

EDITORIAL, Volume 2, Issue 2, 2015

It is an honor and privilege to publish the abstracts of the 11th Chemical Physics Congress (CPC-XI) in the current issue of the The Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry (JOTCSA).

11th Chemical Physics Congress was organized by Piri Reis University in Istanbul on October 17-18, 2014. The Conference covered contributions from experimental and theoretical chemical physics research areas and will mainly be on the following themes:

- Thermodynamics and statistical mechanics
- Computational chemistry
- Surfaces, interfaces and materials
- Spectroscopy
- Classical and quantum dynamics
- Chemical Kinetics
- Biophysical chemistry

There were three keynote talks by distinguished scientists from international chemical physics community, 23 contributed talks on different themes of the meeting and 76 poster presentations. All of these presentations were very valuable contributions for advancing and excelling the scientific research in our community. We would like to thank each and every participant in this organization for their efforts and contributions. We also would like to commemorate fellow scientists we lost, especially Prof. Dr. Cemil Öğretir (1947-2011), and honour their work for the chemical physics meetings in the past.

This meeting would not be possible without the support provided by Piri Reis University, TÜBİTAK and Terralab. We would like to express our most sincere gratitude for their help. We also would like to thank to the Scientific Committee for their support to the present meeting and for their extensive efforts on the continuation of chemical physics meetings in Turkey.

Finally, we would like to thank the editorial team JOTCSA for their efforts in the outreach of the congress presentations to a wider scientific audience. I believe that development of the science publishing in a country is closely related to the very essence of the development of science itself. Therefore, I hope that JOTCSA has a very long life as a high-quality peer reviewed journal in the Turkish scientific community. Researchers working in all fields of applied and theoretical chemistry are invited to consider JOTCSA for publication of their manuscripts. This journal can grow only by the support and efforts of the fellow scientists in Turkey and become an international reference point.

I am looking forward to reaching your valuable contributions and high-quality articles in the coming issues of JOTCSA as well as in the 12th Chemical Physics Congress in 2016.

On behalf of the Organization Committee of CPC-XI
Assoc. Prof. Dr. Alimet Sema Özen
Guest Editor of JOTCSA



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

BINDING MECHANISM OF CALCIUM AND SODIUM ION OF CavAb CHANNEL

CavAb KANALINA KALSIYUM VE SODYUM İYONUNUN BAĞLANMA MEKANİZMASI

Turgut BAŞTUĞ^{1*}, Murat ÇAVUŞ², Serdar KUYUCAK³

¹ Department of Material Science and Nanotechnology Engineering, TOBB ETU, Ankara, Turkey

² Faculty of Education, Bozok University, Yozgat, Turkey

³ School of Physics, University of Sydney, Sydney, Australia

*Corresponding author. tbastug@etu.edu.tr

ABSTRACT

Voltage-gated calcium channels are the primary mediators of depolarization-induced calcium entry into neurons [1]. While calcium channels are of critical importance to brain function, their inappropriate expression or dysfunction gives rise to a variety of neurological disorders, including, pain, epilepsy, migraine, and ataxia.

Molecular dynamics methods are the only physically valid methods for studying the structure function relations in ion channels. Applications of these methods to sodium and calcium channels are presented, which illustrate the multi-ion nature of the permeation mechanism in selective biological channels (as shown in Figure 1).

In this study, we present binding energies of single and multi-ion Na^+ to the Ca^{++} channels. Furthermore we interpret binding energies for constructing structure-function relationship of this channel.

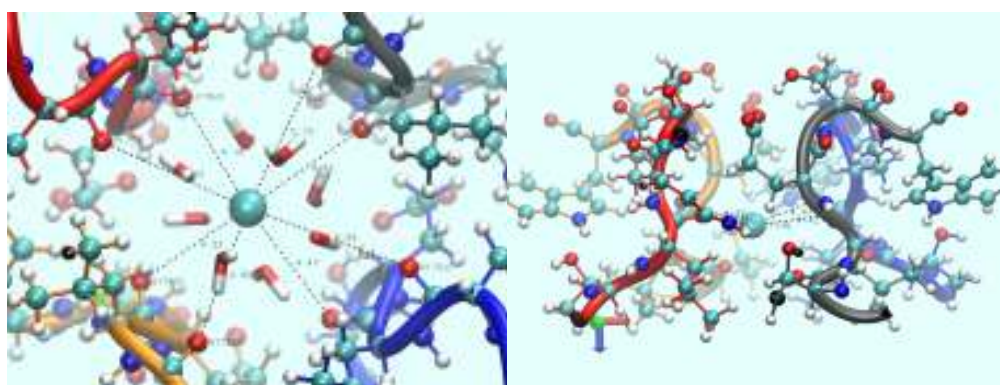


Figure 1. CavAb filter system.

Keywords

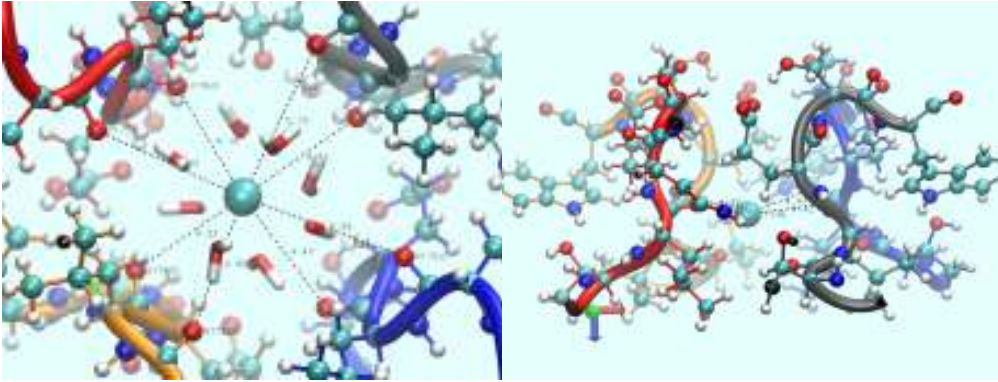
Molecular Dynamics, potential of mean force, umbrella sampling, ion channels.

ÖZET

Voltaj-kapılı kalsiyum kanalları, nöronlara kalsiyum girişinin birincil düzenleyicileridir [1]. Kalsiyum kanalları beyin fonksiyonları için hayati öneme sahipken onların hasarı veya bozuklukları; acı, epilepsi, migren, ataksi gibi birçok nörolojik hastalığa neden olur.

Moleküler dinamik metotlar iyon kanallarının yapı-fonksiyon ilişkilerini çalışmak için tek fiziksel olarak geçerli tekniktir. Seçici biyolojik kanalların geçiş mekanizmasının çok iyonlu doğasını gösteren sodyum ve kalsiyum kanalları bu yöntemlerin uygulamaları olarak sunulmuştur (Şekil 1'de gösterildi).

Bu çalışmada, Ca^{++} kanalı için tek ve çok iyonlu Na^+ bağlama enerjileri sunuldu. Ayrıca bu kanalın yapı-fonksiyon ilişkisi oluşturmak için bağlanma enerjileri yorumlandı.



Şekil 1. CavAb filter sistemi.

Anahtar Kelimeler

Moleküler Dinamik, ortalama kuvvet potansiyeli, şemsiye örnekleme, iyon kanalları.

Kaynaklar / References

[1] Tang, L., Gamal El-Din, T.M., Payandeh, J., Martinez, G.Q., Heard, T.M., Scheuer, T., Zheng, N., Catterall, W.A., *Nature*, 505, 56-62, (2011).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF ALPHA- CONOTOXIN SI BINDING TO nAChR

ALFA-KONOTOKSIN SI'NIN nAChR'YE BAĞLANMASININ MOLEKÜLER DINAMİK ARAŞTIRMASI

Onur TUNA^{1*} , Turgut BAŞTUĞ¹

¹TOBB University of Economics and Technology, Ankara ,Turkey

*Corresponding author. otuna@etu.edu.tr

ABSTRACT

Nicotinic Acetylcholine Receptors (nAChR) play an important role in drug discovery such as analgesics. Alpha-conotoxin SI (SI) is a 13-aminoacide peptide which exists in the venom of sea cone shell. It is crucial to investigate the interaction of such peptides for discovering novel drugs. It is almost impossible to investigate the molecular interactions using experimental techniques. At this stage, computational studies such as molecular dynamics (MD) simulations are used to demonstrate such interaction mechanisms. A refined structure for nAChR (Figure 1) was published by Unwin N. in 2005 [1].

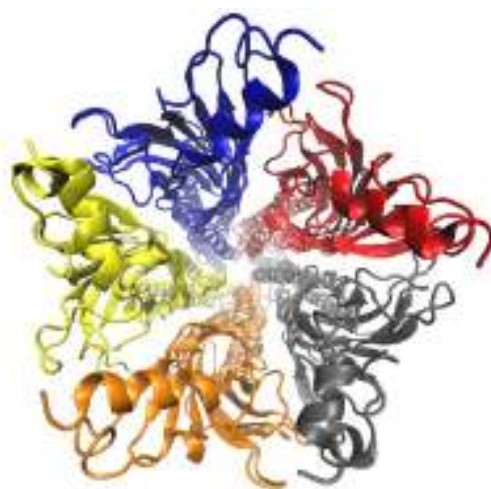


Figure 1: a) Structure of nAChR.

We have carried out docking and MD simulations using HADDOCK and NAMD software packages respectively. We show that our MD studies are in agreement with the previous experimental studies [2,3] which present the most possible binding sites and interaction mechanism of nAChR and SI from Potential of Mean Force calculations using a cost-efficient approach.

Keywords

Molecular Dynamics, potential of mean force, umbrella sampling, drug discovery.

ÖZET

Nikotinik Asetilkolin Reseptörler (nAChR) analjezikler gibi ilaçların keşfinde önemli bir rol oynamaktadır. Alfa-konotoksin SI (SI) koni salyangozun zehrinde bulunan 13 aminoasitli bir peptiddir. Yeni ilaçlar keşfetmek için bu peptidlerin etkileşimlerinin araştırılması önemlidir. Moleküler etkileşimleri deneysel olarak araştırmak neredeyse imkansızdır. Bu durumda, Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları gibi hesaplamalı teknikler bu etkileşim mekanizmalarını ortaya çıkarmak için kullanılır. nAChR için saflaştırılmış bir yapı Unwin N. tarafından 2005'te yayınlanmıştır. [1]



Figure 1: a) nAChR'nin yapısı.

HADDOCK ve NAMD yazılım paketleri kullanarak sırasıyla kenetlenme ve MD simülasyonları gerçekleştirdik. MD çalışmalarımızın en olası bağlanma bölgelerini ve SI'nın nAChR için afinitesini etkileyen önemli aminoasitleri sunan önceki deneysel çalışmalarla uyumlu olduğunu gösterdik. Verimli bir yaklaşım kullanarak Ortalama Kuvvet Potansiyeli hesaplarından nAChR ve SI etkileşim mekanizmasını ortaya çıkardık.

Anahtar Kelimeler

Moleküler Dinamik, ortalama kuvvet potansiyeli, şemsiye örnekleme, ilaç keşfi.

Kaynaklar / References

- [1] Unwin N. *J. Mol. Bio.*, 346, 967-989, (2005).
- [2] Duncan R. G., William R. G., and Stewart N. A. *Biochem.*, 36, 6469-6474, (1997).
- [3] Richard M. H., One R. P., and Vesna A. E., *Biochem.*, 33, 14058-14063, (1994).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER BETWEEN PYRENE/HYDROXYPYRENE AND
AROMATIC AMINO ACIDS**

**PREN/HİDROKSİPREN VE AROMATİK AMİNO ASİTLER ARASINDA IŞIK ETKİSİYLE
ELEKTRON TRANSFERİ**

Nursel ACAR

Ege University, Department of Chemistry, Faculty of Science, Bornova, Izmir 35100, Turkey

Corresponding author. nursel.acar@ege.edu.tr

ABSTRACT

Photoinduced electron transfer systems have optical applications such as sensory photoreceptors and light-emitting diodes. The photonic energy which is harvested by an antenna is transformed into ground state chemistry utilizing photoinduced electron transfer or photochemical bond reorganization [1]. Amino acids often possess particular properties, such as weak van der Waals and hydrogen bonds, wide transparency ranges in the visible regions and zwitterionic nature of the molecules which are very important in materials science [2]. In order to be able to optimize the efficiency of organic optical devices, it is an advantage to understand completely the physical behaviour of compounds in gas phase and in solution.

We have studied geometrical structure, electronic structure and optical excitation of pyrene(Py)/1-hydroxypyrene (PyOH) with aromatic amino acids in vacuum and in water using DFT and TD-DFT calculations. The density functional theory (DFT) computations have been performed at ω B97XD/6-31G(d,p) level using Gaussian 09 program [3].

Pyrene and hydroxypyrene were chosen as molecular antenna and aromatic amino acids were chosen as electron donors. Our results show that more stable complexes are formed in vacuum. Tryptophan (Trp) complexes are the most stable among all optimized complexes. Significant geometrical changes have been observed for the optimized complexes between gas phase and water. Pyrene/hydroxypyrene-aminoacid interactions via π - π stacking promote the photoinduced transfer reactions. Calculated HOMO-LUMO energies confirm that charge-transfer occurs between the molecules. The most significant charge transfer is observed for Trp complexes between HOMO-1 and LUMO. It is concluded that the lowering of highest occupied orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy gap appears to be cause of its enhanced charge transfer.

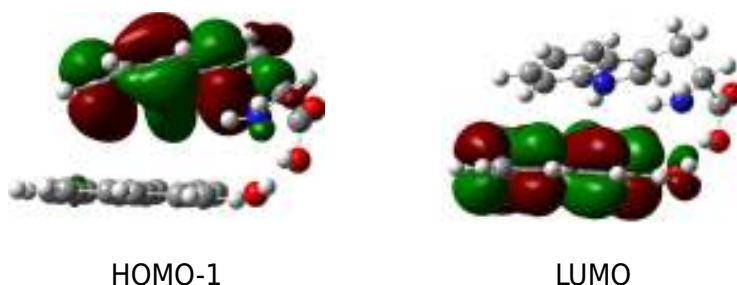


Figure 1. Molecular orbitals of PyOH-Trp system in gas phase of lowest excited singlet states.

Keywords

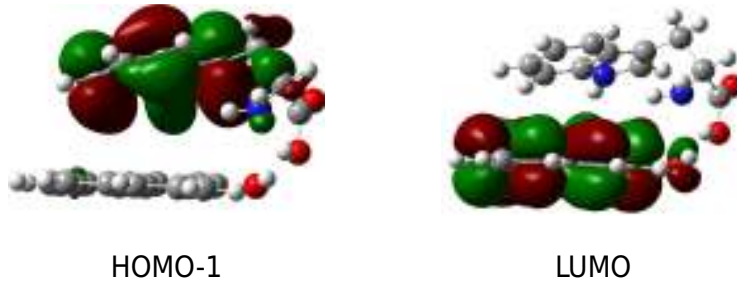
Electron transfer, DFT, pyrene, aromatic amino acid.

ÖZET

Işık etkisiyle çalışan elektron transfer sistemleri LEDler ve fotoreseptörler gibi uygulama alanlarına sahiptir. Antenle toplanan fotonik enerji ışıklı elektron transferi veya fotokimyasal bağ organizasyonu ile temel hale aktarılır [1]. Amino asitler zayıf van der Waals ve hidrojen bağı etkileşimleri, görünür bölgedeki geniş geçirgenlik aralığı ve zwitteriyonik yapılar gibi malzeme bilimi açısından önemli özelliklere sahiptirler [2]. Organik optik cihazların verimliliği için gaz fazında ve çözeltide fiziksel özelliklerinin anlaşılması gerekir.

Bu çalışmada pren(Py)/1-hidroksipren (PyOH)-aromatik amino asit kompleksleri vakumda ve çözeltide DFT ve TD-DFT yöntemleri ile incelenmiştir. Hesaplamalar Gaussian 09 programında [3] yer alan ω B97XD/6-31G(d,p) seviyesinde yapılmıştır.

Pren ve hidroksipren moleküler anten, aromatik amino asitler ise elektron donör olarak seçilmiştir. Sonuçlarımız vakumda daha kararlı kompleksler oluştuğunu göstermektedir. En kararlı yapılar Triptofan (Trp) için elde edilmiştir. Gazda ve suda önemli yapısal farklılıklar gözlenmiştir. Pren/ hidroksipren-amino asitler arasındaki π - π etkileşimleri ışıkla transfer tepkimelerini arttırmaktadır. HOMO-LUMO enerjileri yük transferi olduğunu doğrulamaktadır. En belirgin yük transferi Trp kompleksinde HOMO-1 ve LUMO arasında görülmüştür. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkının azalmasının yük transferini kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 1. PyOH-Trp sistemi için gaz fazında en düşük enerjili singlet hale karşılık gelen moleküler orbitaller.

Anahtar Kelimeler

Elektron transfer, DFT, pren, aromatik amino asit.

Kaynaklar / References

- [1] Z. Shen, R. Procházka, J. Daub, N. Fritz, N. Acar, S. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(15), 3257-3269 (2003).
- [2] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics Materials, Physics and Devices*, Academic Press, New York, 1994. J. F. Nicoud, R. J. Twieg, in: D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, London, 1987.
- [3] M. J. Frisch et al. *Gaussian 09-C01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, USA, 2010.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

EFFECT OF TACTICITY ON VISCOSITY-HOLE FRACTION BEHAVIOR OF ATACTIC AND SYNDIOTACTIC POLYSTYRENES

ATAKTİK VE SİNDİYOTAKTİK POLİSTİRENİN VİSKOZİTE-BOŞLUK KESRİ DAVRANIŞININ TAKTİSİTEYE ETKİSİ

Fatma DİNÇ^{1*}, Andrea SORRENTINO², Cumali TAV¹, Uğur YAŞI¹

¹Physics Department, Faculty of Arts and Sciences, Marmara University, Goztepe Campus,
34722 Kadikoy, Istanbul, Turkey

²Institute for Polymers, Composites and Biomaterials (IPCB), National Research Council
(CNR), Piazzale Enrico Fermi 1, 80055 Portici, NA, Italy

*Corresponding author. s_fatm@hotmail.com

ABSTRACT

The non-Newtonian viscosity of atactic and syndiotactic polystyrenes from 200 to 300°C temperature range at various pressures is described well using our recently proposed YDT (Yahsi-Dinc-Tav) and the Cross models [1]. The Pressure-Volume-Temperature (PVT) data of atactic and syndiotactic PSs are fitted to the Simha-Somcynsky equation of state (SS) [2], to calculate the characteristic parameters, such as P^* , V^* , T^* and the hole fraction. The relationships among $PVTh$ values are elucidated both with the Simha-Somcynsky Hole Theory and the previously obtained various Tait equations. The application of the linear dependency of our derived quantities; zero shear and constant shear-rate viscosities with h and T dependent “thermo-occupancy” function (Y_h) leads to extract novel conclusions on the differences between both types of PSs. In particular, as given in Figure 1, the viscoholibility (the derivative of the logarithm of viscosities) decreases with the increasing hole fraction, h , computed from the SS theory.

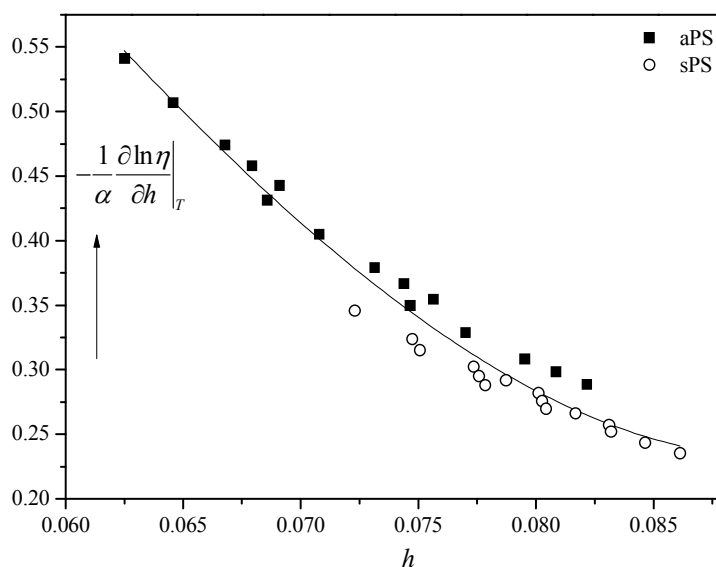


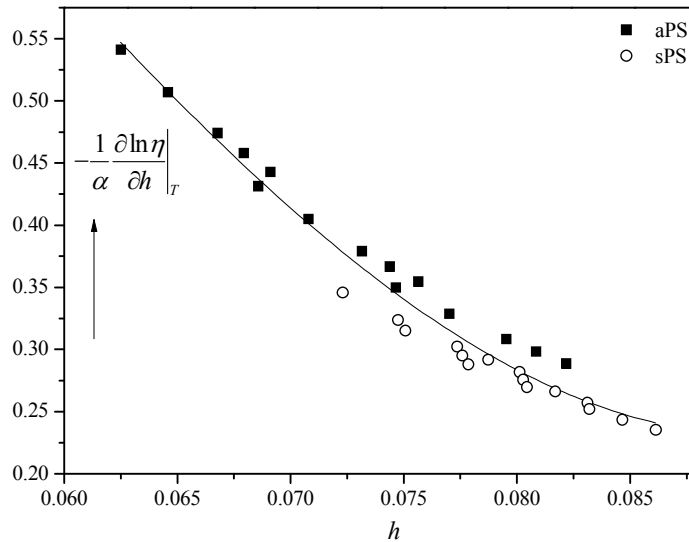
Figure 1: The derivative of logarithm of zero shear and constant shear-rate viscosities with respect to hole fraction at constant T versus h for both polymers.

Keywords

Atactic and syndiotactic polystyrenes, zero shear viscosity, constant shear-rate viscosity, hole fraction, viscoholibility, Simha-Somcynsky.

ÖZET

200-300°C sıcaklık aralığında ve değişik basınçlardaki ataktik ve sindiyotaktik polistirenin Newtonyen olmayan viskozitesi Cross ve yeni öne sürülen YDT (Yahsi-Dinc-Tav) modelleri ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Ataktik ve sindiyotaktik polistirenin Basınç-Hacim-Sıcaklık (PVT) verileri; P^* , V^* , T^* karakteristik parametreleri ve boşluk kesrinin hesaplanması için Simha-Somcynsky hal eşitliğine (SS) [2] uyarlanmıştır. PVT değerleri arasındaki ilişki hem Simha-Somcynsky Boşluk Teorisi ve hem de yeni elde edilen Tait eşitlikleri ile açıklanmıştır. Sıfır kayma ve sabit kayma gerinim hızı viskozitelerinin h ve T bağımlı “termo-doluluk” fonksiyonu (Y_h) ile elde ettiğimiz lineer bağımlılık uygulamaları, her iki polistiren arasındaki farklılıklar üzerine yeni sonuçlar çıkarmamıza yol açmıştır. Ayrıca, Şekil 1’de görüldüğü gibi, viskohlilite (viskozitelerin logaritmlarının türevi) SS teorisinden hesaplanan h boşluk kesri arttıkça azalmıştır.



Şekil 1: Her iki polimerin sıfır kayma ve sabit kayma gerinim hızı viskozitelerinin logaritmlarının sabit T 'deki türevinin h 'ya göre değişimi

Anahtar Kelimeler

Ataktik ve sindiyotaktik polistiren, sıfır kayma viskozitesi, sabit kayma-gerinim hızı viskozitesi, boşluk kesri, viskohlilite, Simha-Somcynsky.

