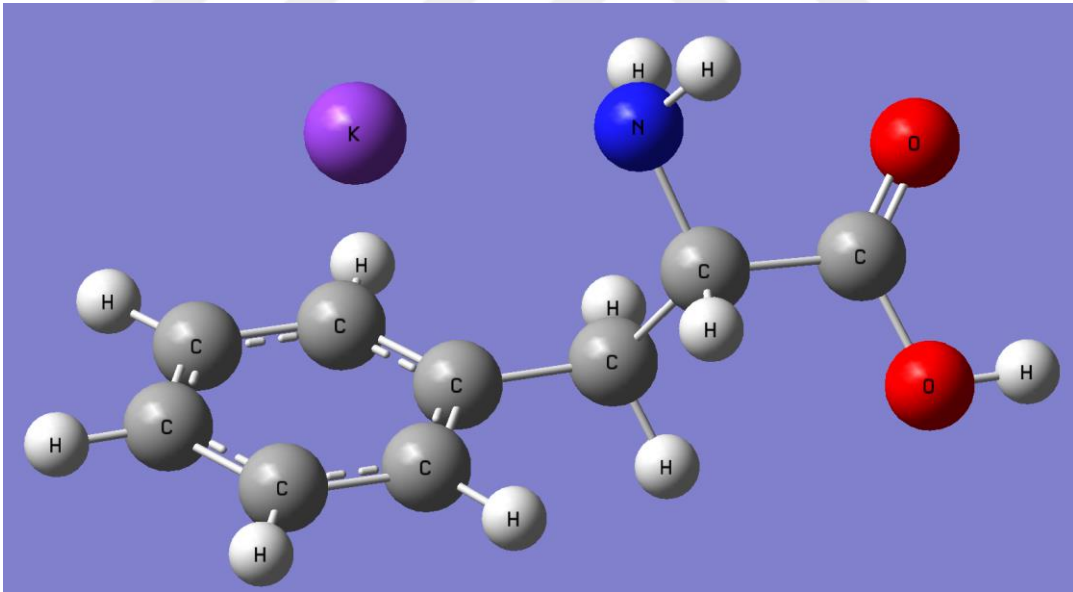
Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
FenilAlanin +Sodyum				
Enerji (Hartree)	-716.949296	-716.965569	-716.965569	-716.947042
Yüzde Kesir (%)	0	0	64	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-716.948273	-716.957123	-716.963872	-716.963872
Yüzde Kesir (%)	0	0	10	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-716.963872	-716.951622	-716.964406	-716.964406
Yüzde Kesir (%)	5	0	18	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-716.949024	-716.957888	-716.961969	-716.961968
Yüzde Kesir (%)	0	0	2	0

Çizelge 3.13. Phe...K⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
FenilAlanin +Potasyum				
Enerji (Hartree)	-1154.610227	X	-1154.603029	-1154.603030
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1154.609410	-1154.592068	-1154.604122	-1154.619180
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1154.619180	-1154.607532	-1154.619181	-1154.618979
Yüzde Kesir (%)	21	0	77	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1154.610266	-1154.612174	-1154.616443	-1154.616442
Yüzde Kesir (%)	0	0	2	0



Şekil 3.14. *Phe...Na⁺ etkileşimi en kararlı C1 konformasyonu M3 konumu*



Şekil 3.15. *Phe...K⁺ etkileşimi en kararlı T1 konformasyonu M3 konumu*

2-FPhe...Na⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.14.) T1 konformasyonunda M2 konumu (Şekil 3.16.) en kararlı konformasyon olarak bulunurken, 2-FPhe...K⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.15.) C1 konformasyonunda M2 konumu (Şekil 3.17.) en kararlı konformasyon olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.14. 2-FPhe...Na⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

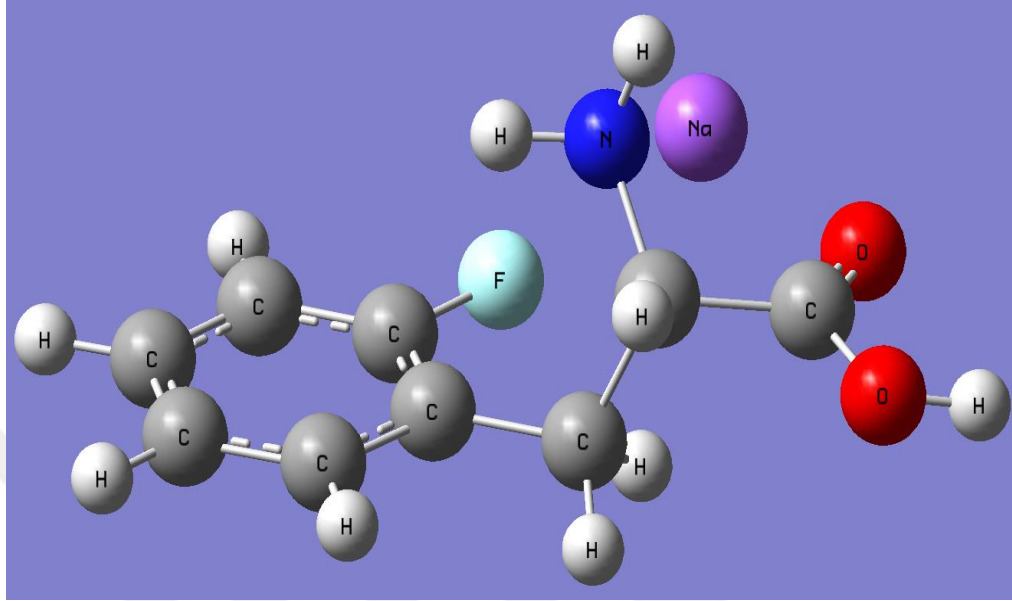
Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
Enerji (Hartree)	-816,241227	-816,243217	-816,239228	-816,239228
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-816,241227	-816,235981	-816,237502	-816,237502
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-816,22329	-816,25299	-816,237879	-816,237879
Yüzde Kesir (%)	0	100	0	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-816,243217	-816,235306	-816,235306
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-816.224216	-816.240668	-816.240667	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-816.226699	-816.227774	-816.238148	-816.238148
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-816.235552	-816.235127	-816.235552	-816.235552
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-816.235734	-816.235129	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0

Çizelge 3.15. 2-FPhe...K⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

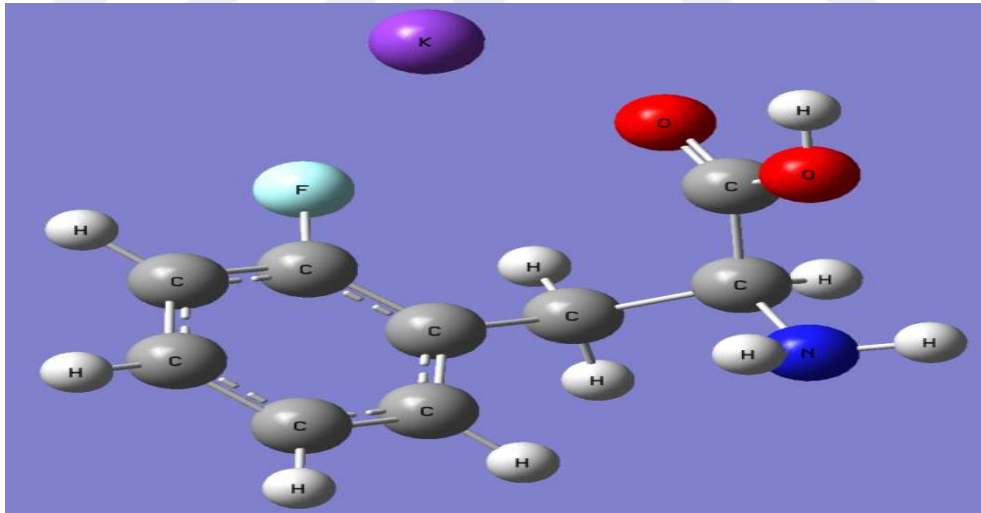
Parametre				
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
	C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253,891900	-1253,897425	-1253,891900	-1253,891900
Yüzde Kesir (%)	0	66	0	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253,889412	-1253,89102	-1253,89325	-1253,893247
Yüzde Kesir (%)	0	0	1	1
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253,891425	-1253,87832	X	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253,887272	-1253,89643	-1253,89104	-1253,891035
Yüzde Kesir (%)	0	23	0	0
	I-C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253.885078	-1253.894063	-1253.894063	-1253.894063
Yüzde Kesir (%)	0	2	2	1
	I-C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253.888216	x	-1253.893476	-1253.893477
Yüzde Kesir (%)	0	0	1	0
	I-T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1253.891848	-1253.889627	-1253.891848	-1253.891848
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-T2 Konformasyonu			

Çizelge 3.15.Devam 2-FPhe...K optimize parametreler ve konformasyon analizi

Enerji (Hartree)	x	-1253.890587	-1253.890584	-1253.890584
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0



Şekil 3.16. 2-FPhe...Na⁺ etkileşimi en kararlı T1 konformasyonu M2 konumu



Şekil 3.17. 2-FPhe...K⁺ etkileşimi en kararlı C1 konformasyonu M2 konumu

2-ClPhe...Na⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.16.) T2 konformasyonunda M2 konumu (Şekil 3.18.) en kararlı konformasyon olarak bulunurken, 2-ClPhe...K⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.17.) C2 konformasyonunda M3 konumu (Şekil 3.19.) en kararlı konformasyon olarak bulunmuştur.

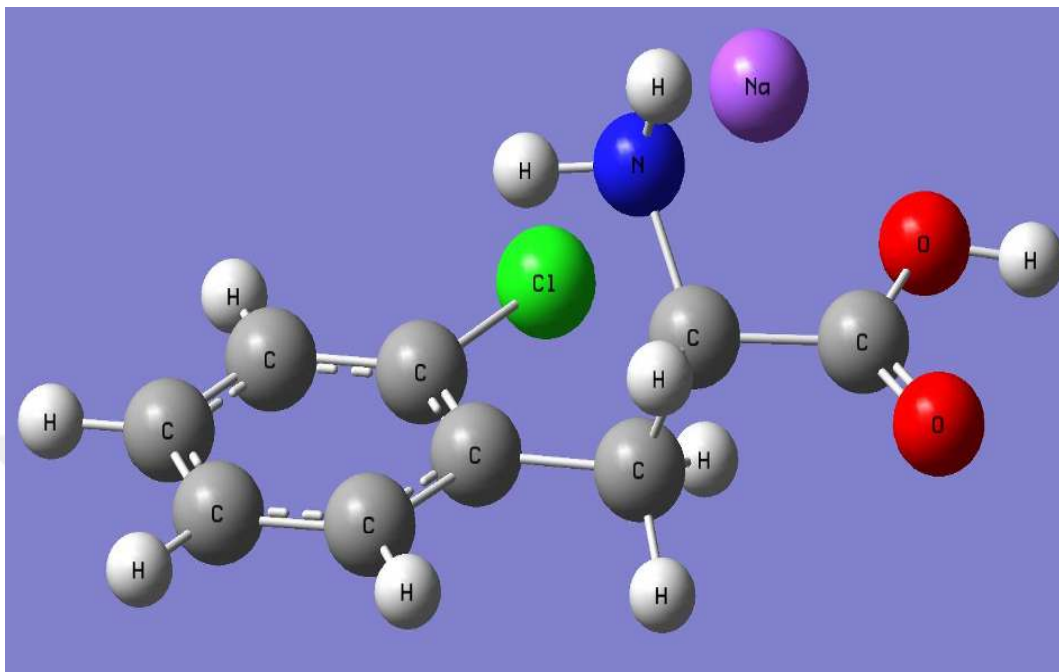
Çizelge 3.16. 2-ClPhe...Na⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
	C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,591655	-1176,593245	x	x
Yüzde Kesir (%)	0	2	0	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,585921	-1176,590741	-1176,593347	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	2	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,593006	-1176,573951	-1176,593005	x
Yüzde Kesir (%)	2	0	2	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,58068	-1176,596278	-1176,590891	x
Yüzde Kesir (%)	0	52	0	0
	I-C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,577996	x	-1176,595718	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	29	0
	I-C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,58161	-1176,577768	-1176,593373	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	2	0
	I-T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,594478	-1176,589313	-1176,589469	x
Yüzde Kesir (%)	8	0	0	0
	I-T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1176,592265	-1176,590822	-1176,590503	x
Yüzde Kesir (%)	1	0	0	0

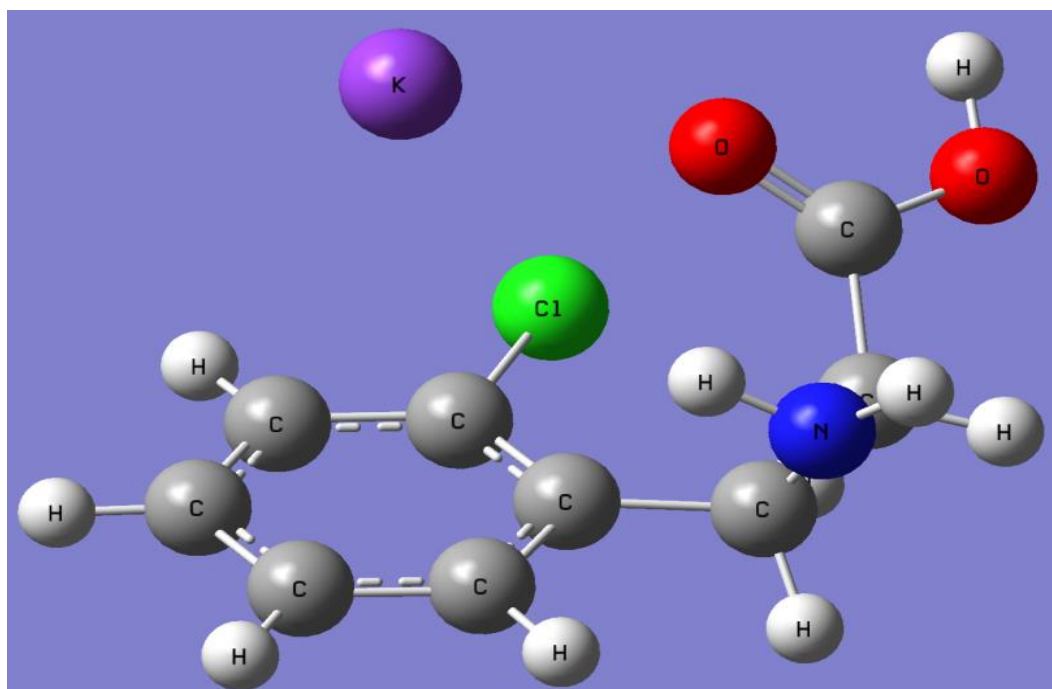
Çizelge 3.17. 2-ClPhe...K⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
Enerji (Hartree)	-1614,247351	x	-1614,245898	x
Yüzde Kesir (%)	3	0	1	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-1614,245482	-1614,249841	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	39	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	x	-1614,248689	x
Yüzde Kesir (%)	18	0	11	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-1614,248965	-1614,246724	x
Yüzde Kesir (%)	0	15	1	0
	I-C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-1614,238957	x	-1614,249075	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	17	0
	I-C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-1614,243948	-1614,245642	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-1614,235743	-1614,248652	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	11	0
	I-T2 Konformasyonu			

Çizelge 3.17.(Devam) 2-ClPhe...K optimize parametreler ve konformasyon analizi				
Enerji (Hartree)	x	-1614.245591	-1614.245894	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	1	0



Şekil 3.18. 2-ClPhe...Na⁺ etkileşimi en kararlı T2 konformasyonu M2 konumu



Şekil 3.19. 2-ClPhe...K⁺ etkileşimi en kararlı C2 konformasyonu M3 konumu

2-BrPhe...Na⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.18.) T2 konformasyonunda M2 konumu (Şekil 3.20.) en kararlı konformasyon olarak bulunurken, 2-BrPhe...K⁺ etkileşimi için yapılan hesaplama sonucunda (Çizelge 3.19.) T1 konformasyonunda M3 konumu (Şekil 3.21.) en kararlı konformasyon olarak bulunmuştur.

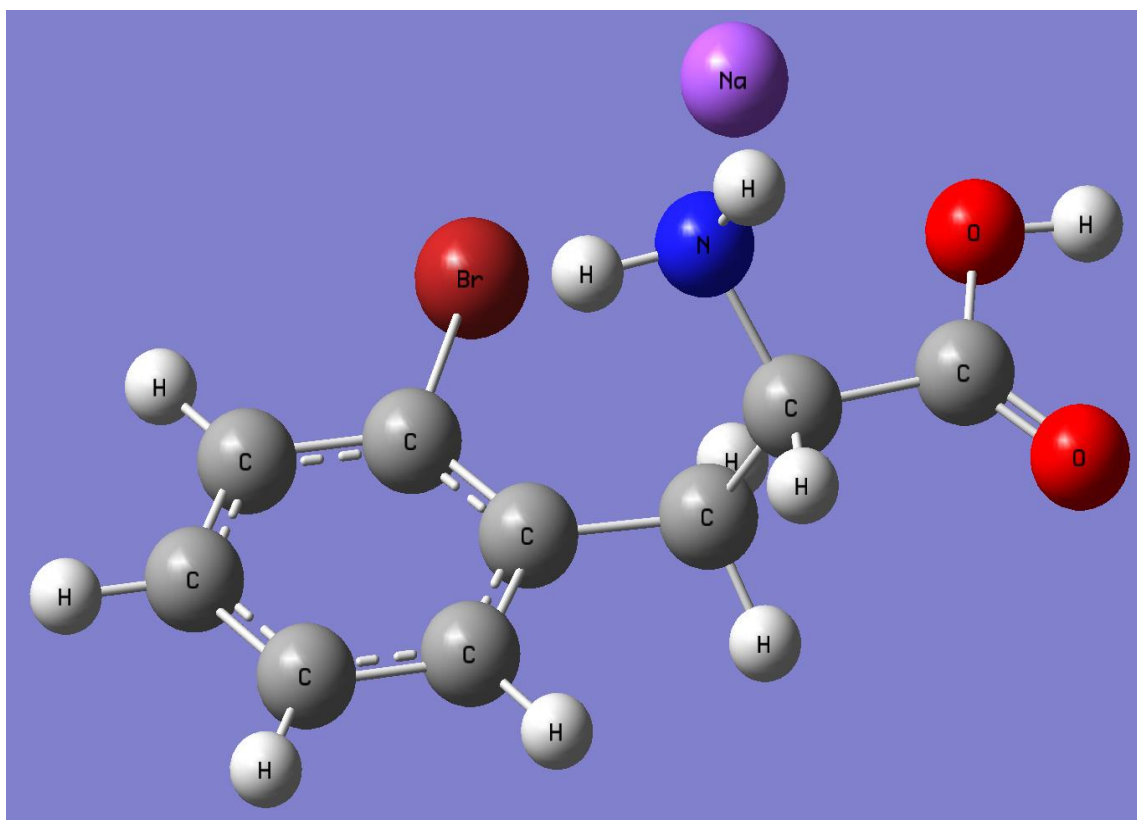
Çizelge 3.18. 2-BrPhe...Na⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
Enerji (Hartree)	x	-3290,513725	x	x
Yüzde Kesir (%)	0	1	0	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290,51424	X	-3290,513942	x
Yüzde Kesir (%)	1	0	1	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290,50778	-3290,511813	-3290,514808	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	2	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290,501252	-3290,517987	-3290,512575	-3290,512743
Yüzde Kesir (%)	0	74	0	0
	I-C1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290.498648	-3290.516665	x	x
Yüzde Kesir (%)	0	18	0	0
	I-C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290.502634	-3290.499698	x	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290.509051	-3290.510329	-3290.509965	-3290.509965
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	I-T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3290.514097	-3290.511651	-3290.511638	-3290.511638
Yüzde Kesir (%)	1	0	0	0

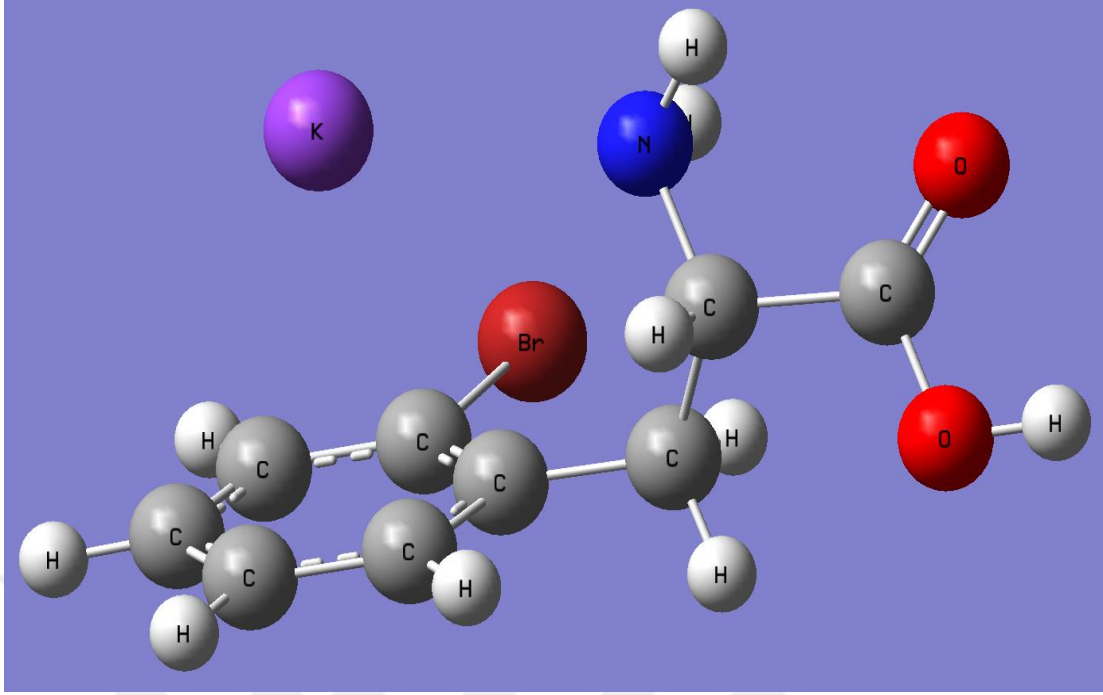
Çizelge 3.19. 2-BrPhe...K⁺ optimize parametreler ve konformasyon analizi

Parametre	C1 Konformasyonu			
B3LYP / 6-31++G(d,p)	M1	M2	M3	M4
Enerji (Hartree)	-3728,168015	x	-3728,166326	x
Yüzde Kesir (%)	5	0	1	0
	C2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-3728,151674	-3728,160300	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
	T1 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	x	-3728,166266	-3728,1703	x
Yüzde Kesir (%)	0	1	57	0
	T2 Konformasyonu			
Enerji (Hartree)	-3728,162837	x	-3728,168089	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	5	0

Çizelge 3.19.(Devam) 2-BrPhe...K optimize parametreler ve konformasyon analizi				
I-C1 Konformasyonu				
Enerji (Hartree)	-3728.159883	x	x	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	0	0
I-C2 Konformasyonu				
Enerji (Hartree)	-3728.163418	-3728.156902	-3728.169728	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	28	0
I-T1 Konformasyonu				
Enerji (Hartree)	-3728.165688	-3728.1648	-3728.16626	x
Yüzde Kesir (%)	0	0	1	0
I-T2 Konformasyonu				
Enerji (Hartree)	x	-3728.166471	-3728.167033	x
Yüzde Kesir (%)	0	1	2	0



Şekil 3.20. 2-BrPhe...Na⁺ etkileşimi en kararlı T2 konformasyonu M2 konumu



Şekil 3.21. 2-BrPhe...K⁺ etkileşimi en kararlı T1 konformasyonu M3 konumu

Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda, Phe ve türevlerinin, Na ve K iyonları ile etkileşimi sonucunda konformasyon enerji bariyerinin çok düşük olduğu ve en kararlı konformasyonun etkileşim türü ve halojene bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. (Çizelge 3.20.)

