

Fmoc Grubu Taşıyan Dipeptit Yapılarının Termal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Eray Çalışkan^{1*}, Fatih Biryan², Kenan Koran²

¹Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bingöl, Türkiye

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ, Türkiye

*ecaliskan@bingol.edu.tr^{ID}, fatihbiryan@gmail.com^{ID}, kenan.koran@gmail.com^{ID}

Makale gönderme tarihi: 19.10.2021, Makale kabul tarihi: 08.03.2022

Öz

Bu çalışmada Fmoc grubu ile korunmuş amino asitler ile karboksilik asit ucu metil ester olan amino asitlerin reaksiyonu bir seri dipeptit bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapısı FT-IR, ¹H-¹³C NMR spektroskopisi teknikleriyle karakterize edildi. Bileşiklerin termal bozunma sıcaklıkları oda sıcaklığından 600°C'ye kadar azot atmosferinde termogravimetrik analiz yöntemiyle belirlendi. Dipeptitlerin TGA eğrileri incelendiğinde termal bozunma sıcaklıkları 181 ile 200 °C aralığında değiştiği gözlemlendi. Dipeptitlerin 1-30 kHz frekans aralığında empedans analizör cihazı ile elektriksel davranışları incelendi. Dielektrik sabiti, dielektrik kayıp, suseptans ve empedans parametrelerindeki değişim frekansın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Dipeptitlerin dielektrik sabiti 5.99 ile 6.67 aralığında değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Dipeptit, dielektrik analiz, termal özellik

Investigation of Thermal and Electrical Properties of Dipeptides Containing Fmoc Group

Abstract

In this study, a series of dipeptide compounds were synthesized as a result of the reaction of Fmoc group protected amino acids and amino acids with carboxylic acid end methyl esters with triazine reagent. The structures of the synthesized compounds were characterized by FT-IR, ¹H and ¹³C APT NMR spectroscopy techniques. The thermal decomposition temperatures of the compounds were determined by thermogravimetric analysis method in nitrogen atmosphere from room temperature to 600 °C. When the TGA curves of the dipeptides were examined, it was observed that the thermal decomposition temperatures varied between 181 and 200 °C. The electrical behavior of the dipeptides was investigated with an impedance analyzer in the frequency range of 1-30 kHz. The variation in dielectric constant, dielectric loss, susceptibility and impedance parameters were investigated as a function of frequency. The dielectric constant of the dipeptides ranges from 5.99 to 6.67.

Keywords: Dielectrical analysis, dipeptides, thermal properties

GİRİŞ

Fonksiyonel malzemelerin gelişimi, optik, mekanik, elektrik, termal, biyolojik özelliklerinden dolayı araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Tasarımları nedeniyle bu tür malzemeler optik iletişim, lazer işleme, optik hesaplama, enerji depolama, dinamik holografi ve ilaç salınım sistemleri gibi birçok alanda uygulanabilir (Darling ve Jeoma, 2020; Narayan ve Dharmaprakash, 2002).

9-florenilmetiloksisikarbonil (Fmoc) grubu ile modifiye edilmiş amino asitler ve kısa peptitler, seçkin kendiliğinden kurulma özelliklerine sahiptir ve Fmoc parçasının yapı taşlarının birleşmesini destekleyebilen doğal hidrofobikliği ve aromatikliği nedeniyle uygulamalar için farklı potansiyel özellik gösterir (Tao ve ark., 2016).

İnorganik malzemelerle karşılaştırıldığında, organik malzemeler, gerekli asimetrik polarizasyonu artıran delokalize p-elektron sistemleri ve zayıf Vander Waals kuvvetlerinin varlığı nedeniyle üstün doğrusal olmayan optik özelliklere (NLO) özelliklerine sahiptir (Lydia ve Vasudevan, 2008). Organik maddeler sınıfında, amino asitler, ilginç doğrusal olmayan optik özellikleri, geniş optik şeffaflıkları, zwitteriyonik yapıları ve kiral simetrisi nedeniyle NLO çalışmasında büyük öneme sahiptir (Ramesh Kumar ve ark., 2005).