Kaynaklar / References

- [1] F. S. Dinc, T. Sedlacek, C. Tav and U. Yahsi, J. Appl. Polym. Sci., 131(5), 2014.
DOI:10.1002/app.40540
[2] R. Simha and T. Somcynsky, Macromolecules, 2 (4), 342-&,1969.



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**STATE-TO-STATE WAVE PACKET SCATTERING AND BOUND STATE
CALCULATIONS FOR THE F+DCI→CI+DF REACTION BY USING A
WAVE PACKET METHOD**

**F+DCI→CI+DF REAKSİYONU İÇİN DALGA PAKETİ METODU
KULLANILARAK BAĞ DURUMLARININ VE BİREYSEL KUANTUM
SEVİYELERİ ARASINDAKİ SAÇILMALARIN HESAPLANMASI**

Niyazi BULUT^{1*}; Jacek KLOS² and Octavio RONCERO³

¹Firat University, Department of Physics, 23169 Elazig/TURKEY.

²Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, MD
20742 USA.

³Instituto de Fisica Fundamental, C.S.I.C., Serrano 123, 28006 Madrid, Spain

*Corresponding author. bulut_niyazi@yahoo.com

ABSTRACT

Accurate state-to-state quantum wave packet calculations of integral cross sections for the title reaction are presented. Calculations are carried out on the best available ground $1^2A'$ global adiabatic potential energy surface of Deskevich *et. al.* [1]. Converged state-to-state wave packet reaction cross sections with the DCl ($v=0, j=0-1; v=1, j=0$) reagent have been calculated for the collision energy range from threshold up to 0.5 eV. Accurate product vibrational and rotational distributions of cross sections have been calculated at selected collision energies. State-to-state and total initial-state resolved rate constants of the title reaction have been calculated in a temperature range of 100-300 K. The present accurate calculations at $v=0, j=0, J=0$ show noticeable differences with previous calculations for the F+HCl reaction. Assuming the reaction coordinate in the F-Cl distance and to estimate the zero point energy in the orthogonal coordinate we have calculated the bound states along the reaction path for frozen F-Cl distance to interpret the results.

Keywords

Cross section, wave packet, rate constant.

ÖZET

Bireysel kuantum seviyeleri (state-to-state) arasındaki gerçek integral tesir kesitlerinin hesaplanması kuantum dalga paketi metodu kullanılarak yapıldı. Hesaplamalar Deskevich ve diğ. [1] tarafından hesaplanan taban durumundaki $1^2A'$ adiabatic potansiyel enerji yüzeyi üzerinde gerçekleştirildi. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki integral tesir kesitleri DCI molekülünün ($v=0, j=0-1; v=1, j=0$) kuantum durumları için çarpışma enerjisinin eşik (threshold) değerinden 0.5 eV değerine kadar hesaplandı. Sabit enerji değerleri için ürün molekülün titreşim ve dönme integral tesir kesiti dağılımları hesaplandı. 100-300 K sıcaklığında reaksiyon hız sabitleri hesaplandı. $v=0, j=0, J=0$ kuantum durumları için yapılan hesaplamalar daha önceki F+HCl reaksiyonu için yapılan hesaplamalardan oldukça farklıdır. F-Cl arasındaki mesafe sabit kabul edilip orthogonal koordinatlar kullanılarak sıfır nokta enerjisi tahmin edildi ve sonuçları yorumlamak için reaksiyon yolu boyunca bağ durumları hesaplandı.

Anahtar Kelimeler

Tesir kesiti, dalga paketi, hız sabiti.

Kaynaklar / References

[1] Deskevich *et. al.* J. Chem. Phys., **124**, 224303, (2006).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

ADSORPTION BEHAVIOUR OF HAZARDOUS ORGANIC SOLUTIONS ONTO NEW POLYMERIC SORBENT

YENİ BİR POLİMER ÜZERİNDE TEHLİKELİ ORGANİK ÇÖZELTİLERİN ADSORPSİYON DAVRANIŞI

Gizem AKDUT¹ , Fatih BİLDİK² , Filiz ŞENKAL² and Tuba ŞIŞMANOĞLU¹

¹Department of Chemistry , Engineering Faculty, Istanbul University, Avcılar – İstanbul,
Turkey

²Department of Chemistry , Faculty of Science and Letters, Istanbul Technical University, ,
Maslak, İstanbul, Turkey

*Corresponding author. tusase3@gmail.com (T.Şişmanoğlu)

ABSTRACT

The fate of herbicides in soil, and surface and groundwaters is determined by several factors including retention, transformation, and transport processes. Environmental pollutants removed from waters of these chemicals is important for all biologic life.

In this study, adsorption of textile dyestuffs or adsorption of pesticides such as bisphenol A, 4-amino nitrophenol, phenoxyacetic acid were examined on PVBCIm. This polymer was obtained by modifying polyvinyl benzyl chloride (PVBC) resin with imidazole. This method, has been extended to chloro methyl group to prepare poly (N-vinyl imidazole) (PVIIm) graft chains on crosslinked polyvinyl benzyl chloride (PVBC) polymer.

In the aqueous solution the adsorption of organic waste was determined by UV-vis spectrophotometer. For different concentrations of hazardous organic wastes in aqueous solution, Freundlich, Langmuir, and BET isotherms were applied at 25°C.

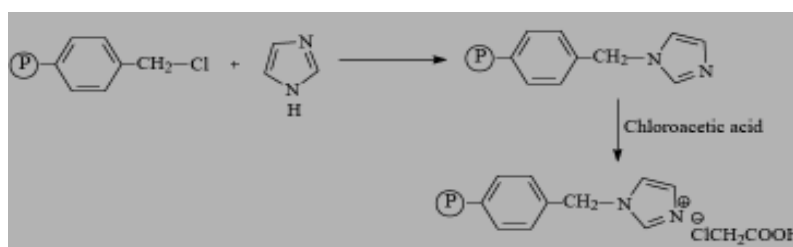


Figure 1: Synthesis of PVBCIm resin.

Keywords

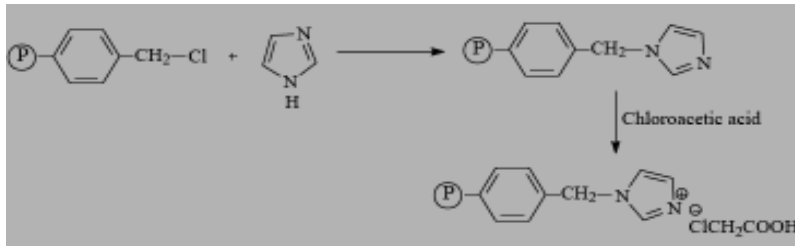
Adsorption, pesticide, isotherm, polymer, resin, dyestuffs.

ÖZET

Herbisidlerin toprakta, yüzey ve yeraltı sularındaki akıbeti, tutulma, dönüşüm ve ulaşım süreçleri dahil olmak üzere çeşitli faktörler tarafından belirlenir. Çevresel kirleticiler olan bu kimyasalların sulardan uzaklaştırılması tüm biyolojik hayat için çok önemlidir.

Bu çalışmada, tekstil boyarmaddeleri ya da bisfenol A, 4-amino nitro fenol , fenoksi asetik asit gibi pestisidlerin adsorpsiyonu PVBCIm üzerinde incelendi. Bu polimer polivinil benzil klorür reçinesinin imidazol ile geliştirilmesiyle elde edildi. Bu metot, klorometil gruplarına çapraz bağlı poli vinil benzil klorür (PVBC) polimeri üzerine poli (N-vinil imidazol) (PVI) aşılantı polimer zincirleri hazırlamak için uyarlanmıştır.

Sulu çözeltideki organik atık adsorpsiyonu UV-vis spektrofotometresi ile belirlendi. Tehlikeli organik atıkların sulu çözeltilerinin farklı konsantrasyonları için, Freundlich, Langmuir ve BET izotermleri 25 °C de uygulandı.



Şekil 1: PVBCIm reçinesinin sentezi.

Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon, pestisid, izoterm, polimer, reçine, boyarmadde

Kaynaklar / References

- [1] Caren Weinhouse, Olivia S. Anderson, Ingrid L. Bergin, David J. Vandenberg, Joseph P. Gyekis, Marc A. Dingman, Jingyun Yang, and Dana C. Dolinoy, Dose-Dependent Incidence of Hepatic Tumors in Adult Mice following Perinatal Exposure to Bisphenol A, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1307449>
- [2] NEPC 1999, 'Schedule B (7a), Guideline on health-based investigation levels', National Environment Protection (Assessment of Site Contamination) Measure, National Environment Protection Council.
- [3] Dursun Saraydin and Erdener Karadag, Removal of Phenoxyacetic Acid Based Herbicides by Crosslinked Poly(N-vinyl pyrrolidone) Iranian Polymer Journal 10(5) 2000

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

FIBER LOOP RING DOWN SPECTROSCOPY FOR TRACE CHEMICAL DETECTION

ESER MADDE TAYİNİ İÇİN FİBER HALKA RINGDOWN SPEKTROSKOPİSİ

M. Fatih DANIŞMAN^{1*}, Okan ESENTÜRK¹, Md. ABU SAYED¹ and Alim YÖLALMAZ¹

¹Middle East Technical University, Department of Chemistry, Ankara 06800,
Turkey

*Corresponding author. danisman@metu.edu.tr

ABSTRACT

Fiber loop ring down (FLRD) spectroscopy is a technique that combines high sensitivity of cavity ring down spectroscopy and elasticity of fiber optic cables. FLRD is a time domain technique that measures optical losses of a light pulse in a fiber loop. In FLRD spectroscopy, detection of a sample is performed by measurement of leaking light at each round trip within an optical cavity. Intensity of leaking light has an exponential decay where it is reduced by absorption of sample and scattering of light. FLRD technique is utilized for characterization of different chemicals and sensing various physical properties such as pressure, temperature, refractive index etc. via remote control. Utilization of FLRD spectroscopy with the aim of trace gas detection has increased in recent years. Different FLRD systems are being improved with this aim in order to increase its sensitivity. Ultimate aim is to be able to perform trace detection at visible region where the chemical sensitivity is higher. Here we present an initial set-up that was designed at 1535 nm and its application on gas and liquid sample detection for trace chemical analysis.

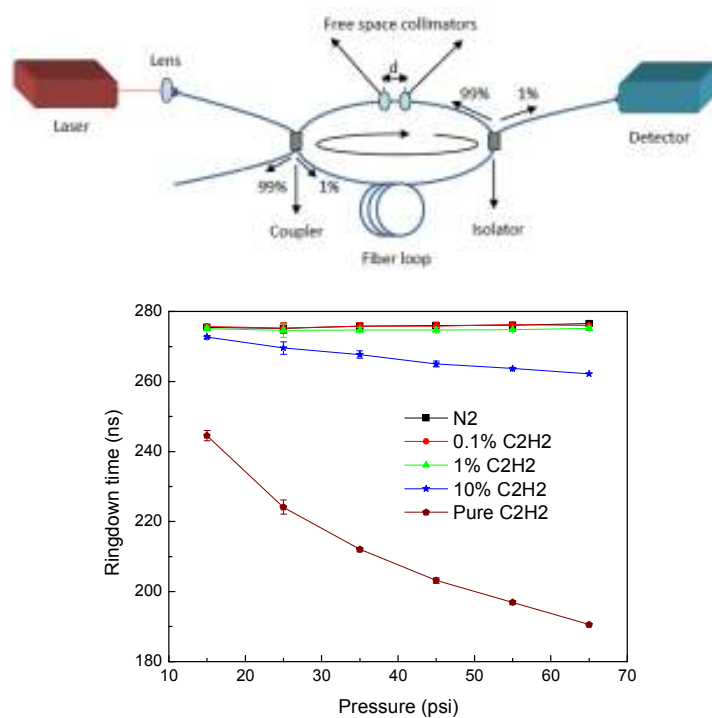


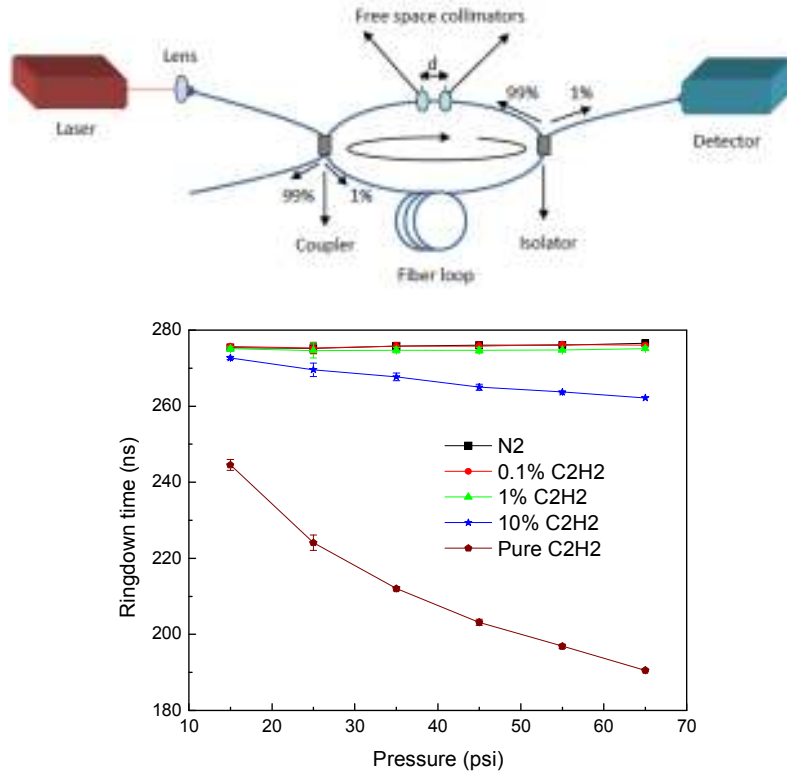
Figure 1: Schematic drawing of our FLRD setup and the plot measured ringdown times as a function of concentration and pressure of N₂/C₂H₂ mixtures.

Keywords

Fiber loop ringdown spectroscopy, ringdown time, trace detection.

ÖZET

Kavite ring-down (KRD) spektroskopisi metodu, yüksek finese sahip optik bir kavitedeki ışın atımının (light pulse) sönümlenme süresinin ölçümüne dayanan ultra yüksek hassasiyete sahip bir soğurma spektroskopisi tekniğidir. Son yıllarda gittikçe artan şekilde kullanım alanı bulan bu teknik eser madde tayini için çok elverişli bir yöntemdir. Bu tekniğin bir türevi olan fiber halka ring-down (FHRD) spektroskopisi yönteminde ise optik kavite olarak bir fiber optik kablo kullanılmaktadır. Bu sayede eser madde tayinine ilave olarak basınç, sıcaklık, kırılma indisi gibi özelliklerin tayini de mümkün olabilmektedir. Son yıllarda bu tekniğin eser madde tayini için kullanımı amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır ve ölçüm hassasiyetini artırmak için çalışmalar devam etmektedir. Burada, bu amaçlara yönelik olarak, standart optik fiberler kullanarak kurduğumuz 1535 nm’de çalışan FHRD düzeneği ile gaz ve sıvı örneklerle gençleştirdiğimiz çalışmalar detaylandırılacaktır.



Şekil 1: FHRD düzeneğinin şematik çizimi ve farklı derişimlerindeki N₂/C₂H₂ karışımlarını basınca bağlı ringdown sürelerini gösteren grafik.

Anahtar Kelimeler

Fiber halka ringdown spektroskopisi, ringdown süresi, eser madde tayini. Bu çalışma 212T079 numaralı TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

KERATOCONUS TREATMENT: SOME PHYSICAL PARAMETERS OF DIFFERENT SOLUTIONS FOR CORNEAL CROSS-LINKING

KERATOCONUS TEDAVİSİ: KORNEADA ÇAPRAZ BAĞLAMA İÇİN FARKLI SOLÜSYONLARIN BAZI FİZİKSEL PARAMETRELERİ

Hilal ÖZDEMİR^a, N. Ceren DAĞYAR^a, Gülşen A. EVİNGÜR^b, F. Gülay ACAR^{c*}

^aIstanbul Technical University, Institute of Science and Technology, Physics Engineering, 34469 Maslak, Istanbul, TURKEY

^bPiri Reis University, 34940, Tuzla, İstanbul-TURKEY

^cIstanbul Technical University, Faculty of Sciences and Letters, Department of Physics Engineering, 34469 Maslak, Istanbul, TURKEY

*Corresponding author: acarg@itu.edu.tr

ABSTRACT

Cornea, the primary refractive element of the eye is a clear, transparent and elastic tissue that acts as a physical barrier between the external environment and the internal ocular elements. Cornea consists of five layers. Its Stroma layer is rich with proteins especially with collagen. Collagen is among the most abundant fibrous proteins and fulfils a variety of mechanical functions. When cross-links between the collagen fibers are weak, cornea will tend to thin and be deformed. This kind of eye disease is called Keratoconus.

A unique treatment for Keratoconus is called corneal cross-linking (CLX). During the CLX procedure the cornea is exposed to UV-A light and riboflavin-dextran solution is instilled onto the cornea [1]. This treatment works by increasing collagen cross-links in the Stroma layer. CXL method has some problems which are explained in reference [2].

In this study, temperature and pH level change were examined for different solutions. Nine different solutions with varying concentrations were prepared by using riboflavin, dextran and dextrin substances. Behavior of these solutions at different temperatures and effectiveness of these concentrations according to eye's pH level were investigated. Their absorption and fluorescence spectrum were also investigated in the critical concentration %0.1 (w/v) of riboflavin [3]. Their diffusion coefficients were found from the ratio of luminescence intensities measurement by using Fick's Diffusion Law.

Keywords

Keratoconus, crosslinking, temperature, pH level, diffusion coefficients.

ÖZET

Gözün birincil ışık kırıcı elementi olan kornea; göziçi elementler ve dış çevre arasında fiziksel bir bariyer gibi davranan berrak, saydam ve esnek bir dokudur. Kornea beş katmandan oluşur. Stroma tabakası özellikle kolajen ihtiva eden protein içeriği bakımından zengindir. Kolajen proteinler arasında fibrillerce en zenginidir ve bir dolu mekaniksel işlevi yerine getirir. Kolajen fibriller arasında ki çapraz bağlar zayıf olunca, kornea incelmeye ve şekilce bozulmaya başlar. Bu tip bir göz hastalığı Keratoconus olarak adlandırılır.

Keratoconus için tek tedavi yöntemi Korneada Çapraz Bağlama (CXL) olarak adlandırılır. CXL süreci boyunca üzerine riboflavin-dextran solüsyonu damlatılmış kornea UV-A ışınına maruz bırakılır [1]. Bu tedavi yöntemi, Stroma tabakasındaki kolajen çapraz bağların arttırılması işlemidir. CXL metodunun, referansta açıklandığı üzere bazı problemleri bulunmaktadır [2].

Bu çalışmada , sıcaklık ve pH seviyesi farklı solüsyonlar için belirlenmiştir. Dokuz farklı solüsyon riboflavin, dextran, dextrin maddeleri kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu solüsyonların değişik sıcaklıklardaki davranışları ve gözün pH seviyesine bağlı olarak bu konsantrasyonların etkinliği araştırılmıştır. Kritik konsantrasyon 0,1% (w/v) için absorpsiyon ve floresans spektrumları belirlenmiştir [3]. Difüzyon katsayıları, Fick'in Difüzyon Kuralı kullanılarak ışıma şiddetlerinin oranlarından hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler

Kornea, çapraz bağlama, sıcaklık, pH seviyesi, difüzyon katsayıları.

Kaynaklar / References

- [1] Wollensak, G., et al., Journal of Cataract & Refractive Surgery, 36(1): p. 114-120 (2010).
- [2] Turan, G.,Karakus, B.H., Evingur, G.A., Acar, F.G., "Part II 'Temperature Behaviour During Collagen Cross-Linking Process On Cornea", 10th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies,, Thessaloniki Greece (2013).
- [3] F.G.Acar.,N.Mustafaoğlu.,G.A. Evingür., G.Özen.V.Kaya, "A Spectroscopic Investigation of Riboflavin in the Dextran and Dextrin Solvents", Bioceramics 23, November 2011, Istanbul, Turkey.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF SOME SCHIFF BASE

BAZI SCHIFF BAZLARIN TEORİK VE DENEYSEL ÇALIŞMALARI

Dilek ELMALI^{1*}, İlker KASIM¹, Trkay AYTEKİN², Halil BERBER¹

¹ Anadolu University Faculty of Science Department of Chemistry, 26470 Eskişehir

² Anadolu University Faculty of Science Department of Physics, 26470 Eskişehir

*Corresponding author. dbagaran@anadolu.edu.tr

ABSTRACT

The electrophilic carbon atoms of aldehydes can be targets of nucleophilic attack by amines. The end result of this reaction is a compound in which the C=O double bond is replaced by a C=N double bond. This type of compound is known as a Schiff base.

In this study some Schiff bases were synthesized from 2-quinoline aldehyde and some aniline derivatives and the molecules were characterized with spectroscopic methods. The pKa values of the molecules calculated with potentiometric methods and DFT calculated methods. The spectroscopic and the potentiometric results were compared with the calculated results.

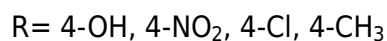
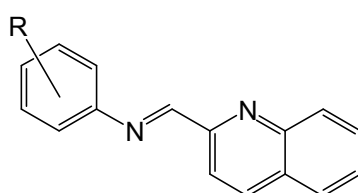


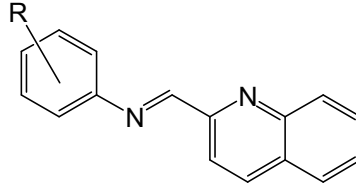
Figure 1. The general structure of the calculated molecules.

Keywords

Schiff bases, DFT calculation, pKa.

ÖZET

Aldehitlere ait karbonlar aminlerin nükleofilik saldırmasına uygundur. Bu reaksiyonun sonunda üründe C=O çiftli bağı yerine C=N bağı oluşur. Bu tip birleşiklere Schiff bazı denir. Bu çalışmada Schiff bazları 2-kinolin aldehit ve bazı anilin türevlerinden sentezlenmiştir. Sentezlenen moleküller bazı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Moleküllerin pKa değerleri potansiyometrik metod ve DFT metoduyla hesaplanmıştır. Spektroskopik ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. Hesaplama yapılan moleküllerin genel yapısı

Anahtar Kelimeler

Schiff bazları, DFT hesaplamaları, pKa.