Çizelge 3.20 Phe ve türevlerinin iyon etkileşimleri konformasyon dağılımı

Konformasyon/Konum	M1	M2	M3	M4
C1 Konformasyonu		2-FPhe...K ⁺	Phe...Na ⁺	x
C2 Konformasyonu			2-ClPhe...K ⁺	x
T1 Konformasyonu		2-FPhe...Na ⁺	Phe...K ⁺ 2-BrPhe...K ⁺	x
T2 Konformasyonu		2-ClPhe...Na ⁺ 2-BrPhe...Na ⁺	x	x
I-C1 Konformasyonu	x	x	x	x
I-C2 Konformasyonu	x	x	x	x
I-T1 Konformasyonu	x	x	x	x
I-T2 Konformasyonu	x	x	x	x

3.5.2. Geometrik parametreler

Geometrik yapıdaki ufak değişiklikler frekanslarda önemli değişikliklere neden olabilir. Bu yüzden, titreşim frekanslarını açıklamak için geometrik yapıyı araştırmak çok önemlidir. Optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları) B3LYP/6-311++G(d,p) yöntem ve baz seti ile hesaplanarak elde edilmiştir.

Phe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.21., Phe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.22., 2-BrPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.23., 2-BrPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.24., 2-FPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.25., 2-FPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.26., 2-ClPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.27., 2-ClPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri Çizelge 3.28.' de listelenmiştir.

Çizelge 3.21. *Phe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri*

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5260	C3-C1-O11	124,6	C5-C6-H18	119,7
C1-O11	1,1935	C3-C1-O12	113,5	C7-C6-H18	119,4
C1-O12	1,3816	O11-C1-O12	121,9	C7-C6-Na24	87,6
C1-Na24	3,1819	O11-C1-Na24	155,3	C6-C7-C8	120,2
C5-Na24	2,7532	O12-C1-Na24	43,9	C6-C7-H19	119,7
C6-Na24	2,9871	C3-N2-H13	108,9	C8-C7-H19	120,0
C3-Na24	3,1047	C3-N2-H14	109,7	C7-C8-C9	119,6
H13-Na24	3,0476	H13-N2-H14	105,4	C7-C8-H20	120,2
H18-Na24	3,6145	C1-C3-N2	111,4	C9-C8-H20	120,2
C3-H15	1,0947	C1-C3-C4	110,2	C8-C9-C10	120,0
C4-C5	1,5143	C1-C3-H15	104,6	C8-C9-H21	120,1
C4-H16	1,092	N2-C3-C4	111,0	C10-C9-H21	119,8
C4-H17	1,0935	N2-C3-H15	112,5	C5-C10-C9	121,0
C5-C6	1,4034	N2-C3-Na24	50,2	C5-C10-H22	119,7
C5-C10	1,4041	C4-C3-H15	106,9	C9-C10-H22	119,3
C6-C7	1,3967	C4-C3-Na24	89,1	C1-O12-H23	106,8
C6-H18	1,0852	H15-C3-Na24	160,8	N2-H13-Na24	45,1
N2-C3	1,4798	C3-C4-C5	114,1	C1-Na24-C5	63,5
N2-H13	1,0178	C3-C4-H16	107,6	C1-Na24-C6	64,4
C7-C8	1,3964	C3-C4-H17	107,2	C1-Na24-H13	65,2
C7-H19	1,0839	C5-C4-H16	110,9	C1-Na24-H18	51,6
C8-C9	1,3969	C5-C4-H17	109,9	C3-Na24-C5	51,8
C8-H20	1,0836	H16-C4-H17	106,8	C3-Na24-C6	67,1
C9-C10	1,3974	C4-C5-C6	121,0	C3-Na24-H13	38,9
C9-H21	1,084	C4-C5-C10	120,7	C3-Na24-H18	60,7

Çizelge 3.21,(Devam) Phe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri

C10-H22	1,0852	C4-C5-Na24	104,2	C5-Na24-H13	66,4
O12-H23	0,972	C6-C5-C10	118,3	C5-Na24-H18	36,6
N2-H14	1,0182	C10-C5-Na24	78,1	C6-Na24-H13	92,5
C3-C4	1,5585	C5-C6-C7	120,9	H13-Na24-H18	93,1

Çizelge 3.22. Phe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5339	C3-C1-O11	124,0	C6-C7-H19	119,8
C1-O11	1,2030	C3-C1-O12	111,5	C8-C7-H19	120,1
C1-O12	1,3438	O11-C1-O12	124,6	H19-C7-K24	118,2
N2-C3	1,4746	C3-N2-H13	107,9	C7-C8-C9	119,4
N2-H13	1,0205	C3-N2-H14	107,9	C7-C8-H20	120,3
N2-H14	1,0195	H13-N2-H14	103,2	C9-C8-H20	120,2
C3-C4	1,5477	C1-C3-N2	111,5	H20-C8-K24	120,9
C3-H15	1,0945	C1-C3-C4	109,8	C8-C9-C10	120,2
C4-C5	1,5132	C1-C3-H15	106,9	C8-C9-H21	120,0
C4-H16	1,0946	N2-C3-C4	111,5	C10-C9-H21	119,8
C4-H17	1,0926	N2-C3-H15	108,2	C10-C9-K24	73,3
C5-C6	1,4013	C4-C3-H15	108,7	H21-C9-K24	120,0
C5-C10	1,4037	C3-C4-C5	113,6	C5-C10-C9	120,9
C5-K24	3,1449	C3-C4-H16	108,9	C5-C10-H22	119,8
C6-C7	1,3983	C3-C4-H17	107,9	C9-C10-H22	119,3
C6-H18	1,0853	C5-C4-H16	109,6	C1-O12-H23	108,8
C6-K24	3,1756	C5-C4-H17	109,9	C5-K24-C7	44,4
C7-C8	1,3960	H16-C4-H17	106,6	C5-K24-C8	51,2
C7-H19	1,0843	C4-C5-C6	120,9	C5-K24-C9	44,0
C7-K24	3,2921	C4-C5-C10	120,8	C6-K24-C8	43,3
C8-C9	1,3983	C4-C5-K24	111,2	C6-K24-C9	50,6
C8-H20	1,0838	C6-C5-C10	118,3	C7-K24-C9	42,7
C8-K24	3,3660	C10-C5-K24	80,5		
C9-C10	1,3959	C5-C6-C7	121,0		
C9-H21	1,0843	C5-C6-H18	119,5		
C9-K24	3,3367	C7-C6-H18	119,4		
C10-H22	1,0856	H18-C6-K24	113,9		
O12-H23	0,9710	C6-C7-C8	120,1		

Çizelge 3.23. 2-BrPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5224	C3-C1-O11	125,7	C5-C6-Br18	121,6
C1-O11	1,1920	C3-C1-O12	112,4	C7-C6-Br18	115,5
C1-O12	1,3874	O11-C1-O12	121,8	C6-C7-C8	119,0

Çizelge 3.23,(Devam) 2-BrPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri

N2-C3	1,4803	C3-N2-H13	108,2	C6-C7-H19	120,5
N2-H13	1,0190	C3-N2-H14	109,3	C8-C7-H19	120,5
N2-H14	1,0184	H13-N2-H14	105,4	C7-C8-C9	120,0
C3-C4	1,5599	C1-C3-N2	111,1	C7-C8-H20	119,4
C3-H15	1,0933	C1-C3-C4	107,6	C9-C8-H20	120,6
C4-C5	1,5111	C1-C3-H15	105,8	C8-C9-C10	119,9
C4-H16	1,0910	N2-C3-C4	111,5	C8-C9-H21	120,3
C4-H17	1,0921	N2-C3-H15	111,9	C10-C9-H21	119,9
C5-C6	1,4001	C4-C3-H15	108,7	C5-C10-C9	121,9
C5-C10	1,4041	C3-C4-C5	113,3	C5-C10-H22	118,6
C6-C7	1,3914	C3-C4-H16	110,0	C9-C10-H22	119,5
C6-Br18	1,9517	C3-C4-H17	107,1	C1-O12-H23	106,8
C7-C8	1,3922	C5-C4-H16	110,0	C1-O12-Na24	117,1
C7-H19	1,0821	C5-C4-H17	109,6	H23-O12-Na24	136,1
C8-C9	1,3930	H16-C4-H17	106,5	N2-H13-Na24	48,1
C8-H20	1,0833	C4-C5-C6	124,1	N2-H14-Na24	46,9
C9-C10	1,3901	C4-C5-C10	119,5	O12-Na24-H13	87,4
C9-H21	1,0832	C6-C5-C10	116,4	O12-Na24-H14	69,3
C10-H22	1,0852	C5-C6-C7	122,9	H13-Na24-H14	31,9
O12-H23	0,9716				
O12-Na24	2,3587				
H13-Na24	2,9385				
H14-Na24	2,9589				

Çizelge 3.24. 2-BrPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5351	C3-C1-O11	123,9	C7-C6-Br18	116,8
C1-O11	1,2027	C3-C1-O12	111,5	Br18-C6-K24	105,3
C1-O12	1,3439	O11-C1-O12	124,5	C6-C7-C8	119,9
N2-C3	1,4739	C3-N2-H13	108,2	C6-C7-H19	119,7
N2-H13	1,0201	C3-N2-H14	107,8	C8-C7-H19	120,4
N2-H14	1,0197	H13-N2-H14	103,5	H19-C7-K24	113,9
C3-C4	1,5467	C1-C3-N2	111,5	C7-C8-C9	119,7
C3-H15	1,0961	C1-C3-C4	110,8	C7-C8-H20	119,7
C4-C5	1,5134	C1-C3-H15	106,0	C9-C8-H20	120,6
C4-H16	1,0912	N2-C3-C4	111,7	H20-C8-K24	121,5
C4-H17	1,0914	N2-C3-H15	108,1	C8-C9-C10	119,7
C5-C6	1,4044	C4-C3-H15	108,5	C8-C9-H21	120,3
C5-C10	1,4060	C3-C4-C5	113,2	C10-C9-H21	120,0
C5-K24	3,2078	C3-C4-H16	109,3	C10-C9-K24	72,7
C6-C7	1,3992	C3-C4-H17	107,9	H21-C9-K24	123,5
C6-Br18	1,9233	C5-C4-H16	110,3	C5-C10-C9	122,2
C6-K24	3,1273	C5-C4-H17	109,1	C5-C10-H22	118,5

Çizelge 3,24,(Devam) 2-BrPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri

C7-C8	1,3936	H16-C4-H17	106,8	C9-C10-H22	119,3
C7-H19	1,0830	C4-C5-C6	124,2	C1-O12-H23	108,7
C7-K24	3,2948	C4-C5-C10	119,0	C5-K24-C7	44,2
C8-C9	1,3964	C4-C5-K24	110,1	C5-K24-C8	49,8
C8-H20	1,0837	C6-C5-C10	116,8	C5-K24-C9	42,2
C8-K24	3,4969	C10-C5-K24	85,7	C6-K24-C8	42,3
C9-C10	1,3925	C5-C6-C7	121,8	C6-K24-C9	48,8
C9-H21	1,0836	C5-C6-Br18	121,5	C7-K24-C9	41,1
C9-K24	3,5470				
C10-H22	1,0855				
O12-H23	0,9709				

Çizelge 3.25. 2-FPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,524	C3-C1-O11	123	C6-C5-C10	116,1
C1-O11	1,219	C3-C1-O12	113,2	C5-C6-C7	124,6
C1-O12	1,325	O11-C1-O12	123,7	C5-C6-F18	117,9
N2-C3	1,477	C3-N2-H13	108,8	C7-C6-F18	117,5
N2-H13	1,018	C3-N2-H14	109,5	C6-C7-C8	117,7
N2-H14	1,018	H13-N2-H14	105,8	C6-C7-H19	120,3
C3-C4	1,57	C1-C3-N2	107,9	C8-C7-H19	122
C3-H15	1,093	C1-C3-C4	106,6	C7-C8-C9	120,1
C4-C5	1,51	C1-C3-H15	109,1	C7-C8-H20	119,5
C4-H16	1,093	N2-C3-C4	111,7	C9-C8-H20	120,4
C4-H17	1,091	N2-C3-H15	112,4	C8-C9-C10	120,2
C5-C6	1,392	C4-C3-H15	109	C8-C9-H21	120
C5-C10	1,401	C3-C4-C5	114,7	C10-C9-H21	119,7
C6-C7	1,38	C3-C4-H16	109,3	C5-C10-C9	121,2
C6-F18	1,394	C3-C4-H17	107,6	C5-C10-H22	119
C7-C8	1,395	C5-C4-H16	108,7	C9-C10-H22	119,8
C7-H19	1,083	C5-C4-H17	109,7	C1-O11-Na24	113,4
C8-C9	1,394	H16-C4-H17	106,5	C1-O12-H23	109,8
C8-H20	1,083	C4-C5-C6	121,3	O12-H23-Na24	66,38
C9-C10	1,393	C4-C5-C10	122,6	O11-Na24-H23	6,782
C9-H21	1,083				
C10-H22	1,085				
O11-Na24	2,319				
O12-H23	0,973				
H23-Na24	4,619				

Çizelge 3.26. 2-FPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5361	C3-C1-O11	124,3	C6-C5-C10	115,5
C1-O11	1,2229	C3-C1-O12	113,6	C5-C6-C7	124,8
C1-O12	1,3295	O11-C1-O12	122,0	C5-C6-F18	118,5
N2-C3	1,4471	C3-N2-H13	112,5	C7-C6-F18	116,6
N2-H13	1,0139	C3-N2-H14	112,2	C6-C7-C8	118,0
N2-H14	1,0131	H13-N2-H14	107,8	C6-C7-H19	120,1
C3-C4	1,5545	C1-C3-N2	116,4	C8-C7-H19	121,8
C3-H15	1,0977	C1-C3-C4	111,4	C7-C8-C9	119,7
C4-C5	1,5135	C1-C3-H15	103,4	C7-C8-H20	119,7
C4-H16	1,0902	N2-C3-C4	111,5	C9-C8-H20	120,6
C4-H17	1,0910	N2-C3-H15	107,4	C8-C9-C10	120,3
C5-C6	1,3903	C4-C3-H15	105,6	C8-C9-H21	120,0
C5-C10	1,4046	C3-C4-C5	115,5	C10-C9-H21	119,7
C6-C7	1,3819	C3-C4-H16	108,9	C5-C10-C9	121,6
C6-F18	1,3952	C3-C4-H17	105,7	C5-C10-H22	118,4
C7-C8	1,3928	C5-C4-H16	110,4	C9-C10-H22	119,9
C7-H19	1,0828	C5-C4-H17	108,8	C1-O11-K24	155,0
C8-C9	1,3939	H16-C4-H17	107,2	C1-O12-H23	109,4
C8-H20	1,0830	C4-C5-C6	123,1	O12-H23-K24	93,4
C9-C10	1,3919	C4-C5-C10	121,4	O11-K24-H23	20,4
C9-H21	1,0831				
C10-H22	1,0837				
O11-K24	2,5439				
O12-H23	0,9708				
H23-K24	4,5108				

Çizelge 3.27. 2-ClPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5221	C3-C1-O11	125,8	C5-C6-Cl18	120,9
C1-O11	1,1918	C3-C1-O12	112,3	C7-C6-Cl18	116,1
C1-O12	1,3881	O11-C1-O12	121,8	C6-C7-C8	118,9
N2-C3	1,4806	C3-N2-H13	108,1	C6-C7-H19	120,2
N2-H13	1,0191	C3-N2-H14	109,3	C8-C7-H19	120,9
N2-H14	1,0184	H13-N2-H14	105,5	C7-C8-C9	120,0
C3-C4	1,5612	C1-C3-N2	111,1	C7-C8-H20	119,5
C3-H15	1,0931	C1-C3-C4	107,6	C9-C8-H20	120,5
C4-C5	1,5107	C1-C3-H15	105,9	C8-C9-C10	119,9
C4-H16	1,0911	N2-C3-C4	111,6	C8-C9-H21	120,2
C4-H17	1,0918	N2-C3-H15	111,8	C10-C9-H21	119,8
C5-C6	1,3996	C4-C3-H15	108,7	C5-C10-C9	121,8
C5-C10	1,4032	C3-C4-C5	113,4	C5-C10-H22	118,7

Çizelge 3,27,(Devam) 2-ClPhe...Na⁺ kompleksi geometrik parametreleri

C6-C7	1,3902	C3-C4-H16	110,0	C9-C10-H22	119,6
C6-Cl18	1,7919	C3-C4-H17	107,1	C1-O12-H23	106,8
C7-C8	1,3919	C5-C4-H16	109,9	C1-O12-Na24	117,1
C7-H19	1,0822	C5-C4-H17	109,6	H23-O12-Na24	136,1
C8-C9	1,3933	H16-C4-H17	106,5	N2-H13-Na24	48,1
C8-H20	1,0832	C4-C5-C6	123,5	N2-H14-Na24	46,8
C9-C10	1,3905	C4-C5-C10	120,0	O12-Na24-H13	87,5
C9-H21	1,0831	C6-C5-C10	116,5	O12-Na24-H14	69,6
C10-H22	1,0851	C5-C6-C7	123,0	H13-Na24-H14	31,9
O12-H23	0,9716				
O12-Na24	2,3563				
H13-Na24	2,9341				
H14-Na24	2,9570				

Çizelge 3.28. 2-ClPhe...K⁺ kompleksi geometrik parametreleri

Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)			
C1-C3	1,5265	C3-C1-O11	124,5	C5-C6-C7	122,4
C1-O11	1,2229	C3-C1-O12	112,9	C5-C6-Cl18	120,8
C1-O12	1,3293	O11-C1-O12	122,6	C7-C6-Cl18	116,7
N2-C3	1,4527	C3-N2-H13	112,6	C6-C7-C8	119,5
N2-H13	1,0135	C3-N2-H14	112,0	C6-C7-H19	119,7
N2-H14	1,0137	H13-N2-H14	108,5	C8-C7-H19	120,7
C3-C4	1,5595	C1-C3-N2	113,5	C7-C8-C9	119,6
C3-H15	1,0909	C1-C3-C4	110,3	C7-C8-H20	119,7
C4-C5	1,5136	C1-C3-H15	106,9	C9-C8-H20	120,7
C4-H16	1,0910	N2-C3-C4	111,7	C8-C9-C10	120,0
C4-H17	1,0917	N2-C3-H15	108,0	C8-C9-H21	120,2
C5-C6	1,4024	C4-C3-H15	106,1	C10-C9-H21	119,8
C5-C10	1,4056	C3-C4-C5	116,3	C5-C10-C9	122,1
C6-C7	1,3968	C3-C4-H16	109,0	C5-C10-H22	118,1
C6-Cl18	1,7742	C3-C4-H17	105,2	C9-C10-H22	119,8
C7-C8	1,3939	C5-C4-H16	110,6		
C7-H19	1,0841	C5-C4-H17	108,1		
C8-C9	1,3939	H16-C4-H17	107,2		
C8-H20	1,0837	C4-C5-C6	124,0		
C9-C10	1,3917	C4-C5-C10	119,5		
C9-H21	1,0834	C6-C5-C10	116,4		
C10-H22	1,0835	O11-K24-O12	15,4		
O11-K24	2,5436	O11-K24-H23	23,4		
O12-H23	0,9713	C1-O11-K24	149,2		
O12-K24	4,5884	C1-O12-H23	110,0		
H23-K24	4,4263	C1-O12-K24	38,8		

3.6. Kompleks Geometrik Parametreleri

Bulunan geometrik parametreler ve konformasyonlar incelendiğinde, M3 ve M4 konumlarında non-kovalent aromatik halka-alkali metal etkileşimi varken, M1 ve M2 konumlarında oksijen ve azot atomlarının ortaklanmamış elektronları ile alkali metal arasındaki etkileşim bulunmaktadır.

Phe...Na⁺ kompleksinde aromatik halkanın merkezi ve alkali metal arasındaki mesafe literatürde 2.685 Å iken [77] bu çalışmada 2.719 Å olarak bulunmuştur. Phe...K⁺ için ise 2.958 Å [77] olarak ifade edilen değer bu çalışmada 2.942 Å olarak bulunmuştur. Sonuçlar, yapılan moleküler modellemelerin ve hesaplama sonuçlarının literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir. Türev moleküllerin etkileşimlerinde bu değer 2-BrPhe...K kompleksinde 3.051 Å olarak literatürle uygun olacak değerde bulunmuştur.

2-ClPhe...K⁺ kompleksinde ise 3.601 Å olarak bulunan aromatik halka-alkali metal arası mesafesinin diğerlerinden büyük çıkmasının sebebi, konformasyon yapısındaki oksijen atomunun alkali metale yakınlığından kaynaklanan, potasyum iyonunu halka merkezinden uzaklaştırması olarak yorumlanabilir.

Çalışmada Phe'nin iyon etkileşimlerinde en kararlı konformasyon olarak bulunmayan M2 konumunda, türev moleküllerin etkileşimleri en kararlı konformasyon olarak bulunmuştur. Bu yapıları incelerken, alkali metalin azot ve oksijen atomuna olan uzaklıkları önemlidir. Alanin molekülünün K ile etkileşiminde bulunduğu konum azot atomuna 2.399 Å ve oksijen atomuna 2.213 Å olarak verilmiştir [77].

2-ClPhe...Na⁺ kompleksinde bu mesafeler, azot atomuna 2.378 Å ve oksijen atomuna 2.356 Å olarak bulunmuştur. 2-BrPhe...Na⁺ kompleksinde ise azot atomuna 2.381 Å ve oksijen atomuna olan mesafe 2.359 Å olarak bulunmuştur. Bu yapıların konformasyonları incelendiğinde, halojen atomlarının varlığı bu mesafelerin artmasını sağlamıştır.