Termogravimetrik analiz (TGA), genel olarak bir numunenin kütlesinin sabit ısıtma hızında sıcaklığın fonksiyonu veya sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak ölçüldüğü analiz yöntemidir. TGA yöntemi organik bileşiklerin kimyasal kinetiklerinin ve bozunma karakteristiklerinin incelenmesinde kullanılan ısı tekniklerinden birisidir (Sokoto ve ark., 2016; Amini ve ark., 2019). Organik bileşiklerin termal kararlılıklarına bağlı olarak termal davranışlarının araştırılması birçok uygulama için kullanılmaktadır. Termogravimetrik analiz (TGA) metodu bu amaç için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir (Kurt, 2009). Analiz kolaylığı ve kesin sonuç vermesi yönünden termogravimetrik analiz metodu organik-inorganik bileşikler ve polimerlerin termal kararlılıklarının yanında termal bozunma aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Kurt, 2010). Son yıllarda çeşitli katı malzemeleri değerlendirmenin en yaygın tekniklerinden biri olan dielektrik özellikleri üzerinde çalışmalar ilgi görmüştür. Dielektrik sabiti, dielektrik kayı ve iletkenlik değerleri cihazların tasarımında gerekli olan çok önemli parametrelerdir ve ayrıca, malzemelerin fiziksel veya kimyasal durumu hakkında birçok veriyi gün ışığına çıkarırlar. Bileşiklerin dielektrik davranışları, polar gruplarının yük dağılımı ve istatistiksel termal davranışı ile belirlenir. Bu dielektrik parametreler, çok fonksiyonlu elektronik ve optoelektronik cihazlarda malzeme olarak birçok potansiyel uygulama alanına sahiptir (Ramachandra Raja ve ark., 2009; Suneetha ve Rajan Babu, 2018).

Literatürde bazı organik bileşiklerin bir takım fiziksel özelliklerinin araştırılmasına yönelik bazı çalışmalar bulunmasına rağmen, kalkon gruplu poliakrilamit'in termal ve dielektrik özelliklerinin birlikte belirlenmesine yönelik çalışmalara rastlanılmamıştır. Bu çalışmada ilk olarak farklı amino asit dizilimine sahip olan yeni dipeptit

bileşikleri hazırlandı ve karakterize edildi. Termal özelliklerini belirlemek amacıyla oda sıcaklığından başlayarak ısıtılan numunenin kütle kaybı incelendi ve termal bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldı. Dipeptit bileşiklerinin elektrik alan altında polar grupların yük dağılımını ve alternatif iletkenliğinin belirlenmesi için empedans analizör ile frekansın bir fonksiyonu olarak dielektrik özellikleri ölçüldü ve karşılaştırmalı olarak grafiği çizildi.

MATERİYAL ve METOD

Sentez basamaklarında kullanılan 2-kloro-4,6-dimetoksi-1,3,5-triazin (CDMT), N-metil morfolin, ve asetonitril Sigma-Aldrich, NMR analizinde kullanılan DMSO-d₆ Merck firmasından temin edilmiştir. Bileşiklerin karakterizasyonunda ve fiziksel ölçümlerinde; FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicole IS5 FT-IR spektrometre cihazı ile NMR Spektrumları Bruker Avance III-400, TGA analizleri SHIMADZU marka DTG-60 termal analiz cihazı ve dielektrik parametrelerin ölçümlerinde HIOKI IM3536 marka LCR metre cihazı kullanılmıştır.

Genel Sentez Yöntemi

Amino kısmı Fmoc grubu ile korunmuş amino asit (1.00 mmol), CDMT (1.1 mmol) ve karboksilik asit ucu metil ester olan amino asit tek boyunlu reaksiyon balonuna ilave edilir ve asetonitril eklenerek karışmaları sağlanır (Şema 1). Oda sıcaklığında N-metil morfolin (1.5 mmol) karışıma damla damla eklenir. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapılır. Sonlanan reaksiyonun çözücüsü $\frac{3}{4}$ oranında döner buharlaştırıcı altında uzaklaştırılır. İçinde saf su bulunan behere ilave edilir. İlk etapta eklenen madde tamamen çözüldükten sonra çökeltme gözlenir. Karışımdan süzülerek ayrılan hedef ürün kurumaya bırakılır. Elde edilen bileşiklerin yapı aydınlatmaları FT-IR, ¹H ve ¹³C APT NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir (Kamiński 1997).