Kaynaklar / References

[1] Esmailzadeh, S., Azimian, L., Shekoohi, K., Mohammadi, K., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 133, 10 December 2014, Pages 579-590

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

PREPARATION OF AN ANTIBACTERIAL NANO-BIOCOMPOSITE BY DISPERSION OF IRONOXIDE NANOPARTICLES INTO CMC

CMC İÇİNDE DAĞILMIŞ DEMİROKSİT ANTİBAKTERİYEL NANO- BİYOKOMPOZİTİN HAZIRLANMASI

Selcan KARAKUŞ, Tuba ŞİŞMANOĞLU, and Ayben KİLİSLİOĞLU*

Department of Chemistry, Engineering Faculty, Istanbul University, Avcılar-Istanbul, Turkey

*Corresponding author. *ayben@istanbul.edu.tr

ABSTRACT

In recent years, new materials with advanced properties has attracted great interest in technological applications. The main reason for this is because of the increasing number of people who is dependent of technology-based consumption. Some of the important advanced properties for these new materials are mechanical, barrier and thermal stability. To be successful in preparing a new material with advanced properties, the size of the nanoparticles and its dispersion into the host matrix is extremely important [1-3]. In this study, Carboxymethyl Cellulose (CMC)/silica nano-biocomposite is prepared with a simple chemical method. As a nanofiller silica is used. Iron oxide nanoparticles are embedded into CMC. To reach, well distribution in nano scale of both silica and iron oxide, different amounts of inorganic phase are studied. Distribution of both silica and iron oxide are determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. To establish the crystal structure of iron oxide nanoparticles X-Ray Diffraction (XRD) technique is used. Homogenous distribution and The particles appeared dispersed uniformly in CMC. The anti-bacterial property of the new surface is examined against the gram-negative *Escherichia coli*. The antibacterial activity of the surface is largely dependent both on the dimension and the dispersion of iron oxide nanoparticles.

Keywords

Antibacterial, CMC, nano-biocomposite, Ironoxide, Nanoparticles.

ÖZET

Son yıllarda, teknolojik uygulamalarda gelişmiş özellikli yeni malzemelere ilgi oldukça artmıştır. Bunun temel nedeni, teknoloji tabanlı tüketime bağlı insan sayısının artmasıdır. Bu yeni malzemeler için bazı önemli gelişmiş özellikler ise mekanik, bariyer ve termal kararlılıktır. Gelişmiş özelliklere sahip yeni bir malzemenin hazırlanması başarılı olmak için, nanopartiküllerin büyüklüğü ve ev sahibi matriks içine dağılım son derece önemlidir [1-3]. Bu çalışmada, karboksimetil selüloz (CMC) / silika nano biyokompozit basit bir kimyasal yöntem ile hazırlanır. Silika nano-dolgu gibi bir kullanılır. Demiroksit nanotaneçikler CMC içine gömülürler. Silika ve demiroksit nano ölçekte iyi dağılıma ulaşmak için, inorganik faz farklı miktarlarda çalışılmıştır. Silika ve demir oksidin dağılımı Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) tekniği ile tespit edilir. Demiroksit nanotaneçiklerin kristal yapısını anlamak için X-ışını (XRD) tekniği kullanılır. Homojen dağılım ve partiküller CMC içinde homojen olarak dağılımı görülür. Yeni yüzeyin anti-bakteriyel özelliği gram-negatif *Escherichia coli* karşı denenir.

Yüzeyin antibakteriyel aktivitesi büyük ölçüde boyut ve demiroksit nanotaneçiklerin dağılıma bağlıdır.

Anahtar Kelimeler

Antibakteriyel, CMC, nano-biyokompozit, Demiroksit, nanotaneçik

Kaynaklar / References

- [1] F.Chivrac, E. Pollet, L.Averous, *Materials Science and Engineering* R67 1-17 (2009).
- [2] A.Casariago,B.W.S.Souza, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeira, L. Cruz, R.Diaz, A.A.Vicente, *Food Hydrocolloids* 23,1895-1902 (2009).
- [3] Neda Habibi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 55-58 (2014).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

**Journal of the Turkish Chemical Society, Section A:
Chemistry**

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIO-
NANOCOMPOSITES BASED ON CHITOSAN / MODIFIED ENAMEL**

**KİTOSAN/MODİFİYE MİNE ESASLI BİO-NANOKOMPOZİTİN
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Selcan KARAKUŞ* , Tuba ŞİŞMANOĞLU

Istanbul University, Engineering Faculty, Chemistry Department, AVCILAR-ISTANBUL-
TURKEY

*Corresponding author. selcan@istanbul.edu.tr

ABSTRACT

Nanocomposite is new class of polymer composite which has nanometer-sized dispersion (1-100 nm) and display excellent properties when compared with conventional composites [1-2]. In this study, we prepared bio-nanocomposite based on organically modified enamel and chitosan using a solvent solution method. The morphology of Chitosan/Modified Enamel bio-nanocomposite were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM). This study focused on the predicting the pH dependent swelling behaviour of a hydrogel. The swelling characteristics of Chitosan/Modified Enamel bio-nanocomposite were investigated by swelling experiments. We performed to characterize the swelling behaviour of the in bio-nanocomposite at different pH (3, 4, 7, 10 ve 11) solutions. Chitosan/Modified Enamel bio-nanocomposite reached maximum swelling ratio (%) at pH 11 and the bio-nanocomposite hydrogel swelling ratio was 4734 at 60 minute. The results showed that the swelling ratio of Chitosan/Modified Enamel bio-nanocomposite depended on pH.

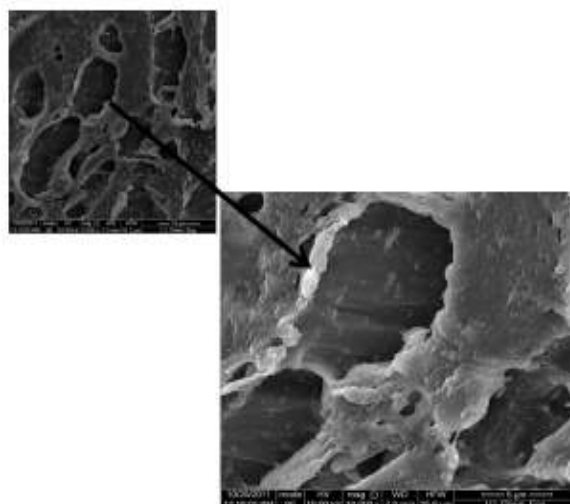


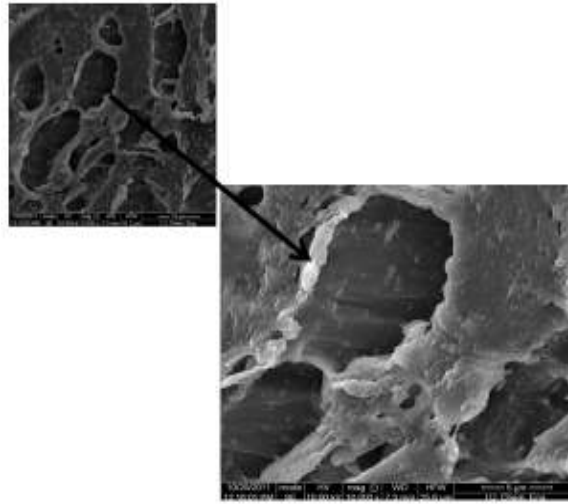
Figure 1: C/ME bio-nanocomposite.

Keywords

Bio-Nanocomposites, Chitosan, Modified Enamel, swelling, SEM.

ÖZET

Nanokompozit polimer kompozitlerin yeni bir sınıfı olup (1-100 nm) nanometer- boyutlu dağılıma sahip ve geleneksel kompozit ile karşılaştırıldığında mükemmel özelliklerini olduğunu görüntülenir [1-2]. Bu çalışmada, biyo-nanokompoziti çözücü çözelti yöntemi kullanılarak, organik olarak değiştirilmiş mine ve kitosan kullanarak hazırladık. Kitosan / Modifiye Mine biyo-nanokompozitin yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi. Bu çalışmada, pH'a bağlı hidrojelın şişme davranışı üzerinde duruldu. Kitosan / Modifiye Mine biyo-nanokompozitin şişme karakteristikleri şişme deneyleri yaparak araştırıldı. Biyo-nano şişme davranışını karakterize etmek için farklı pH (3, 4, 7, 10 ve 11) çözeltilerinde çalışıldı. Kitosan / Modifiye Mine biyo-nanokompozit pH 11'de maksimum şişme oranına (%) ulaştı ve biyo-nanokompozit hidrojelın şişmesi 60 dakikada şişme oranı 4734 kattır. Sonuçlar; Kitosan / Modifiye Mine biyo-nanokompozitin şişme oranı pH bağlı olduğunu gösterdi.



Şekil 1: C/ME bio-nanokompozit

Anahtar Kelimeler

Tiyenotiyofenler, elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromik cihazlar.

Kaynaklar / References

[1] H.-Y. Ren, M. Zhu, K. Haraguchi, *J.Coll. Inter. Sci.*, 375, 1, 134-141, (2012).

[2] P.Li, N. H.Kim, Siddaramaiah, J. H. Lee, *Composites Part B: Engineering*, 40, 4, 275-283, (2009).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**ANTIOXIDANT/PROOXIDANT EFFECTS OF GARLIC ON LINOLEIC
ACID PEROXIDATION INDUCED BY COPPER(II)**

**BAKIR(II)-BAŞLATICILI LİNOLEİK ASİT PEROKSİDASYONUNA
SARIMSAĞIN ANTIOKSİDAN/PROOKSİDAN ETKİLERİ**

Temelkan BAKIR¹, İnci SÖNMEZOĞLU*¹ and Reşat APAK²

¹Yıldız Technical University, Department of Chemistry, Faculty of Science and Letters,
Esenler, 34010 İstanbul, Turkey

²Istanbul University, Faculty of Engineering, Department of Chemistry, Avcılar 34320,
İstanbul, Turkey

*Corresponding author. E-mail: sonmezoglu@gmail.com

ABSTRACT

Antioxidant compounds in food have proven health-protecting effects. Garlic (*Allium sativum*) has been cultivated since ancient times and used as a spice and condiment for many centuries. Garlic contains polyphenol and sulphur compounds, which are responsible for its antioxidant activity.

In this study the peroxidation of linoleic acid (LA) in the presence of copper (II) [Cu(II)] ions alone and with garlic extract was investigated in aerated and incubated emulsions at 37°C and pH 7. Cu(II)-induced LA peroxidation followed pseudo-first order kinetics with respect to primary (hydroperoxides) and secondary (aldehydes- and ketones-like) oxidation products, which were determined by ferric thiocyanate (Fe^{III}-SCN) and thiobarbituric acid-reactive substances (TBARS) methods, respectively [1]. In accordance with theoretical expectations [2], garlic extract showed a distinct dose-dependent antioxidant effect on inhibition of LA peroxidation with respect to hydroperoxide formation, as measured by Fe^{III}-SCN colorimetry. Surprisingly, TBARS results were contradictory to this finding, possibly showing the prooxidative effect of garlic extract on secondary product formation during peroxidation. This unexpected result may stem from the generation of reactive sulfur species (RSS) from garlic extract under the Cu(II)-induced oxidizing conditions of the TBARS assay, enhancing (rather than retarding) sulfhydryl and LA oxidation in model systems of lipid oxidation which is better expressed in secondary product formation [3].

Keywords

Antioxidant / prooxidant effects, garlic, lipid peroxidation.

ÖZET

Besinlerdeki antioksidan bileşiklerin sağlığı koruyucu etkileri ispatlanmıştır. Sarımsak (*allium sativum*) eski zamanlardan beri yetiştirilmekte olup, çeşni ve baharat olarak asırlardır kullanılmaktadır. Sarımsağın antioksidan etkisi, içerdiği polifenol ve kükürt bileşiklerinden ileri gelir.

Bu çalışmada; bir linoleik asitin (LA) peroksidasyonu, bakır(II),[Cu(II)], iyonları ile yalnız iken ve sarımsak ekstraktı ile birlikte, havalandırılmış emülsiyonlarda 37°C ve pH7 de araştırılmıştır. Cu(II)-başlatıcılı LA peroksidasyonu, primer ve sekonder oksidasyon ürünlerine göre, yalancı birinci merteye reaksiyon kinetiğini izlemiştir. Primer oksidasyon ürünleri (hidroperoksitler) Fe(III)-tiyosiyanat ile ve sekonder ürünler (aldehid ve keton gibi) ise, tiyobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS) ile saptanmıştır [1]. Teorik beklentiye göre [2], sarımsak ekstraktı, Fe(III)-SCN kolorimetresi ile ölçülen hidroperoksit oluşumuna göre, LA nın üzerinde farklı doz-bağımlı antioksidan bir etki göstermiştir. Şaşırtıcı biçimde, TBARS sonuçları ise çelişkili sonuçlar vermiştir. Bu da muhtemelen peroksidasyon esnasında, sarımsak ekstraktının sekonder ürün oluşumuna prooksidatif etki göstermesindedir. Bu beklenmedik sonuç, TBARS yönteminin Cu(II)-başlatıcılı oksitlenme koşullarında, sarımsak ekstraktından sülfhidril gibi, reaktif sülfür türlerinin (RSS) oluşumu ve bunun artışından olabilir [3].

Anahtar Kelimeler

Antioksidan /prooksidan etkiler, sarımsak, lipit peroksidasyonu

Kaynaklar / References

- [1] B. Yıldıoğan-Beker, T. Bakır, I. Sönmezoğlu, F. Imer, R. Apak,. Chem. Phys. Lipids, 164, 732-739, (2011).
- [2] J. Pedraza-Chaverri, M. Gil-Ortiz, G. Albarran, L. Barbachano-Esparza, M. Menjivar, O.N. Medina-Campos, Nutrition Journal, doi:10.1186/1475-2891-3-10 (2004).
- [3] R. G. Brannan, J. Agric. Food Chem., 58, 3767-3771. (2010).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

A COMPUTATIONAL STUDY ON RELATIONSHIP BETWEEN SOLUBILITY AND MOLECULAR STRUCTURE: LAMOTRIGINE

ÇÖZÜNÜRLÜK VE MOLEKÜLER YAPI ARASINDAKİ İLİŞKİ ÜZERİNE HESAPLAMALI BİR ÇALIŞMA: LAMOTRIGINE

Goncagul SERDAROĞLU¹ and J. V. ORTIZ¹

¹Department of Chemistry and Biochemistry, Auburn University, Auburn AL 36849-5312

*Corresponding author. goncagul.serdaroglu@gmail.com

ABSTRACT

Lamotrigine as a voltage-gated sodium channel blocker is used in epilepsy and bipolar disorder [1]. Unlike the other antiepileptics, it has fewer side-effects which make it unique among antiepileptic agents. But there is still the solubility problem about it just like not only antiepileptics but also the other drugs, in pharmaceutical industry. It is estimated that 40% of drug agents have low aqueous solubility [2, 3]. We have investigated in detail to give clear explanation the solubility of Lamotrigine according to its related-physicochemical properties. In this context, we have performed solvation calculations for global minimum structure to obtain the thermodynamics about it, in different solvent environment. And we also calculated partial atomic charges by MPA, NPA, CHELPG, ESP methods to show electronic properties. Finally, EPT calculations with P3 and OVGf approximations have been employed to calculate energy gap values. All calculations have been performed by using the Gaussian 03W [4] package program. Isodensity version of Polarized Continuum Model is used to obtain solvation energetics from 6-31g* and 6-311++g** basis sets both HF and DFT methods.

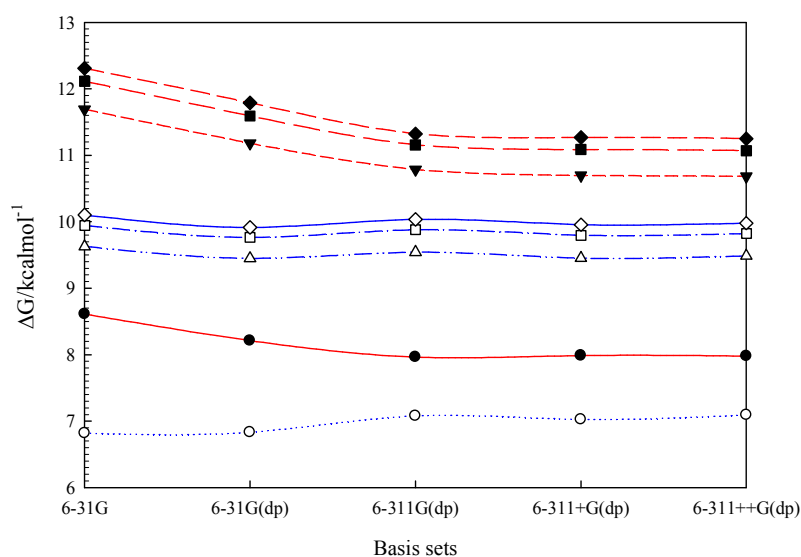


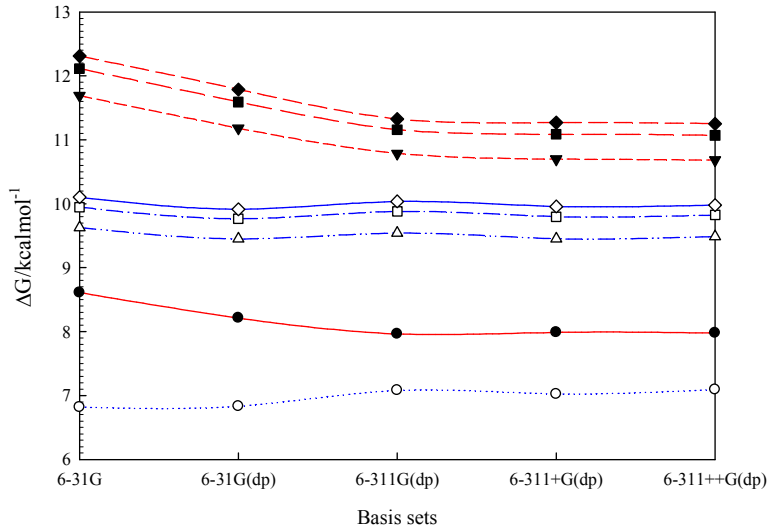
Figure 1. Solvation Free Energies as a function of both solvent dielectric constant and basis set (red line for HF and blue line for DFT)

Keywords

Lamotrigine, atomic charges, EPT calculations.

ÖZET

Voltaj kapılı sodyum kanalı blokörü olarak Lamotrigine, epilepsi ve bipolar bozukluklarda kullanılmaktadır[1]. Diğer antiepileptiklerin aksine, yan etkisinin az olması Lamotrigine’i özel kılmaktadır. İlaç endüstrisinde, diğer ilaç gruplarında olduğu gibi antiepileptikler içinde çözünürlük önemli bir problemdir. İlaçların %40’nın düşük çözünürlüğe sahip olduğu tahmin edilmektedir[2, 3]. Bu çalışmada Lamotrigine molekülünün çözünürlüğü detaylı olarak çalışılmıştır. Bu bağlamda, Lamotrigine’nin termodinamik büyüklüklerini elde etmek için, minimum enerjili yapıyı kullanarak, farklı çözücülerde solvasyon hesaplamaları yaptık. Ayrıca elektronik özellikleri incelemek için MPA, NPA, CHELPG ve ESP yöntemleri ile atomik yükleri hesapladık. Moleküler orbital enerjilerini bulmak için P3 ve OVGf yaklaşımları ile EPT hesaplamaları yapıldı. Tüm hesaplamalar Gaussian 03W programı ile yapıldı[4]. Solvasyon enerjilerini hesaplamak için PCM’in Isodensity versiyonu, 5 farklı basis set ile hem HF hem de DFT yöntemleri ile kullanıldı.



Şekil 1. Çözücü dielektrik sabitinin ve basis sete bağlı olarak Çözünme serbest enerjisi (HF için Kırmızı ve DFT için mavi renk kullanılmıştır).

Anahtar Kelimeler

Lamotrigine, Atomik yükler, EPT hesaplamaları.

References/ Kaynaklar

- [1] B. Shao, S. Victory, et all. *J. Med. Chem.* 47, 4277-4285 (2004)
- [2] M. L. Cheney, N. Shan, et all. *Crystal Growth & Design*, 10, 394- 405 (2010)
- [3] S. Soltanpour, W. E. Acree, Jr., A. Jouyban, *J. Chem. Eng. Data* 55, 570-573 (2010)
- [4] M. J. Frisch, GW. Trucks, et all. Gaussian 03, Revision D 01, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

A COMPUTATIONAL STUDY ON CLOBAZAM

KLOBAZAM MOLEKÜLÜ ÜZERİNE HESAPLAMALI ÇALIŞMA

Goncagul Serdaroğlu¹ and J. V. Ortiz¹

¹Department of Chemistry and Biochemistry, Auburn University, Auburn AL 36849-5312

*Corresponding author. goncagul.serdaroglu@gmail.com

ABSTRACT

As a member of the benzodiazepines, Clobazam is used in some neurological disorders in CNS including epilepsy, schizophrenia and anxiety. Even though clobazam has been marked as an anticonvulsant since 1984, it was approved for adjunctive therapy in tonic-clonic, complex partial and myoclonic seizures in 2005 (in Canada) [1]. Recently, computational tools have been used to define some important properties such as pharmacokinetics and ADME properties in early stages of drug design [2]. We have tried to produce electronic and structural descriptions of this molecule by using computational methods because the results will be very useful to understand its mechanism of action. All molecular orbital calculations have employed Gaussian 09W [3]. Geometry optimization and frequency calculations have been performed with HF and DFT methods and several basis sets, including 6-31g* and 6-311++g**. In addition to estimates based on Koopmans's theorem, EPT calculations with the P3 and OVGf approximations have been performed to obtain energy gap values and vertical ionization energies. We also have calculated partial atomic charges by the MPA, NPA, CHELPG, and ESP (which are given for only O and Cl atoms at below) methods to show electronic properties.

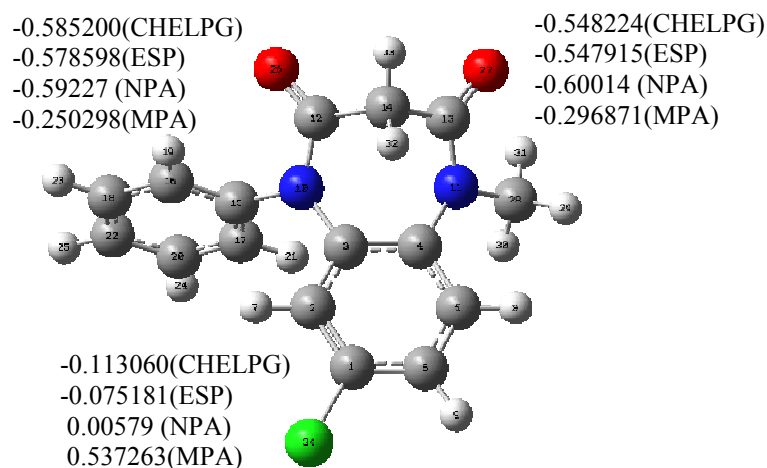


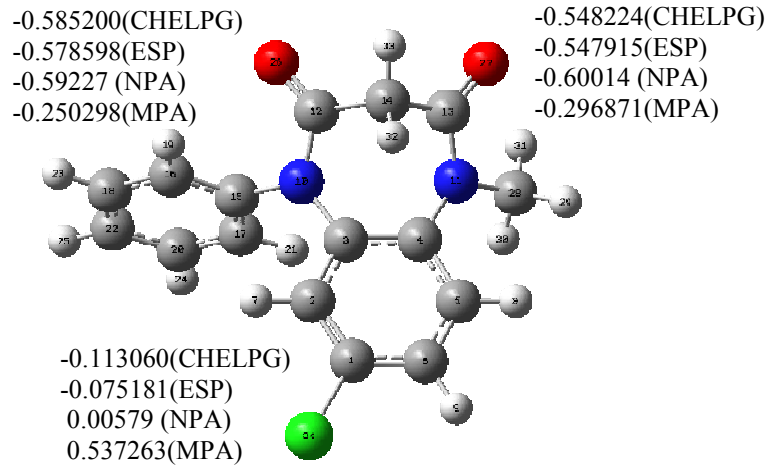
Figure 1. Optimized Structure of Clobazam molecule.