2-FPhe...Na⁺ kompleksinde bu mesafeler, azot atomuna 2.433Å ve oksijen atomuna olan mesafe 2.319Å olarak bulunmuştur. 2-ClPhe...K⁺ kompleksinde bu mesafeler, azot atomuna 5.884 Å ve oksijen atomuna olan mesafe 2.544 Å olarak bulunmuştur. 2-FPhe...K⁺ kompleksinde azot atomuna olan mesafe molekülün konformasyon yapısının farklılığından dolayı diğerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Moleküllerin geometrik parametreleri üzerinde alkali metalin büyük bir değişime yol

açmadığı gözlenmiştir. Bulunan en kararlı geometrik yapılara ait parametreler literatürle uyum içerisinde.

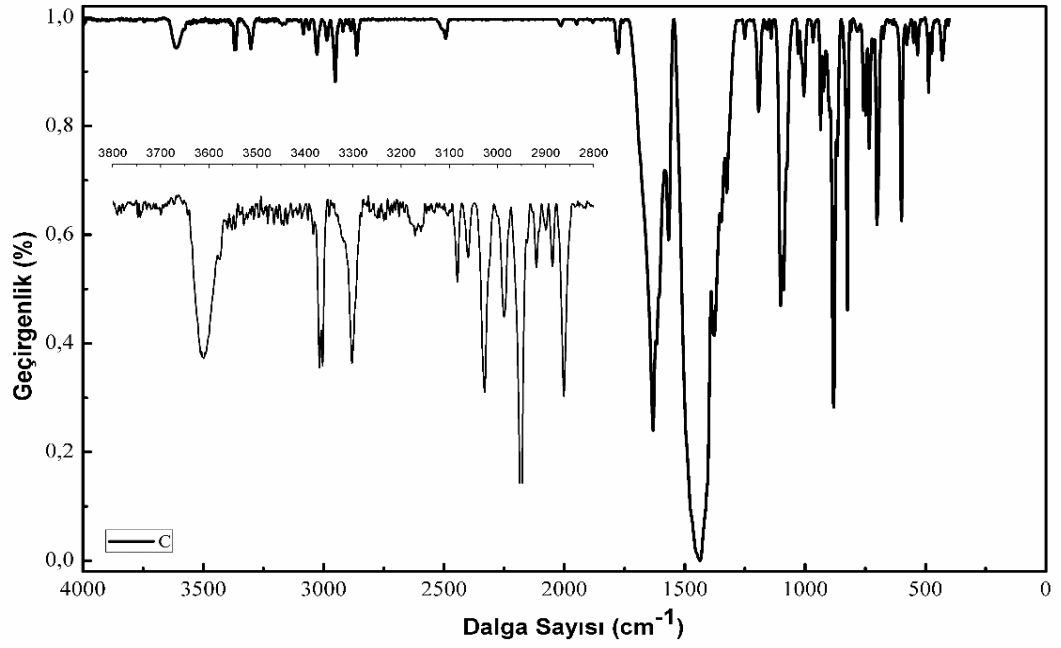
3.7. Komplekslerin Titreşim İncelemesi

Phe ve türev moleküllerinin gaz fazı titreşim frekans değerleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ve B3LYP yönteminde 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler ile FT-IR ve Raman spektrometreleriyle alınan deneysel spektrumlardaki frekans değerleri karşılaştırılarak ortaya çıkan uyum ve/veya farklılıklar tartışılacaktır.

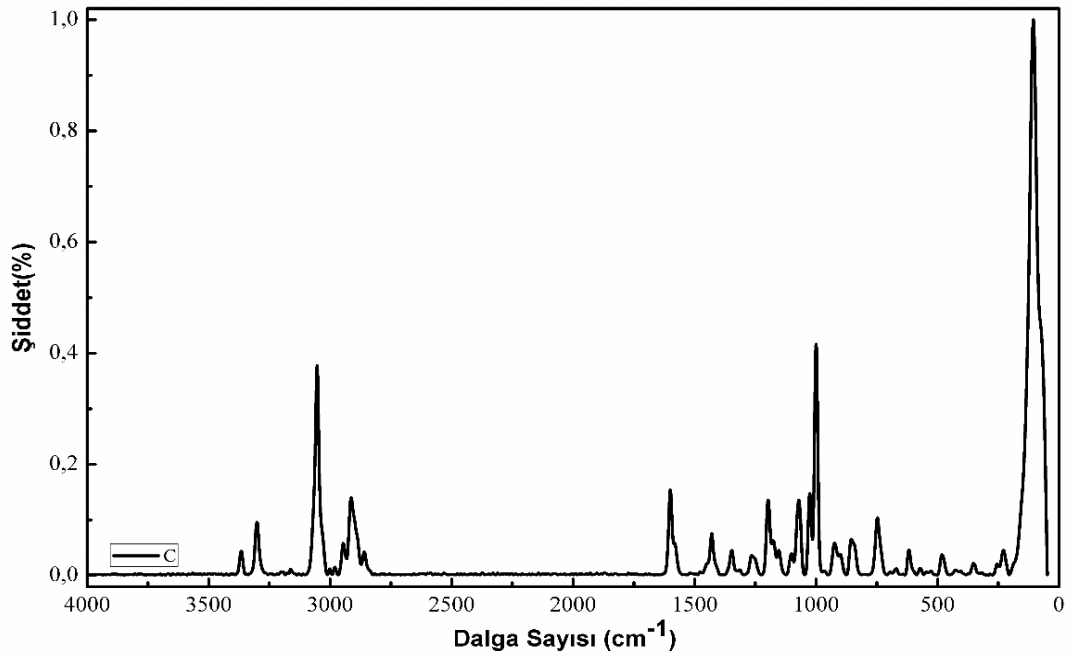
Phe ve türev molekülleri 23 adet atoma sahiptir fakat teorik düzeyde eklediğimiz iyonlar dolayısıyla yapıda 24 adet atom bulunmaktadır ve bu yapının $3N-6$ titreşim serbestlik derecesine göre toplam 66 titreşim modu vardır. Moleküllerin en kararlı konformasyon durumuna ait titreşim modlarının işaretlemeleri ve her bir titreşim moduna karşılık gelen potansiyel enerji dağılım yüzdeleri VEDA4 [50] programı kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan titreşim frekans ve şiddetleri, titreşim işaretlemeleri, potansiyel enerji dağılım yüzdeleriyle birlikte Çizelge 3.14-3.23'te, infrared ve Raman spektrumları ise Şekil 3.4-3.12'de listelenmiştir.

Titreşim frekansları çizelgeleri; Phe...Na⁺ için Çizelge 3.29., Phe...K⁺ için Çizelge 3.30., 2-FPhe...Na⁺ için Çizelge 3.31., 2-FPhe...K⁺ için Çizelge 3.32., 2-ClPhe...Na⁺ için Çizelge 3.33., 2-ClPhe...K⁺ için Çizelge 3.34., 2-BrPhe...Na⁺ için Çizelge 3.35. 2-BrPhe...K⁺ için Çizelge 3.36.'da verilmiştir.

Deneysel olarak elde edilen infrared ve Raman spektrumları sırasıyla; Phe...Na⁺ için Şekil 3.22. ve 3.23.'de, Phe...K⁺ için Şekil 3.24. ve 3.25.'de, 2-FPhe...Na⁺ için Şekil 3.26. ve 3.27.'de, 2-FPhe...K⁺ için Şekil 3.28 ve 3.29'de, 2-BrPhe...Na⁺ için Şekil 3.30. ve 3.31.'de, 2-BrPhe...K⁺ için Şekil 3.32. ve 4.33.'de verilmiştir.



Şekil 3.22. *Phe...Na⁺* etkileşimi FT-IR spektrumu



Şekil 3.23. *Phe...Na⁺* etkileşimi Raman spektrumu

Çizelge 3.29. *Gaz halindeki Phe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri*

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneyssel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	v ^a	v ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)	3610 çz		3725	3557	122	2
v2	vNH(100)	3368 çz	3366 çz	3541	3381	13	1
v3	vNH(100)	3302 çz	3301 çz	3478	3322	11	4
v4	vCH(92)		3054 o	3200	3056	0	9
v5	vCH(91)			3189	3046	2	2
v6	vCH(85)			3182	3039	0	4
v7	vCH(88)	3028 çz		3168	3026	1	2
v8	vCH(87)			3165	3023	3	2
v9	vCH(94)	2986 çz	2947 çz	3103	2963	1	2
v10	vCH(89)	2952 çz	2914 çz	3057	2919	10	8
v11	vCH(91)			3045	2908	4	2
v12	vOC(87)	1632 o		1861	1777	281	3
v13	δHNNH(81)			1661	1623	64	1
v14	vCC(65) + δHCC(21)		1600 çz	1634	1596	3	7
v15	vCC(66)	1567 z	1582 çz	1613	1576	1	3
v16	δHCC(75) + vCC(10)			1523	1488	14	0
v17	vCC (91)	1436 çg	1430 çz	1489	1455	14	2
v18	δHCC(42) + vCC(15)	1379 z		1480	1446	10	0
v19	δHNC(12) + δHCC(52)			1400	1368	11	0
v20	δHCN(57)		1348 çz	1380	1348	8	3
v21	δHCC(81)			1363	1332	0	0
v22	δHOC(61)	1325 çz		1334	1304	8	3
v23	vCC(62) + δHCC(16)			1329	1299	1	0
v24	δHOC(70)		1265 çz	1310	1280	5	6
v25	δCCC(21)	1193 çz		1253	1224	18	3
v26	δCCC(16) + vCC(48)		1198 çz	1217	1189	5	11
v27	vCC(23) + δHCC(71)		1177 çz	1208	1180	0	2
v28	δHNC(57)		1154 çz	1195	1168	4	3
v29	vCC(17) + δHCC(67)			1187	1160	0	1
v30	δHNC(32) + vCC(37)	1100 z	1102 çz	1119	1093	113	1
v31	δHCC(16) + vCC(44)			1105	1080	50	1
v32	vNC(57)		1071 çz	1068	1043	7	4
v33	vCC(75)		1026 çz	1048	1024	16	10
v34	τHNCC(64)	1005 çz		1033	1009	171	3
v35	τHCCH(67) + δCCC(12)		1000 o	1023	999	0	9
v36	τHCCH(17) + δCCC(45) + vCC(26)			1014	991	1	27
v37	τHCCH(91)			1007	984	1	1
v38	τHCCC(64)		924 çz	954	932	5	1
v39	τHCCN(50)	935 çz	901 çz	945	923	16	3
v40	vCC(49)	881 o		913	892	6	5
v41	τHCCC(91)			885	865	0	0
v42	τHCCC(13) + vCC(10)	825 z	855 çz	850	830	5	3
v43	τHCCC(60) + vCC(20)	748 çz		785	767	27	1
v44	vCC(37) + δCCC(12)		748 çz	773	755	10	21
v45	τHCCC(14) + τHOCO(12) + vCC(33)	733 çz		738	721	22	19
v46	τHOCO(67)	700 çz		719	702	42	5
v47	τHOCO(55)			675	659	76	1
v48	δCCC(85)		618 çz	634	619	1	13
v49	δCCC(16) + τHOCC(51)	600 çz		592	579	42	1
v50	δCCC(51)	532 çz		580	567	57	1
v51	δCCO(52)			528	515	2	15
v52	vCC(14) + δCCC(23) + τCCCC(36)	487 çz	481 çz	500	488	3	22
v53	δCCN(19) + τHNCH(38) + τCCCC(10)	429 çz		473	462	35	5

Çizelge 3.29.(Devam) Gaz halindeki Phe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

v54	τCCCC(92)		419	409	0	0
v55	δCCCC(11) + τHOCC(11) + τCCCC(11)		385	376	12	12
v56	δCCCC(40) + τHCCN(13)		379	371	1	1
v57	δCCN(40) + τHCCO(16)	351 çz	317	309	6	24
v58	δCCC(27)		266	260	5	50
v59	δCONa(42) + τHNCC(10)		216	211	8	55
v60	δCCC(52)	229 çz	201	197	4	208
v61	vNaO(71)	106 çg	170	166	11	88
v62	τHNCH(13) + τHNCC(42)		143	140	15	26
v63	τCCCC(72)		96	94	1	12
v64	τCCCC(52)		79	77	4	4
v65	τCCCO(58)		65	63	0	9
v66	τHCCN(64)		47	46	4	1

v^a: Skalanmamış frekanslar,

v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.

Çizelge 3.30. Gaz halindeki Phe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneysel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raoan	v ^a	v ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)			3740	3571	128	4
v2	vNH(98)	3415 çz		3510	3352	12	1
v3	vNH(98)	3192 çz	3187 çz	3457	3302	10	2
v4	vCH(92)		3058 çz	3196	3052	1	10
v5	vCH(89)			3185	3042	3	2
v6	vCH(87)			3178	3035	0	4
v7	vCH(86)			3166	3024	2	2
v8	vCH(87)			3161	3019	3	2
v9	vCH(90)	2993 çz	2976 çz	3094	2954	3	2
v10	vCH(95)		2929 çz	3054	2917	10	1
v11	vCH(86)			3040	2904	3	5
v12	vOC(87)	1691 z	1723 çz	1819	1737	335	3
v13	δHNH(80)			1673	1634	34	1
v14	vCC(65) + δHCC(20)	1587 z	1603 çz	1633	1596	9	9
v15	δHCH(66)		1580 çz	1613	1576	2	2
v16	vCC(24) + δHCC(61)	1473 çg		1523	1488	18	0
v17	vCC(83)	1453 çg	1439 çz	1494	1459	11	2
v18	vCC(28) + δHCC(49)			1479	1445	6	1
v19	τHCCO(47)		1382 çz	1412	1380	8	4
v20	δHCC(62)	1371 çg		1384	1352	9	5
v21	δHCC(60)			1363	1332	21	1
v22	δHCC(51) + vCC(13)	1308 g		1348	1317	14	2
v23	δHCC(30) + vCC(39)			1334	1303	8	3
v24	δHCC(42) + vCC(19)			1305	1275	1	2
v25	δHCC(62)			1277	1247	4	3
v26	vCC(52) + δHCC(10) + δCCC(18)		1205 çz	1222	1194	0	11
v27	vCC(26) + δHCC(67)			1206	1179	1	2
v28	δHCC(70) + vCC(18)			1186	1159	1	2
v29	δCCO(20) + vNC(44)	1183 g		1180	1152	202	2

Çizelge 3.30. (Devam) *Gaz halindeki Phe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri*

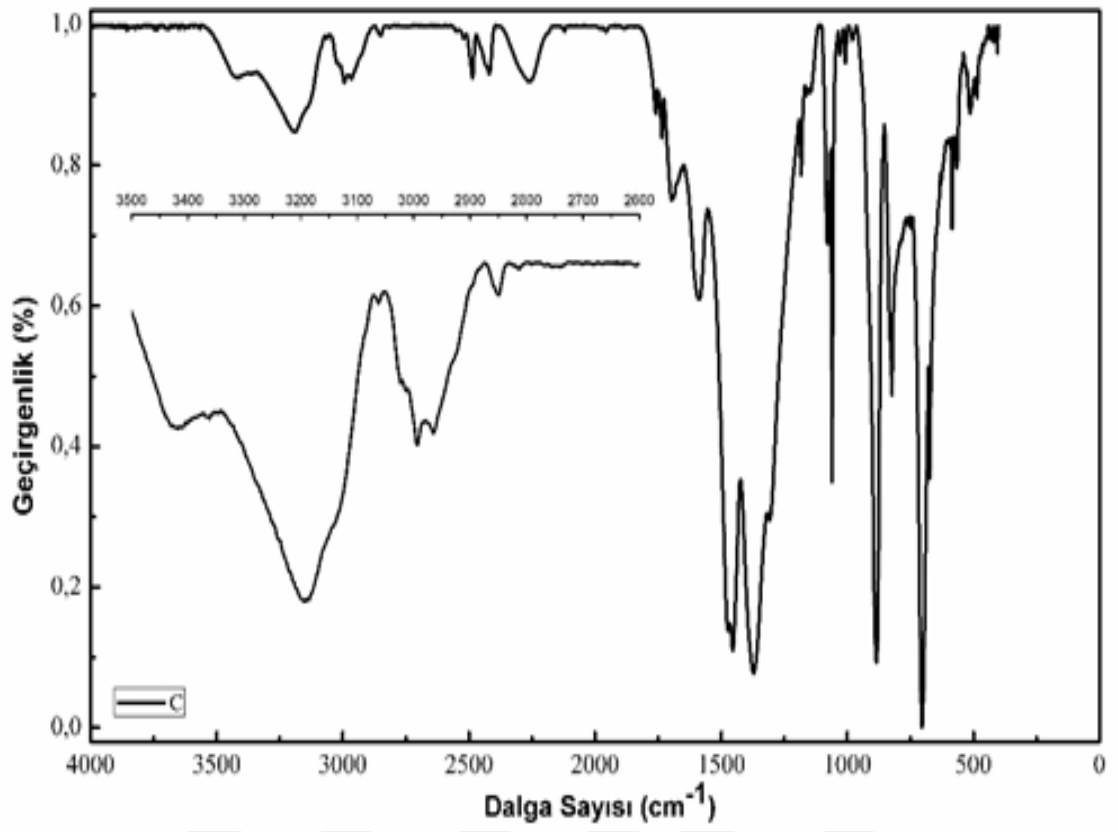
v30	δHCC(62)			1163	1137	5	1
v31	νOC(35)			1136	1110	60	2
v32	νCC(47) + δHCC(32)	1078 z		1096	1071	5	1
v33	νOC(33)	1061 g		1061	1037	164	5
v34	νCC(61) + δHCC(21)	1027 çz	1059 çg	1047	1023	1	12
v35	νCC(12) + δCCC(20) + τHCCH(58)	1007 çz	1030 çz	1021	998	0	15
v36	νCC(18) + δCCC(37) + τHCCH(34)	979 çz	1002 çz	1012	988	1	23
v37	τHCCC(93)			1005	982	0	0
v38	νCC(30) + δCCN(11) + δHCC(18)		948 çz	977	954	0	5
v39	τHCCC(85)			947	926	5	0
v40	νCC(39)	885 çg		918	897	26	11
v41	τHCCC(97)			882	862	0	0
v42	νCC(17) + τHOCO(10) + δCCC(17) + δHCC(24)			873	853	5	7
v43	νCC(54)			818	799	14	7
v44	τHCCC(82)	704 çg		778	761	76	3
v45	τHOCO(49)		747 çz	731	714	25	22
v46	τCCCC(83)	673 o	674 çz	716	699	17	4
v47	δCCO(39) + τHOCC(13)	673 o		658	643	25	11
v48	δCCC(85)		618 çz	634	619	1	15
v49	τHOCC(69)	584 z		606	592	114	5
v50	δCCC(43)	567 çz		584	570	8	6
v51	δCCO(48)	513 çz		503	492	12	5
v52	γCCCC(59)	489 çz	504 çz	493	482	10	15
v53	τHNCC(34) + δCCN(42)	426 çz		421	412	18	6
v54	τCCCC(85)			416	406	1	1
v55	δCCC(57)			352	344	2	16
v56	τHNCC(54) + δCCN(15)			334	326	20	10
v57	δHCC(29) + τCCCC(11) + δCCO(12)			317	310	2	9
v58	δCCC(21) + τHCCC(11)		232 z	247	241	4	98
v59	τCCCC(49)		180 o	190	186	2	205
v60	νKC(85)		127 çg	125	122	17	247
v61	νKN(51) + τHCCC(12)		111 çg	121	119	10	314
v62	νKN(17) + δCCC(10) + τHCCC(38)			100	97	3	8
v63	νOH(90.93) + τCCCC(65)			91	89	0	2
v64	τNCCO(60)		63 o	60	59	0	64
v65	νOH(45.52) + τHCCK(58) + τCCCO(13)			47	46	1	13
v66	τHCCK(13) + τCCCO(43)			35	34	4	1

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

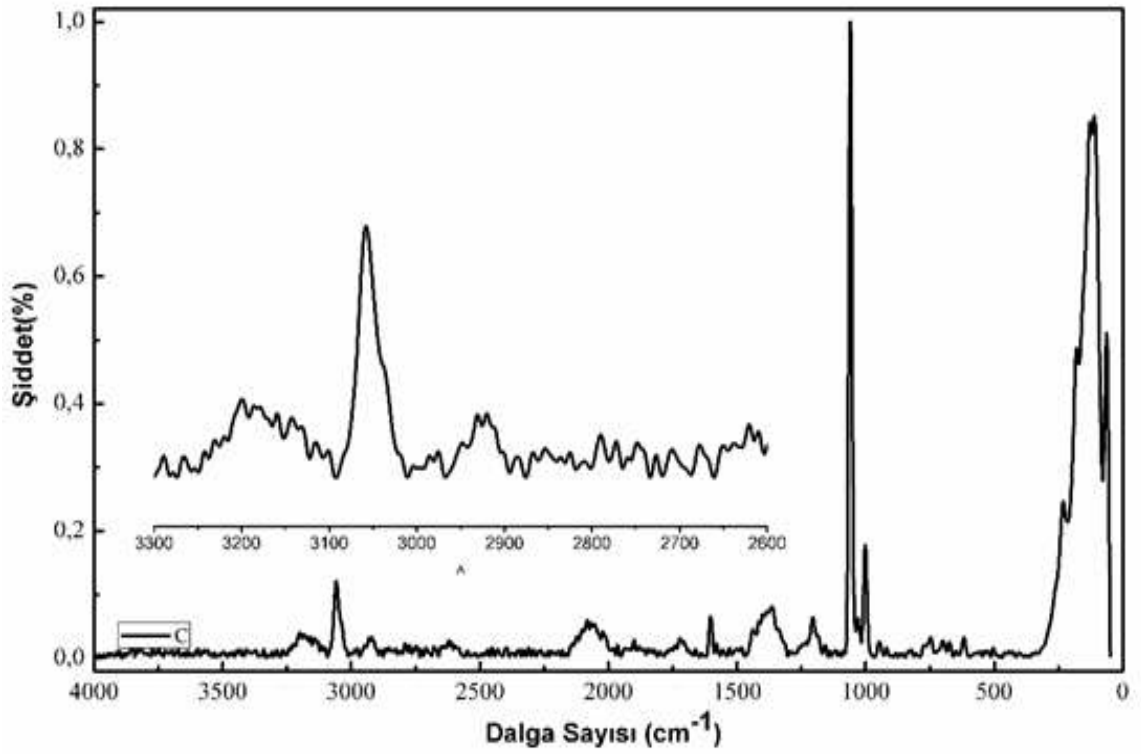
v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

ν, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.24. *Phe...K⁺* etkileşimi FT-IR spektrumu