Fmoc-Gly-Gly-OMe bileşiği yukarıda belirtilen genel sentez yöntemi uygulanarak %76 verim ile beyaz katı madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğe ait ¹H ve ¹³C NMR verileri literatür ile uyumludur (Dzubeck ve Schneider 2000) ve şu şekildedir; ¹H NMR (DMSO-d₆) δ : 8.33 – 8.30 (t, 1H, -NH), 7.92 – 7.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.75 – 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.65 – 7.62 (t, 1H, -NH), 7.44 – 7.42 (t, 2H), 7.37 – 7.33 (t, 2H), 4.31 – 4.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.26 – 4.22 (t, 1H), 3.88 – 3.87 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 3.68 -

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.1011511

3.66 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.64 (s, 3H). ^{13}C -APT NMR (DMSO- d_6): 170.75, 170.17, 156.95, 144.32, 141.20, 128.12, 127.57, 120.61, 66.21, 52.18, 47.08, 43.70. Elemental analysis: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ required C, 65.21; H, 5.47; N, 7.60/ found C, 64.98; H, 5.51; N, 7.59.

Fmoc-Gly-Ala-OMe bileşiği yukarıda belirtilen genel sentez yöntemi uygulanarak %71 verim ile gri renkli katı madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğe ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri literatür ile uyumludur (Ramesh ve ark., 2011) şu şekildedir; ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.36 – 8.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, -NH), 7.92 – 7.91 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.75 – 7.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.59 – 7.56 (t, 1H, -NH), 7.45 – 7.42 (t, 2H), 7.36 – 7.33 (t, 2H), 4.28 (s, 2H), 3.64 (s, 3H), 1.30 – 1.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H). ^{13}C -APT NMR (DMSO- d_6): 173.51, 169.44, 156.93, 144.32, 141.19, 128.12, 127.56, 125.75, 120.61, 66.17, 52.38, 47.97, 47.07, 43.45, 17.56. Elemental analysis: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ required C, 65.96; H, 5.80; N, 7.33/ found C, 65.88; H, 5.69; N, 7.39.

Fmoc-Ala-Gly-OMe bileşiği yukarıda belirtilen genel sentez yöntemi uygulanarak %77 verim ile gri renkli katı madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğe ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri literatür ile uyumludur (Murakami ve ark., 1996) şu şekildedir; ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.34 – 8.31 (t, 1H, -NH), 7.92 – 7.90 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.77 – 7.74 (t, 2H), 7.62 – 7.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.45 – 7.42 (t, 2H), 7.37 – 7.33 (t, 2H), 4.29 – 4.23 (m, 2H), 4.14 – 4.10 (m, 1H), 3.89 – 3.84 (m, 2H), 3.64 (s, 3H), 1.26 – 1.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H). ^{13}C -APT NMR (DMSO- d_6): 173.59, 170.74, 156.17, 144.39, 144.27, 141.19, 128.12, 127.56, 125.81, 120.59, 66.11, 52.16, 50.31, 47.10, 41.00, 18.63. Elemental analysis: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ required C, 65.96; H, 5.80; N, 7.33/ found C, 65.92; H, 5.71; N, 7.28.

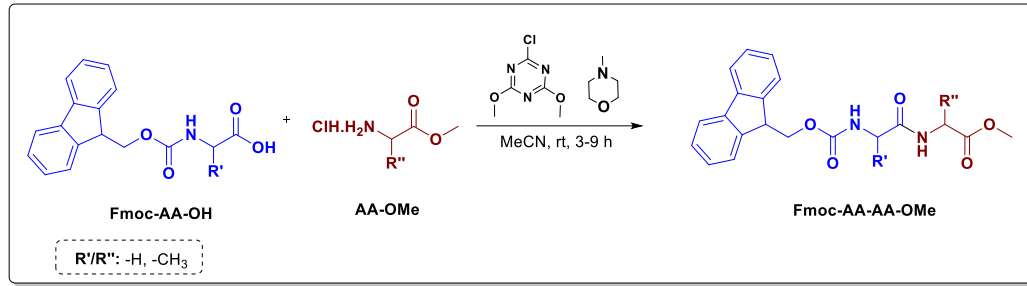
Fmoc-Ala-Ala-OMe bileşiği yukarıda belirtilen genel sentez yöntemi uygulanarak %79 verim ile gri renkli katı madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğe ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri literatür ile uyumludur (Davies and Hakeem 1984) şu şekildedir; ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.35 – 8.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, -NH), 7.92 – 7.90 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.76 – 7.73 (t, 2H), 7.57 – 7.55 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.45 – 7.42 (t, 2H), 7.36 – 7.32 (t, 2H), 4.31 – 4.20 (m, 4H), 4.13 – 4.06 (m, 1H), 4.06 (s, 3H), 1.30 – 1.29 (d, $J = 4.0$ Hz,

3H), 1.24 – 1.23 (d, $J = 4.0$ Hz, 3H). ^{13}C -APT NMR (DMSO- d_6): 173.52, 173.05, 156.13, 144.39, 144.27, 141.19, 128.11, 127.55, 125.79, 120.60, 66.05, 52.33, 50.03, 47.96, 47.09, 18.56, 17.35. Elemental analysis: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ required C, 66.65; H, 6.10; N, 7.07/ found C, 66.88; H, 5.99; N, 6.95.