Keywords

Clobazam, atomic charges, Ionization energies, EPT calculations.

ÖZET

Benzodiazepinler sınıfından olan klobazam molekülü epilepsi, şizofreni ve anksiyete gibi CNS (Merkezi sinir sistemi)' de ki bazı nörolojik bozuklukların tedavisinde kullanılmaktadır. Antikonvulstant olarak 1984 yılından beri bilinmesine rağmen tonik- klonik ve miyoklonik nöbetlerde tamamlayıcı olarak onaylanması 2005 yılını bulmuştur (Kanada) [1]. Son zamanlarda ilaç dizaynının erken evrelerinde, farmakokinetik ve ADME özellikleri gibi önemli bazı özellikleri belirlemek için hesaplamalı araçlar kullanılmaktadır [2]. Klobazam molekülünün etki mekanizmasını anlamak için, elektronik ve yapısal özellikleri hesaplamalı araçlarla incelenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 09W ile yapılmıştır. Geometri ve frekans hesaplamaları farklı basis setlerle HF ve DFT ile yapılmıştır. İyonlaşma enerjileri ve enerji aralığı değerleri Hem Koopman Teori hem de EPT ile hesaplanmıştır. Ayrıca elektronik özellikleri değerlendirmek için MPA, NPA, CHELPG ve ESP ile atomik yük hesaplamaları yapılmıştır (Aşağıda yalnızca O ve Cl atomları için yük sonuçları verilmiştir).



Şekil 1. Klobazam molekülünün optimize yapısı

Anahtar Kelimeler

Klobazam, Atomik yükler, İyonlaşma enerjileri, EPT hesaplamaları.

References/ Kaynaklar

- [1] J. D. Wildin, B. J. Pleuvry, G. E. Mawer, T. Onon, L. Millington, *Br. J. Clin. Pharmac.* 29, 169-177 (1990).
- [2] H. Zhang, Y. Zhang, *J. Med. Chem.* 49, 5815-5829, (2006).
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, et all. Gaussian 03, Revision D 01, Gaussian, Inc, Wallingford CT (2004).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**SYNTHESIS OF NANO AND MICRO PARTICLES CuSbSe_2 -
ONE OF HIGH RESPECTIVE SOLAR CELL COMPONENTS**

**NANO VE MİKRO PARÇACIKLAR CuSbSe_2 SENTEZİ - YÜKSEK
İLGİLİ GÜNEŞ HÜCRE BİLEŞENLERİNDEN BİRİ**

Aliye RZAYEVA¹ and Turaç SULEYMANOVA¹

Nakhchivan Branch, Azerbaijan National Academy of Sciences, Nakhchivan, Azerbaijan

Corresponding author. aliye.rzaeva@mail.ru

ABSTRACT

The mix potassium antimonytriate with chloride of copper (I) is dissolved in ethylene-glycol and to it increases as seleniruyushchy reagent selenidesulphate sodium. The experimental ware in a teflon ditch is located in the microwave electric oven. Test within 10 hours at 180⁰C to temperature remains in the furnace. The received deposit is filtered via the glass filter, washed out by the diluted solution of hydrochloric acid, ultrapure water, at last, ethyl alcohol, is dried up at 60-70 ⁰C in vacuum. The exit makes 92-94%. Chemical, thermographic and morphological analyses CuSbSe₂ are executed, and is established that crystals of connection are presented in the form of nanocores.

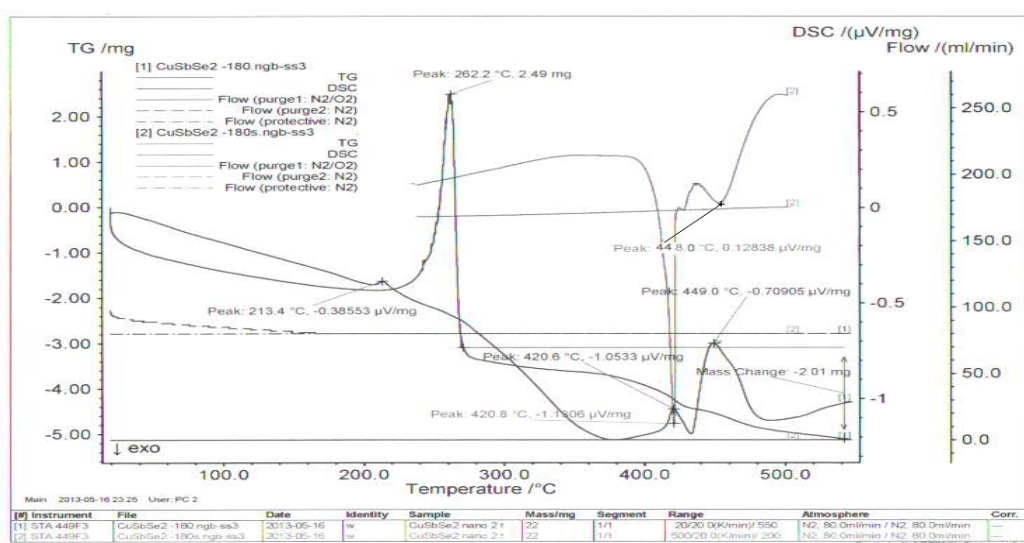


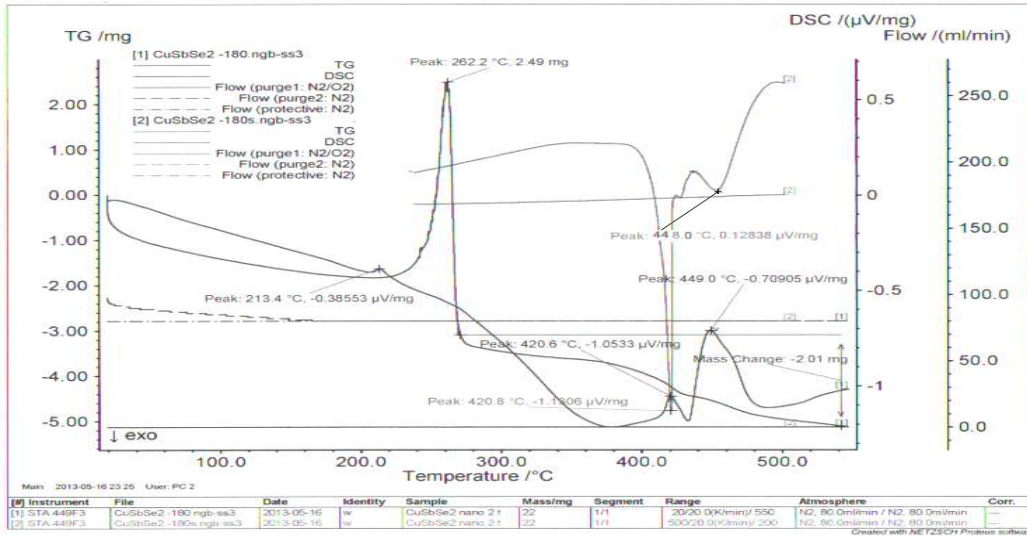
Figure 1. Thermogravimetric and differential and calorimetric analyses of nanoconnection of CuSbSe₂ received at 180⁰C within 10 hours.

Keywords

Antimony copper selenide, solvothermal method, chemical analysis, thermographic analysis, nanorod.

ÖZET

Kaliumantimoniltartrat ile bakır (I) klorür karışımı etilen glikol çözülerek üzerine selenidleşdirici reaktif olarak sodyum selenesulfat çözeltisi ilave edilir. Deney kabı teflon küvetde Speedwave four mikrodalga elektrik ızdırıcısında 180°C de 10 saat süreyle saklanır. Alınan çöküntü süzülür, zayıf hidroklorik asit solüsyonu, ultra saf su ve alkolle yıkandıktan sonra 60 -70°C de vakumda kurutulur. Çıxım 92 - 94% teşkil etmiştir. Alınan CuSbSe₂-in kimyasal, termoqrafik, morfolojik analizleri yapıldı ve kristaller nanoçubuqdan ibaret olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1:180°C-de ve 10 saat süreyle alınmış CuSbSe₂ nanobirlaşmäsının termoqravimetrik ve ayırıcı kalorimetrik analizi

Anahtar Kelimeler

Bakır sürme selenid, solvotermal yöntem, kimyasal analiz, termoqrafik analiz, nanoçubuq.

Kaynaklar / References

- [1]Ding Tang, Jia Yang, Fangyang Liu//One-Step Electrodeposition and Annealing of CuSbSe₂ Thin Films. Electrochemical and Solid-State Letters (ESL), 2011, China.
- [2]Tan D, Jan of J, Liu FY//Growth and the characteristic of CuSbSe₂ of the thin films received by a method of electrolytic sedimentation. Electrochimica.
- [3]Chongyin Yang, Yaoming Wang, Shaotang Li//CuSbSe₂-assisted sintering of CuInSe₂ at low temperature. Journal of Materials Science, 2012, Volume 47, Issue 20, pp 7085-7089.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

MAGNETIC MEASUREMENTS OF Ni₇₂Mn₂₇Ti₁ AND Ni₇₂Mn₂₅Ti₃ ALLOYS

Ni₇₂Mn₂₇Ti₁ VE Ni₇₂Mn₂₅Ti₃ ALAŞIMLARININ MANYETİK ÖLÇÜMLERİ

Fatma GÖZÜAK ^{1*}, Ertuğrul KARACA ², Sinan KAZAN ² and Mustafa ÖZDEMİR ³

¹ Istanbul Medeniyet University Department of Physics Engineering, Istanbul, Turkey

² Gebze Institute of Technology Department of Physics, Kocaeli, Turkey

³ Marmara University Department of Physics, Göztepe, Turkey

*Corresponding author. kazan@gyte.edu.tr

ABSTRACT

$Ni_{1-x}Mn_x$ alloys have been extensively investigated so far, mainly because of their unusual physical properties [1]. Most obvious and common behavior of $Ni_{1-x}Mn_x$ alloy is the sequence of magnetic phase transitions from paramagnetic at higher temperature, to ferromagnetic-like at intermediate temperatures and spin-glass-like properties with decreasing temperature. These behaviors are believed to originate from the competing interactions between ferromagnetic Ni-Ni, Ni-Mn and antiferromagnetic Mn-Mn pairs. Some similar work has been shown that the magnetic states and the electrical properties are significantly changed, especially at low temperatures, by the addition of a few atomic per cent of nonmagnetic Ti impurities to NiMn alloy. Magnetic measurements have been carried out for both $Ni_{72}Mn_{27}Ti_1$ and $Ni_{72}Mn_{25}Ti_3$ sample by using vibrating sample magnetometer (VSM).

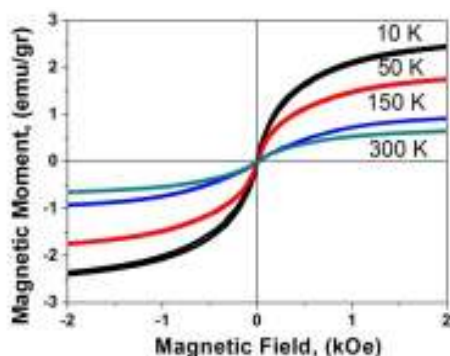


Figure 1. M-H curves for different temperatures for $Ni_{72}Mn_{25}Ti_3$.

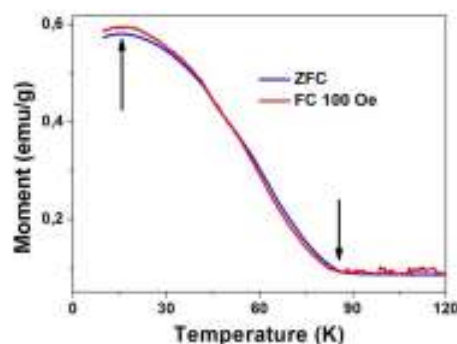


Figure 2. M-T curve of $Ni_{72}Mn_{25}Ti_3$ with applied field of 100 Oe.

As can be seen from Fig.1, the value of magnetization sharply increases with the external magnetic field strength at low field region and, however, it can not reach a saturation state yet in the presence of a relatively strong magnetic field of even 5 kOe. The high field side of the curves are almost linear with the external field. The measured value of saturation magnetization decreases with increasing temperature as well. The non-saturated magnetization suggests the existence of strong antiferromagnetic inter-cluster interactions mixed with ferromagnetic interactions inside the clusters [2,3,4]. By increasing the applied field, the ferromagnetic part tends to saturate, whereas the antiferromagnetic part increases linearly.

Fig. 2 displays the M-T curves of the sample at the applied field of 100 Oe, respectively. It is found that for the ZFC curve start to increase at critical temperature of 90 K showing a phase transition. Then with decreasing temperature, exhibits a maximum at around 16K

and start to decrease below this temperature. The decrease in magnetization below this temperature may indicate that there are strong antiferromagnetic inter-cluster interactions between the particles [2,4,5].

Keywords

Magnetic phase, exchange bias, inter-cluster interactions, spin glass, ferromagnetic, superparamagnetic, paramagnetic.

ÖZET

$Ni_{1-x}Mn_x$ alaşımları sıradışı fiziksel özelliklerinden dolayı, bugüne kadar yaygın bir şekilde incelenmiştir. $Ni_{1-x}Mn_x$ alaşımının en bariz ve yaygın davranışı yüksek sıcaklıkta paramanyetik, orta sıcaklıklarda ferromanyetik ve sıcaklık düşüşü ile birlikte spin camı özelliklerini göstermesidir. Bu davranışlar ferromanyetik Ni-Ni, Ni-Mn ve antiferromanyetik Mn-Mn çiftleri arasındaki rekabet etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna benzer bir çalışmada, özellikle düşük sıcaklıklarda NiMn alaşımına manyetik olmayan Ti safsızlık atomlarından çok az miktarda ilave edilmesiyle manyetik durumların ve elektriksel özelliklerin önemli ölçüde değiştiğini gözlenmiştir. Manyetik ölçümler, titreşimli magnetometere (VSM) kullanarak $Ni_{72}Mn_{27}Ti_1$ ve $Ni_{72}Mn_{25}Ti_3$ numuneleri için yapılmıştır.

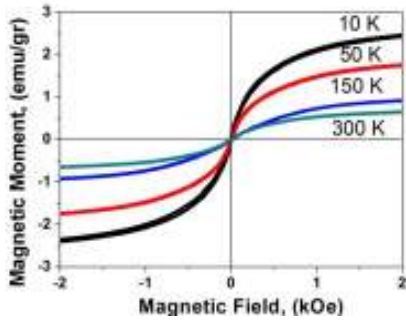


Fig. 1. Farklı sıcaklıklarda $Ni_{72}Mn_{25}Ti_3$ alaşımı için M-H grafiği.

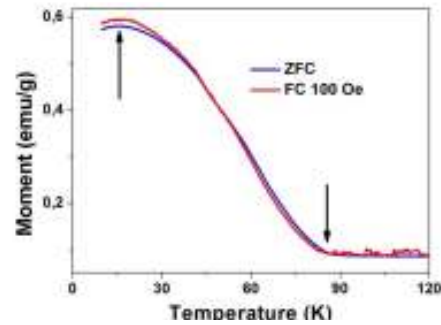


Fig. 2. 100 Oe uygulanan manyetik alan için $Ni_{72}Mn_{25}Ti_3$ alaşımının M-T grafiği.

Şekil 1’de görüldüğü gibi, düşük alan bölgelerinde manyetizasyon değeri uygulanan manyetik alan gücü ile birlikte keskin bir şekilde artarken, en yüksek manyetik alan bölgelerinde (5 kOe) dahi doyuma ulaşmamaktadır. Eğrilerin yüksek alan tarafı neredeyse uygulanan alan ile doğrusal artmaktadır. Ölçülen doygunluk mıknatıslanma değeri de artan sıcaklık ile azalır. Doyuma ulaşmayan mıknatıslanma, örnek içerisinde antiferromanyetik yapı ile ferromanyetik yapı arasındaki iç etkileşimlerin karışık ve güçlü olduğunu göstermektedir [2,3,4]. Uygulanan manyetik alanın artırılmasıyla birlikte, ferromanyetik kısım doyuma ulaşırken, antiferromanyetik kısım doğrusal olarak artar.

Fig. 2’de 100 Oe’lik bir manyetik alanın uygulandığı M-T grafiği görülmektedir. Grafikte, ZFC eğrisinin faz geçişini gösteren kritik sıcaklık olan 90 K civarında artmaya başladığı görülmektedir. Sonra sıcaklığın azalmasıyla 16 K’de bir maximum verir ve bu noktadan sonra azalmaya başlar. Bu sıcaklığın altında mıknatıslanmadaki azalma parçacıklar arasında güçlü antiferromanyetik etkileşimleri olduğunu gösterir [2,4,5].

Anahtar Kelimeler

Manyetik faz, değiş-dokuş etkileşmesi, küme etkileşmeleri, spin camı, ferromagnetik, süperparamagnetik, paramagnetik

Kaynaklar / References

- [1] B. Aktas, M. Ozdemir, R. Yilgina, Y. Oner, T. Satod, T. Andoe, *Physica B* 305 (2001) 298
- [2] Y. Köseoęlu, A. Baykal, M. S. Toprak, F. Gözüak, A. C. Basaran, B. Aktaş, *Journal of Alloys and Compounds*, 462 (2008) 209.
- [3] R.N. Bhowmik, R. Ranganathan, *J. Magn. Mater.* 248 (2002) 101.
- [4] D. Fiorani, S. Vitiocoli, J.L. Dorman, J.L. Tholence, A.P. Murani, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 2776.
- [5] H. Xue, Z. Li, X. Wang, X. Fu, *Mater. Lett.* 61 (2007) 347.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

SYMMETRY FACTOR FOR ELECTRONIC CONFIGURATION IN $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ SYSTEM

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ SİSTEMİNİN ELEKTRONİK KONFIGÜRASYONU İÇİN SİMETRİ FAKTÖRÜ

Nazlı KARAMAN^{1*}, Ali BAYRİ²

¹Adiyaman University, Faculty of Science and Art, Physics Department, 02040,
Adiyaman, TURKEY

²Inonu University, Faculty of Science and Art, Physics Department, 44280,
Malatya, TURKEY

*Corresponding author. nkaraman@adiyaman.edu.tr

ABSTRACT

This study deals with the electronic configuration of Co ions in misfit $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system at high temperature. The magnetic behaviour of this system shows an anomaly around 700 K. It is believed that this anomaly is caused by spin state transitions of Co^{2+} , Co^{3+} and Co^{4+} ions in the system. A detailed study of the symmetry properties of the wave functions of Co ions in an octahedral environment indicates that Co^{4+} ion prefers high spin configuration earlier than Co^{3+} ions. On the other hand the ligand field splitting of d orbitals in an octahedral environment shows that high spin configuration of Co^{3+} ions should be populated earlier than the high spin state of Co^{4+} ions.

Keywords

Spin State Transition, Molecular Symmetry, Cobalt Ions.

ÖZET

Bu çalışma, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sisteminde yüksek sıcaklıklardaki Co iyonlarının elektronik konfigürasyonlarıyla ilgilenir. Bu sistemin manyetik davranışı 700 K civarında bir anomali gösterir. Bu anomalinin sistemdeki Co^{2+} , Co^{3+} ve Co^{4+} iyonlarının spin durum geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Octahedral bir alandaki Co iyonlarının dalga fonksiyonlarının simetri özellikleri; Co^{4+} iyonlarının, Co^{3+} iyonlarından daha önce yüksek spin konfigürasyonunu tercih edeceğini göstermektedir. Ancak octahedral alandaki d orbitallerinin ligand alan yarıлма enerjileri; Co^{3+} iyonlarının yüksek spin konfigürasyonlarının, Co^{4+} iyonlarının yüksek spin konfigürasyonlarından daha önce gerçekleşeceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler

Spin Durum Geçişleri, Moleküler Simetri, Kobalt İyonları.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AMOXICILLIN: A COMBINED
COMPUTATIONAL APPROACH TO THE DETERMINATION OF
REACTION PATHWAYS**

**AMOKSİSİLİNİN FOTOKATALİTİK DEGRADASYONU: HESAPSAL
OLARAK REAKSİYON YOLLARININ BELİRLENMESİ**

Tufan TEKPETEK , Yelda Yalcin GURKAN*

*Corresponding author. yalyelda@yahoo.com

ABSTRACT

Amoxicillin, an antibacterial drug, is a part of aminopenicillin family, which is so called broad-spectrum penicillin. In addition to many therapeutic activities, these drugs have several side effects like rash and anaphylaxis. The drug interactions occurring outside the body are categorized as physical or chemical and may occur during formulation, storage as well as while mixing ingredients.

The presence of pharmaceuticals in the aquatic environment as well as in drinking water has raised a growing concern in recent years. Among the groups of pharmaceutical compounds of greatest environmental interest are antibiotics due to their extensive use for the treatment of bacterial infections in the whole world. The most dangerous effect of antibiotics is the development of multi-resistant bacterial strains that can no longer be treated with the presently known drugs.

Calculations were carried out using the Density Functional Theory DFT/B3LYP/6-31G* levels by using COSMO as the solvation model. For this purpose, possible reactions was examined estimately using Gaussian 09 package software.



Figure 1: Structure of amoxicillin.

Keywords

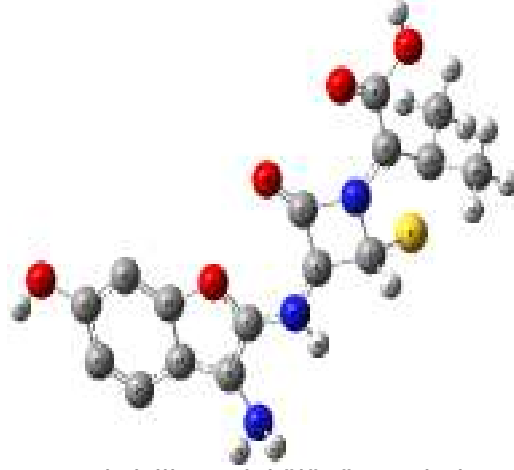
Amoxicillin, DFT, Gaussian09.

ÖZET

Amoksisilin, anti-bakteriyel bir maddedir, bu yüzden, penisilin grubundan aminopenisilin ailesinin bir parçasıdır. Birçok tedavi faaliyetlerinin yanı sıra, bu ilaçlar döküntü ve anafilaksi gibi birçok yan etkileri vardır. Vücut dışında fiziksel ya da kimyasal olarak etkileşimi vardır.

Son yıllarda içme sularında bu ilaçlara rastlanması büyük endişe yarattı. Farmasötik bileşik grupları arasında olan antibiyotikler bakteriyel enfeksiyonların tedavisi için geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Hesaplamalar su fazında Cosmo modeli kullanarak ve gaz fazında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi DFT / B3LYP / 6-31G * seviyeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, muhtemel reaksiyon yolları, Gauss 09 paket programı kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 1: Amoksisilin molekülünün optimize modeli.

Anahtar Kelimeler

Amoksisilin, DFT, Gaussian 09.