Şekil 3.25. *Phe...K⁺* etkileşimi Raman spektrumu

Çizelge 3.31. Gaz halindeki 2-FPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneysel		B3LYP/6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	v ^a	v ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)	3468 çz		3722	3554	153	3
v2	vNH(100)	3364 çz		3540	3381	30	1
v3	vNH(100)	3309 çz		3478	3321	9	4
v4	vCH(92)		3067 çz	3210	3065	0	9
v5	vCH(89)			3202	3058	1	3
v6	vCH(87)			3191	3048	1	3
v7	vCH(90)			3174	3031	1	2
v8	vCH(87)	2959 çz		3110	2970	3	2
v9	vCH(93)	2937 çz		3062	2924	7	1
v10	vCH(90)			3054	2917	8	5
v11	vOC(84)	1590 g		1760	1719	338	3
v12	vCC(34) + δHNN(29)			1660	1622	38	4
v13	vCC(37) + δHNN(44)	1491 çg	1616 o	1654	1616	30	11
v14	vCC(70)	1454 çg	1582 çz	1615	1577	4	2
v15	δHCC(56) + vCC(23)		1490 çz	1515	1480	37	1
v16	δHCH(87)			1501	1466	11	3
v17	δHCC(69)		1444 çz	1485	1451	24	1
v18	δHOC(16) + δHCN(12) + vOC(36)	1435 çg	1422 çz	1438	1405	103	2
v19	δHCC(69)		1333 çz	1381	1349	5	10
v20	δHCN(65)	1313 çz		1360	1329	21	1
v21	vCC(49) + δHCC(27)			1344	1313	1	2
v22	vCC(12) + δHCC(59)		1281 çz	1317	1286	4	3
v23	δHCC(82)			1309	1279	11	2
v24	δHNC(57)	1229 z		1265	1236	7	4
v25	δHCC(17) + vCC(57)		1229 g	1234	1205	8	21
v26	δHOC(48) + vOC(15)	1182 çz		1209	1181	140	4
v27	vCC(17) + δHCC(53)			1187	1160	26	4
v28	δHOC(58)		1149 z	1181	1154	46	1
v29	vFC(62) + δHOC(13) + δCCC(14)	1146 çz	1101 çz	1172	1145	50	3
v30	vCC(11) + δCCC(24) + vFC(41)	1103 çz		1108	1083	85	2
v31	vNC(60)		1062 g	1100	1075	13	10
v32	δHCC(10) + vCC(64)		1034 çg	1057	1032	13	18
v33	δHNN(40)	1039 çz		1037	1014	69	5
v34	τHCCH(96)		974 çz	1013	990	0	0
v35	τHCCH(87)		944 çz	975	952	1	0
v36	τHNCC(49)	940 çz	920 çz	952	930	13	15
v37	vCC(51)	880 g	872 çz	913	892	11	12
v38	τHCCF(71)			886	865	2	0
v39	vCC(20) + δCCC(18) + τHOCO(12)	838 g		858	839	6	4
v40	vCC(44)	797 z	804 çz	827	808	11	8
v41	τHOCO(43) + vCC(14)	755 g	773 z	782	764	79	4
v42	τHCCC(76)			780	762	52	1
v43	τHOCO(22) + τHCCC(13) + vCC(14) + τCCCC(20)		743 çz	762	745	11	14
v44	vCC(20) + τCCCC(49)	701 z	724 z	724	707	11	33
v45	δOCO(56)	669 o	648 çz	667	651	54	9
v46	τHOCC(72)	636 o		648	633	109	8
v47	τCCCC(38) + τHCCC(13)		586 çz	613	599	13	12
v48	vCC(22) + δCCC(49)	532 z	531 z	563	550	7	24
v49	τHCCC(58)			529	517	4	8
v50	δCCO(48) + vCC(13)	498 çz		525	513	11	13
v51	δCCO(27) + τHNCC(46)	473 çz		486	475	44	13
v52	τHNCC(45)	435 çz	458 çz	464	453	14	2
v53	δCCF(44) + τHNCC(10)	410 çz	415 çz	434	424	21	0

Çizelge 3.31.(Devam) Gaz halindeki 2-FPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

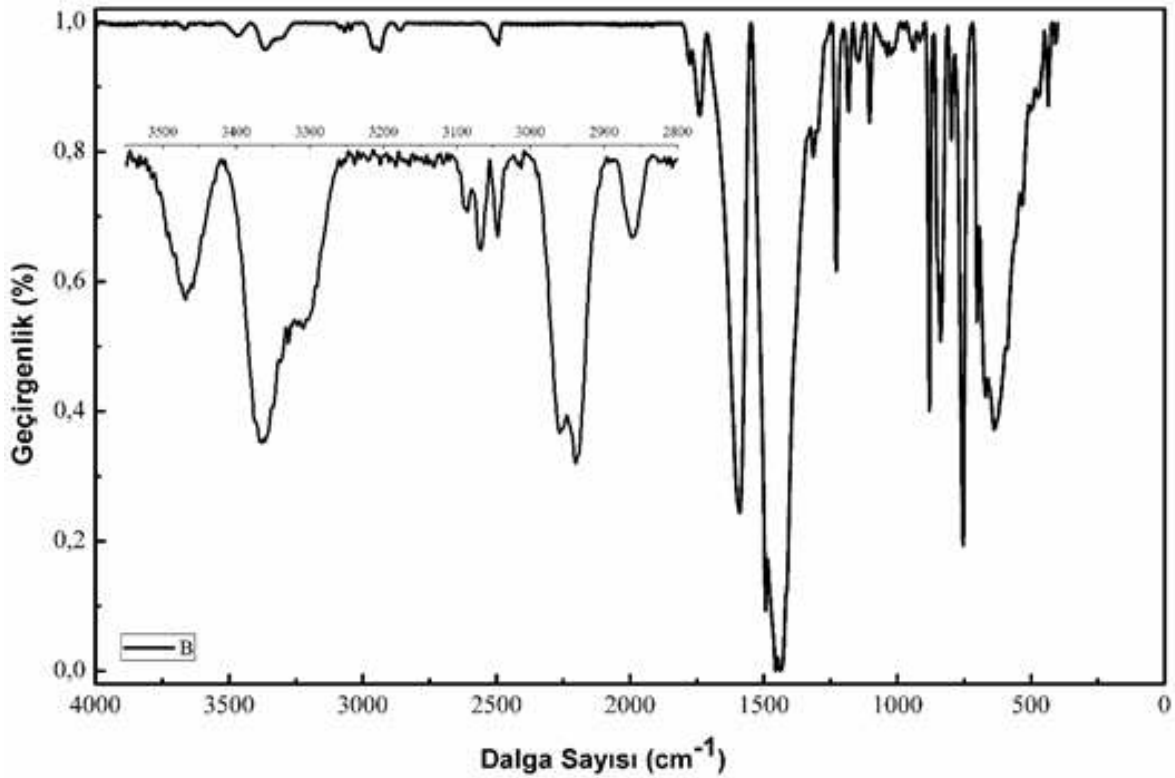
v54	δCCO(26) + τHCCC(10)		367	358	15	13
v55	δCCN(36) + δCONa(14)		336	329	12	26
v56	δCFNa(11) + τCCCC(56)	282 çz	304	297	3	64
v57	τHCCN(43)		281	275	1	8
v58	δCCN(15) + δCONa(38)		233	227	24	23
v59	νNaF(39)		214	209	13	44
v60	νNaF(50)	206 çz	207	202	7	83
v61	νNaF(18) + δCCC(42)	171 çz	172	168	7	173
v62	τHCCC(11) + νNaF(45)		135	132	19	3
v63	δCONa(10) + τHCCC(37)		106	103	3	3
v64	τCCCO(70)		85	83	2	22
v65	δCFNa(30) + τCCCC(12) + τHCCN(18)		72	70	2	1
v66	νOH(46.24) + τCFNaO(66)		45	44	3	15

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

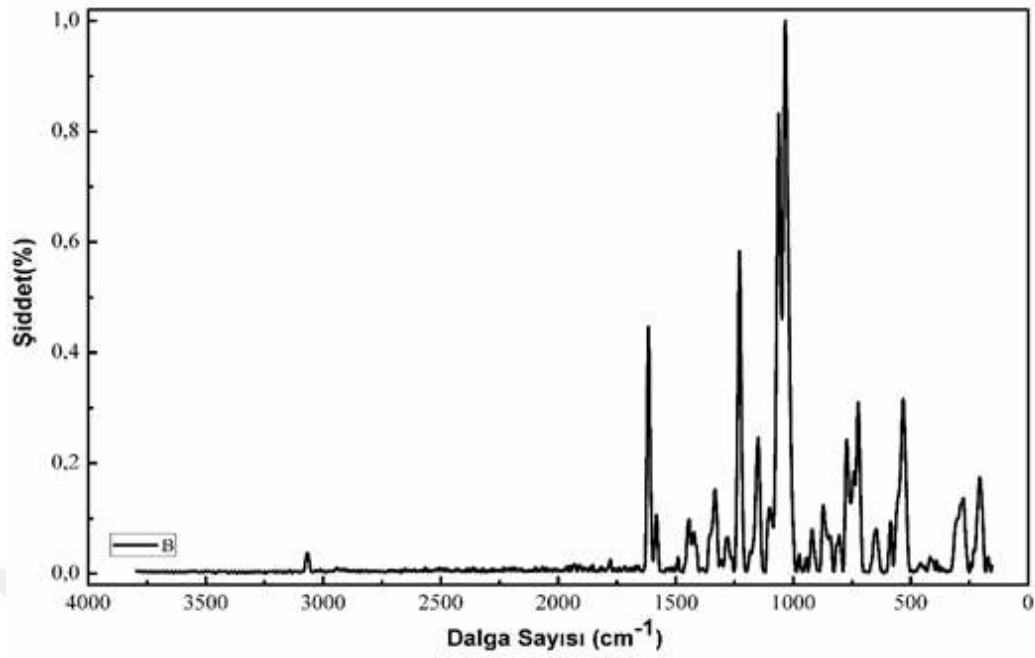
v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

ν, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.26. 2-FPhe...Na⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu



Şekil 3.27. 2-FPhe...Na etkileşimi Raman spektrumu

Çizelge 3.32. Gaz halindeki 2-FPhe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemler (ÇEDA4)	Deneysel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	v ^a	v ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)	3447 z		3740	3572	98	2
v2	vNH(99)	3384 çiz		3603	3441	16	1
v3	vNH(99)	3353 çiz		3525	3366	7	3
v4	vCH(93)	3282 çiz		3208	3063	0	9
v5	vCH(94)	3310 çiz		3199	3055	2	2
v6	vCH(94)	3162 çiz		3191	3048	1	3
v7	vCH(93)			3183	3040	0	1
v8	vCH(99)	2965 çiz		3119	2978	11	2
v9	vCH(98)	2930 çiz		3077	2939	17	6
v10	vCH(99)			3022	2886	8	5
v11	vOC(84)	1656 g	1684 çiz	1735	1695	382	2
v12	δH ₂ NH(93)	1624 çiz		1670	1632	45	1
v13	vCC(74)	1567 g	1617 çiz	1660	1622	6	9
v14	vCC(64)	1547 o		1612	1575	5	3
v15	δHCC(58) + vCC(33)	1492 o		1518	1483	44	0
v16	δHCH(58) + vCC(13)	1450 z		1484	1450	13	1
v17	δHCH(67) + vCC(10)	1422 g		1479	1445	23	2
v18	δHCN(81)			1395	1363	7	2
v19	vCC(33) + δHOC(22)	1401g		1376	1344	56	3
v20	vCC(10) + δHCC(38)	1350 z	1280 o	1365	1334	20	5
v21	vCC(58)			1345	1314	5	1
v22	δHCC(52)			1318	1288	3	1
v23	δHCC(34) + τHNCC(27)			1290	1261	3	2
v24	vNC(12) + δHCC(43)			1253	1224	5	2
v25	vCC(43)	1258 çiz	1228 çiz	1226	1198	10	19
v26	vCC(17) + δHOC(42)	1226 çiz		1198	1170	129	1
v27	δHCC(63)			1185	1158	13	4
v28	vCC(17) + δHCC(52)			1176	1149	8	2

Çizelge 3.32.(Devam) Gaz halindeki 2-FPhe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

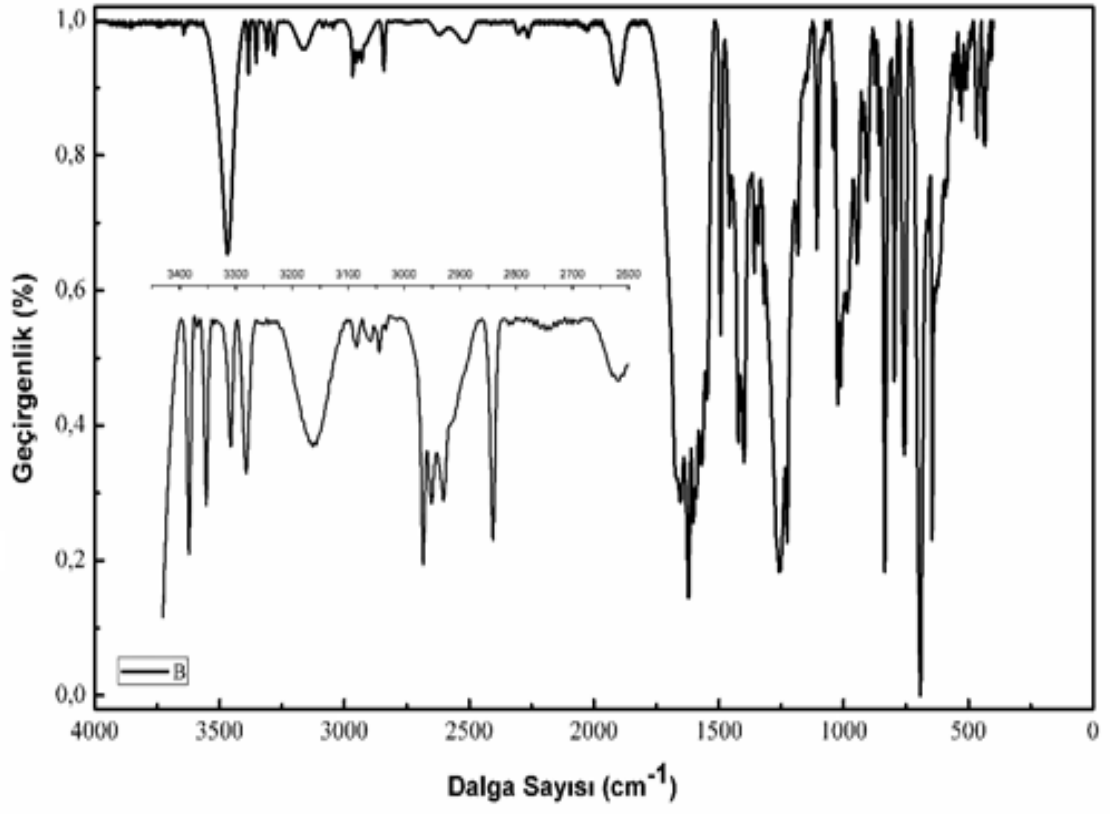
v29	vNC(16) + vFC(39)	1187 z		1168	1141	83	2
v30	vNC(34) + vFC(48)	1105 z		1141	1115	48	2
v31	δCCC(54) + vCC(17)	1041 çz		1095	1070	50	3
v32	δHCC(18) + vCC(69)	1015 z	1029 çg	1059	1034	5	22
v33	τHCCH(90)			1011	988	0	0
v34	vCC(27)	987 z		989	966	15	4
v35	τHCCC(86)	946 çz		974	952	2	0
v36	δHCC(23) + vCC(27)	906 çz		919	898	7	6
v37	τHCCF(85)			886	866	6	1
v38	vCC(24)			847	828	3	2
v39	vCC(10) + τHNCC(32)	834 çg		820	801	93	2
v40	τHNCC(51)	797 o		817	798	44	2
v41	τHCCC(87)	756 g		778	760	101	1
v42	vCC(26) + τHCCC(36)		751 çz	766	749	4	19
v43	τHNCC(16) + vCC(27)	693 çg		744	726	59	8
v44	vCC(25) + τHCCC(36)		722 çz	716	700	10	36
v45	τHOCO(75)	645 çg		674	658	91	3
v46	δCCC(43) + τHCCC(17)		635 o	601	587	22	9
v47	δOCO(58)		534 çz	576	563	40	22
v48	δCCC(44) + τCCCC(16)	527 çz		541	529	24	12
v49	δCCC(17) + τCCCC(34)	507 çz		523	511	5	6
v50	vCC(13) + δCCO(51)			510	499	16	19
v51	δCCF(34) + τCCCC(17)	463 çz		486	475	4	13
v52	δCCF(22) + τCCCC(52)	433 çz		447	436	7	3
v53	δCCF(55)			399	390	6	17
v54	τHCCC(39) + δCFK(10)			373	364	10	11
v55	δCCN(74)			291	285	0	6
v56	γFCCC(52)			275	269	0	71
v57	τHNCC(72)			252	246	67	6
v58	γFCCC(10) + δCOK(20)			208	203	6	86
v59	δCOK(38) + vKO(32)		184 çg	186	182	16	99
v60	δCOK(12) + vKO(46)		185 çg	164	161	10	207
v61	vKF(77)			116	114	23	92
v62	τHCCC(12) + δCFK(50)			105	102	6	8
v63	τHCCC(10) + δOKF(41)			91	89	1	4
v64	τOCOK(80)			61	60	9	1
v65	τCFKO(79)			36	35	4	14
v66	τCCCO(80)			33	32	1	33

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

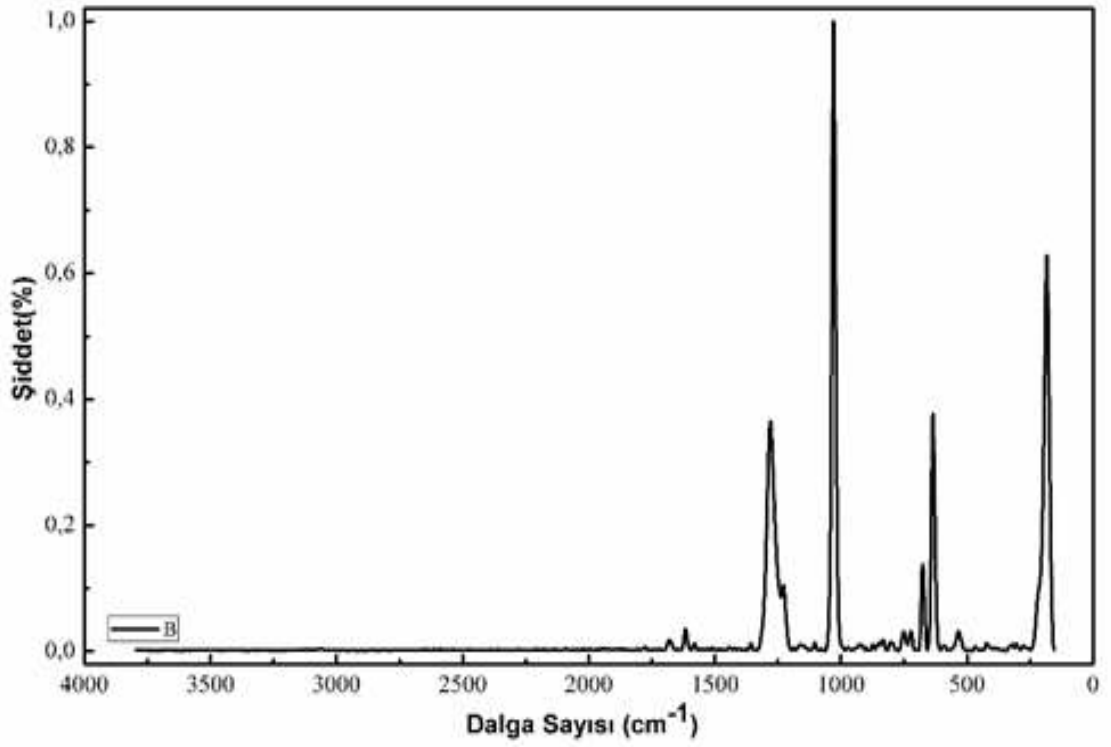
v^b:1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.28. 2-FPhe...K⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu



Şekil 3.29. 2-FPhe...K⁺ etkileşimi Raman spektrumu

Çizelge 3.33. Gaz halindeki 2-BrPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneyssel		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	v ^a	v ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)			3730	3563	147	3
v2	vNH(99)		3366 çiz	3529	3370	31	1
v3	vNH(99)		3301 çiz	3469	3313	9	3
v4	vCH(94)			3210	3065	1	7
v5	vCH(91)		3054 o	3201	3057	1	5
v6	vCH(88)			3189	3045	1	3
v7	vCH(93)	3005 çiz		3167	3024	2	2
v8	vCH(92)	2930 çiz	2946 çiz	3108	2968	4	1
v9	vCH(91)		2914 çiz	3067	2929	4	2
v10	vCH(85)		2859 çiz	3061	2923	4	3
v11	vOC(88)	1584 çiz		1869	1784	336	6
v12	τHNNaO(75)		1600 çiz	1657	1619	50	2
v13	vCC(65)		1582 çiz	1629	1591	2	11
v14	vCC(65)			1600	1564	4	3
v15	δHCC(61) + vCC(12) + vNC(14)	1444 z		1501	1467	18	1
v16	δHCH(69)			1498	1463	14	2
v17	δHCC(62) + vCC(10)	1380 çiz	1430 çiz	1467	1433	20	1
v18	δHCC(64)			1391	1359	4	2
v19	δHCC(76)		1347 çiz	1383	1351	8	7
v20	δHONa(53) + vCC(10)			1339	1309	3	1
v21	δHCC(51) + vCC(13)			1324	1293	3	5
v22	δHCC(55)			1321	1291	9	4
v23	δHCC(21) + vCC(33)		1264 çiz	1309	1279	0	2
v24	δHOC(55)			1270	1241	12	4
v25	vCC(54)		1198 çiz	1222	1194	2	16
v26	δHCC(56)		1176 çiz	1215	1187	50	1
v27	δHCC(75)		1154 çiz	1194	1167	0	3
v28	δHONa(38) + vCC(17)			1159	1133	43	2
v29	vNC(43)			1129	1103	30	2
v30	vCC(61)	1050 çiz	1102 çiz	1071	1047	28	21
v31	vNC(64)		1071 çiz	1062	1038	38	10
v32	δHONa(29) + vCC(11)	1008 çiz	1026 çiz	1049	1025	253	1
v33	τHCCC(92)			1016	993	2	0
v34	vCC(12) + δCCC(54)		1000 o	1015	991	14	9
v35	τHCCC(87)			978	955	0	0
v36	τHCCN(17) + vNC(14)	923 çiz	924 çiz	955	933	5	14
v37	τHCCC(82)			887	867	1	1
v38	vCC(52)			883	863	11	7
v39	δCCC(11) + τHCCC(10) + vCC(25)		855 çiz	851	832	4	13
v40	vOC(54)			801	783	16	1
v41	τHCCC(83)	724 çiz	748 çiz	774	756	68	1
v42	τHCCO(55)			746	728	10	13
v43	τCCCC(65)			720	703	7	6
v44	δCCC(61) + vBrC(13)	651 çiz	618 çiz	662	646	25	14
v45	δOCO(69)			641	626	23	12
v46	τHOCC(80)	625 çiz		606	592	114	4
v47	δCCC(53)			591	577	11	15
v48	vCC(11) + δCCO(49)			546	533	3	8
v49	τCCCC(61)		481 çiz	507	495	2	30
v50	δHNNa(62)	529 çiz		488	476	68	2
v51	τHCCC(76)			451	441	4	3
v52	δCCC(54)			406	397	3	10
v53	δHNNa(46)			369	361	10	23