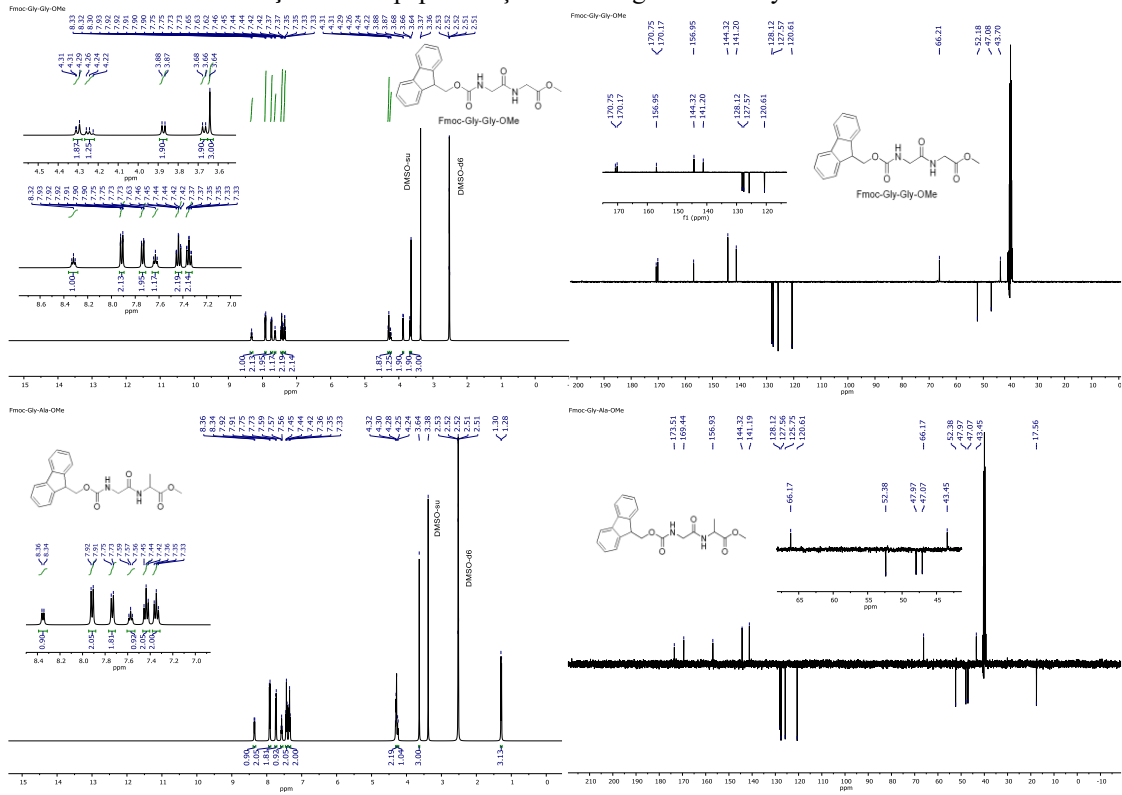
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elde edilen dört hedef bileşiğin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 1-2’de görülmektedir. Spektrumlarda görülen karakteristik pikler dipeptit bileşiklerinin başarılı bir şekilde elde edildiğini kanıtlamaktadır. Öncelikle giriş maddelerinden Fmoc korumalı amino asidin karboksilik asit protonunun kaybolması ve bu yapıya bağlanan diğer amino asit grubuna ait alifatik piklerin varlığı ve oluşan amit bağına ait NH protonunun varlığı yapıların elde edildiğini göstermektedir. Fmoc-Gly-Ala-OMe bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde hedef bileşiğe ait glisin amino asitinde mevcut olan $-\text{CH}_2$ protonlarının 4.28 ppm’de, bu gruba bağlanan alanin amino asidinden gelen $-\text{CH}_3$ protonları 1.30 ppm’de, $-\text{CH}$ protonu 4.25 ppm’de ve metil esterine ait $-\text{OCH}_3$ protonları 3.64 ppm’de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 3’te verilen karşılaştırmalı FT-IR spektrumunda karakteristik olarak 1740 cm^{-1} ’deki yapıya yeni katılan ester karbonil pikinin varlığı ve giriş maddesine ait karboksilik asitin $-\text{OH}$ pikinin kaybolması da yapının başarılı bir şekilde elde edildiğini ispatlamaktadır.