Kaynaklar / References

[1] Y.Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu and Z. Cinar, Chemical Engineering Journal, 184, 113-124, (2012).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**PREPARATION OF A NOVEL NANO-BIOMATERIAL BY
DISPERSION OF ZnO NANOPARTICLES INTO CMC/SILICA
SURFACE**

**CMC/ SİLİKA YÜZEYİNDE ZnO NANOTANECİKLERİNİN DAĞILIMI
İLE YENİ BİR NANO-BİYOMALZEMENİN HAZIRLANMASI**

Ezgi TAN, Selcan KARAKUŞ, Öykü ÜRK, and Ayben KİLİSLİOĞLU*

Department of Chemistry, Engineering Faculty, Istanbul University, Avcılar Istanbul, Turkey

*Corresponding author. ayben@istanbul.edu.tr

ABSTRACT

In this study carboxymethyl cellulose (CMC) reinforced by silica at concentrations from 2 to 15(w/w) have been prepared to investigate the optimal physicochemical properties.

The morphological structural and thermal properties of the CMC/ZnO-silica nano-biomaterials were studied to analyze size-dependent interfacial properties and reactivity. X-ray diffraction (XRD) technique was used to characterize the crystallographic structure of the nano- biomaterial. XRD results showed that the silica and ZnO were homogenously dispersed in the CMC matrix. Scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the ZnO nano particle settlement on silica surface. The thermal stability of CMC and the novel nano-biomaterial was investigated by thermal gravimetric analysis (TGA). The thermal stability of the nano-material was improved systematically with increasing amounts of silica, up to a loading of 10 wt %. The hardness and the elastic modulus were gradually enhanced with increasing silica concentration.

Keywords

Carboxymethyl cellulose, Silica, ZnO, nanoparticle, Nano biomaterial.

ÖZET

Bu çalışmada, silika konsantrasyonu ağırlıkça 2 ile 15(w/w) arası olacak şekilde karboksimetil selüloz (CMC)'a eklenip optimum fizikokimyasal özellikleri incelenmek üzere hazırlanmıştır. CMC/ZnO-silika nano-biyomateryallerin morfolojik ve termal özellikleri, boyuta bağlı reaktivite ve arayüzey özelliklerini açıklamak için çalışıldı. Nano-biyomalzemenin Kristal yapısının incelenmesinde X ışını difraksiyonu (XRD) tekniği kullanıldı. XRD sonuçları, silika ve ZnO'nun CMC matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını gösterdi. Silika yüzeyindeki ZnO nanotaneceklerinin yerleşiminin hesaplanmasında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı. CMC ve yeni nano-biyomalzemenin termal kararlılığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile incelendi. Nanomateryalin termal kararlılığı, silika miktarının ağırlıkça %10 a varan yüklemesinin artmasıyla sistematik olarak arttırıldı. Sertlik ve elastik modülleri artan silika konsantrasyonu ile arttırıldı.

Anahtar Kelimeler

Karboksimetil selüloz, Silika, ZnO, nanotanecek, Nano biyomalzeme.

Kaynaklar / References

- [1] Derfus, A. M., Chan, W. C. W. & Bhatia, S. N. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. *Nano Lett.* 4, 11-18 (2004).
- [2] Auffan, M., Rose, J., Wiesner, M. R. & Bottero, J. Y. Chemical stability of metallic nanoparticles: a parameter controlling their potential toxicity in vitro. *Environ. Pollut.* 157, 1127-1133 (2009)
- [3] Brunner, T. J. et al. In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4374-4381 (2006).
- [4] Franklin, N. M. et al. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): the importance of particle solubility. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8484-8490 (2007).

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

AN INSIGHT INTO CYCLOPROPENIUM ACTIVATED BECKMANN REARRANGEMENT MECHANISMS: A COMPUTATIONAL STUDY

SİKLOPROPENYUM AKTİVASYONLU BECKMANN YENİDEN DÜZENLENMESİ TEPKİME MEKANİZMALARI ÜZERİNE HESAPSAL BİR ÇALIŞMA

F.A. Sungur Konuklar^{1*}, M.M. Demirkızak¹

¹Istanbul Technical University Informatics Institute, Computational Science and Engineering
Program, Maslak, Istanbul 34469, Turkey

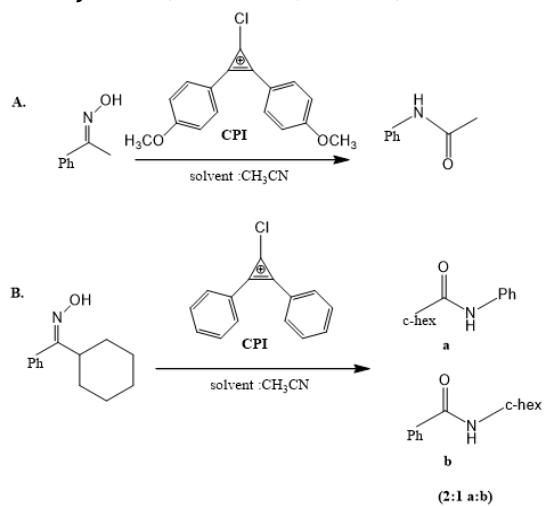
*Corresponding author. konuklar@itu.edu.tr

ABSTRACT

The Beckmann rearrangement (BKR) is an acid-induced rearrangement to produce amides and lactams from oximes. However, the traditional reagents used in the experimental studies suffer from several problems including poor reactivity, hazardous byproduct formations.

In a recent study on BKR by Yadav et al., the product was obtained with a better yield and high stereoselectivity with an efficient organocatalysis process.⁽¹⁾ In the study, cyclopropenones are used as an organocatalyst that are the precursors of the cyclopropenium ion. The stability of these three membered ring structures derived from the delocalization of the two-pi electrons over three 2p orbitals and possessing an ionic charge that leads to high reactivity towards anions. An organocatalytic mechanism via formation of a Meisenheimer complex is suggested since neither imidoyl chloride nor 2,3-diphenylcyclopropenone were observed during the experiment. After a short while Lambert et al. published a study similar to Yadav et al. based on the organocatalyzed BKR with cyclopropenium ion and its products.⁽²⁾ In the study, experiments were conducted at room temperature and in the presence of nitromethane or acetonitrile solvents. Lambert et al. proposed two different mechanisms based on experimental results: organocatalytic and self-propagating mechanisms as distinct from the previous studies. Another study by Lambert et al. proposed that the reaction may be self-propagating rather than organocatalytic. The mechanism of the organocatalytic BKR is not clarified completely.

In this theoretical study, the role of the cyclopropenium ion is investigated and the different mechanisms are designed based on the experimental findings. The geometrical structures of all stationary points in the energy profile are optimized at the M062X/6-31+G(d,p) level of theory including solvent effects. The alterations in the oxime and cyclopropenone ring substituents should have an impact on the efficiency of the reaction. Therefore different oximes and cyclopropenes are studied. (Scheme 1) The ultimate aim of this study is to elucidate the mechanism of the cyclopropenium activated BKR reactions with a computational approach.



Scheme 1: Modeled cyclopropenium ion catalyzed Beckmann Rearrangement.

Keywords

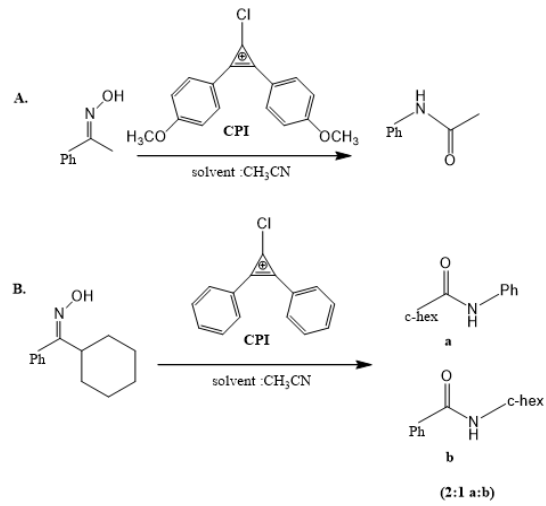
Cyclopropenium, Beckmann Rearrangement.

ÖZET

Beckmann Yeniden Düzenlenmesi, oksimlerden amid ve laktam eldesinde yüksek sıcaklık ve kuvvetli asidik koşullar altında gerçekleşen bir tepkimedir. Geleneksel yöntemlerle gerçekleşen sentezlerde düşük verimle ürün elde edilirken aynı zamanda çok miktarda zararlı yan ürün oluşur.

Son zamanlarda Yadav ve arkadaşları tarafından siklopropenon organik katalizörü kullanılarak Beckmann yeniden düzenlenmesi tepkimesi gerçekleştirilmiş ve bu çalışmanın sonucunda Beckmann yeniden düzenlenmesi tepkimesi ürünleri çok daha yüksek bir verim ile elde edilmiştir. ⁽¹⁾ Siklopropenonlar siklopropenyum iyonunun öncüleridir ve siklopropenyum iyonu, iki pi elektronunun üç adet 2p orbitali üzerinde delokalizasyonu sonucunda pozitif yüklü ve yüksek termodinamik stabiliteye sahip bir moleküldür. Deney sırasında ne imidoyil klorür ne de 2,3-difenilsiklopropenon gözlemlenmediğinden, Meisenheimer kompleksinin oluşumu üzerinden ilerleyen organokatalitik bir mekanizma yapısı önerilmiştir. Kısa bir süre sonra Lambert ve arkadaşları tarafından da siklopropenyum iyonu varlığında Beckmann yeniden düzenlenmesi tepkimesi gerçekleştirilmiştir. ⁽²⁾ Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup nitrometan ve asetonitril çözücüleri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel veriler ışığında diğer çalışmalardan farklı olarak organokatalitik ve kendiliğinden ilerleyen olmak üzere iki çeşit mekanizma önerilmiştir. Gerçekleştirilen diğer çalışmaların sonucunda ise mekanizmanın kendiliğinden ilerleyen yol üzerinden gidebileceğinin daha olası olduğu savunulmuştur. Bu nedenle tepkime mekanizması tam olarak aydınlatılabilmemiş değildir.

Bu teorik çalışma ile siklopropenyum iyonunun rolü araştırılmış ve deneysel sonuçlara bağlı olarak farklı mekanizmalar tasarlanmıştır. Çalışma kapsamında hesaplamalar asetonitril ortamında M062X fonksiyoneli kullanılarak 6-31+G(d,p) baz seti ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı siklopropenyum aktivasyonlu Beckmann yeniden düzenlenme tepkime mekanizmalarını hesapsal bir yaklaşımla aydınlatabilmektir. Bu amaçla siklopropenon halkası ve oksim yapısı üzerinde değişikliğe gidilmiş ve ortaya çıkan tüm bu farklılıkların olası mekanizmalar üzerindeki etkilerinin araştırılabilmesi için Şema 1'de belirtilen tepkimeler modellenmiştir.



Şema 1: Çalışma kapsamında modellenen tepkimeler.

Anahtar Kelimeler

Siklopropenyum, Beckmann Yeniden Düzenlenmesi.

Kaynaklar / References

- [1] Srivastava, V.P., Patel, R., Garima and L.D.S. Yadav, Chem. Commun., 2010.
- [2] Vanos C.M., Lambert T.H., Chem. Sci., 2010.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

CORROSION INHIBITION EFFECT OF SOME AMINO SUBSTITUTED THIADIAZOLES ON COPPER: QUANTUM CHEMICAL STUDY

BAKIR ÜZERİNDE BAZI AMİNO SÜBSTİTÜE TİYADİYAZOLLERİN KOROZYON ÖNLEME ÖZELLİĞİ: KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMA

Nihat Karakuş^{1*}, Dilara Özbakır Işın²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Cumhuriyet Universty, 58140 Sivas, Turkey

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Cumhuriyet Universty, 58140 Sivas, Turkey

*Corresponding author. nkarakus@cumhuriyet.edu.tr

SUMMARY

Copper and copper based alloys are of considerable importance as they form the backbone of modern industries. Brass has been widely used for shipboard condensers, power plant condensers and petrochemical heat exchangers [1]. Thiadiazoles which are important compounds in many fields were reported earlier as corrosion inhibitors for metals and their alloys [2-8]. Recently, Joseph Raj et al. [9] was experimentally investigated the inhibition efficiencies of three amino thiadiazole derivatives for brass in natural seawater as shown in Figure 1. The relationships between the quantum chemical parameters and corrosion inhibition of those compounds have not been studied yet.

In this study, corrosion inhibition efficiencies of three amino thiadiazole derivatives namely 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole (AETD), 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole (AETTD) and 2-amino-5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazole (ATBTD) as corrosion inhibitors on brass known as copper alloy in both gas and water phase were investigated by using B3LYP/6-31G(d,p) and B3LYP/6-31++G(d,p) basis sets by DFT method. Quantum chemical parameters such as the highest occupied molecular orbital energy (EHOMO), the lowest unoccupied molecular orbital energy (ELUMO), energy gap ($\Delta E = ELUMO - EHOMO$), sum of the total negative charge (TNC), electronegativity (χ), global hardness (η), softness (σ), the fraction of electrons transferred (ΔN) and proton affinity (PA) were calculated. Furthermore, the interaction energies of the investigated amino thiadiazole derivatives with the copper metal were obtained. The effect of substituent types and its positions on the thiadiazole ring were investigated for all structures. As a result, the inhibition efficiency of investigated amino thiadiazole derivatives was observed to increase with increasing the electron donor characteristic of the substituted groups. A good correlation was found between the quantum chemical parameters and experimental inhibition efficiencies of the investigated amino thiadiazole derivatives.

Keywords

Amino thiadiazoles, Corrosion inhibitor, Quantum chemical parameters.

ÖZET

Bakır ve bakır esaslı alaşımlar, modern endüstrilerin temelini oluşturduklarından dolayı, ciddi bir öneme sahiptirler. Pirinç, gemi güvertesi yoğunlaştırıcıları, enerji santrali yoğunlaştırıcıları ve petrokimyasal ısı değiştiricilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Tiyadiyazoller, pek çok alanda önemli bir bileşik sınıfı olup önceki zamanlarda metaller ve alaşımları için korozyon inhibitörleri olarak bildirilmiştir [2-8].

Son zamanlarda, Joseph Raj ve arkadaşları [9] doğal deniz suyunda üç adet amino tiyadiyazol türevinin pirinç için azaltma etkinliklerini incelemiştir. Kuantum kimyasal özellikler ile bu bileşiklerin korozyon azaltma özellikleri arasında henüz bir bağlantı kurulmamıştır.

Bu çalışmada, üç adet amino tiyadiyazol türevinin (2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiyazol, AETD; 2-amino-5-etiltiyo-1,3,4-tiyadiyazol, AETTD ve 2-amino-5-tert-butil-1,3,4-tiyadiyazol, ATBTD) bakır alaşımı olarak bilinen pirinçte korozyon inhibitörü olarak kullanılması hem gaz, hem de su fazında B3LYP/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) baz setleri kullanılarak DFT yöntemi ile çalışılmıştır.

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), enerji farkı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), toplam negatif yükün toplamı (TNC), elektronegatiflik (χ), global sertlik (η), yumuşaklık (δ), iletilen elektronların kesri (ΔN) ve proton afinitesi (PA) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanmıştır. Bunun dışında, incelenen amino tiyadiyazol türevlerinin bakır metali ile etkileşim enerjileri elde edilmiştir. Bütün yapılar için tiyadiyazol halkası üzerindeki sübstitüent türleri ve konumlarının etkisi de bütün yapılar için incelenmiştir. Sonuç olarak, incelenen amino tiyadiyazol türevlerinin azaltma etkinliği, sübstitüe grupların artan elektron donör karakteristiği ile artmaktadır. Araştırılan amino tiyadiyazol türevlerinin kuantum kimyasal parametreleri ve deneysel azaltma etkinlikleri arasında iyi bir bağlantı kurulmuştur.

Anahtar kelimeler

Amino tiyadiyazoller, korozyon inhibitörü, kuantum kimyasal parametreler.

Kaynaklar / References

- [1] M. A. Milan, M. M. Snežana and B. P. Marija, *Corros. Sci.*, 2009.
- [2] J.M. Bastidas and E. Otero, *Mater. Corros.*, 1996.
- [3] E.M. Azhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss and M. Legrenee, *Corros. Sci.*, 2001.
- [4] E.M. Sherif and S.M. Park, *Electrochim. Acta*, 2006.
- [5] E.M. Sherif and S.M. Park, *Corros. Sci.*, 2006.
- [6] S. Varvara, L. Muresan, K. Rahmouni and H. Takenouti, *Corros. Sci.*, 2008.
- [7] Y. M. Tang, W. Z. Yang, X. S. Yin, Y. Liu, R. Wan and J. T. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 2009.
- [8] R.B. Rastogi and M.Yadav, *Indian. J. Chem. Techn.*,2010.
- [9] X. Joseph Raj and N. Rajendran, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011.



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

A SEMI-EMPIRICAL STUDY OF CERTAIN FLAVONOIDS

BAZI FLAVONOİDLERİN YARI-DENEYSEL ÇALIŞMASI

Gürkan KURT¹, Ulku Dilek UYSAL^{2*}, Halil BERBER²

¹ETİ Gıda San. Tic. A.Ş. Eskişehir, Turkey

² Anadolu University, Science Faculty, Department of Chemistry, 26470 Eskişehir, Turkey

*Corresponding author. duysal@anadolu.edu.tr

ABSTRACT

In this study, certain theoretical properties of six flavonoles-glucosides, and their tautomers (Table 1) such as stability, reactivity, geometry, nucleophilicity, possible H-bonds, and energy have been calculated by MOPAC2012 packet program [1] at the Restricted Hartree-Fock level using both PM6 and PM7 semi-empirical SCF-MO methods to understand the basic principles to understand their antioxidant behaviors [2].

Table 1. Name and abbreviations of flavonoles (The name of the tautomers are not given here)

Name	IUPAC Name	Abbreviation
Isoquer-citin	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-((2S,3R,4R,5S)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-4H-chromen-4-one	Molecule 1
Kaempferitrin	5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-3,7-bis((3R,4S,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-4H-chromen-4-one	Molecule 2
Myricitrin	5,7-dihydroxy-3-((3R,4S,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-2-(3,4,5-trihydroxyphenyl)-4H-chromen-4-one	Molecule 3
Quercitrin	2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[[(2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-2-tetrahydropyranyl]oxy]-4-chromenone	Molecule 4
Rutin	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyloxy]-4H-chromen-4-one	Molecule 5
Isorhamnetin-3-O[6-O rhamnosylgalactoside]-7-O-rhamnoside	5-hydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-7-((2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-4H-chromen-4-one	Molecule 6

Keywords

Flavonoid, PM6, PM7, antioxidant, semi-empirical, theoretical calculation.

ÖZET

Bu çalışmada, altı flavonol-glikozit ve tautomerlerinin (Tablo 1) kararlılık, reaktivite, geometri, nükleofilisite, muhtemel H-bağları ve enerji gibi bazı teorik özellikleri MOPAC 2012 paket programı ile [1] PM6 ve PM7 yarı deneysel SCF-MO metotları kullanılarak ve bu maddelerin antioksidan davranışlarını anlamak için hesaplanmıştır [2].

Tablo 1. Flavonollerin isim ve kısaltmaları (Tautomer isimleri burada verilmemiştir)

İsim	IUPAC Adlandırması	Kısaltma
Isoquercitin	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-((2S,3R,4R,5S)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-4H-chromen-4-one	Molekül 1
Kaempferitrin	5-hydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-3,7-bis((3R,4S,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-4H-chromen-4-one	Molekül 2
Myricitrin	5,7-dihydroxy-3-((3R,4S,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-2-(3,4,5-trihydroxyphenyl)-4H-chromen-4-one	Molekül 3
Quercitrin	2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[(2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-2-tetrahydropyranyl]oxy]-4-chromenone	Molekül 4
Rutin	2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyloxy]-4H-chromen-4-one	Molekül 5
Isorham-netin-3-O[6-O rhamnosylgalactoside]-7-O-rhamnoside	5-hydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-((2S,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-7-((2S,3R,4R,5R,6S)-3,4,5-trihydroxy-6-methyl-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-4H-chromen-4-one	Molekül 6

Anahtar Kelimeler

Flavonoid, PM6,PM7, antioksidan, yarı deneysel, teorik hesaplama.

Kaynaklar / References

- [1] J. Stewart MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Version 14.128W, 2012.
 [2] N. Masuoka, M. Matsuda and I. Kubo, Food. Chem., 131, 541-545, 2012.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

CALCULATION OF ACIDITY CONSTANTS OF AZO DYES DERIVED 4-(PHENYLDIAZENYL)BENZENE-1,3-DIOL BY DFT METHOD

4-(PHENYLDİAZENİL)BENZEN-1,3-DİOLDEN TÜRETİLMİŞ AZO BOYARLARIN ASİTLİK SABİTLERİNİN DFT METODU İLE HESAPLANMASI

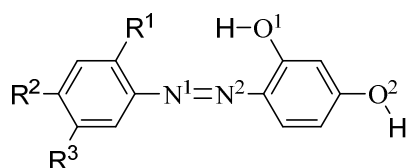
Halil Berber^{1*}, Ulku Dilek Uysal¹

¹ Anadolu University, Science Faculty, Department of Chemistry, 26470 Eskişehir, Turkey

*Corresponding author. hberber@anadolu.edu.tr

ABSTRACT

In this study, all acidity constants of six azo dyes derived from 4-(phenyldiazenyl)benzene-1,3-diol have been calculated by DFT method with Gaussian09 [1] program (B3LYP/6-311++G(d,p)) [2]. The theoretical data has compared with those of experimental ones [3]. Then, proton gain and loose centers of these molecules have been determined. It has been indicated that first protonation is on N1 nitrogen with correlation constant $R^2=0,9996$. First deprotonation is on the hydrogen binding O1 with the correlation constants ($R^2=0,9957$) and second deprotonation is on the hydrogen binding O1 and O2 with $R^2=0,9715$.

Table 1. IUPAC Nomenclature of the studied molecules.

Compound No	IUPAC Name	Substituents		
		R ¹	R ²	R ³
1	4-(Phenyldiazenyl)benzene-1,3-diol	H	H	H
2	4-((2,4-Dihydroxyphenyl)diazenyl)benzenesulfonic acid	H	SO ₃ H	H
3	4-((2-Hydroxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol	OH	H	H
4	3-((2,4-Dihydroxyphenyl)diazenyl)-4-hydroxybenzenesulfonic acid	OH	H	SO ₃ H
5	4-((2-Chlorophenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol	Cl	H	H
6	4-((2-Nitrophenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol	NO ₂	H	H

Dedication

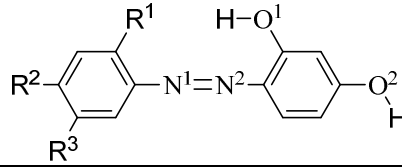
This work is dedicated to the memory of our colleague Dear Prof. Dr. Cemil Öğretir, who passed away on January 19, 2011.

Keywords

Acidity constant, DFT, Azo dyes, theoretical calculation.

ÖZET

Bu çalışmada, 4-(phenyldiazenyl)benzene-1,3-diolden türetilmiş altı azo boyar maddenin asitlik sabitleri Gaussian09 [1] program (B3LYP/6-311++G(d,p)) (DFT metodu) ile hesaplanmıştır.[2]. Elde edilen teorik veriler deneysel verilerle kıyaslanmıştır [3].Daha sonra, bu moleküllerin proton alma ve verme merkezleri belirlenmiştir. İlk protonlanmanın N1 azotu üzerinde olduğu ($R^2=0,9996$ korelasyon sabiti) gösterilmiştir. İlk deprotonlanma O1'e bağlı hidrojenendir ($R^2=0,9957$) ve ikinci deprotonlanma ise O1 ve O2'ye bağlı olan hidrojenendir ($R^2=0,9715$).