Çizelge 3.33.(Devam) Gaz halindeki 2-BrPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

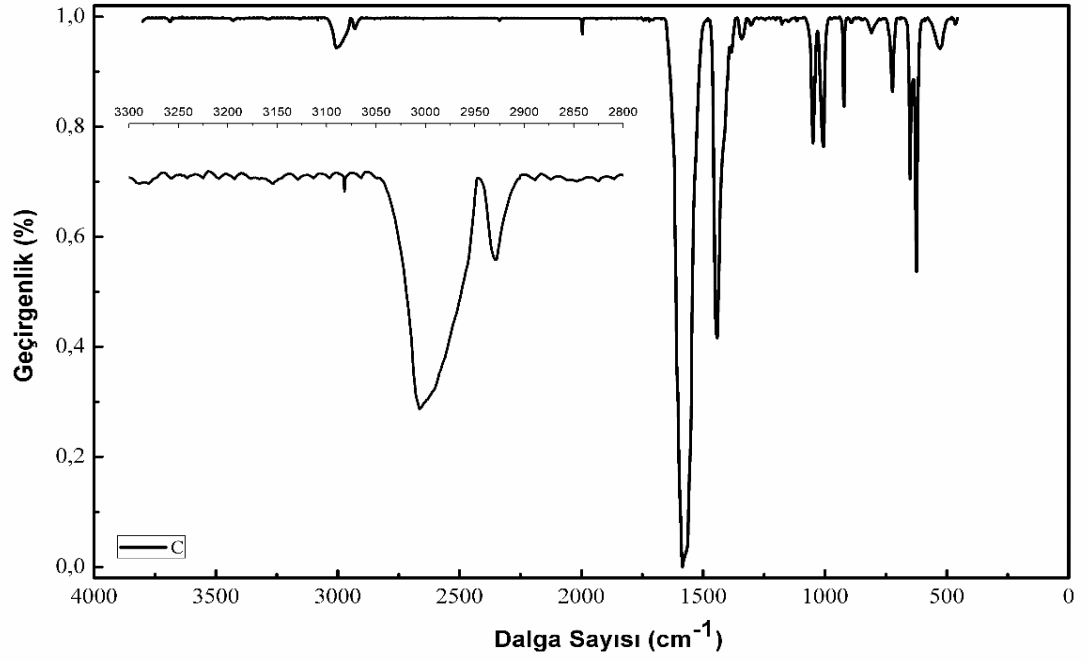
v54	τHNCC(12) + νNaO(14) + νNaN(20)	351 çiz	338	330	7	54
v55	δCCC(10) + νBrC(49)	255 çiz	296	289	7	170
v56	τCCCC(52)		269	262	6	85
v57	νNaN(64)		249	244	7	7
v58	δCCBr(66)	229 çiz	222	217	1	81
v59	νNaO(66)		188	184	14	52
v60	δCCC(36) + τHCCO(12)		161	157	4	264
v61	τCCCB(62)	106 çiz	146	143	1	460
v62	τHNCC(24) + τCCONa(47)		120	117	22	16
v63	τCCCC(52)		86	84	1	6
v64	τCCONa(72)		71	69	2	22
v65	τCCCC(16) + τNCCO(46)		68	66	3	6
v66	τCCCC(79)		34	34	9	3

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

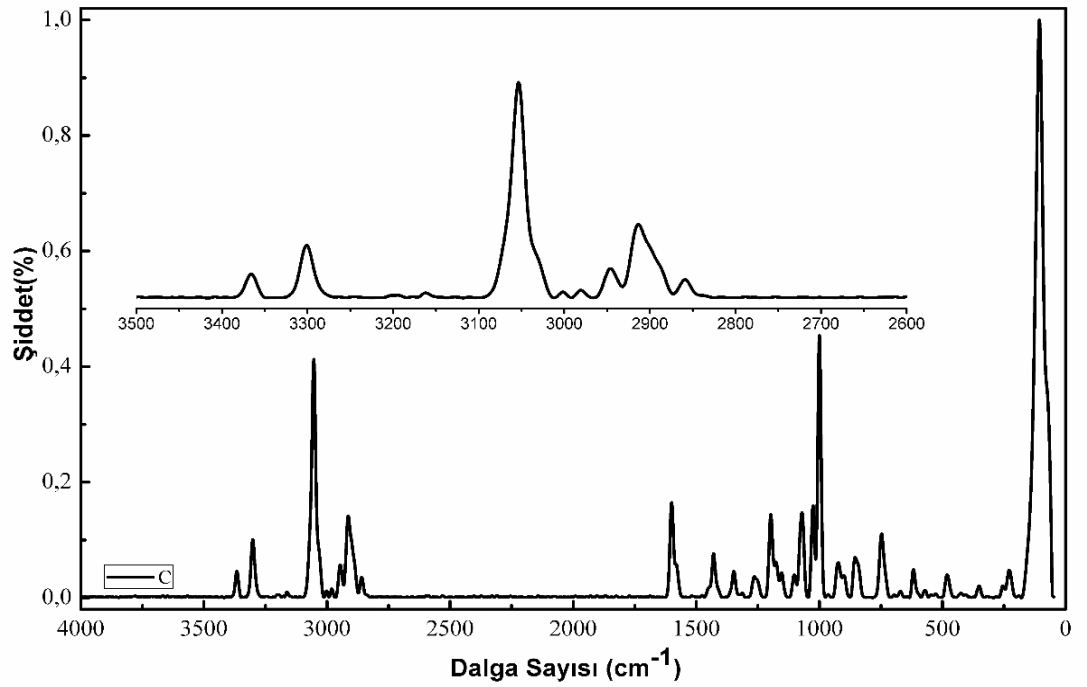
v^b:1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

ν, gerilme titreşimi; δ, açı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi; çiz, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.30. 2-BrPhe...Na⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu



Şekil 3.31. 2-BrPhe...Na⁺ etkileşimi Raman spektrumu

Çizelge 3.34. *Gaz halindeki 2-BrPhe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri*

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneyssel		B3LYP / 6-311++G(d,p)		
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	v ^B	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)	3467 z		3572	131	4
v2	vNH(99)	3353 çz		3353	17	1
v3	vNH(99)	3311 çz		3303	8	2
v4	vCH(91)			3059	1	8
v5	vCH(89)			3051	0	4
v6	vCH(93)			3040	1	2
v7	vCH(91)			3023	2	2
v8	vCH(98)	2965 çz		2975	2	1
v9	vCH(98)			2934	1	3
v10	vCH(98)			2895	8	3
v11	vOC(89)	1654 o	1617 çz	1738	326	3
v12	δHNH(82)	1622 g	1582 çz	1633	40	1
v13	vCC(69)			1582	3	9
v14	vCC(66)	1569 o		1557	4	4
v15	δHCH(62) + vCC(10)	1492 z		1464	16	1
v16	δHCH(68)	1455 çz		1461	27	1
v17	δHCC(73)	1420 o		1429	19	0
v18	τHNCC(29) + δHNK(22)	1400 o	1360 çz	1375	6	5
v19	δHCC(57)	1357 çz	1358 çz	1351	12	4
v20	δHNK(11) + δHCC(30)			1325	20	3
v21	δHCC(47)			1306	15	4
v22	vCC(57)			1275	0	2
v23	δHCC(58)	1255 g		1264	1	1
v24	δHCC(54)	1228 o	1280 z	1256	7	2
v25	vCC(58)	1184 çz	1227 çz	1188	2	13
v26	δHCC(66) + vCC(10)			1163	0	4
v27	vOC(47)			1153	199	3
v28	δHCC(46)		1159 çz	1147	2	1
v29	δHNH(33) + vNC(25)		1106 çz	1114	45	1
v30	δHCC(41)	1105 z	1073 çz	1094	14	4
v31	vNC(28) + vCC(10)			1042	145	3
v32	δHNC(16) + vCC(36)	1018 o	1029 çg	1039	32	21
v33	vCC(31) + δHNC(26)	987 z		1012	38	14
v34	τHCCC(95)			989	0	0
v35	τHCCCH(88)	945 z		961	2	0
v36	δHCC(10) + vCC(33) + τHNCC(15)	906 çz		955	1	6
v37	τHNCC(24) + vCC(29)			902	26	9
v38	τHCCC(81)		876 çz	878	0	0
v39	vCC(17) + τHCCC(11)	834 g	837 çz	849	7	6
v40	δHCC(15) + vCC(53)	796 z		802	12	6
v41	τHCCC(89)	756 g	752 çz	772	72	1
v42	τHCCO(61)			716	15	7
v43	τHNCC(11) + τHCCO(12) + vCC(13)		725 çz	705	16	9
v44	vBrC(14) + δCCC(52)	693 çg	675 z	653	23	19
v45	δOCO(50) + τCCCC(15)	642 g	635 z	638	25	11
v46	τHNCC(15) + τHOCC(47)	551 çz		588	102	6
v47	δCCC(57)	529 çz		579	2	10
v48	τHNCC(10) + τCCCC(53)	507 çz	531 çz	504	1	20
v49	δHNK(15) + δHCC(14)	465 çz		488	17	5
v50	τCCCC(72)	435 çz		449	8	7
v51	τHNCC(28)			413	20	5
v52	δCCC(48)			398	4	10
v53	δHCC(15) + τHNCC(19) + δCCC(10)		331 çz	338	25	21

Çizelge 3.34.(Devam) Gaz halindeki 2-BrPhe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

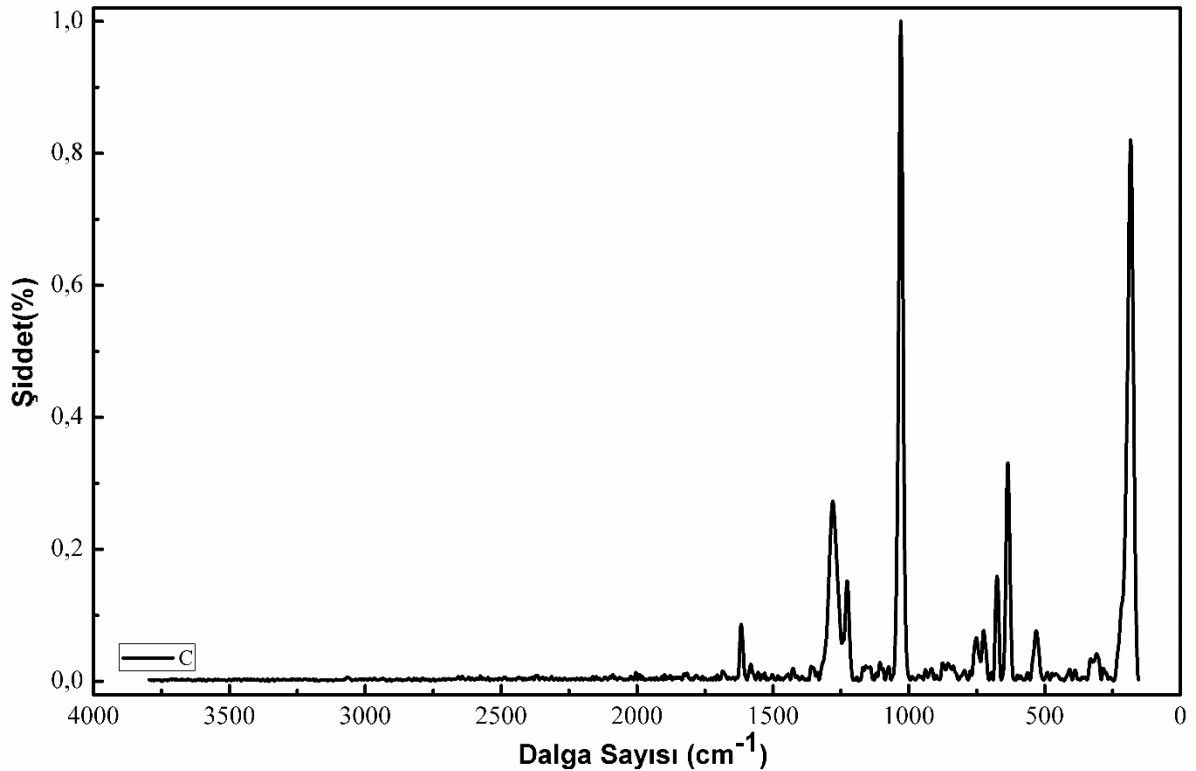
v54	δHCC(10) + τHNCC(32)		323	5	35
v55	vBrC(43) + δCCC(10)	309 çz	305	3	144
v56	τHOCC(11) + τHNCC(14) + vKC(11)		258	7	51
v57	τHNCC(10) + δCCC(38)		228	1	53
v58	δHCC(19) + vCC(11)	184 g	173	2	232
v59	τHNCC(35) + δKCB(24)		148	1	467
v60	vKN(60)		121	15	73
v61	δCNK(52) + δKCB(12)		96	8	1
v62	τHOCC(11) + vKC(48)		87	5	32
v63	τHNCC(50)		53	1	25
v64	τHNCC(12) + δKCB(24)		44	3	6
v65	τHCCO(38)		33	2	8
v66	δKCB(12) + τHNKC(36)		23	2	2

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

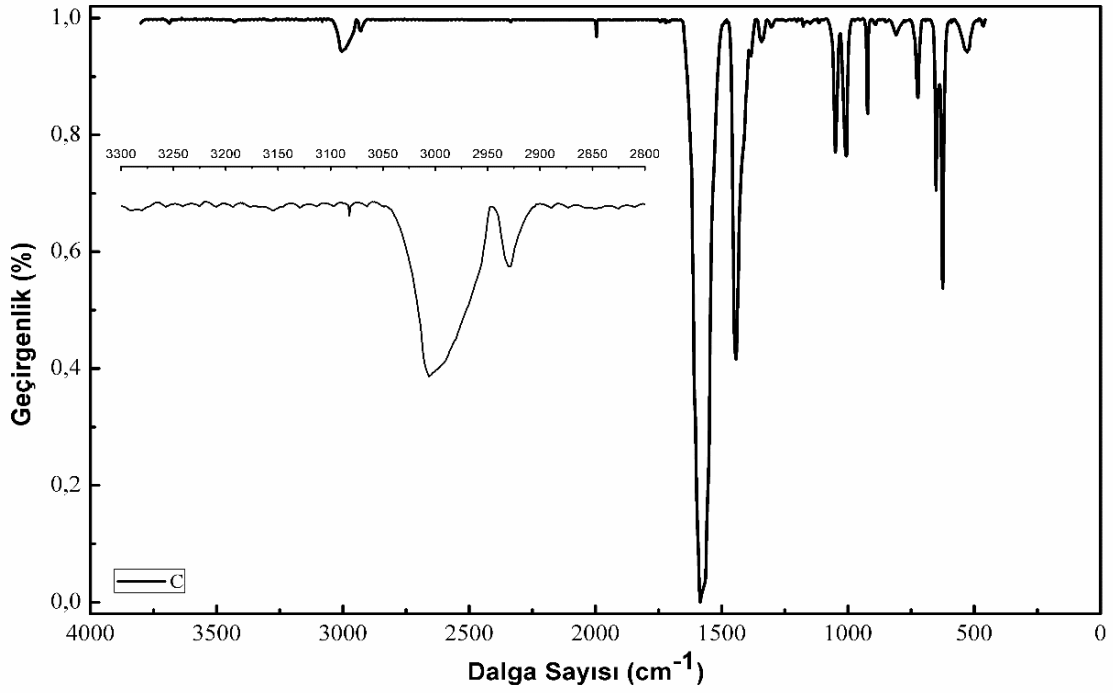
v^b:1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v, gerilme titreşimi; δ, açı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.



Şekil 3.32 2-BrPhe...K⁺ etkileşimi FT-IR spektrumu



Şekil 3.33. 2-BrPhe...K⁺ etkileşimi en kararlı Raman spektrumu

Çizelge 3.35. Gaz halindeki 2-ClPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneyssel**		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	ν ^a	ν ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)	3610 çiz	3366 çiz	3731	3563	147	2
v2	vNH(99)	3368 çiz	3301 çiz	3529	3370	32	1
v3	vNH(99)	3302 çiz		3468	3312	10	3
v4	vCH(93)		3054 o	3210	3065	0	8
v5	vCH(91)			3201	3057	1	4
v6	vCH(88)			3190	3046	1	3
v7	vCH(93)	3028 çiz		3169	3026	2	2
v8	vCH(97)			3110	2970	4	1
v9	vCH(91)	2986 çiz	2947 çiz	3069	2931	5	2
v10	vCH(88)	2952 çiz	2914 çiz	3062	2924	4	3
v11	vOC(89)			1869	1785	336	6
v12	δHNH(85)	1776 çiz		1657	1619	50	2
v13	vCC(68)	1632 o		1633	1596	2	12
v14	vCC(68)		1600 çiz	1605	1568	3	3
v15	δHCC(53) + vCC(13)	1567 z	1582 çiz	1505	1470	22	1
v16	δHCH(88)			1500	1466	12	2
v17	vCC(15) + δHCC(55)		1430 çiz	1471	1437	21	0
v18	δHCC(67)	1436 çiz		1392	1360	3	3
v19	δHCC(64)	1379 z		1382	1350	8	7
v20	δHCC(32) + vCC(20)		1348 çiz	1340	1310	3	1
v21	vCC(13) + δHOC(26)			1326	1296	3	4

Çizelge 3.35.(Devam) *Gaz halindeki 2-ClPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri*

v22	δHCC(64)	1325 çz		1322	1291	9	4
v23	vCC(24) + δHOC(31) + δHCC(10)			1311	1280	0	1
v24	δHOC(58)	1265 çz		1271	1241	13	4
v25	δHCC(16) + vCC(54)	1193 çz		1224	1195	2	15
v26	δHCC(15) + vCC(11) + δHNNa(15)	1198 çz		1215	1187	51	1
v27	vCC(11) + δHCC(73)	1177 çz		1193	1166	0	3
v28	δHONa(45)	1154 çz		1161	1134	44	2
v29	vCC(40)			1132	1106	28	2
v30	vNC(53)	1100 z	1102 çz	1071	1046	22	22
v31	vCC(52)			1061	1037	23	7
v32	δHNNa(49)		1071 çz	1052	1028	294	3
v33	δCCC(48) + vCIC(10)		1026 çz	1029	1006	5	11
v34	τHCCH(97)	1005 çz		1017	994	0	0
v35	τHCCC(92)		1000 o	978	956	1	0
v36	vCC(13) + τHNCC(30)			954	932	6	16
v37	τHCCC(84)			889	869	1	0
v38	vCC(58)		924 çz	885	865	11	7
v39	δCCC(20) + vNC(29)	935 çz	901 çz	852	833	4	12
v40	vOC(54)	881 o		801	783	19	2
v41	τHCCC(83)			776	758	69	1
v42	τHONa(63)	825 z	855 çz	748	731	10	11
v43	τCCCC(70)	748 çz		727	711	8	6
v44	vCIC(16) + δCCCl(27)		748 çz	678	662	23	21
v45	δOCO(66)	733 çz		641	626	25	11
v46	τHONa(72)	700 çz		608	594	113	4
v47	δCCO(48) + τCCCC(13)			594	581	13	16
v48	δCCO(52)		618 çz	549	536	2	9
v49	τCCCC(58)	600 çz		514	502	2	28
v50	δHNNa(57) + τHNCC(13)	532 çz		486	474	69	4
v51	τCCCC(78)			458	447	4	4
v52	vCIC(25) + δCCCl(49)	487 çz	481 çz	433	423	8	35
v53	vCIC(18) + δCCCl(39)	429 çz		378	369	12	50
v54	δHNNa(44)			374	366	7	36
v55	vNaN(50) + δCONa(18)			336	329	7	11
v56	δCCC(40) + τCCCl(18)			279	273	6	70
v57	δCCCl(70)		351 çz	265	259	2	22
v58	vNaN(30) + δCONa(50)			246	240	8	27
v59	vNaO(64) + δCCC(14)			190	186	14	61
v60	τCCCl(42) + δCCC(11)		229 çz	173	169	4	177
v61	vNaO(19) + τCCCl(12) + δCCC(34)		106 çg	160	156	3	222
v62	τCCONa(77)			121	119	20	55
v63	τCCCC(67)			91	89	2	19
v64	τOCONa(54) + δCCC(11)			75	73	0	22
v65	τCCONa(67)			70	68	4	10

Çizelge 3.35.(Devam) *Gaz halindeki 2-ClPhe...Na⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri*

v66	τCCCN(78)	39	38	9	11
v ^a : Skalalanmamış frekanslar,					
v ^b :1800 cm ⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm ⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,					
I _{IR} ve I _R : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri. v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.					