Tablo 1. Çalışılan bileşiklerin IUPAC isimlendirilmeleri.

Bileşik No	IUPAC Adı	Süstitüentler		
		R ¹	R ²	R ³
1	4-(Phenyldiazenyl)benzene-1,3-diol	H	H	H
2	4-((2,4-Dihydroxyphenyl)diazenyl)benzenesulfonic acid	H	SO ₃ H	H
3	4-((2-Hydroxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol	OH	H	H
4	3-((2,4-Dihydroxyphenyl)diazenyl)-4-hydroxybenzenesulfonic acid	OH	H	SO ₃ H
5	4-((2-Chlorophenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol	Cl	H	H
6	4-((2-Nitrophenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol	NO ₂	H	H

Anma

Bu çalışma, 19 Ocak 2011 tarihinde kaybettiğimiz çalışma arkadaşımız Sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e adanmıştır.

Anahtar Kelimeler

Asitlik sabiti, DFT, azo boyar, teorik hesaplama.

Kaynaklar / References

- [1] Gaussian 09. Revision B.01. Gaussian Inc. Wallingford. CT., 2009.
- [2] B. Ghalami-Choobar, H. Dezhampanah, P. Nikparsa and A. Ghiami-Shomami, *International Journal of Quantum Chemistry*, 112, 2275-2280, 2012.
- [3] H. Berber, C. Ogretir, E. C. S. Lekesiz and E. Ermis, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (5), 1049-1055, 2008.

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FORMLY CHROMONE SCHIFF BASES

FORMIL KROMON SCHIFF BAZLARININ ANTIÖKSİDAN AKTİVİTELERİNİN DFT ÇALIŞMASI

Dilara ÖZBAKIR IŞIN^{1*}

¹Cumhuriyet University Department of Chemistry, Faculty of Science, Sivas, 58140, Turkey

*Corresponding author. dozbakir@cumhuriyet.edu.tr

ABSTRACT

Antioxidant compounds in food play an important role as health-protecting factors. Scientific evidence suggests that antioxidants can reduce the risk for chronic diseases including cancer and heart disease. The main characteristic of an antioxidant is its ability to trap free radicals. Highly reactive free radicals and oxygen species are present in biological systems from a wide variety of sources. These free radicals may oxidize nucleic acids, proteins, lipids or DNA and can initiate degenerative disease. Antioxidant compounds scavenge free radicals such as peroxides, hydroperoxides or lipid peroxy and thus inhibit the oxidative mechanisms that lead to degenerative diseases.

Chromone derivatives are abundant in nature and exhibit a wide range of pharmacological activity like anti-bacterial, anti-fungal, anti-cancer, anti-oxidant, anti-HIV, anti-ulcers [1,2]. Schiff bases of 3-formyl chromone also have a variety of applications in biological, clinical and pharmacological areas [3,4]. In this work, 3-((3-hydroxypyridin-2-ylimino)methyl)-4H-chromen-4-one (I) and 3-((2-mercaptophenylimino)methyl)-4H-chromen-4-one (II)[5] are chosen to investigate the capacity of their antioxidant activity. In order to explain the antioxidant performance of these compounds, the BDE and electronic properties such as HOMO and LUMO energies, IP, hardness and softness were computed and in detail.

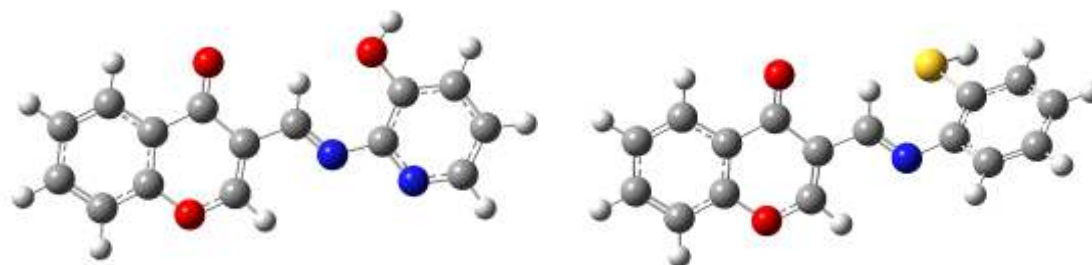


Figure 1: Structures of I and II.

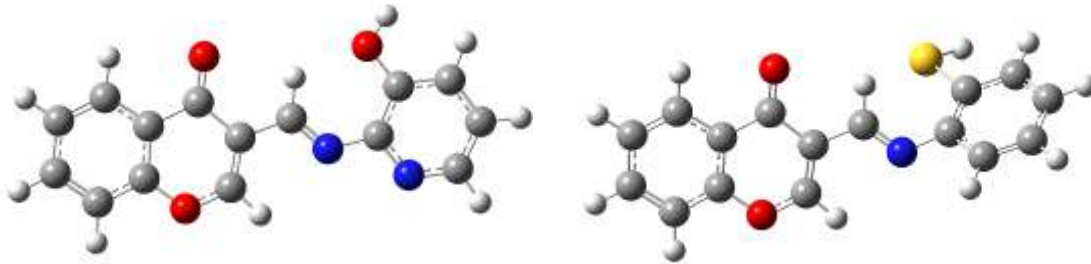
Keywords

Antioxidant, Formly Chromone Schiff Bases, Density Functional Theory.

ÖZET

Besinlerdeki antioksidan bileşikler, sağlığı koruyucu unsurlar olarak önemli rol oynarlar. Bilimsel kanıtlar, antioksidanların kanser ve kalp hastalıkları gibi kronik hastalıklar için riski azaltabildiklerini göstermektedir. Bir antioksidanın temel özelliği, serbest radikalleri yakalama yeteneğidir. Biyolojik sistemlerde çok reaktif serbest radikaller ve oksijen türleri bulunmaktadır. Bu serbest radikaller, nükleik asitleri proteinleri, lipitleri ya da DNA yapısını okside edebilir ve dejeneratif hastalığı başlatabilirler. Antioksidan bileşikler, peroksitler, hidroperoksitler ve lipit peroksiller gibi serbest radikalleri yakalar ve böylece dejeneratif hastalıklara yol açan oksidatif mekanizmaları inhibe ederler.

Kromon türevleri doğada bol miktarda bulunurlar ve antibakteriyel, antifungal, antikanser, antioksidan, anti-HIV ve anti-ülser gibi pek çok farmakolojik aktiviteye sahiptirler [1,2]. 3-Formilkromonun Schiff bazları da biyolojik, klinik ve farmakolojik olarak çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [3,4]. Bu çalışmada, 3-((3-hidroksipiridin-2-ilamino) metil) -4H-kromen-4-on (I) ve 3-(-(2-mercaptofenilimino) metil)-4H-kromen-4-on (II) [5] bileşikleri antioksidan kapasitelerini incelemek için seçildi. Bu amaç için, BDE ve HOMO, LUMO, IP, sertlik, yumuşaklık gibi elektronik özellikleri ayrıntılı olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1: I ve II yapıları.

Anahtar Kelimeler

Antioksidan, Formil kromon Schiff bazları, DFT.

Kaynaklar / References

- [1] S. Martens, A. Mithöfer, *Phytochemistry* 66, 2399-2407, 2005.
- [2] M. Kuroda, S. Uchida, K. Watanabe, K. Mimaki, *Phytochemistry* 70, 288-293, 2009.
- [3] K.M. Khan, N. Ambreen, U.R. Mughal, S. Jalil, S. Perveen, M.I. Choudhary, *Eur. J. Med. Chem.* 45, 4058-4064, 2010.
- [4] K.M. Khan, N. Ambreen, S. Hussain, S. Perveen, M.I. Choudhary, *Bioorg. Med. Chem.* 17, 2983-2988, 2009.
- [5] P. Kavitha, M. Saritha, K. Laxma Reddy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 102, 159-168, 2013.



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

A MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE HEAT SHOCK PROTEIN

Hsp70

ISI ŞOK PROTEİNİ Hsp70'İN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI İLE İNCELENMESİ

Bülent Balta*¹, Gizem Dinler-Doğanay¹

Istanbul Technical University, Department of Molecular Biology and Genetics, Maslak, Istanbul,
Turkey

*Corresponding author. bbalta@itu.edu.tr

ABSTRACT

Heat shock protein Hsp70 is a chaperon which helps folding of other proteins. It consists of two domains: a nucleotide binding domain where ATP or ADP binds and a substrate binding domain where the protein to be folded binds [1]. In the presence of ATP, the substrate affinity of Hsp70 is low. Binding of a substrate triggers ATP hydrolysis. In ADP bound form, the substrate affinity is high [1]. The allosteric communication between the two domains is mediated by a linker. The ATPase activity is pH dependent, the optimum pH being around 7.5 [2].

This study aims at understanding the role of the linker in triggering the ATP hydrolysis and the origin of the pH dependence of the reaction using molecular dynamics simulations.

It is experimentally known that an Hsp70 construct containing only the nucleotide binding domain and the linker has the same ATPase rate as the full length Hsp70. Hence, in order to reduce the computational cost, simulations have been made on a truncated Hsp70 structure. Several simulations with different nucleotide states (ATP bound, ADP bound or nucleotide free) and with different starting geometries have been carried out in order to determine possible positions of the linker and its effect on the active site arrangement. Moreover, pKa values of some important residues inside or near the active site [3, 4] have been calculated via thermodynamic integration simulations.

Thermodynamic integration simulations indicate that Asp194 and Asp201 have elevated pKa values, suggesting that these residues may be protonated at pH 7.5. Asp8 and Glu171 have lower pKa values, hence are probably unprotonated. Simulations with different protonation states of Asp194 and Asp201 have been carried out. It has been observed that the protonation states of these residues affect the conformational behavior of Hsp70.

Keywords

Heat shock protein, Hsp70, molecular dynamics simulations, pKa calculations.

ÖZET

Isı şok proteini Hsp70 başka proteinlerin katlanmasına yardımcı olan bir şaperon proteindir. ATP ya da ADP'nin bağlanabildiği bir nükleotit bağlanma domeni ve katlanacak proteinin bağlandığı bir substrat bağlanma domeni olmak üzere iki domenden oluşur [1]. ATP varlığında Hsp70'in substrat ilgisi düşüktür. Substrat bağlanması ATP hidrolizini tetikler. ADP bağlı halde substrat ilgisi yüksektir [1]. İki domen arasındaki allosterik iletişim bir bağlaç tarafından sağlanır. ATPaz aktivitesi pH bağımlıdır ve optimum pH 7.5 civarındadır [2].

Bu çalışma, ATP hidrolizinin tetiklenmesinde bağlacın rolünün ve tepkimenin pH bağımlılığının kaynağının moleküler dinamik simülasyonları yoluyla anlaşılmasını hedeflemektedir.

DeneySEL olarak yalnızca nükleotit bağlanma domeni ve bağlacı içeren bir Hsp70 yapısının tüm dizim Hsp70 ile aynı ATPaz hızına sahip olduğu bilinmektedir. Bu yüzden, hesap zamanını azaltmak amacıyla, simülasyonlar bu kısaltılmış Hsp70 yapısı üzerinde gerçekleştirildi. Farklı nükleotit bağlanma halleri (ATP bağlı, ADP bağlı, nükleotitsiz) ve farklı başlangıç geometrileri ile çok sayıda simülasyon gerçekleştirilerek bağlacın olası konumları ve bunun aktif bölge düzenlenmesine etkisi araştırıldı. Ayrıca, aktif bölge içinde ya da yakınında bulunan bazı önemli amino asitlerin [3, 4] pKa'ları termodinamik integrasyon simülasyonları ile hesaplandı.

Termodinamik integrasyon simülasyonları Asp194 ve Asp201 kalıntılarının yüksek pKa değerlerine sahip olduğunu ve pH 7.5 civarında protonlu halde bulunabileceklerini gösterdi. Asp8 ve Glu171'in pKa'larının daha düşük olduğu ve muhtemelen protonsuz halde oldukları gözlemlendi. Asp194 ve Asp201'in farklı protonlanma halleri ile simülasyonlar yapıldı. Bu kalıntıların Hsp70'in konformasyonel davranışını etkilediği görüldü.

Anahtar Kelimeler

Isı şok proteini, Hsp70, moleküler dinamik simülasyonları, pKa hesaplamaları.

Kaynaklar / References

- [1] M. P. Mayer and B. Bukau, CMLS, Cell. Mol. Life Sci., 62, 670-684, (2005).
- [2] J. F. Swain, G. Dinler, R. Sivendran, D. L. Montgomery, M. Stotz, L. M. Gierasch, Molecular Cell, 26, 27-39, (2007).
- [3] S. M. Wilbanks, C. DeLuca-Flaherty, D. B. McKay, J. Biol. Chem., 269, 12893-12898, (1994).
- [4] K. M. Flaherty, S. M. Wilbanks, C. DeLuca-Flaherty, D. B. McKay, J. Biol. Chem., 269, 12899-12907, (1994).



Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF METHANE AND
DIOXYGEN ACTIVATION REACTIONS OF Fe(II)-
BISPYRAZOLEPYRIDINE**

**Fe(II)-BİSPİRAZOLPİRİDİNİN METAN VE DİOKSİJEN AKTİVASYONU
REAKSİYONUNUN KUANTUM KİMYASAL İNCELEMELERİ**

G. Burçin Divrik¹ and Yavuz Dede^{1*}

¹Gazi University, Department of Chemistry, Faculty of Science, Teknikokullar, Ankara 06370,
Turkey

*Corresponding author. dede@gazi.edu.tr

ABSTRACT

Oxidative C-H bond activation is of utmost importance in the context of converting small hydrocarbons to alcohols as an alternative to fossil fuel consumption. Despite decades of continued research that utilized transition metal compounds, only a limited number of simultaneous O₂ and C-H activation processes are available and it is still challenging to harness alkanes more directly, efficiently and cleanly by using low cost catalysts under mild conditions.[1]

In this study, we present a Density Functional Theory analysis (at B3LYP/cc-pVTZ level of theory) reaction mechanisms of methane to methanol conversion with Fe(II)-bispyrazolopyridine (Fe(II)bpp). Structural, energetic, and electronic parameters are reported for the species in the proposed mechanism given in Figure 1.

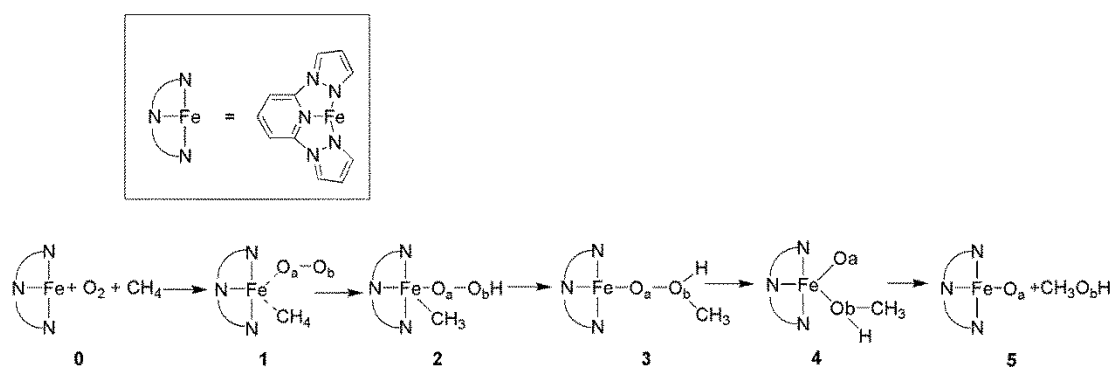


Figure 1: Structure of Fe(II)[bpp] complex and reaction mechanism.

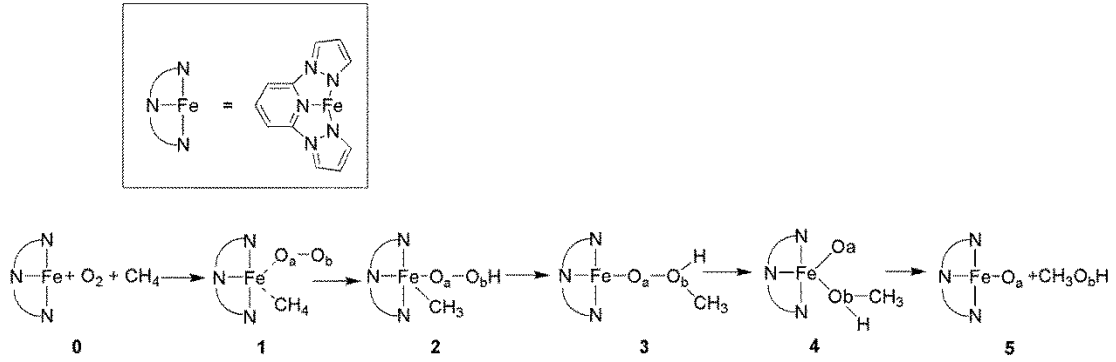
Keywords

C-H bond activation, Dioxygen activation, Fe(II)-bispyrazolepyridine, DFT.

ÖZET

Oksidatif C-H bağ aktivasyonu, küçük hidrokarbonların, fosil yakıt tüketimine alternatif olabilecek alkollere dönüşümünde son derece önemlidir. Yıllardır geçiş metali bileşikleri kullanılarak yapılan araştırmalara rağmen, O₂ ve C-H aktivasyonunu aynı anda gerçekleştirebilen sınırlı sayıda proses mevcuttur. Ayrıca alkanlardan, makul şartlarda, düşük maliyetli katalizörler kullanılarak, doğrudan, etkin ve temiz bir şekilde yararlanmak hala oldukça iddialı bir hedeftir.

Bu çalışmada; Fe(II)-bispirazolpiridin (Fe(II)bpp) ile metan metanol dönüşümü reaksiyon mekanizmaları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile (B3LYP/cc-pVTZ seviyesinde) sunulmuştur. Şekil 1.'de önerilen mekanizmadaki türlerin yapısal, enerjistik ve elektronik parametreleri açıklanmıştır.



Şekil 1: Fe(II)[bpp] kompleksinin yapısı ve reaksiyon mekanizması.

Anahtar Kelimeler

C-H bağ aktivasyonu, oksijen aktivasyonu, Fe(II)-bispirazolpiridin, DFT.

Kaynaklar / References

[1] Jay A. Labinger, John E. Bercaw, *Nature*, 417, 507-514, (2002).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

CH₄ AND O₂ ACTIVATION AT IRON(II)[TERPYRIDINE]

DEMİR(II)[TERPİRİDİN] İLE CH₄ VE O₂ AKTİVASYONU

Damla Pekyılmaz¹ and Yavuz Dede^{1*}

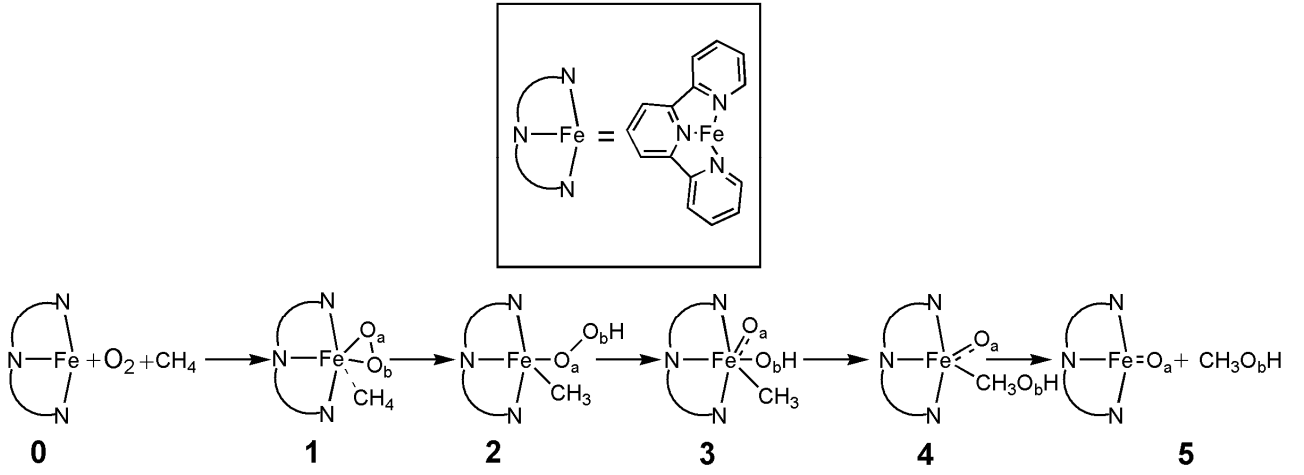
¹Gazi University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Ankara, Turkey

*Corresponding author: dede@gazi.edu.tr

ÖZET

Oksidatif C-H bağ aktivasyonu, küçük hidrokarbonların alkollere dönüştürülmesi ile fosil yakıt tüketimine alternatif olması bakımından büyük önem taşımaktadır.[1] Yıllardır devam eden pek çok çalışmaya rağmen, geçiş metali kompleksleri ile eş zamanlı O₂ ve C-H aktivasyonu örnekleri hala sınırlıdır.[2] Uygun koşullarda, düşük maliyetli katalizörler ile metan-metanol dönüşümü hala büyük bir hedeftir.

Bu çalışmada, Fe(II)[2,6-bis(2-piridil)piridin] (Fe(II)[tpy]) kompleksi ile metan-metanol dönüşüm yollarının Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) (B3LYP fonksiyoneli kullanılarak) analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1: Çalışılan metan-metanol dönüşüm mekanizması.

Önerilen yollar için olası ara ürünler ve geçiş hal yapıları tespit edilmiştir. Önerilen ürünlerin yapısal, enerjistik ve elektronik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler

C-H bağ aktivasyonu, Oksijen aktivasyonu, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Fe(II)[2,6-bis(2-piridil)piridin].

Kaynaklar / References

- [1] H. D. Gesser, N. R. Hunter. Chem. Rev., 85, 235-44 (1985).
 [2] M. A. Halcrow. Coord. Chem. Rev., 253, 2493-514 (2009).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

THE INVESTIGATION OF OXIDATIVE DECOMPOSITION OF PHENYL ALANINE BY TRANSITION METAL IONS

FENİLALANİN'İN GEÇİŞ METAL İYONLARI TARAFINDAN OKSİDATİF BOZUNMASININ İNCELENMESİ

Aydin Ozmalda^{1,2}, Zeynep Petek Cakar^{1,2}, Bulent Balta^{1,2,*}

¹ Istanbul Technical University, Dr. Orhan Ocalgiray Molecular Biology, Biotechnology and Genetics Research Center (ITU MOBGAM), Maslak, Istanbul, Turkey.

² Department of Molecular Biology & Genetics, Faculty of Science & Letters, Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey.

*Corresponding author: bbalta@itu.edu.tr

ABSTRACT

The aim of this study is to comprehend the mechanism of the oxidative decomposition of phenylalanine (the simplest aromatic amino acid) by transition metals, in particular cobalt, using quantum mechanical tools. All the ground and transition state structures are optimized using the density functional method M06-2X. Additional calculations have been carried out using M06.

Recently, a couple of works for profiling the transcriptomic data of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* when exposed to transition metals, such as cobalt and nickel were done by Çakar and co-workers [1, 2]. According to their results, the cobalt-resistant mutants had a tendency to reduce the amount of aromatic amino acids, suggesting that Co^{3+} , but not other metals, reacts specifically with aromatic amino acids, yielding harmful products.