Çizelge 3.36. *Gaz halindeki 2-ClPhe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri*

Mod	İşaretlemeler (VEDA4)	Deneysel**		B3LYP / 6-311++G(d,p)			
	P.E.D. (≥ 10 %)	IR	Raman	v ^a	v ^b	I _{IR}	I _R
v1	vOH(100)	3415 çz		3731	3563	87	3
v2	vNH(100)	3192 çz		3604	3442	10	1
v3	vNH(100)		3187 çz	3522	3363	7	3
v4	vCH(98)		3058 çz	3202	3058	1	9
v5	vCH(95)			3193	3049	0	2
v6	vCH(89)			3185	3042	1	3
v7	vCH(87)			3177	3034	0	1
v8	vCH(98)			3114	2974	1	2
v9	vCH(97)	2993 çz	2976 çz	3097	2958	4	5
v10	vCH(96)		2929 çz	3068	2930	3	4
v11	vOC(83)			1742	1702	350	2
v12	δHNN(94)	1761 çz	1723 çz	1661	1623	47	1
v13	vCC(58) + δHCC(13)	1691 z		1627	1590	1	10
v14	vCC(67) + δHCC(16)	1587 z	1603 çz	1599	1562	4	4
v15	δHCC(59) + vCC(26)		1580 çz	1502	1468	30	0
v16	δHCH(87)	1473 çg		1484	1450	12	2
v17	δHCC(55) + vCC(30)	1453 çg		1466	1432	17	1
v18	vCC(15) + δHCN(56)		1439 çz	1438	1405	45	1
v19	τHCCC(25) + δHOC(10) + τHCCO(34)		1382 çz	1392	1360	8	3
v20	δHCC(29) + δHOC(11)	1371 çg		1347	1316	15	9
v21	τHCCC(18) + vCC(36)			1334	1303	19	2
v22	δHCC(32) + vCC(29)	1308 g		1307	1277	1	2
v23	δHCC(42)			1287	1257	4	3
v24	τHCCC(26) + vCC(18)			1243	1215	5	1
v25	δHCC(38) + vCC(46)			1212	1184	5	15
v26	vCC(27) + δHCC(29)		1205 çz	1192	1164	136	3
v27	vCC(13) + δHCC(66)			1190	1162	6	4
v28	vCC(10) + δHOC(48)			1170	1143	119	2
v29	δHCC(30) + vCC(17)	1183 g		1145	1119	3	2
v30	vNC(47)			1119	1093	25	5
v31	vCC(56) + δHCC(24)			1067	1042	4	15
v32	vCC(18) + δCCC(43) + vClC(15)	1078 z		1046	1022	38	19
v33	τHCC(92)	1061 g		1015	992	0	0
v34	δHCC(28) + vCC(10)	1027 çz	1059 çg	993	970	15	7
v35	τHCCC(89)	1007 çz	1030 çz	979	957	1	1
v36	vCC(45)	979 çz	1002 çz	921	900	4	8
v37	τHCCC(86)			895	874	3	1
v38	δCCC(11) + vCC(24)		948 çz	844	824	8	1
v39	τHNCH(39) + τNCCO(10)			811	792	42	5
v40	τHNCH(26) + δHNC(16)	885 çg		792	774	27	3
v41	δHNC(57)			781	763	141	3
v42	τHNCH(17) + vCC(29)			770	752	31	22

Çizelge 3.36.(Devam) Gaz halindeki 2-ClPhe...K⁺ kompleksi titreşim frekans değerleri

v43	τHOCO(60)			736	719	31	1
v44	τHOCO(11) + δCCO(44)	704 çg		685	669	4	15
v45	δCCC(51) + τHOCC(11) + νClC(10)		747 çz	675	660	29	16
v46	τHOCC(68)	673 o	674 çz	643	628	103	3
v47	δOCO(43) + τCCCC(13)	673 o		588	574	10	3
v48	δCCO(42)		618 çz	531	519	5	37
v49	τCCCC(50)	584 z		509	498	9	6
v50	τCCCC(68)	567 çz		462	451	5	7
v51	δCCC(47) + νClC(21)	513 çz		439	429	1	24
v52	δCCC(13) + δCCO(12) + νClC(17)	489 çz	504 çz	396	387	12	68
v53	δCCCl(46)	426 çz		338	330	13	6
v54	δClCK(26)			331	324	5	19
v55	τHNCC(26)			276	269	21	16
v56	δHCC(10) + τHNCC(45) + τHCCC(10)			251	245	13	81
v57	δClCK(10) + τHNCC(41)			239	234	37	28
v58	δCKO(10) + δCOK(39) + νKO(13)		232 z	191	187	9	98
v59	νKO(54)		180 o	178	174	5	124
v60	νKO(10) + τHCCC(36)		127 çg	147	144	3	605
v61	νKC(12) + τNCCO(41)		111 çg	98	96	4	128
	δCKO(38) + νKC(14) + δCOK(12)						
v62	+ τCOKC(12)			92	90	1	11
v63	νKC(53)			83	81	17	70
v64	δCKO(14) + τCOKC(57)		63 o	63	61	5	26
v65	τCCCO(47) + τNCCO(19)			39	38	1	12
v66	δClCK(63) + τHCCC(15)			16	15	4	0

v^a: Skalalanmamış frekanslar,

v^b: 1800 cm⁻¹ üzeri 0.955 skala faktörü ile 1800 cm⁻¹ altı 0.977 skala faktörü ile hesaplanmış frekanslar,

I_{IR} ve I_R: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

ν, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi; ç, çok; g, güçlü; o, orta; z, zayıf.

3.7. Komplekslerin Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Çalışmada kullanılan ana molekül ve türevlerinde, infrared ve Raman spektrumlarındaki iyon etkisi grup frekanslarında kaymaya sebep olabilir. Yapılan teorik çalışma sonrasında bulunan konformasyonlar ve geometrik yapı, etkinin daha çok hangi grup frekanslarında olacağını öngörmektedir. Bu doğrultuda literatürde amino asitlerin alkali metallerle oluşturduğu kompleks yapılarında NH₂ gerilme titreşimi infrared spektrumunda 3200-3400 cm⁻¹ bölgesinde iki bant olarak gözlenirken, C=O gerilme titreşimi 1560-1600 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmektedir. Raman spektrumunda ise NH₂ gerilme titreşimi 3305-3370 cm⁻¹ bölgesinde gözlenirken, C=O gerilme titreşimi 1570-1630 cm⁻¹ bölgesinde gözlenmektedir [69].

3.7.1. Phe...Na ve Phe...K kompleksi

Serbest Phe molekülünün infrared ve Raman spektrumunda, yüksek dalga sayılı bölge O-H ve N-H gerilme titreşimleri gözlenmezken, Na ve K varlığında alınan spektrumlarda, bu bölgedeki bazı pikler gözlenmiştir. Karakteristik O-H gerilme titreşimleri, Phe...Na kompleksi infrared spektrumunda 3610 cm^{-1} de gözlenirken, Phe...K kompleksinde gözlenmemiştir. Amino asit türevlerinde bu denli yüksek bölgede O-H gerilme titreşimi beklenmezken, bu görülen pik, sodyum ve karboksilik asitin oluşturduğu yapının O-H gerilme titreşimi, tıpkı su molekülündeki O-H gerilme titreşimi bölgesinde gözlenmektedir.

Amino asit tuzlarının karakteristik N-H gerilme titreşimleri ise Phe...Na kompleksi infrared spektrumunda 3368 cm^{-1} ve 3302 cm^{-1} , Raman spektrumunda 3366 cm^{-1} ve 3301 cm^{-1} , yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 3381 cm^{-1} ve 3322 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Karakteristik N-H gerilme titreşimleri Phe...K⁺ kompleksi infrared spektrumunda 3415 cm^{-1} ve 3192 cm^{-1} olarak gözlenirken, teorik hesaplamalar sonucunda 3352 cm^{-1} ve 3302 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Amino asit tuzlarının karakteristik C=O gerilme titreşimleri ise Phe...Na⁺ kompleksi infrared spektrumunda 1632 cm^{-1} olarak gözlenirken yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1777 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Phe...K⁺ kompleksi infrared spektrumunda 1691 cm^{-1} , Raman spektrumunda 1603 cm^{-1} olarak gözlenirken, teorik hesaplamalar sonucunda 1737 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen konformasyonlarda molekül ve iyon konumları incelenirse Phe...Na⁺ ve Phe...K⁺ komplekslerinde teorik düzeyde oluşan geometrik yapı, C-C ve C-H grup frekanslarının etkilenebileceğini öngörmektedir.

Phe...Na⁺ ve Phe...K⁺ kompleksleri spektrumlarında C-H titreşim modları frekans değerlerinde serbest Phe molekülüne göre azalma görülmektedir. Phe molekülünün fenil halkasının C-C gerilme titreşim modları 1430 cm^{-1} ve 1625 cm^{-1} arasında beklenmektedir [69]. Phe...Na⁺ kompleksinde halka gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 1436 cm^{-1} ve 1379 cm^{-1} , Raman spektrumunda 1430 cm^{-1} olarak gözlenirken, teorik hesaplamalar sonucunda 1446 cm^{-1} ve 1576 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin serbest Phe molekülü C-C gerilme titreşimlerine kıyasla daha düşük çıkmasının sebebi, aromatik halka etrafında sodyum iyonunun varlığıdır. İnfrared ve Raman spektrumlarında ve yapılan teorik çalışma sonucunda bulunan frekans değerleri literatür ile uyum içerisindedir.

3.7.2. 2-FPhe...Na⁺ ve 2-FPhe...K⁺ kompleksi

2-FPhe molekülü için bulunan en kararlı konformasyonlarda, iyon atomunun bulunduğu konumdan dolayı etkileyebileceği grup frekansları Na⁺ için C-F gerilme titreşimi, N-H gerilme titreşimleri ve C=O gerilme titreşimleri iken K⁺ için C-F gerilme titreşimi ve C=O gerilme titreşimi olarak görülmektedir.

2-FPhe...Na⁺ kompleksinde N-H gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 3364 cm⁻¹ ve 3309 cm⁻¹ olarak gözlenirken, yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 3381 cm⁻¹ ve 3321 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 2-FPhe...Na⁺ kompleksinde C-F gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 1146 cm⁻¹ ve 1103 cm⁻¹, Raman spektrumunda 1101 cm⁻¹ ve yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1145 cm⁻¹ ve 1083 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 2-FPhe...Na⁺ kompleksinde C=O gerilme titreşimi infrared spektrumunda 1590 cm⁻¹ olarak gözlenirken yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1719 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

2-FPhe...K⁺ kompleksinde N-H gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 3384 cm⁻¹ ve 3353 cm⁻¹ olarak gözlenirken, yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 3341 cm⁻¹ ve 3366 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 2-FPhe...K⁺ kompleksinde C-F gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 1187 cm⁻¹ ve 1105 cm⁻¹ olarak gözlenirken yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1141 cm⁻¹ ve 1115 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 2-FPhe...K⁺ kompleksinde C=O gerilme titreşimi infrared spektrumunda 1656 cm⁻¹, Raman spektrumunda 1684 cm⁻¹ ve yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1695 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. İnfrared ve Raman spektrumlarındaki grup frekanslarındaki değişiklikler literatürle uyumlu olup alkali metal-ligand etkileşimini göstermektedir.

3.7.3. 2-BrPhe...Na⁺ ve 2-BrPhe...K⁺ kompleksi

2-BrPhe molekülü için bulunan en kararlı konformasyonlarda, iyon atomunun bulunduğu konumdan dolayı etkileyebileceği grup frekansları Na⁺ için C-Br gerilme titreşimi, N-H gerilme titreşimleri ve C=O gerilme titreşimleri iken, K⁺ için C-F gerilme titreşimi ve halka titreşimleri olarak görülmektedir. 2-BrPhe...Na⁺ kompleksinde N-H gerilme titreşimleri infrared spektrumunda gözlenmezken, Raman spektrumunda 3366 cm⁻¹ ve 3301 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 3370 cm⁻¹ ve 3313 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 2-BrPhe...Na⁺ kompleksinde C=O gerilme titreşimi infrared spektrumunda 1584 cm⁻¹ olarak gözlenirken yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1784 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 2-BrPhe...Na⁺ kompleksinde

C-Br gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 651 cm^{-1} , Raman spektrumunda 618 cm^{-1} olarak gözlenirken, yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 646 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

2-BrPhe...K⁺ kompleksinde N-H gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 3353 cm^{-1} ve 3311 cm^{-1} olarak gözlenirken, yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 3341 cm^{-1} ve 3366 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 2-BrPhe...K⁺ kompleksinde C-Br gerilme titreşimleri infrared spektrumunda 693 cm^{-1} ve 675 cm^{-1} olarak gözlenirken yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 654 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. 2-BrPhe...K⁺ kompleksinde C=O gerilme titreşimi infrared spektrumunda 1654 cm^{-1} Raman spektrumunda 1617 cm^{-1} ve yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1738 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konformasyonda molekül ve iyon konumu incelendiğinde 2-BrPhe...K kompleksinde teorik düzeyde oluşan geometrik yapı, C-C ve C-H grup frekanslarının etkilenebileceğini öngörmektedir.

Phe...Na⁺ ve Phe...K⁺ kompleksleri spektrumlarında aromatik C-H titreşim modları frekans değerlerinde ($2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) serbest 2-BrPhe molekülüne göre azalma görülmektedir. İnfrared ve Raman spektrumlarındaki grup frekanslarındaki değişiklikler literatür ile uyumlu olup alkali metal-ligand etkileşimini göstermektedir.

3.7.4. 2-ClPhe...Na⁺ ve 2-ClPhe...K⁺ kompleksi

2-ClPhe molekülü için bulunan en kararlı konformasyonlarda, iyon atomunun bulunduğu konumdan dolayı etkileyebileceği grup frekansları Na⁺ için C-Cl gerilme titreşimi, N-H gerilme titreşimleri ve C=O gerilme titreşimleri iken K için C-Cl gerilme titreşimi ve halka titreşimleri olarak görülmektedir. 2-ClPhe molekülü titreşim frekansları teorik düzeyde incelenmiştir. Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 2-ClPhe...Na⁺ kompleksinde N-H gerilme titreşimleri 3370 cm^{-1} ve 3312 cm^{-1} , C=O gerilme titreşimleri yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1785 cm^{-1} C-Cl gerilme titreşimleri yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 423 cm^{-1} ve 369 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır.

2-ClPhe...K⁺ kompleksinde N-H gerilme titreşimleri yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 3442 cm^{-1} ve 3363 cm^{-1} , C=O gerilme titreşimleri yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 1702 cm^{-1} , C-Cl gerilme titreşimleri yapılan teorik hesaplamalar sonucunda 429 cm^{-1} ve 387 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konformasyon da molekül ve iyon konumu incelendiğinde 2-ClPhe...K⁺ kompleksinde

teorik düzeyde oluşan geometrik yapı, C-C ve C-H grup frekanslarının etkilenebileceğini öngörmektedir.

Phe...Na⁺ ve Phe...K⁺ kompleksleri spektrumlarında C-H titreşim modları frekans değerlerinde (2900-3100 cm⁻¹) serbest 2-BrPhe molekülüne göre azalma görülmektedir. İnfrared ve Raman spektrumlarındaki grup frekanslarındaki değişiklikler literatür ile uyumlu olup alkali metal-ligand etkileşimini göstermektedir.

Çizelge 3.37. Phe ve iyon etkileşimi komplekslerinin termodinamik özellikleri

Kullanılan Baz Seti	Phe ...Na ⁺	Phe ...K ⁺	2-BrPhe ...Na ⁺	2-BrPhe ...K ⁺	2-ClPhe- ...Na ⁺	2-ClPhe ...K ⁺	2-FPhe- ...Na ⁺	2-FPhe ...K ⁺
Dipol Moment (Debye)	6.0586	7.377	6.1812	8.8492	6.4356	7.8132	4.5104	9.4369
Toplam Termal Enerji (kcal/mol)	127.96	127.9	122.472	122.425	122.736	122.397	123.484	122.893
Isı Kapasitesi (Kcal/mol.K)	46.904	47.29	51.349	51.604	50.858	51.706	49.675	50.857
Entropi (kcal/mol.K)	110.85	116.9	120.458	127.935	117.6	125.047	114.116	121.145
Titreşim Enerjisi (Kcal/mol)	126.18	126.1	120.695	120.647	120.959	120.62	121.707	121.115
Sıfır Nokta Titreşim Enerjisi (Kcal/Mol)	120.13	119.7	113.6928	113.2518	114.1474	113.3187	115.2074	114.125
Dönme Sabiti (GHz)								
a	1.3023	1.218	0.6754	0.5417	0.93601	0.63321	1.2441	0.68483
b	0.5900	0.397	0.3903	0.32371	0.41137	0.46562	0.43351	0.48299
c	0.5699	0.345	0.27528	0.27399	0.31852	0.39522	0.35277	0.32618

3.8. Fulleren Etkisi

Fullerenler ve amino asitlerin oluşturabileceği bu tarz kompleks yapıların, teorik optimizasyonunda yapıların bir geçiş durumundan ziyade kararlı bir konformasyona sahip olduğundan emin olmak için negatif frekans değeri bulunmayana kadar optimizasyon işlemine devam etmek gerekir.

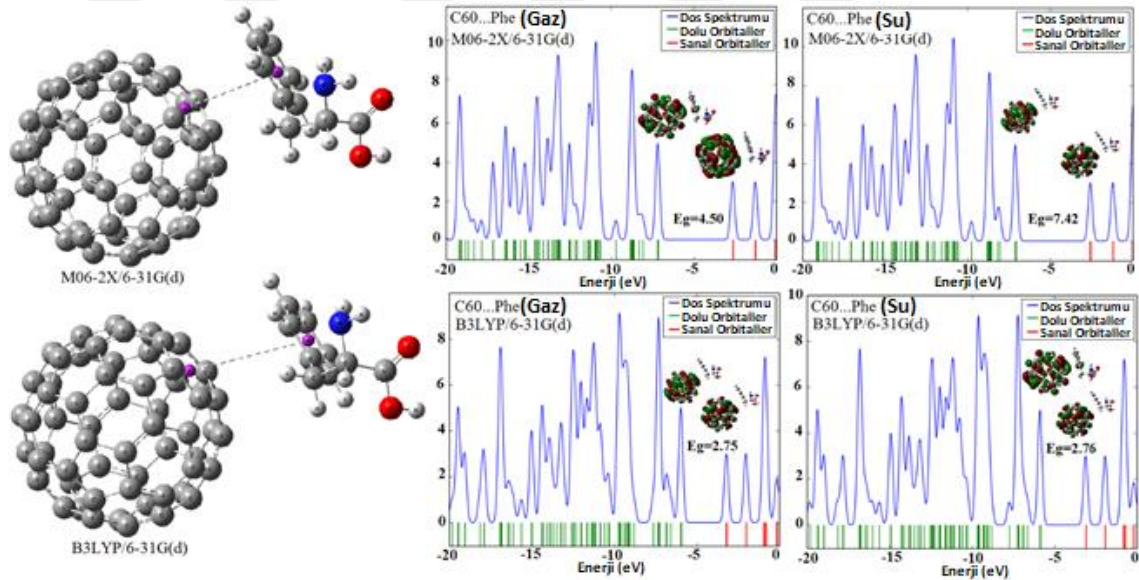
Bu amaçla, Phe'nin olası aktif bölgeleri göz önünde bulundurularak, hem gaz fazında hem de su ortamında ayarlanan M062X ve B3LYP yöntemlerinde 6-31G (d) baz setinde tasarlanan moleküler yapılar optimize edildi. Optimize edilmiş yapıların elektronik özellikleri ve kararlılık değerlendirmeleri, bağlanma enerjisi (E_b), sınır moleküler enerji açığı (E_g), kimyasal sertlik (η) ve elektrofiliklik indeksleri (ω) hesaplanarak incelenmiştir. Stabilite ve elektronik özellikler üzerindeki çözücü etkisini incelemek için gaz fazında yapılan tüm hesaplamalar su çözücüsü içinde yapıldı. Natural Bond Analysis (NBO) analizi, yük dağılımlarını [78] açıklamak için kullanılmıştır. Multiwfn programı [79] , etkileşim bölgelerindeki bağlanma enerjisi,

Wiberg bond index (WBI) ve Fuzzy bond order (FBO) [79] hakkında daha fazla bilgi sahibi olmak için kullanıldı. Tüm hesaplamalar ve görselleştirmeler için Gaussian, GaussView ve GaussSum [80] programları kullanıldı.

3.8.1. C₆₀...Phe etkileşim analizi

Gaz fazında M062X yöntemi 6-31G(d) baz setinde optimize edilen C₆₀...Phe sisteminin yapısı Şekil 3.34'te verilmiştir.

C₆₀'ın altıgenleri ile oluşan düzlemin, Phe molekülünün halka atomlarının düzlemine neredeyse paralel yöneldiği gözlemlenmiştir. Bu paralellik, B3LYP'ye kıyasla M062X yönteminde daha iyi tanımlanan π - π etkileşimlerine yol açmaktadır [81].



Şekil 3.34. C₆₀...Phe sistemi için optimize yapılar ve hesaplanan DOS spektrumları

Gaz ve su fazındaki C₆₀...Phe sisteminin E_b enerjileri, B3LYP yöntemi ile -0.28 ve -0.21 kcal/mol, M062X yöntemi ile -5.97 ve -5.24 kcal/mol olarak bulunmuştur. E_b enerjileri 10 kcal/mol'den az olduğu için, C₆₀ ve Phe molekülü arasındaki etkileşimin doğasının, fizyosorpsiyon nedeniyle ortaya çıktığını anlaşılmaktadır [82]. C₆₀...Phe yapısının DOS grafikleri de Şekil 3.34'te gösterilmiştir.

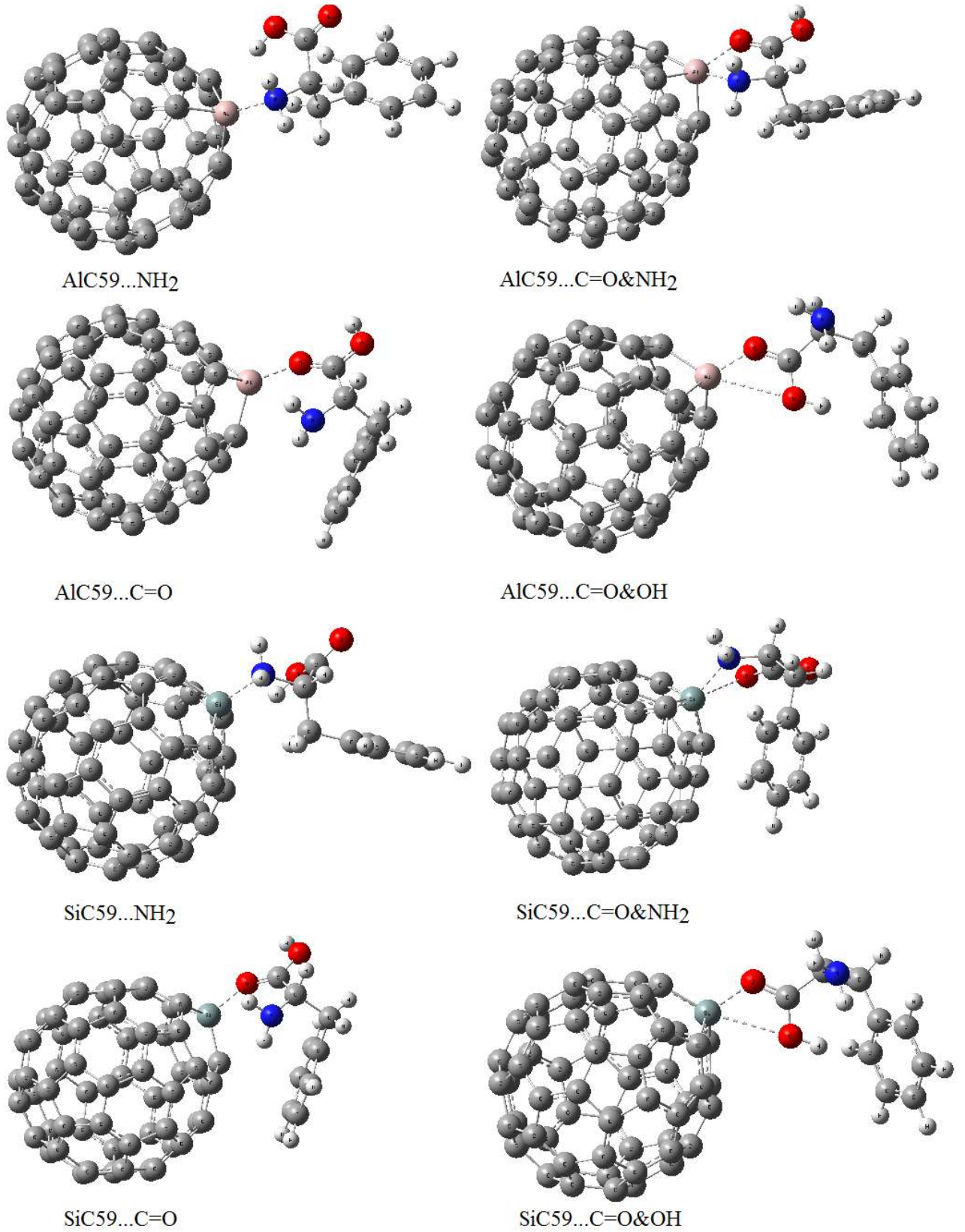
Su çözücüsü hesaplamaları için, B3LYP metodu gaz fazı hesaplamaları ile karşılaştırıldığında boşluk enerjilerinde hafif bir değişiklik (0.007 eV) olduğu gözlemlenirken, M062X metodunda yaklaşık 2.92 eV'lik bir değişiklik söz konusudur. Boşluk enerjisindeki bu fark, M062X metodunun E_g değerlerini fazla tahmin

etmesinden kaynaklanmaktadır [82]. En yakın C₆₀ halkası ve ilaç molekülü halkasını ölçmek için, halkaların merkezlerine Şekil 3.34'te gösterildiği gibi kukla atomlar yerleştirilmiştir. Bu mesafe M062X metodunda gaz fazı ve su fazı için sırasıyla 3.61 Å ve 3.60 Å bulunurken, B3LYP metodunda gaz fazı ve su fazı için sırasıyla 4.38 Å ve 4.45 Å olarak bulunmuştur.

3.8.2. Alüminyum ve silikon katkılı sistemlerin analizi

Oluşturduğumuz kompleks yapıda olası etkileşim bölgelerini tespit etmek amacıyla, incelenen yapıların moleküler etkileşim yüzeyleri boyunca yük dağılımları tespit edilmiştir [83, 84]. Yük dağılımının analizi, olası adsorpsiyon bölgelerinin belirlenmesi için önemli bir süreç olarak ortaya çıkmaktadır. Moleküler yapıların yüzeyi üzerindeki yük dağılımları, yapıdaki atom türlerine ve hesaplama yöntemlerine bağımlılık gösterir ve moleküler sistemdeki olası etkileşim bölgelerini belirlemede büyük rol oynarlar [85, 86].

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) alanı, moleküler sistemlerin yük dağılımını üç boyutlu olarak analiz etmeyi sağlar. Yük dağılımı analizine dayanan olası etkileşim bölgelerine dayanarak fenilalanin ve Al ve Si katkılı C₆₀ fullerenleri arasında dört farklı etkileşim bölgesi önerilmiştir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35. Optimize edilmiş Al/Si katkılı fullerenerler ve Phe arasındaki olası etkileşim kenarları

Al ve Si atomları aktif bölgeler olarak düşünülürken, bu etkileşim kenarları C=O&NH₂, NH₂, C=O, C=O&OH olarak etiketlenmiştir [87, 88]. Gaz ve su fazında AlC₅₉...Phe ve SiC₅₉... Phe sistemleri için E_b hesaplandı. Sonuçlar, AlC₅₉...Phe (NH₂) ve SiC₅₉... Phe (NH₂) komplekslerinin, hem gaz fazında hem de su fazında en yüksek E_b enerjisine sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 3.38). Dolayısıyla, Phe molekülünün NH₂ bölgesinden adsorbe olması muhtemeldir ve bu durum C=O & NH₂, C=O ve C=O & OH etkileşim kenarlarına kıyasla daha etkilidir. Al ve Si katkılı fullerenler için E_b değerleri, etkileşimin kuvvetinin, 10 kcal/mol'den daha büyük bir değer olduğundan kemisorpsiyon aralığında olduğunu göstermektedir [82]. Çözücü enerjileri (E_s) Çizelge 3.38'de verilmiştir. Sonuçlar AlC₅₉... Phe (NH₂) ve SiC₅₉... Phe (NH₂) komplekslerinin suda çözüldüğünü göstermektedir.

Çizelge 3.38. İncelenen sistemlerin bağlanma ve çözücü enerjisi(kcal/mol)

Kompleks	M062X/6-31G(d)			B3LYP/6-31G(d)		
	E _b (gaz)	E _b (su)	E _s	E _b (gaz)	E _b (su)	E _s
C60...Phe	-5.97	-5.24	-6.71	-0.28	-0.21	-7.11
AlC ₅₉ ...C=O&NH ₂	-46.90	-47.63	-12.03	-32.19	-39.27	-17.26
AlC ₅₉ ...NH ₂	-52.15	-60.09	-19.25	-40.90	-49.48	-18.77
AlC ₅₉ ...C=O	-50.37	-52.39	-13.32	-37.15	-39.64	-12.68
AlC ₅₉ ...C=O&OH	-40.02	-43.52	-14.81	-34.16	-38.71	-14.74
SiC ₅₉ ... C=O&NH ₂	-29.49	-39.29	-17.76	-16.75	-26.28	-16.82
SiC ₅₉ ...NH ₂	-36.07	-48.70	-20.60	-17.56	-29.71	-19.45
SiC ₅₉ ...C=O	-32.35	-38.97	-14.59	-15.36	-22.57	-14.50
SiC ₅₉ ...C=O&OH	-24.52	-33.48	-16.92	-14.01	-23.46	-16.75

Bu tarz sistemlerin, kimyasal sertlik ve elektrofiliklik indeksleri, kimyasal stabilite ve kimyasal türlerin reaktivite değerleri hesaplanabilir [89]. Al-katkılı fulleren komplekslerinin kimyasal sertlik değerleri, hem M062X hem de B3LYP fonksiyonellerindeki gaz fazına kıyasla su fazında daha yüksektir. Si katkılı komplekslerde kimyasal sertlik değerlerinin etkileşim alanına ve baz seti seçimine bağlı olarak değiştiği bulunmuştur.

Aslında kimyasal sertlik değerlerinde, B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar SiC₅₉...C=O & NH₂ ve SiC₅₉...NH₂ için hafif bir düşüş gözlenirken, SiC₅₉...C=O and SiC₅₉...C=O & OH komplekslerinde hafif artış gözlenmiştir. Ayrıca, elektrofiliklik indekslerinin, incelenen komplekslerin etkileşim bölgelerine göre güçlü bir değişkenlik gösterdiği bulunmuştur.

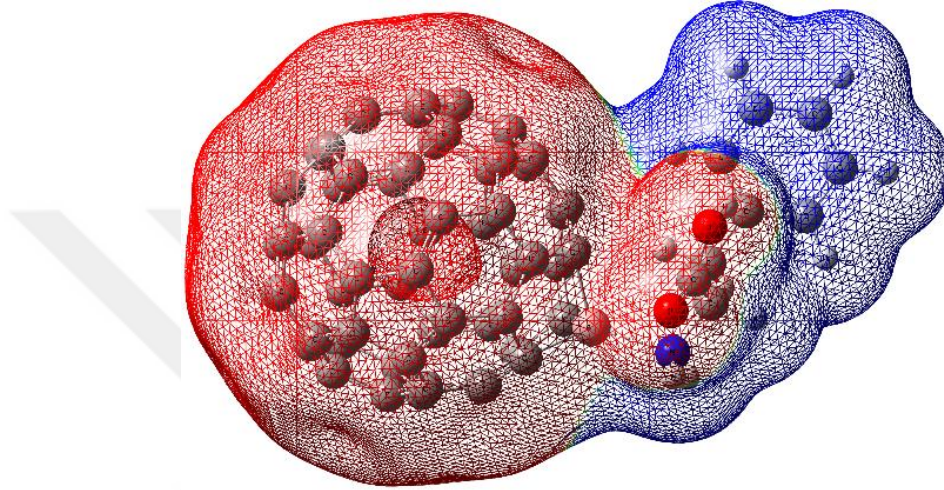
Çizelge 3.38'e bakıldığında, bant aralığı enerjileri Al-katkılı fullerenler için, su fazında, gaz fazından daha büyüktür. Si katkılı komplekslerin bant aralığı enerji değerleri, ligand molekülünün etkileşim bölgesine bağlılık gösterir.

Çizelge 3.39 İncelenen sistemlerin bazı enerji (eV) parametreleri.

Kompleks	B3LYP/6-31G(d)				
	HOMO	LUMO	Gap	Kimyasal Sertlik	Elektrofiliklik indeks
Gaz					
C ₆₀ ...Phe	-5.942	-3.191	2.751	1.375	2.283
AlC ₅₉ ... C=O&NH ₂	-4.497	-3.013	1.484	0.742	1.877
AlC ₅₉ ...NH ₂	-5.095	-3.609	1.486	0.743	2.176
AlC ₅₉ ...C=O	-4.739	-3.238	1.502	0.751	1.994
AlC ₅₉ ...C=O&OH	-4.526	-3.012	1.514	0.757	1.884
SiC ₅₉ ...C=O&NH ₂	-4.567	-2.464	2.103	1.052	1.758
SiC ₅₉ ...NH ₂	-5.013	-2.915	2.098	1.049	1.982
SiC ₅₉ ...C=O	-4.691	-2.846	1.844	0.922	1.884
SiC ₅₉ ...C=O&OH	-4.442	-2.781	1.661	0.831	1.806
Su					
C ₆₀ ...Phe	-5.865	-3.107	2.758	1.379	2.243
AlC ₅₉ ... C=O&NH ₂	-4.714	-3.190	1.523	0.762	1.976
AlC ₅₉ ...NH ₂	-5.035	-3.516	1.519	0.760	2.138
AlC ₅₉ ...C=O	-4.933	-3.411	1.522	0.761	2.086
AlC ₅₉ ...C=O&OH	-4.888	-3.357	1.531	0.765	2.061
SiC ₅₉ ...C=O&NH ₂	-4.714	-2.760	1.955	0.977	1.868
SiC ₅₉ ...NH ₂	-4.939	-2.922	2.017	1.009	1.965
SiC ₅₉ ...C=O	-4.838	-2.831	2.007	1.004	1.917
SiC ₅₉ ...C=O&OH	-4.767	-2.796	1.971	0.985	1.891
M062X/6-31G(d)					
Gaz					
C ₆₀ ...Phe	-7.138	-2.638	4.500	2.250	2.444
AlC ₅₉ ...C=O&NH ₂	-5.600	-2.548	3.052	1.526	2.037
AlC ₅₉ ...NH ₂	-5.878	-2.819	3.059	1.530	2.174
AlC ₅₉ ...C=O	-5.816	-2.675	3.141	1.571	2.123
AlC ₅₉ ...C=O&OH	-5.632	-2.539	3.093	1.547	2.043
SiC ₅₉ ... C=O&NH ₂	-5.628	-1.911	3.717	1.858	1.885
SiC ₅₉ ...NH ₂	-6.125	-2.374	3.750	1.875	2.125
SiC ₅₉ ...C=O	-5.766	-2.075	3.691	1.846	1.960
SiC ₅₉ ...C=O&OH	-5.569	-1.884	3.685	1.842	1.863
Su					
C ₆₀ ...Phe	-7.536	-0.115	7.421	3.711	1.913
AlC ₅₉ ...C=O&NH ₂	-5.799	-2.686	3.113	1.556	2.121
AlC ₅₉ ...NH ₂	-6.133	-3.021	3.112	1.556	2.289
AlC ₅₉ ...C=O	-5.992	-2.810	3.182	1.591	2.200
AlC ₅₉ ...C=O&OH	-5.981	-2.858	3.123	1.561	2.210
SiC ₅₉ ...C=O&NH ₂	-5.781	-2.233	3.548	1.774	2.004
SiC ₅₉ ...NH ₂	-6.055	-2.408	3.647	1.824	2.116
SiC ₅₉ ...C=O	-5.888	-2.312	3.575	1.788	2.050
SiC ₅₉ ...C=O&OH	-5.880	-2.296	3.584	1.792	2.044

Kemisorpsiyonda etkileşime giren moleküller arasında yeni kimyasal bağlar oluşması için bağların olduğu interatomik mesafeler uygun uzunlukta olmalıdır [90].

Bazı önemli atomlar arası mesafeler Çizelge 3.40.'ta verilmiştir. Genel olarak, ilgili atomlar arası mesafeler, daha kararlı kompleksler yapmak için suda azalma eğiliminde olduğu gözlenirken, kemisorpsiyon için mümkün olan aralıktadır [91, 92]. Olası kemisorpsiyon bölgelerini desteklemek için, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) alanı, gaz fazında $AlC_{59}...NH_2$ kompleksi için M062X yönteminde 6-31G (d) baz setinde hesaplanmıştır. (Şekil 3.36.)



Şekil 3.36. Gaz fazında $AlC_{59}...Phe (NH_2)$ sistemi için moleküler elektrostatik alan

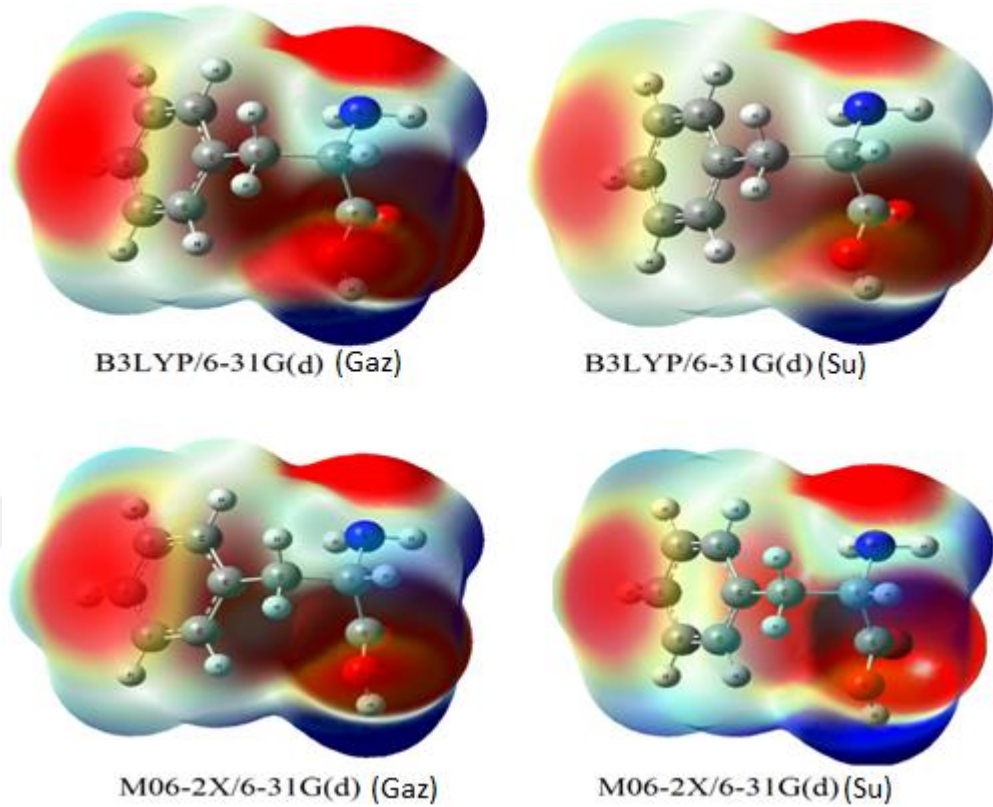
(Renk spektrumu (a.u.) : mavi: 0.003 ten daha pozitif, kırmızı -0.003 ten daha negatif).

Çizelge 3.40. İncelenen sistemlerin atomlar arası mesafeleri

Atomlar arası mesafeleri (Å)*	M06-2X/6-31G(d)		B3LYP/6-31G(d)	
	Gaz	Su	Gaz	Su
$AlC_{59}...C=O\&NH_2$	2.21	2.08	2.23	2.10
$AlC_{59}...C=O\&NH_2$	2.01	2.01	2.07	2.05
$AlC_{59}...NH_2$	2.01	1.99	2.04	2.01
$AlC_{59}...C=O$	1.89	1.85	1.91	1.87
$AlC_{59}...C=O\&OH$	1.90	1.86	1.92	1.88
$AlC_{59}...C=O\&OH$	2.90	2.95	3.12	3.10
$SiC_{59}...C=O\&NH_2$	1.97	1.92	2.02	1.95
$SiC_{59}...C=O\&NH_2$	3.01	2.90	3.16	2.98
$SiC_{59}...NH_2$	1.93	1.90	1.97	1.93
$SiC_{59}...C=O$	1.84	1.78	1.87	1.80
$SiC_{59}...C=O\&OH$	1.85	1.79	1.87	1.80
$SiC_{59}...C=O\&OH$	2.86	2.89	3.02	3.00

*: Mesafelerin ölçüldüğü atom koyu renkle belirtilmiştir.

Şekil 3.36'da görülebileceği gibi fenilalaninin NH_2 kenarı ile fulleren kafesinin Al atomu arasında örtüşen yüksek elektron yoğunluğu, kemisorpsiyon nedeniyle olası bağ oluşumunu ifade etmektedir.



Şekil 3.37. Gaz fazında ligand molekül için için moleküler elektrostatik alan

(Renk spektrumu (a.u.) : mavi: 0.003 ten daha pozitif, kırmızı -0.003 ten daha negatif.)

NH₂ gerilme titreşimlerinin tanımlanması karakteristik bant özellikleri gösterdiği için kolaydır. AlC₅₉...NH₂ ve SiC₅₉...NH₂ kompleksleri en büyük E_b enerjisine sahip olduğundan, AlC₅₉ ve SiC₅₉un Phe molekülü ile etkileşimi üzerine titreşim frekansındaki değişiklikler incelendi. M062X/6-31G (d) yönteminden elde edilen sonuçlara göre, NH₂ antisimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri, AlC₅₉...NH₂ için yaklaşık 35,48 cm⁻¹ (gaz fazı) ve 82,57 cm⁻¹ (su fazı) değişmektedir. SiC₅₉... NH₂ kompleksinde ise bu değerler 98,88 cm⁻¹ (gaz fazı) ve 106,80 cm⁻¹ (su fazı) olarak bulundu. Frekanslardaki bu değişiklikler, Phe ve katkılı fulleren sistemi arasındaki etkileşimin varlığını doğrulamaktadır.

3.8.3. Populasyon analizi

Phe'nin fulleren nano kafesleri üzerindeki etkileşim bölgelerinin analizini yapmak için, NBO teorisi kullanılmıştır. NBO hesaplamaları, atom yükleri ve konak-konuk veya

alıcı-verici çiftleri arasındaki etkileşim gibi moleküler özellikler hakkında faydalı bilgiler sağlamaktadır [93]. Hesaplanan Mulliken ve NBO yükleri, incelenen komplekslerde Si/Al ve N atomları arasında alıcı ve donör çiftlerinin oluşumunu ele almaktadır (**Çizelge 3.41**).

Çizelge 3.41. Seçilen sistemlerin yük dağılım analizi

Kompleks	Atom	Valans değeri	Mulliken yükleri	NBO yükleri
AlC ₅₉	Al	3.324	0.392	1.650
SiC ₅₉	Si	3.683	0.342	1.343
Phe	N	2.540	-0.699	-0.889
AlC ₅₉ ...NH ₂	Al	3.546	0.416	1.708
	N	2.912	-0.798	-0.976
SiC ₅₉ ...NH ₂	Si	4.044	0.597	1.928
	N	2.912	-0.789	-0.954

NBO analizi, silikon atomlarının katkılı fulleren kafesleri ile Phe arasındaki etkileşimi takiben pozitif yükler edindiklerini veya daha pozitif hale geldiklerini göstermektedir. Bu gerçek, yükün silikon atomuna yakın karbon atomlarına hareket ettiğini gösterir. Sonuç olarak, silikon atomu, Fenilalanin molekülünün muhtemel kemisorpsiyonu için bir yük-ilgi merkezi olarak davranır.

Kovalent bağ karakterinin değerlendirilmesinde, bond order değerleri gibi, WBI ve FBO önemli roller oynamaktadır [94]. Bu çalışmada kovalent bağ karakterini gösteren WBI indeksleri ve FBO değerleri Al-N ve Si-N bağları için sırasıyla 0.65, 0.68 ve 0.82, 0.93 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 3.41 incelendiğinde, Al ve Si atomlarının valans değerlerinin, fenilalaninin azot atomuyla etkileşimi nedeniyle hafifçe arttığı da gözlenmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada fenilalanin molekülünde, halojen değişkenli 3 türevinin bütün konformasyon durumları, bu moleküllerin geometrik yapıları ve titreşim spektrumları üzerindeki halojen (F, Cl ve Br) ve alkali metal (Na ve K) etkisini başarılı bir şekilde teorik ve deneysel olarak inceledik. Ayrıca Fenilalanin molekülünün, fullerenerler ile oluşturabileceği kompleksler teorik düzeyde incelendi. Çalışmada elde edilen veriler ve sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Yoğunluk fonksiyonel teorisine ait B3LYP yöntemi ve 6-31++G(d,p) baz seti ile gaz fazı gerçekleştirilen hesaplamalarda, tüm serbest moleküllerin ve komplekslerin kararlı konformasyon durum geometrilerine ulaşılmıştır.

2. Phe molekülünde bulunan hidrojen atomlarının yerine halojen atomlarının bağlanması ile elde edilen türev moleküllerde C-X bağ uzunluğunun değerinin elektronegatifliği F ve Cl atomuna göre daha düşük olan Br atomunda en fazla olduğu gözlenmiştir

3. Moleküllerin titreşim frekanslarının, halojenlerin elektronegatiflik derecelerine, indirgenmiş kütlelerine, ortamın polarlığına ve bağlı oldukları konumlara göre birtakım değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir.

4. Teorik ve deneysel IR ve Raman titreşim frekanslarının, teorik sonuçlar ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

5. Al ve Si katkılı ve katlanmamış C₆₀ fullerenerler arasındaki fiziksel etkileşimler, DFT yöntemi ile M062X/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) baz setlerinde, gaz ve su fazındaki teoriler düzeyinde kuantum mekanik hesaplamaları temelinde incelenmiştir.

6. Moleküler elektrostatik yüzey analizine dayanan ilaç molekülü için dört olası etkileşim bölgesi bulunmuştur ve bölgelerin stabiliteleri ve ortam bağımlılığı ortaya konulmuştur.

7. Al ve Si katkılı sistemlerin kararlılığın daha fazla olduğu ve su içinde gaz fazına kıyasla daha negatif bağlanma enerjileri gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, AlC₅₉... NH₂ ve SiC₅₉...NH₂ sistemlerinin en büyük E_b enerjilerine sahip olduğu bulunmuştur.

8. Al katkılı fullerene yapısının bant aralığı enerji değerleri, Si katkılı yapıdan daha küçük bulunmuştur.

9. NBO hesaplamaları dahilinde kısmi yük dağılımı analizi ve WBI ve FBO'nun hesaplanan değerleri ile birlikte, katkılı fulleren kafeslerinin Al/Si atomları ve Phe molekülünün azot atomu arasında muhtemel bir bağ olduğu tespit edilmiştir.