Although the in vitro decomposition of amino acids has been considered in numerous studies in the literature, the mechanism and intermediates formed during the reaction are not clear. The reactions use oxidizing agents such as diperiodatocuprate(III) in alkaline medium, or Mn^{3+} and its hydroxide form ($\text{Mn}(\text{OH})^{2+}$) in sulfuric acid medium [3, 4]. But the reaction of Co^{3+} with phenylalanine was not studied.

In this study, it has been shown that cobalt (III) ions are powerful oxidizing agents against aromatic amino acids. Our study has revealed several pathways of the decomposition reaction of zwitterionic phenyl alanine at neutral pH and the effect of the Co^{3+} ion on the decomposition reaction.

It was shown that the oxidation of phenylalanine by a Co^{3+} ion results in decarboxylation and deprotonation of phenylalanine. The presence of the aromatic ring facilitates the redox reaction. Then, oxidation by a second Co^{3+} in concert with the nucleophilic addition of an OH^- ion leads to a pathway that yields phenyl acetaldehyde.

A different pathway may proceed through oxidation by two more Co^{3+} ions and yield phenylacetamide. But this pathway has a higher activation free energy. Another possible decomposition pathway yielding phenylpyruvate also requires a considerably high reaction activation free energy.

The reactions of Fe^{3+} and Ni^{3+} with phenylalanine have also been investigated. It has been found that these two transition metal ions are not suitable for the reactions mentioned above.

Keywords

Phenylalanine, cobalt, transition metals, quantum mechanics, DFT.

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, bilinen en basit aromatik amino asit olan fenilalaninin, geçiş metalleri tarafından bozunma mekanizmasının kuantum mekaniksel yöntemler ile incelenmesidir. Bütün temel haller ve geçiş halleri M06-2X yoğunluk fonksiyoneli teorisi metodu ile optimize edilmiştir. Aynı sınıfa ait diğer bir metod olan M06 ile de ek hesaplamalar yapılarak metodlar arası kıyaslamalar yapılmıştır.

Yakın geçmişte ekmek mayası olan *Saccharomyces cerevisiae*'nin kobalt ve nikel gibi çeşitli geçiş metallerinin varlığında göstermiş olduğu transkriptomik seviyedeki değişimlerin profili çıkartılmıştır [1, 2]. Bulunan sonuçlara göre, kobalta dayanıklı olan maya mutantları aromatik amino asitlerin seviyesini azaltma yoluna gitmekte ve Co^{3+} gibi geçiş metallerinin aromatik amino asitler ile etkileşime girerek hücrede zararlı materyaller oluşturabileceğini düşündürmektedir.

Amino asitlerin in vitro ortamlarda bozunma tepkimeleri literatürde çok kez incelenmiş olmasına rağmen, reaksiyon mekanizması ve reaksiyon sırasında oluşan ara metabolitlerin neler oldukları açığa çıkmamıştır. Alkali ortamda diperiodatokuprat(III) veya sülfürik asit ortamında Mn^{3+} ve onun hidroksi formu ($Mn(OH)^{2+}$) gibi oksitleyici ajanlar ile reaksiyonlar oluşturulabilmiştir [3, 4], ancak Co^{3+} ve fenilalanin amino asidi hiç çalışılmamıştır.

Bu çalışmada, kobalt(III) iyonlarının aromatik amino asitlere karşı güçlü birer oksitleyici ajan olduğu sonucu gösterilmiştir. Bu çalışma sonucunda zwitterionik fenil alaninin nötral pH'da gösterdiği çeşitli bozunma tepkimeleri ile Co^{3+} iyonunun bu bozunma tepkimelerine olan etkisi açığa çıkmıştır.

Fenilalanin amino asidinin bir Co^{3+} iyonu ile oksitlenmesi, fenilalaninin dekarboksilasyon ve deprotonasyon reaksiyonları göstermesine sebep olmaktadır. Aromatik halkanın varlığı redoks reaksiyonlarının oluşumunu kolaylaştırıcı bir etmendir. İkinci bir Co^{3+} iyonunun reaksiyona katılıp oksidasyon tepkimesi verdiği sırada eş zamanlı olarak gerçekleşen OH^- iyonunun nükleofilik saldırısı fenil asetaldehit molekülü oluşturmaktadır.

Başka bir reaksiyon mekanizması, iki adet Co^{3+} iyonunun da tepkimeye katılması sonucunda açığa çıkartılmıştır ve bu mekanizma sonucunda fenilasetamid molekülü oluşturmaktadır. Yapılan serbest enerji değişimi hesaplamalarına göre bu mekanizma ilkinde göre daha yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir.

Periyodik cetvelde kobaltın yakın çevresinde bulunan Fe^{3+} ve Ni^{3+} gibi diğer geçiş metal iyonlarının de fenilalanin amino asidi ile tepkimeleri de bu çalışmada incelenen konulardan birisidir. Elde edilen sonuçlara göre bu iki geçiş metali yukarıda bahsedilen redoks tepkimelerini yapamamaktadır.

Anahtar Kelimeler

Fenilalanin, kobalt, geçiş metalleri, kuantum mekaniği, DFT.

Kaynaklar / References

- [1] Küçükgoze, G., et al. *FEMS Yeast Research* 13(8): 731-746, (2013).
- [2] Alkim, C., et al. *Metallomics* 5(8): 1043-1060, (2013).
- [3] Hosamani, R. R., et al. *Monatshefte für Chemie* 141(10): 1069-1076, (2010).
- [4] Kumara, M. N., et al. *International Journal of Chemical Kinetics* 43(11): 599-607, (2011).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

SEMI-EMPIRICAL DETERMINATION OF DIABETES, CHOLESTEROL AND BLOOD PRESSURE DRUG ACTIVE COMPOUNDS AND THEIR BINARY INTERACTION

DİYABET, KOLESTROL VE TANSİYON İLAÇ MOLEKÜLLERİNİN İKİLİ ETKİLEŞİMLERİNİN SEMİEMİRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

Münevver Arzu Harzadın^{1*} Halil Berber², Temir Ali Demir¹

¹ *Eskişehir Osmangazi University, Faculty of Arts & Sciences, Chemistry Department, 26480 Eskişehir, Turkey.*

² *Anadolu University, Science Faculty, Department of Chemistry, 26470 Eskişehir, Turkey*

*Corresponding author: arnep19@hotmailmail.com

ABSTRACT

In this study, enthalpy (ΔH), heat formation (ΔH_f), entropy (ΔS), HOMO and LUMO values and dipole moments, possible H-bonds values belong to diabetes (D), cholesterol (K) and blood pressure (T) drugs (Table 1), and the binary interactions of the molecules have been calculated by MOPAC2012 packet program [1, 2] at the Restricted Hartree-Fock level using both PM6 and PM7 semi-empirical SCF-MO methods. Product stabilities were calculated for products formed the binary interaction by using ΔG and ΔG_f values.

The most stable products were K2-D1 both for PM6 and PM7 at $T=298$ K, at $T=310$ K, K2-D1 for PM6 and K2-D1, K3-D1 for PM7 using ΔG_f values; D1-T3 was at $T=298$ K and 310 K for PM6 and PM7, K3-D1 and D1-T3 were both at $T=298$ K and 310 K for PM6 and PM7 by ΔG values, have been calculated.

Table 1. Name and abbreviations of drug compounds

Drug Active Compound Name	Drug Active Compound IUPAC Name	Abbreviation
Acarbose	(2R,3R,4R,5S,6R)-5-[[[(2R,3R,4R,5S,6R)-5-[[[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4-dihydroxy-6-methyl-5-[[[(1S,4S,5S,6S)-4,5,6-trihydroxy-3-(hydroxymethyl)cyclohex-2-en-1-yl]amino}oxan-2-yl]oxy}-3,4-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxy}-6-(hydroxymethyl)oxane-2,3,4-triol	D1
Metformin	1-carbamimidamido-N,N-dimethylmethanimidamide	D2
Gliclazide	3-[(3aR,6aS)-octahydrocyclopenta[c]pyrrol-2-yl]-1-(4-methylbenzenesulfonyl)urea	D3
Gemfibrozil	5-(2,5-dimethylphenoxy)-2,2-dimethylpentanoic acid	K1
Ezetimibe	(3R,4S)-1-(4-fluorophenyl)-3-[(3S)-3-(4-fluorophenyl)-3-hydroxypropyl]-4-(4-hydroxyphenyl)azetidin-2-one	K2
Fenofibrate	propan-2-yl 2-[[4-[(4-chlorophenyl)carbonyl]phenoxy]-2-methylpropanoate	K3
Atenolol	2-(4-{2-hydroxy-3-[(propan-2-yl)amino]propoxy}phenyl)acetamide	T1
Metoprolol	{2-hydroxy-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propyl}(propan-2-yl)amine	T2
Carvedilol	[3-(9H-carbazol-4-yloxy)-2-hydroxypropyl][2-(2-methoxyphenoxy)ethyl]amine	T3

Keywords

Diabetes (D), cholesterol (K) and blood pressure (T) drugs, MOPAC2012 packet program.

ÖZET

Bu çalışmada, Diyabet , Kolesterol ve Tansiyon ilaç moleküllerinin ikili etkileşimleri teorik hesaplama yöntemlerinden Mopac 2012 programları kullanılarak moleküllerin entalpi (ΔH), oluşum ısıları (ΔH_f), entropi (ΔS), en yüksek dolu orbital (HOMO), en düşük boş orbital (LUMO) değerleri ve dipol momentleri, PM6 ve PM7 semiempirik SCF-MO yöntemi ile hesaplanmıştır. Bu değerlerden yararlanılarak ürün kararlılıkları ve Gibbs Serbert Enerji (ΔG ve ΔG_f) değerleri hesaplanmıştır.

ΔG_f için en kararlı ürün 298 K'de PM6 ve PM7 için K2-D2, 310 K'de PM6 için K2-D1, PM7 için K3-D1, ΔG için en kararlı ürün 298 K ve 310 K' de PM6 ve PM7 için D1-T3, 298 K ve 310 K'de PM6 ve PM7 için K3-D1 ve D1-T3 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. İlaç bileşiklerinin isimleri ve kısaltmaları.

İlaç Aktif Bileşiğinin Adı	İlaç Aktif Bileşiğinin IUPAC İsmi	Kısaltma
Acarbose	(2R,3R,4R,5S,6R)-5-[[[(2R,3R,4R,5S,6R)-5-[[[(2R,3R,4S,5S,6R)-3,4-dihydroxy-6-methyl-5-[[[(1S,4S,5S,6S)-4,5,6-trihydroxy-3-(hydroxymethyl)cyclohex-2-en-1-yl]amino}oxan-2-yl]oxy]-3,4-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxy]-6-(hydroxymethyl)oxane-2,3,4-triol	D1
Metformin	1-carbamimidamido-N,N-dimethylmethanimidamide	D2
Gliclazide	3-[(3aR,6aS)-octahydrocyclopenta[c]pyrrol-2-yl]-1-(4-methylbenzenesulfonyl)urea	D3
Gemfibrozil	5-(2,5-dimethylphenoxy)-2,2-dimethylpentanoic acid	K1
Ezetimibe	(3R,4S)-1-(4-fluorophenyl)-3-[(3S)-3-(4-fluorophenyl)-3-hydroxypropyl]-4-(4-hydroxyphenyl)azetididin-2-one	K2
Fenofibrate	propan-2-yl-2-[4-[(4-chlorophenyl)carbonyl]phenoxy]-2-methylpropanoate	K3
Atenolol	2-(4-{2-hydroxy-3-[(propan-2-yl)amino]propoxy}phenyl)acetamide	T1
Metoprolol	{2-hydroxy-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propyl}(propan-2-yl)amine	T2
Carvedilol	[3-(9H-carbazol-4-yloxy)-2-hydroxypropyl][2-(2-methoxyphenoxy)ethyl]amine	T3

Anahtar Kelimeler

Diabet (D), Kolesterol (K) Tansiyon (T) ilaçları MOPAC2012 paket programı.

Kaynaklar / References

- [1] <http://www.drugbank>
 [2] J. Stewart MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Version 14.128W,(2012).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY

Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

**THEORETICAL CALCULATIONS OF SOME NEW N-(A,B-UNSATURATED
ACYL)SULFONAMIDES AND INVESTIGATION ON CORRELATIONS
WITH THOSE EXPERIMENTAL VALUES**

**BAZI YENİ N-(A,B-DOYMAMIŞ AÇIL)SÜLFONAMİDLERİN TEORİK
HESAPLAMALARI VE BU DEĞERLERİN DENEYSEL SONUÇLARLA
KARŞILAŞTIRILMASI**

Sureyya Hanci Musalli^{1*}

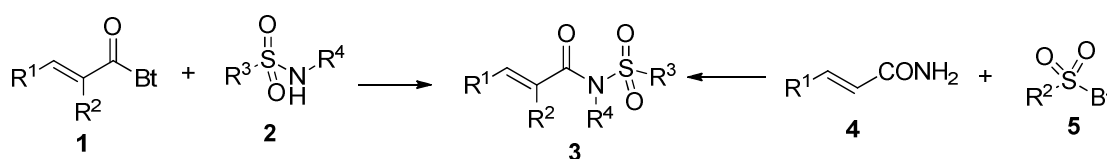
Kirklareli University, Luleburgaz Vocational College, Department of Chemistry, Kirklareli, Turkey,
Corresponding author. Email: sureyyahanci@gmail.com

ABSTRACT

In this study, certain theoretical properties of three N-(α,β -Unsaturated acyl)sulphonamides (3) and seven reactants; Sulphonamides(2) with N-(α,β -unsaturated acyl)benzotriazoles(1) and α,β -unsaturated carboxamides(4) with sulfonylbenzotriazoles(5) (Table 1) , calculated in Gaussian09 program [1] using DFT method at B3LYP/6-311++g(d,p) level of theory.

The theoretical data was then compared with that of certain experimental results [2]

Table 1. IUPAC Nomenclature of the Studied Molecules



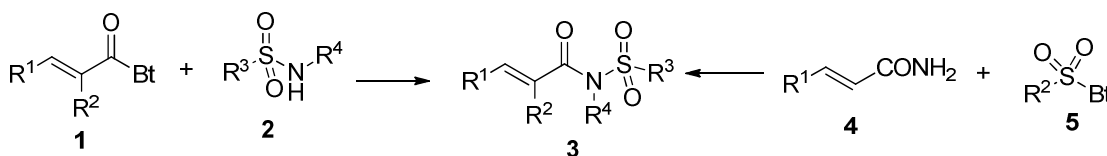
Molecule	IUPAC Name	Substituents		
		R ¹	R ²	R ³
3a	4-Methyl-N-[(E)-3-phenyl-2-propenoyl]benzenesulfonamide	Ph	H	Tol
3b	N-[(E)-3-(2-Furyl)-2-propenoyl]-4-methylbenzenesulfonamide	Fur	H	Tol
3c	4-Methyl-N-[(E)-3-(2-thienyl)-2-propenoyl]benzenesulfonamide	Thi	H	Tol
3d	N-[(E)-3-Phenyl-2-propenoyl]methanesulfonamide	Ph	H	Me

Keywords

N-(α,β -unsaturated acyl)sulfonamides, Theoretical calculation, DFT.

ÖZET

Bu çalışmada, üç N-(α,β -Doymamış açil) molekülü (3) ve yedi adet Sülfonamid (2) ile N-(α,β -doymamış açil)benzotriazol (1) ve N-(α,β -doymamış Karboksiamid(4) ile sülfonilbenzotriazol reaktantlarının(5) (Tablo 1) , belirli teorik hesaplamaları Gaussian09 programı [1] kullanılarak DFT metod ile B3LYP/6-311++g(d,p) seviyesinde hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçların önceden elde edilen deneysel verilerle karşılaştırılmaları yapılmıştır. [2]

Tablo 1. Çalışılan Moleküllerin IUPAC Adlandırılmaları.

Molekül	IUPAC Adı	Süstitüentler		
		R ¹	R ²	R ³
3a	4-Methyl-N-[(E)-3-phenyl-2-propenoyl]benzenesülfonamid	Ph	H	Tol
3b	N-[(E)-3-(2-Furyl)-2-propenoyl]-4-methylbenzenesülfonamid	Fur	H	Tol
3c	4-Methyl-N-[(E)-3-(2-thienyl)-2-propenoyl]benzenesülfonamid	Thi	H	Tol

Anahtar Kelimeler

N-(α,β -doymamış açil)sülfonamid, Teorik hesaplama, DFT.

Kaynaklar / References

- [1] Gaussian 09. Revision B.01. Gaussian Inc.. Wallingford. CT. (2009).
 [2] Alan R. Katritzky, S. Hanci, N.K. Meher, Arkivoc 2009 (iv), 115-124 , (2009).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

ENERGETICS OF ION TRANSFER THROUGH SODIUM CHANNEL

SODYUM KANALINDA İYON TRANSFERİNİN ENERJİSİ

Murat Çavuş^{1*}, Turgut Baştuğ², Serdar Kuyucak³

¹ Faculty of Education, Bozok University, Yozgat, Turkey

² Department of Material Science and Nanotechnology Engineering, TOBB ETU, Ankara, Turkey

³ School of Physics, University of Sydney, Sydney, Australia

*Corresponding author. murat.cavus@bozok.edu.tr

ABSTRACT

The crystal structure of the voltage-gated bacterial Nav channel obtained from *Arcobacter butzleri* fortunately [1]. Voltage-gated sodium channels are very important due to the onset of action potentials. Molecular dynamics modelling has been conducted to understand the structure-function relationship for this channel (as shown in figure 1). Using free energy methods, energetics of ion binding is studied and the binding energies and positions were obtained for Na^+ ions in the filter. It has been known from the experimental data that Nav and Cav channels are similar and Ca^{++} ions are permeating in the Nav channels. A potential of mean force calculation is performed for Ca^{++} ion through the channel axis of the Nav. As a result of this study we observed Ca^{++} ions have a higher binding affinity than that Na^+ . Based on these, we studied the potential of mean force for a Na^+ ion in case of a Ca^{++} ion in the filter of the channel.

We concluded that if a single calcium ion binds to the specific location of the selectivity filter of the channel, it blocks sodium permeation through sodium channel by providing high energy barrier where the calcium locate in the selectivity filter.

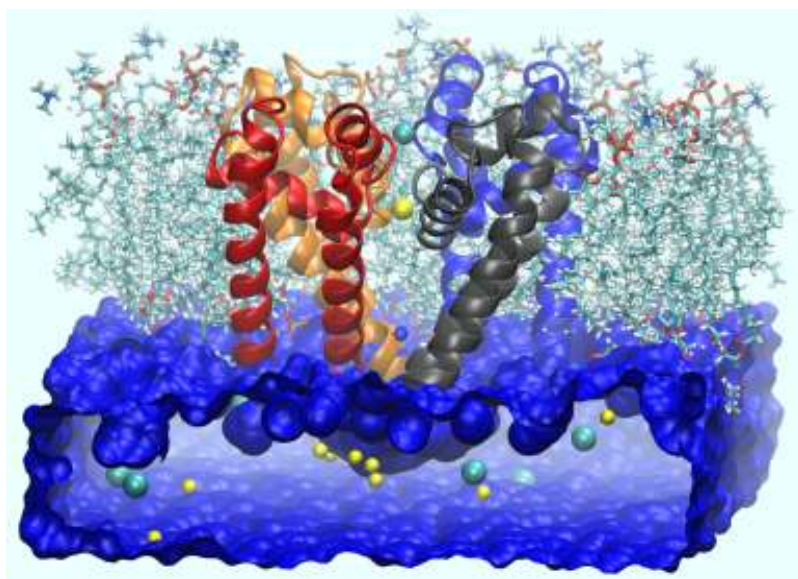


Figure 1. NavAb system.

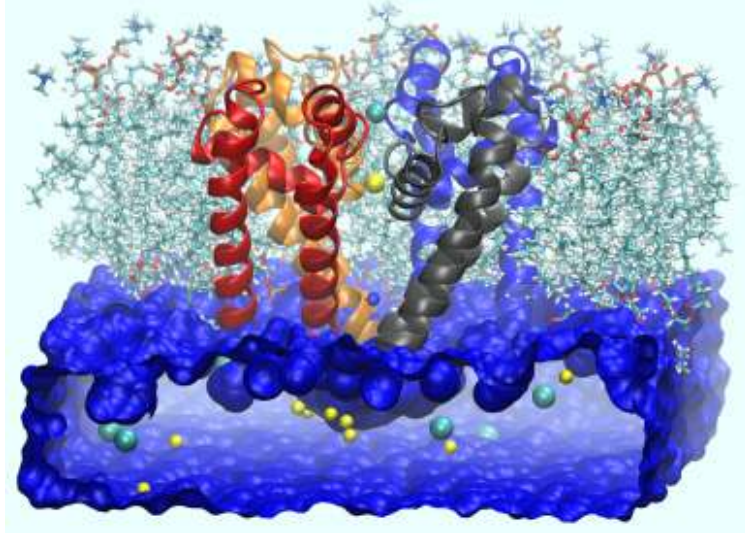
Keywords

Molecular Dynamics, potential of mean force, ion channels.

ÖZET

Voltaj-kapılı bakteriyel Nav kanalının kristal yapısı *Arcobacter butzleri*'den alınmıştır [1]. Voltaj-kapılı sodyum kanalları aksiyon potansiyellerinin başlaması için çok önemlidir. Moleküler dinamik modelleme bu kanalın yapı-fonksiyon ilişkisini anlamak için kullanılmıştır (Şekil 1'de gösterildi). Serbest enerji metodları kullanarak iyon bağlanmasının enerjisi çalışılmış, Na^+ iyonu için filtre içinde bağlanma pozisyonları ve bağlanma enerjileri elde edilmiştir. Deneysel verilerden Nav kanalının Cav kanalına benzer olduğu bilinmekte ve Nav kanalında Ca^{++} iyonu geçtiği gözlenmektedir. Ca^{++} iyonunun Nav kanalında geçmesini anlamak için kanal filtresi boyunca Ca^{++} iyonu için Ortalama Kuvvet Potansiyel hesabı (PMF) yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda Ca^{++} iyonunun Na^+ iyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir bağlanma afinitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunlardan yola çıkarak kanal fitresinde bir Ca^{++} iyonu varken Na^+ iyonunun Ortalama Kuvvet Potansiyeli çalışıldı.

Eğer tek bir kalsiyum iyonu kanalının seçici filtresinin belirli bir konumuna bağlanırsa, kalsiyumun bulunduğu bölgedeki enerji bariyerini yükselterek sodyum kanalı boyunca sodyum geçişini blokladığı sonucuna varıldı.



Şekil 1. NavAb sistemi.

Anahtar Kelimeler

Moleküler Dinamik, ortalama kuvvet potansiyeli, iyon kanalları.

Kaynaklar / References

[1] Payandeh, J., Scheuer, T., Zheng, N. and Catterall W. A., *Nature*, 475, 353-359, (2011)



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

THE GTP HYDROLYSIS MECHANISM IN ELONGATION FACTOR -TU (EF-TU)

UZAMA FAKTÖRÜ - TU'DA (EF-TU) GTP HİDROLİZ MEKANİZMASI

Ayla Başaran Kınalı¹, Bülent Balta¹, Neş'e Bilgin² and Viktorya Aviyente^{3*}

¹Istanbul Technical University, Department of Molecular Biology – Genetics and Biotechnology,
Faculty of Science, Maslak, Istanbul 34469, Turkey

²Boğaziçi University, Department of Molecular Biology and Genetics, Boğaziçi University, Bebek,
34342, İstanbul, Turkey

³Boğaziçi University, Chemistry Department, Bebek, 34342, İstanbul, Turkey

*Corresponding author. aviye@boun.edu.tr

ABSTRACT

Elongation factor Tu (EF-Tu) is a member of G protein family, and as part of a ternary complex with GTP, plays a critical function in translation by delivering aminoacyl-tRNA to the ribosome. Like other G proteins, the function of EF-Tu depends on whether GTP or GDP is bound. When EF-Tu is complexed with GTP, it can bind the aminoacyl-tRNA. Upon cognate codon-anticodon pairing, GTP is hydrolyzed and EF-Tu is separated from the ribosome leaving the aminoacyl-tRNA at the A-site. Hence, GTP hydrolysis is the critical step for the activity of the protein [1, 2].

To identify the residues involved in GTP hydrolysis mechanism of EF-Tu, we have used QM/MM methods. In particular, we have focused on the roles of Histidine 85 (His85) and Arginine 57 (Arg57) (*T. aquaticus* numbering). These residues can be situated inside or outside of the active site depending on the conditions. Therefore we have studied three different models: one with His85 in the active, one with Arg57 in the active site and one where both His85 and Arg57 are outside of the active site. Our results indicate that the presence of Arg57 or His85 in the active site decreases the activation energy, indicating that these residues have catalytic roles.

Another important issue is to determine whether the hydrolysis reaction proceeds via an associative or dissociative path [3]. To this end, different model structures representing the associative or dissociative path of GTP hydrolysis have been optimised and the energy values have been compared in order to identify the mechanism. All optimised transition structures have associative character. Stationary points involved in a dissociative mechanism could not be located, suggesting that such a mechanism is unlikely, at least for the models studied. We observe that the energy increases at the points where the dissociative path is supposed to occur.

Keywords

EF-Tu, GTP Hydrolysis, QM/MM.

ÖZET

Uzama Faktörü Tu (EF-Tu) bir G proteindir ve GTP ile üçlü kompleksi halinde doğru amino asidin ribozoma taşınmasında görev alır. Diğer G proteinlerinde olduğu gibi EF-Tu proteinin fonksiyonu GTP veya GDP bağlı olup olmamasına göre değişir. EF-Tu sadece GTP ile kompleks oluşturduğunda aminoasil-tRNA'ya bağlanabilir. Doğru kodon ve antikodon eşleşmesi sağlandığında GTP hidrolizi gerçekleşir ve EF-Tu ribozomdan ayrılarak aminoasil-tRNA'yı ribozomun A bölgesinde bırakır. GTP hidrolizi proteinin aktivitesi için en kritik adımdır [1, 2].

Bu çalışmada GTP hidrolizinde görev alan kalıntıları tespit etmek için, QM/MM metotları kullanıldı. Genel olarak Histidin 85 (His85) ve Arjinin 57 (Arg57) (*T. aquaticus* numaralandırması) kalıntılarının rolleri üzerine odaklanıldı. Bu kalıntılar koşullara bağlı olarak aktif bölgenin dışında veya içinde konumlanabilir. His85'in aktif bölgede konumlandırıldığı, Arg57'nin aktif bölgede olduğu ve her iki kalıntının da aktif bölgenin dışında olduğu farklı modeller incelendi. Sonuçlarımız Arg57 ve His85'in aktif bölgede yer alması durumunda aktivasyon enerjisinin azaldığını ve bu kalıntıların katalitik rol üstlendiğini gösterdi.

Diğer önemli bir konuda da hidroliz reaksiyonunun asosiyatif veya disosiyatif yoldan gerçekleşip gerçekleşmediğidir [3]. GTP hidrolizini temsil eden farklı asosiyatif ve disosiyatif model yapılar optimize edildi ve enerji değerleri karşılaştırıldı. Tüm optimize edilen geçiş yapıları asosiyatif karakter gösterdi. Çalışılan modellerde disosiyatif mekanizmaya ait durağan noktalar elde edilemedi. Disosiyatif mekanizmanın gerçekleşmesinin olası olduğu noktalarda enerjinin arttığını gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler

EF-Tu, GTP Hidrolizi, QM/MM.

Kaynaklar / References

- [1] I.M. Krab, A. Parmeggiani, Biochim Biophys Acta., (1998).
- [2] R.M. Voorhees, T. M. Schmeing, A.C. Kelley, V. Ramakrishnan, Science, (2010).
- [3] S.C. Kamerlin, P.K. Sharma, R.B. Prasad, A. Warshel, Quarterly reviews of biophysics, (2013).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

MIMICKING THE SECONDARY SPHERE OF HOMOPROTECATECHUATE DIOXYGENASE (HPCD) ENZYME ACTIVE SITE; A THEORETICAL STUDY

HOMOPROTEKATEKOLAT DİOKSİJENAZ (HPKD) ENZİM AKTİF MERKEZİNİN İKİNCİL KOORDİNASYON ETKİLERİNİN KURAMSAL ANALİZİ

Muhammed Buyuktemiz¹ and Yavuz Dede^{1*}

¹Chemistry Department, Gazi University, Teknik Okullar, Ankara, Turkey

*Corresponding author. dede@gazi.edu.tr

ABSTRACT

Fe-HPCD is a non-heme extradiol enzyme that operates in the oxidative ring opening pathways of aromatic compounds.[1,2] Recent studies showed that the proton transfer to afford **3** or **4** from **0** (Figure 1) is assisted by an His200 residue that is lying in the secondary sphere of HPCD active site.[3,4] Thus, the main role of His200 is acting as a Brønsted base.

Herein, we present a Density Functional Theory analysis of the energetics of a modified first coordination shell with the objective of mimicking the role of His200 by incorporation of various functional groups on one of the imidazole rings (Figure 1). The aim is to create a proton transfer agent that is adequate in terms of thermodynamic and kinetic parameters in comparison with the native protein environment. Figure 1 shows the reaction mechanism and possible functional groups capable to act as a proton shuttle.

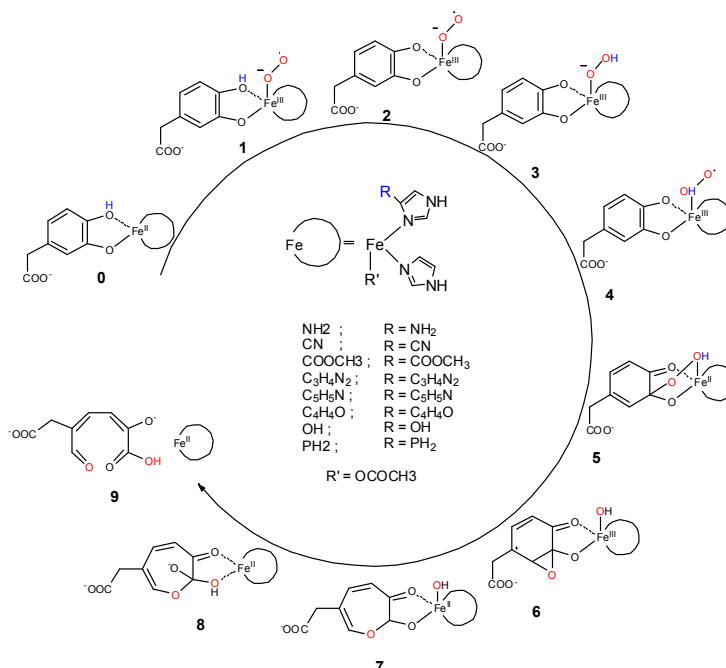


Figure 1: Reaction mechanism and substitutions on axial ligands considered in this study.

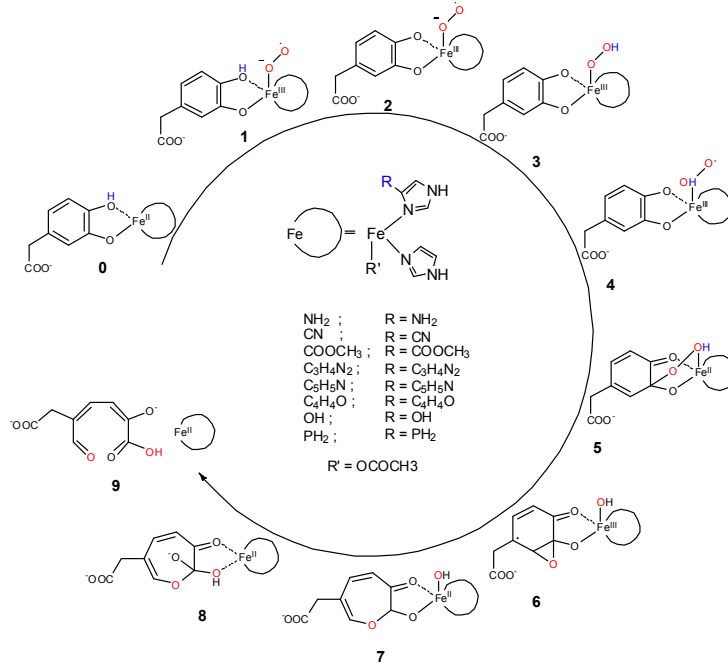
Keywords

HPCD, DFT, Reaction Mechanism, enzyme center, secondary sphere.

ÖZET

Fe-HPKD aromatik halkaların oksidatif halka açılımını gerçekleştiren, hem-olmayan (*non-heme*), bir enzimdir.[1,2] Önerilen reaksiyon mekanizmaları ve literatürdeki son çalışmalar, **0** nolu kompleksten **3** veya **4**'e (Şekil 1) erişimin ikincil koordinasyon küresinde bulunan His200 bazı aracılığı ile gerçekleştiğini öne sürmektedir. [3,4] Dolayısıyla, His200'ün reaksiyon mekanizmasında Brønsted bazı olarak rol oynadığı söylenebilir.

Araştırmamızda, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak birinci koordinasyon küresinde bulunan imidazol halkalarına farklı fonksiyonel grupların eklenmesi ile ikincil koordinasyon küresindeki His200'ün görevinin taklit edilmesine çalışılacaktır (Şekil 1). Tasarlanan proton transfer gruplarının termodinamik ve kinetik parametreler açısından doğal enzim merkezindeki tepkime ile uyumlu olması hedeflenmektedir. Şekil 1'de reaksiyon mekanizması ve proton transferini gerçekleştirebileceği düşünülen fonksiyonel gruplar listelenmiştir.



Şekil 1: Reaksiyon mekanizması ve aksiyal ligandlar üzerine eklenmesi düşünülen fonksiyonel gruplar.

Anahtar Kelimeler

HPKD, DFT, reaksiyon mekanizması, enzim merkezi, ikincil koordinasyon küresi.

Kaynaklar / References

- [1] J. D. Lipscomb. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 18 (6), 644-649 (2008).
- [2] M. M. Mbughuni, M. Chakrabarti, J. A. Hayden, K. K. Meier, J. J. Dalluge, M. P. Hendrich, E. Münck, J. D. Lipscomb. *Biochemistry*, 50 (47), 10262-10274 (2011).
- [3] G. J. Christian, S. Ye, F. Neese. *Chem. Sci.*, 3 (5), 1600-1611 (2012).
- [4] G. Dong, S. Shaik, W. Lai. *Chem. Sci.*, 4 (9), 3624-3635 (2013).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

RELATIONSHIP BETWEEN CONTACT ANGLE HYSTERESIS AND WORK OF ADHESION OF OIL DROPLETS ON PERFLUOROMETHACRYLATE-STYRENE THIN FILMS

PERFLOROMETAKRİLAT-STİREN İNCE FILMLER ÜZERİNDE YAĞ DAMLALARININ ADEZYON İŞİ VE TEMAS AÇISI KARMAŞASI ARASINDAKİ İLİŞKİLERİ

Elif ÖZEN CANSOY^{1*}; Uğur CENGİZ²

¹ Piri Reis University, Faculty of Science and Letters, Chemistry, Istanbul, Turkey

² Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Çanakkale, Turkey

*Corresponding author. ecansoy@pirireis.edu.tr

ABSTRACT

Water and oil repellencies of flat films are crucial properties of solid materials and some biomimetic surfaces that significantly depend on surface topography and chemical compositions [1,2]. The surface wettability is expressed indirectly by the contact angle (CA) measurements of a specific liquid droplet on these surfaces [1-4]. However, in practical systems, measurement of only equilibrium CA (θ_e) is not enough to explain polymer surface characteristics, so advancing (θ_a), receding (θ_r) CA's and thus the contact angle hysteresis ($CAH = \theta_a - \theta_r$) are required to accurately characterize the dewetting properties of the surfaces [1-9]. CAH of a surface is strongly affected from surface chemical heterogeneity and roughness. In addition, the relationship between the equilibrium and dynamic states (work of adhesion, W_a and CAH) is also an important parameter for the characterization of solid surfaces. Basically, the estimate of drop movement on a surface can be represented by W_a values, i.e., a higher W_{ad} value causes a higher tendency of the droplet to stick on the tilt surface.

In this study, the oil repellencies of flat perfluoroethyl alkyl methacrylate-styrene (Zonyl-TM-S) random copolymers, which were synthesized in a CO₂-expanded monomer medium at 250 bar pressure and 80 °C were investigated with various perfluoroethylalkyl contents. Flat and transparent copolymer surfaces were formed by using dip-coated on glass slides from THF as solvent. The increase in the perfluoromethacrylate content of the flat copolymers resulted in a decrease of the total surface free energy of the flat copolymer surfaces from 19.0 to 14.2 mJ/m². The oil repellencies of (Zonyl-TM-S) copolymers in the terms of contact angle hysteresis was compared with perfluoroethyl alkyl methacrylate-methyl methacrylate copolymer (Zonyl-TM-ran-MMA) by using oil drops with varying surface tensions between 20.9 mN/m and 26.9 mN/m. The effect of liquid surface tension and wt.% content of Zonyl-TM on oleophobicities of the surfaces were also examined. Increase in hydrocarbon chain lengths also caused an increase in the measured CA values due to the weaker adhesion interactions between the liquid drop and the solid surface. Increase in wt.% Zonyl-TM content of the copolymers resulted in a decrease in W_a values due to the increase of fluorine atoms in copolymer surfaces. The relationship between $\Delta \cos \theta = (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ and W_a values, liquid surface tensions and also perfluoro alkyl wt.% content of the copolymer were also investigated. Furthermore, the CAH and oil repellency differences between the p(Zonyl-TM-ran-S) and p(Zonyl-TM-ran-MMA) thin copolymer films with similar Zonyl-TM contents were also compared within this work. An increase was found in CAH values with the increase of hydrocarbon liquid chain length and thus liquid surface tension. This is due to the increase in cohesion interactions between liquid molecules and resulted in a decrease in adhesion interactions between the solid surface and the liquid drop.

Keywords

Oleophobic, perfluoromethacrylate copolymers, contact angle hysteresis, work of adhesion.

ÖZET

Düz yüzeylerin su ve yağ itici özellikleri katı malzemeler için oldukça önemli özelliklerdir ve yüzey topografisi ve kimyasal kompozisyona oldukça bağlıdır [1-2]. Bu yüzeyler üzerinde belirli bir sıvının temas açısı ölçümüyle yüzeylerin ıslanabilirlikleri indirekt olarak açıklanabilir [1-4]. Ancak, pratikte sadece denge temas açısı (θ_e) ölçümü polimer yüzeylerin özelliklerini açıklamak için yeterli değildir, ilerleyen (θ_a) ve gerileyen (θ_r) temas açıları ve bunların farkı olarak da temas açısı karmaşasının ($CAH = \theta_a - \theta_r$) hesaplanması yüzeylerin ıslanabilirliklerinin doğru olarak tayin edilebilmesi için gerekmektedir [1-9]. CAH yüzeyin pürüzlülüğünden ve kimyasal heterojenliğinden oldukça etkilenmektedir. Buna ilaveten, denge ve dinamik haller (adezyon işi, Wa ve CAH) arasındaki ilişki de katı yüzeylerin karakterizasyonunda oldukça önemli parametrelerdir. Temel olarak, bir yüzey üzerinde damla hareketinin tahmin edilmesi Wa değerleri ile ifade edilebilir; örneğin Wa değerindeki artış, eğimli bir yüzey üzerinde damlanın yapışma eğiliminin daha kuvvetli olmasına neden olur.

Bu çalışmada, CO_2 ortamında 250 bar basınç ve $80^\circ C$ ' da sentezlenen perfloroetil alkil metakrilat - stiren (Zonyl-TM-S) random kopolimerlerinin düz filmlerinin yağ itici özellikleri perfloro içeriklerine bağlı olarak araştırılmıştır. Düz ve transparan filmler cam slaytlar üzerine THF çözücüsünden daldırarak kaplanmıştır. Kopolimerlerin perflorometakrilat içeriğindeki artış, düz kopolimer filmlerin yüzey enerjilerinin 19.0 mJ/m^2 ' den 14.2 mJ/m^2 değerine azalmasına neden olmuştur. Zonyl-TM-S kopolimer filmleri ile perfloro etil alkil metakrilat - metil metakrilat (Zonyl-TM-ran-MMA) filmlerinin CAH değerleri farklı yüzey gerilimine sahip (20.9 mN/m ve 26.9 mN/m aralığında) yağlar kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sıvı yüzey gerilimi ve wt.% Zonyl-TM içeriklerinin yüzeylerin oleofobiklikleri üzerine etkisi de araştırılmıştır. Hidrokarbon sıvılarının zincir uzunluklarındaki artış, sıvı damlası ve katı yüzey arasındaki zayıf adezyondan dolayı temas açısı değerlerinde de artmaya neden olmaktadır. Kütlece Zonyl-TM içeriği arttıkça kopolimer yapısındaki flor atomlarının miktarındaki artış nedeniyle Wa değerlerinde azalma meydana gelmektedir. $\Delta \cos \theta = (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$ ve Wa değeri, sıvı yüzey gerilimleri ve ayrıca perfloro alkil wt% içerikleri arasındaki ilişki de incelenmiştir. p(Zonyl-TM-ran-S) ve p(Zonyl-TM-ran-MMA) ince kopolimer filmlerinin CAH ve oleofobiklikleri arasındaki fark da bu çalışma kapsamında ayrıca kıyaslanmıştır. Hidrokarbon sıvılarının zincir uzunlukları ve dolayısıyla sıvı yüzey gerilimi arttıkça CAH değerlerinde de artış meydana geldiği bulunmuştur. Bu durum, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon etkileşimlerinin artmasından ve buna bağlı olarak da sıvı damlası ile katı yüzey arasındaki adezyon etkileşiminin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Anahtar kelimeler:

Oleofobik, perflorometakrilat kopolimerleri, temas açısı karmaşası, adezyon işi

Kaynaklar / References

- [1] H.Y. Erbil, Surface chemistry of solid and liquid interfaces, Blackwell Publishing: Oxford, 2006.
- [2] X. Gao, X. Yao, and L. Jiang, *Langmuir*, 23, 4886-4891, (2007).
- [3] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quere, Capillarity and Wetting Phenomena, Springer, Berlin, 2003.
- [4] E. Bormashenko and V. Starov, *Colloid Polym Sci.*, 291, 343-346, (2013).
- [5] H.Y. Erbil, G. McHale, S.M. Rowan and M.I. Newton, *Langmuir*, 15, 7378-7385. (1999).
- [6] A. Hozumi, D.F. Cheng and M. Yagihashi, *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 582-587. (2011).
- [7] A. Hozumi and T.J. McCarthy, *Langmuir*, 26, 2567-2573, (2010).
- [8] L.C. Gao and T.J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9052-9053, (2006).
- [9] W. Chen, A.Y. Fadeev, M.C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood, and T.J. McCarthy, *Langmuir*, 15, 3395-3399, (1999).



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry
Owned by the Turkish Chemical Society
Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org
Founded in February, 2014

ATP HYDROLYSIS MECHANISM OF THE HSP70 CHAPERONE PROTEIN

HSP70 ŞAPERON PROTEİNİNİN ATP HİDROLİZ MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Oğuzhan Maraba^{1*}, Gizem Dinler Doğanay¹, Bülent Balta¹

¹Istanbul Technical University Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science,
Maslak, Istanbul 34469, Turkey

*Corresponding author. maraba@itu.edu.tr

ABSTRACT

Hsp70 is a 70 kDa chaperone protein which consist of a 45 kDa N-terminal ATPase domain and a 25 kDa C-terminal substrate binding domain [1]. A linker containing a conserved VLLL sequence connects the two domains and functions in allosteric communication between them [2]. When ATP is bound, the affinity of Hsp70 to substrates, which are misfolded proteins, is low. Upon substrate binding, ATP is hydrolyzed into ADP and the affinity to the substrate increases. Exchange of ADP with an ADP causes the release of the substrate and the new turnover begins [1].

In this study, N-terminal ATPase domain is studied to determine the ATP hydrolysis mechanism of the protein. QM/MM ONIOM method with M062X for QM level and AMBER force field for the MM level is used in this study.

In general, phosphate hydrolysis reactions can take place either through an associative or a dissociative mechanism depending on the environment. Therefore, both mechanisms are tested in order to identify lowest energy pathway [3].

Some amino acids in the active site may potentially act in acid/base catalysis. To test this hypothesis, proton transfer from K70, D194 or D201 to ATP is investigated.

Keywords

Hsp70, ATP hydrolysis, ONIOM.

ÖZET

Hsp70, 45 kDa N-terminal ATPaz domain ve 25 kDa C-terminal substrat bağlama domain içeren 70 kDa'lık bir şaperon proteindir [1]. Bu domainlerin arasında bunları birbirine bağlayan, korunmuş VLLL sekansı içeren bir bağlayıcı bölge bulunur ve iki domain arasında allosterik iletişimi sağlar [2]. ATP bağlı durumda Hsp70'in substratlarına, yani yanlış katlanmış proteinlere olan afinitesi düşüktür. Substrat bağlandıktan sonra ATP hidrolizlenerek ADP'ye dönüşür ve substrata olan afinite yükselir. ADP'nin ATP ile değişimi substratın salınmasını sağlar ve yeni bir döngü başlar [1].

Bu çalışmada, ATP hidroliz mekanizmasını belirlemek için N-terminal ATPaz domaini ile çalışılmıştır. Metod olarak QM/MM ONIOM metodu ve QM seviye için M062X ve MM seviye için ise AMBER kuvvet alanı kullanılmıştır.

Fosfat hidroliz reaksiyonları ortam koşullarına bağlı olarak assosiyatif veya dissosiyatif yolları izleyebilirler. O nedenle, en düşük enerjili yolu belirlemek için iki mekanizma da denenmiştir [3]. Aktif merkezdeki bazı amino asitlerin asit/baz katalizi yapabilme ihtimali göz önünde bulundurularak, K70, D194 ve D201'den ATP'ye proton transferi birbirlerinden ayrı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Hsp70, ATP hidrolizi, ONIOM.

Kaynaklar / References

- [1] Mayer M.P. and Bukau B., *CMLS, Cell. Mol. Life Sci.*, 62, 670-684, (2005).
- [2] Swain J. F., Dinler G., Sivendran R., Montgomery D.L., Stotz M. and Gierasch L.M., *Molecular Cell*, 26, 27-39, (2007).
- [3] Klahn M., Rosta E. and Warshel A., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15310-15323, (2006).