KAYNAKÇA

1. Nelson, D. and Cox M., (2000). Bioenergetics and metabolism. Lehninger Principles of Biochemistry. 3rd ed. New York Worth Publishers. 770, 598-619.
2. Beckmann, H., et al., (1979). DL-phenylalanine versus imipramine: a double-blind controlled study. *Archiv für Psychiatrie und Nervenkrankheiten*, 227 (1), 49-58.
3. Budd, K., (1981). The use of d-phenylalanine, an enkephalinase inhibitor, in the treatment of intractable pain. *Pain*, 11, S95.
4. Zametkin, A.J., Karoum F., and Rapoport J.L., (1987). Treatment of hyperactive children with {d}-phenylalanine. *The American journal of psychiatry*.
5. Werbach, M.R., (1999). Nutritional influences on mental illness. *Tarzana. CA: Third Line Press*.
6. Siddiqui, A., et al., (1994). L-phenylalanine and UVA irradiation in the treatment of vitiligo. *Dermatology*, 188 (3), 215-218.
7. Tachibana, S., Suzuki M., and Asano Y., (2006). Application of an enzyme chip to the microquantification of L-phenylalanine. *Analytical biochemistry*, 359 (1), 72-78.
8. Centerwall, S.A. and Centerwall W.R., (2000). The discovery of phenylketonuria: the story of a young couple, two retarded children, and a scientist. *Pediatrics*, 105 (1), 89-103.
9. De Groot, M., et al., (2010). Pathogenesis of cognitive dysfunction in phenylketonuria: review of hypotheses. *Molecular Genetics and Metabolism*, 99, 86-89.
10. Van Spronsen, F.J. and Enns G.M., (2010). Future treatment strategies in phenylketonuria. *Molecular Genetics and Metabolism*, 99, 90-95.
11. Blau, N., van Spronsen F.J., and Levy H.L., (2010). Phenylketonuria. *The Lancet*, 376 (9750), 1417-1427.
12. Rocha, J. and Martel F., (2009). Large neutral amino acids supplementation in phenylketonuric patients. *Journal of Inherited Metabolic Disease*, 32 (4), 472.
13. Demirkol, M., et al., (2011). Follow up of phenylketonuria patients. *Molecular Genetics and Metabolism*, 104, 31-39.

14. Smith, I., Beasley M., and Ades A., (1990). Intelligence and quality of dietary treatment in phenylketonuria. *Archives of Disease in Childhood*, 65 (5), 472-478.
15. Smith, I., Beasley M.G., and Ades A.E., (1991). Effect on intelligence of relaxing the low phenylalanine diet in phenylketonuria. *Archives of Disease in Childhood*, 66 (3), 311-316.
16. Burgard, P., (2000). Development of intelligence in early treated phenylketonuria. *European Journal of Pediatrics*, 159 (2), 74-79.
17. Lundstedt, G., et al., (2001). Adjustment and intelligence among children with phenylketonuria in Sweden. *Acta Paediatrica*, 90 (10), 1147-1152.
18. Alver, Ö., Parlak C., and Şenyel M., (2009). Theoretical and experimental vibrational spectroscopic study of 3-piperidino-propylamine. *Journal of Molecular Structure*, **923** (1-3), 120-126.
19. Parlak, C., Alver Ö., and Şenyel M., (2009). Vibrational spectroscopic study on some Hofmann type clathrates: M (1-Phenylpiperazine) 2Ni (CN) 4· 2G (M= Ni, Co and Cd; G= aniline). *Journal of Molecular Structure*, 919 (1-3), 41-46.
20. Bağlayan, Ö., et al., (2012). DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 1-cyclobutylpiperazine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90, 109-117.
21. Żolek, T., Paradowska K., and Wawer I., (2003). ¹³C CP MAS NMR and GIAO-CHF calculations of coumarins. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 23 (1-2), 77-87.
22. Kroto, H.W., et al., (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (6042), 162.
23. Lu, Q.L., et al., (2015). DFT study on endohedral and exohedral B₃₈ fullerenes: M@ B₃₈ (M= Sc, Y, Ti) and M&B₃₈ (M= Nb, Fe, Co, Ni). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (32), 20897-20902.
24. Polad, S. and Ozay M., (2013). A new hole density as a stability measure for boron fullerenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (45), 19819-19824.
25. Muya, J.T., et al., (2011). The leapfrog principle for boron fullerenes: a theoretical study of structure and stability of B₁₁₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (16), 7524-7533.
26. Krusic, P., et al., (1991). Radical reactions of C₆₀. *Science*, 254 (5035), 1183-1185.

27. Poland, C.A., et al., (2008). Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 3 (7), 423.
28. Triesscheijn, M., et al., (2006). Photodynamic therapy in oncology. *The Oncologist*, 11 (9), 1034-1044.
29. Kai, Y., et al., (2003). Fullerene as a novel photoinduced antibiotic. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 11 (1), 79-87.
30. Mroz, P., et al., (2007). Functionalized fullerenes mediate photodynamic killing of cancer cells: Type I versus Type II photochemical mechanism. *Free Radical Biology and Medicine*, 43 (5), 711-719.
31. Jensen, A.W., Wilson S.R., and Schuster D.I., (1996). Biological applications of fullerenes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 4 (6), 767-779.
32. Sharma, S.K., Chiang L.Y., and M.R. Hamblin, (2011). Photodynamic therapy with fullerenes in vivo: reality or a dream?. *Nanomedicine*, 6 (10), 1813-1825.
33. Huang, Y.-Y., et al., (2014). Functionalized fullerenes in photodynamic therapy. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 10 (9), 1918-1936.
34. Innocenti, A., et al., (2010). Nanoscale enzyme inhibitors: fullerenes inhibit carbonic anhydrase by occluding the active site entrance. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18 (8), 2822-2828.
35. Abellán-Flos, M., et al., (2015). Exploring carbonic anhydrase inhibition with multimeric coumarins displayed on a fullerene scaffold. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13 (27), 7445-7451.
36. Ji, H., et al., (2008). Antiviral activity of nano carbon fullerene lipidosome against influenza virus in vitro. *Journal of Huazhong University of Science and Technology [Medical Sciences]*, 28 (3), 243-246.
37. Bourtine, A.S., et al., (1995). Fullerene–Oligonucleotide Conjugates: Photoinduced Sequence-Specific DNA Cleavage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33 (23-24), 2462-2465.
38. Kumar, A., Rao M.V., and Menon S.K., (2009). Photoinduced DNA cleavage by fullerene–lysine conjugate. *Tetrahedron Letters*, 50 (47), 6526-6530.
39. Tegos, G.P., et al., (2005). Cationic fullerenes are effective and selective antimicrobial photosensitizers. *Chemistry & Biology*, 12 (10), 1127-1135.

40. Kuciauskas, D., et al., (1996). Energy and photoinduced electron transfer in porphyrin-fullerene dyads. *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (39), 15926-15932.
41. Wróbel, D. and Graja A., (2011). Photoinduced electron transfer processes in fullerene–organic chromophore systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (21-22), 2555-2577.
42. Mellish, K.J. and Brown S.B, (2001). Verteporfin: a milestone in ophthalmology and photodynamic therapy. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, 2 (2), 351-361.
43. Babilas, P., et al., (2005). Photodynamic therapy in dermatology—an update. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 21 (3), 142-149.
44. Brettreich, M. and Hirsch A., (1998). A highly water-soluble dendro [60] fullerene. *Tetrahedron Letters*, 39 (18), 2731-2734.
45. Da Ros, T., et al., (1996). Easy access to water-soluble fullerene derivatives via 1, 3-dipolar cycloadditions of azomethine ylides to C₆₀. *The Journal Of Organic Chemistry*, 61 (25), 9070-9072.
46. Foley, S., et al., (2002). Cellular localisation of a water-soluble fullerene derivative. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 294 (1), 116-119.
47. Xiao, L., et al., (2005). Antioxidant effects of water-soluble fullerene derivatives against ultraviolet ray or peroxy lipid through their action of scavenging the reactive oxygen species in human skin keratinocytes. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 59 (7), 351-358.
48. Frisch, M.J., et al., (2009). Gaussian 09, Revision A.02; *Gaussian, Inc. Wallingford, CT*.
49. Dennington, R.D., Keith T.A., and Millam J.M., (2008). GaussView 5.0.8. *Gaussian Inc.*
50. Jamroz, M.H., (2004). Vibrational energy distribution analysis VEDA 4. *Warsaw Poland*.
51. Miertuš, S., Scrocco E., and Tomasi J., (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55 (1), 117-129.

52. Keresztury, G., et al., (1993). Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N, N-dimethylthiocarbamate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 49, 2007-2026.
53. Vincent, A., (1977). Molecular symmetry and group theory: a programmed introduction to chemical applications. *John Wiley & Sons*.
54. Kaczor, A., et al., (2006). Importance of entropy in the conformational equilibrium of phenylalanine: a matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (7), 2360-2370.
55. Olsztynska-Janus, S., et al., (2009). Conformational changes of L-phenylalanine–near infrared-induced mechanism of dimerization: B3LYP studies. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 911, 1-7.
56. Tashiro, S., et al., (2010). Chiral recognition of α -Amino acids by an optically active (2 s, 5 s, 8 s, 11 s)-2, 5, 8, 11-tetraethyl cyclen Cobalt (III) complex. *Inorganic Chemistry*, 50 (1), 4-6.
57. Scott, R.A. and Scheraga H.A., (1966). Conformational analysis of macromolecules. II. The rotational isomeric states of the normal hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 44 (8), 3054-3069.
58. Rowan III, R., et al., (1974). Conformation of retinal isomers. *Biochemistry*, 13 (5), 970-981.
59. O'Hagan, D., (2008). Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond. *Chemical Society Reviews*, 37 (2), 308-319.
60. Roussy, G. and Michel F., (1976). Spectres de rotation de la molécule de chlorobenzène: I. Variétés isotopiques monosubstituées et structures. *Journal of Molecular Structure*, 30 (2), 399-407.
61. Huheey, J. and Cottrell T., (1958). The strengths of chemical bonds. *Butterworths, London*.
62. Hill, G.C. and Holman J.S., (2000). Chemistry in Context Fifth Edition, ed. *OUP Oxford. Nelson*.
63. Merrick, J.P., Moran D., and Radom L., (2007). An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (45), 11683-11700.

64. Császár, P., et al., (1986). Scaled quantum mechanical (SQM) ab initio force field and vibrational spectra of maleimide (1h-pyrrole-2, 5-dione). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 136, 323-337.
65. Matsuura, H. and Yoshida H., (2006). Calculation of Vibrational Frequencies by Hartree-Fock-Based and Density Functional Theory. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*.
66. Halls, M.D., Velkovski J., and Schlegel H.B., (2001). Harmonic frequency scaling factors for Hartree-Fock, S-VWN, B-LYP, B3-LYP, B3-PW91 and MP2 with the Sadlej pVTZ electric property basis set. *Theoretical Chemistry Accounts*, 105 (6), 413-421.
67. Scott, A.P. and Radom L., (1996). Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (41), 16502-16513.
68. Panchenko, Y.N., (1996). Scaling of quantum-mechanical molecular force fields. *Russian Chemical Bulletin*, 45 (4), 753-760.
69. Socrates, G., (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. *John Wiley & Sons*.
70. Kumar, C.S.C., et al., (2014). Synthesis, molecular structure, FT-IR, Raman, XRD and theoretical investigations of (2E)-1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(naphthalen-2-yl) prop-2-en-1-one. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 174-182.
71. Arjunan, V., et al., (2011). Structural, vibrational and quantum chemical investigations on 5-chloro-2-hydroxybenzamide and 5-chloro-2-hydroxybenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (5), 1886-1895.
72. Parlak, C., (2010). Theoretical and experimental vibrational spectroscopic study of 4-(1-Pyrrolidinyl) piperidine. *Journal of Molecular Structure*, 966, 1-7.
73. Zeroka, D., Jensen J.O., and Samuels A.C., (1999). Infrared spectra of some isotopomers of ethylamine and the ethylammonium ion: a theoretical study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 465, 119-139.

74. Bytheway, I. and Wong M.W., (1998). The prediction of vibrational frequencies of inorganic molecules using density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 282, 219-226.
75. Varsányi, G., (1974). Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives. *Vol. 1. Halsted Press*.
76. Morzyk-Ociepa, B., et al., (2015). X-ray crystal structure, vibrational spectra and DFT calculations of 3-chloro-7-azaindole: A case of dual N–H··· N hydrogen bonds in dimers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 405-415.
77. Siu, F.M., Ma N.L., and Tsang C.W., (2004). Competition between π and Non- π Cation-Binding Sites in Aromatic Amino Acids: A Theoretical Study of Alkali Metal Cation (Li⁺, Na⁺, K⁺)–Phenylalanine Complexes. *Chemistry–A European Journal*, 10 (8), 1966-1976.
78. Reed, A.E., Weinstock R.B., and Weinhold F., (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83 (2), 735-746.
79. Lu, T. and Chen F., (2012). Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33 (5), 580-592.
80. O'boyle, N.M., Tenderholt A.L., and Langner K.M., (2008). CcLib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of Computational Chemistry*, 29 (5), 839-845.
81. Zhao, Y. and Truhlar D.G., (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215-241.
82. Ameta, K. and Penoni A., (2014). Heterogeneous catalysis: A versatile tool for the synthesis of bioactive heterocycles. *CRC Press*.
83. Armaković, S., et al., (2014). Sumanene and its adsorption properties towards CO, CO₂ and NH₃ molecules. *Journal of Molecular Modeling*, 20 (4), 2170.
84. Shariatnia, Z. and Shahidi S., (2014). A DFT study on the physical adsorption of cyclophosphamide derivatives on the surface of fullerene C60 nanocage. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 52, 71-81.

85. Kelly, C.P., Cramer C.J., and Truhlar D.G., (2005). Accurate partial atomic charges for high-energy molecules using class IV charge models with the MIDI! basis set. *Theoretical Chemistry Accounts*, 113 (3), 133-151.
86. Suliman, F.O., Al-Nafai I., and Al-Busafi S.N., (2014). Synthesis, characterization and DFT calculation of 4-fluorophenyl substituted tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 66-72.
87. Parlak, C. and Alver Ö., (2017). A density functional theory investigation on amantadine drug interaction with pristine and B, Al, Si, Ga, Ge doped C60 fullerenes. *Chemical Physics Letters*, 678, 85-90.
88. Parlak, C., Alver Ö., and Şenyel M., (2017). Computational study on favipiravir adsorption onto undoped-and silicon-decorated C60 fullerenes. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **16**, 1750011.
89. Oura, K., and Katayama M., (2003). Surface Science: An Introduction. *Springer, Berlin*.
90. El Mahdy, A., (2016). Density functional investigation of CO and NO adsorption on TM-decorated C60 fullerene. *Applied Surface Science*, 383, 353-366.
91. De Silva, S.W., et al., (2014). Neutral and charged boron-doped fullerenes for CO₂ adsorption. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5 (1), 413-418.
92. Hassani, F. and Tavakol H., (2014). A DFT, AIM and NBO study of adsorption and chemical sensing of iodine by S-doped fullerenes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 624-630.
93. MahdaviFar, Z. and Poulad M., (2014). Theoretical prediction of ozone sensing using pristine and endohedral metalloboron B80 fullerenes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 205, 26-38.
94. Du, J., et al., (2016). The hydrogen storage on heptacoordinate carbon motif CTi72+. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (26), 11301-11307.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Fatih KAYA
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Mersin / 1988
E-Posta : mehmetfatihkaya88@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2006-2011, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Lisans.
- 2011-2013, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans.
- 2013-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı, Doktora.
- 2015-Devam ediyor, Araştırma Görevlisi, Piri Reis Üniversitesi, Fizik Birimi.

Yayınlar ve Bilimsel Faaliyetleri:

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI & SSCI & Arts and Humanities):

1. Ö. Bağlayan, M. F. Kaya, C. Parlak, M. Şenyel, DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 1-cyclobutylpiperazine, Spectrochimica Acta A, 90, 109-117 (2012).
2. G. Keşan, M.F. Kaya, M. Bilge, Ö. Alver, C. Parlak, DFT, FT-IR and Raman investigations of 1-pyrrolidino-1-cyclopentene, Spectrochimica Acta A, 101, 22-30 (2013).
3. M.F. Kaya, C. Parlak, G. Keşan, Ö. Alver, M. Tursun, Vibrational spectroscopic investigation of 1-pyrrolidino-1-cyclohexene: A comparative density functional study, Spectrochimica Acta A, 113, 1-9 (2013)

4. Ö. Alver, C. Parlak, M.F. Kaya, G. Dikmen, L. Genç, Vibrational spectroscopic investigation of methyl(5-[2-thienylcarbonyl]-1H-benzimidazol-2-yl): A comparative density functional study, *Journal of Structural Chemistry*, 55, 457-463 (2014)
<http://link.springer.com/article/10.1134%2FS002247661403007X>
5. Ö. Alver, M.F. Kaya, Experimental and DFT studies on the vibrational spectra of 1H-indene-2-boronic acid *Journal of Molecular Structure*, (2014) 147152
6. C. Parlak , P. Ramasami , M. Tursun , L. Rhyman, M. F. Kaya , N. Atar, O. Alver, M. Şenyel , 4-Mercaptophenylboronic acid: Conformation, FT-IR, Raman, OH Stretching and Theoretical Studies, *Spectrochimica Acta A*, 144 (2015) 131-138.
7. Ö. Alver, M.F. Kaya, C. Parlak, Experimental and Theoretical ¹⁵N NMR and ¹JCH Spin-Spin Coupling Constants Investigation of 4-(3-Cyclohexen-1-yl)pyridine, *Azerbaijan Journal of Physics (Fizika)*, 17(4), 24-26 (2011).
8. Ö. Alver, M.F. Kaya, M. Bilge, C. Parlak,, "Vibrational Spectroscopic Investigation and Conformational Analysis of Methacrylamidoantipyrine: A Comparative Density Functional Study, *Journal of Theoretical Chemistry*, vol. 2013, Article ID 386247, 10 pages, 2013. doi:10.1155/2013/386247.
9. Bağlayan, Ö., Kaya, M.F., Güneş, E., Şenyel. M., (2016). Vibrational spectra, DFT calculations, conformational stabilities and assignments of the fundamentals of the 1-butylpiperazine", *Journal of Molecular Structure*, 1122, 324-330.
10. Ö. Alver, M.F. Kaya, G. Dikmen, Structural characterization, solvent effects on nuclear magnetic shielding tensors, experimental and theoretical DFT studies on the vibrational and NMR spectra of 3-(acrylamido)phenylboronic acid, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1102, 15 December 2015, Pages 285–294.
11. D. Fernández, C. Parlak, M. Bilge, Mehmet Fatih Kaya, M. Tursun, G. Keşan, L. Rhyman, P. Ramasami and M. Şenyel, "Molecular, vibrational and electronic structure

of 4-bromo-2-halogenobenzaldehydes: Halogen and solvent effects" , Physical Sciences Reviews, 2 (9), 2017.

12. Mehmet Fatih Kaya, Ö. Bağlayan, E. Güneş Kaya and Ö. Alver, Infrared, Raman and Density functional characterization and structural study of 2-Nitro-2-Phenyl-Propane-1,3-Diol, Journal of Molecular Structure, 1149, 257-264.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler:

1. Ö. Bağlayan, M.F. Kaya, C. Parlak, Ö. Alver, M. Şenyel, DFT, FT-RAMAN and FT-IR investigations of 1-cyclopentylpiperazine, 67th Ohio State University (OSU) International Symposium on Molecular Spectroscopy, 18 – 22 June 2012, FB10, P 254, Columbus – Ohio, USA.

2. G. Keşan, M.F. Kaya, M. Bilge, Ö. Alver, T. Polívka, C. Parlak, “DFT, FT-IR and Raman investigations of 1-pyrrolidino-1-cyclopentene”, European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2012 and XXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference (SCSC 2012), 07–12 October 2012, P-47, P 152, Tatranská Lomnica, High Tatras, Slovakia.

3. Ö. Bağlayan, E. Güneş, M.F. Kaya, C. Parlak, M. Şenyel, DFT, FT-IR and Raman investigation of 1-butylpiperazine, XII-th International Conference on Molecular Spectroscopy, 8–12 September 2013, I-P3, P 97, Kraków–Białka Tatrzańska, Poland.

4. Bağlayan, Ö., Güneş, E., Kaya, M.F., Şenyel, M., Conformation Stability, Halogen and Solvent Effects on C=O Stretching of 4-Halogenothiophene-2-Carbaldehyde, 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 26-30 October 2016, Skopje, Macedonia,, 30/10/2016

5. Bağlayan, Ö., Güneş, E., Kaya, M. F., Şenyel, M., Conformation Stability, Halogen and Solvent Effects on C=O Stretching of 3-Halogenothiophene-2-Carbaldehyde, 32. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2016, Bodrum, Türkiye.

6. Şenyel Mustafa,Parlak Cemal,Ramasami Ponnadurai,Rhyman Lydia,Kaya Mehmet Fatih, Atar Necip,Tursun Mahir, 4 Mercaptophenylboronic Acid Conformation FT-IR Raman OH Stretching and DFT Studies, 4th Chemistry, Chemical Engineering and Chemical Process, Singapore.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. M.F. Kaya, C. Parlak, M. Şenyel, 4-Merkaptofenil Boronik Asitin Yapısının Titreşim Spektroskopisi ile Teorik Olarak İncelenmesi ve Çözücü Etkisi, Adım Fizik Günleri 2012, Pamukkale Üniversitesi, Fizik Bölümü, Nisan 26 – 28, 2012, s 94, Denizli.

2. M.F. Kaya, G. Keşan, Ö. Alver, C. Parlak, 1-Pirolidin-1-Siklohekzen Molekülünün Yapısının Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Adım Fizik Günleri 2012, Pamukkale Üniversitesi, Fizik Bölümü, Nisan 26 – 28, 2012, s 35, Denizli.

3. G. Keşan, Ö. Alver, M. Bilge, C. Parlak, M.F. Kaya, 1-Siklopropilpiperazin Molekülünün Titreşim Spektroskopisi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Dumlupınar Üniversitesi Kimya Günleri 2012, 14-15 Mayıs, S 11, Kütahya.

4. Y. Gökpek, M.F. Kaya, M. Bilge, C. Parlak, 2,2(Piperazin-1,4-Diyl)Diasetonitril Molekülünün Teorik Konformasyon Analizi, İzmir Genç Fizikçiler Kongresi, GEFİK-II, S-37, P 09, 08-10 Temmuz 2013, İzmir.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

1. F. Altınkaynak, M.F. Kaya, G. Keşan, C. Parlak, Theoretical Investigation of Vibrational Frequencies of $[PtX_4]^{2-}$ ($X = Cl$ and Br) Ions, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25, 35 – 39, (2011).

Projeler:

Bazı Ferrosen Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi (Araştırmacı)

Proje Türü: Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi

Başlangıç - Bitiş Tarihi: 28.05.2014 / 19.06.2015