FT-IR spektrumunda absorbanza karşılık gelen pik şiddeti ise bağın polarizasyonu ile ilgilidir. Bir moleküldeki fonksiyonel grubun polarizasyonu ne kadar fazla ise IR piki o kadar şiddetlidir ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ gibi). Bu çalışmadaki dipeptit bileşiklerindeki karbonil grubunun bağ polarizasyonunu ve çift bağ karakteri hidrojen bağı etkisi ile azaldığı bu nedenle pik şiddetini düşürdüğü düşünülmektedir. Dipeptitlerin olası molekül içi hidrojen bağları Şekil 3’de gösterilmiştir. Literatürde benzer yapıların FT-IR spektrumlarında da bu durum gözlenmektedir (Gong ve ark., 2016; Zeng ve ark., 2014; Athanasiou ve ark., 2020)

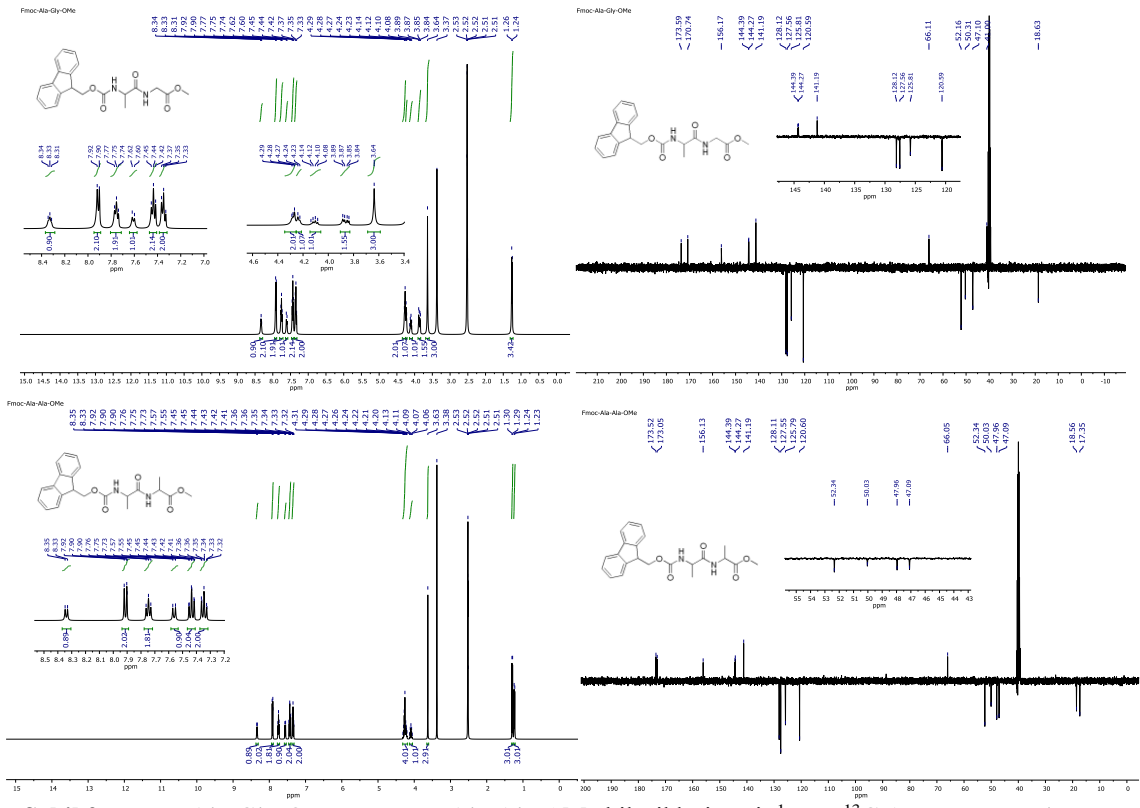


Şema 1. Dipeptit bileşiklerine ait genel sentez yöntemi

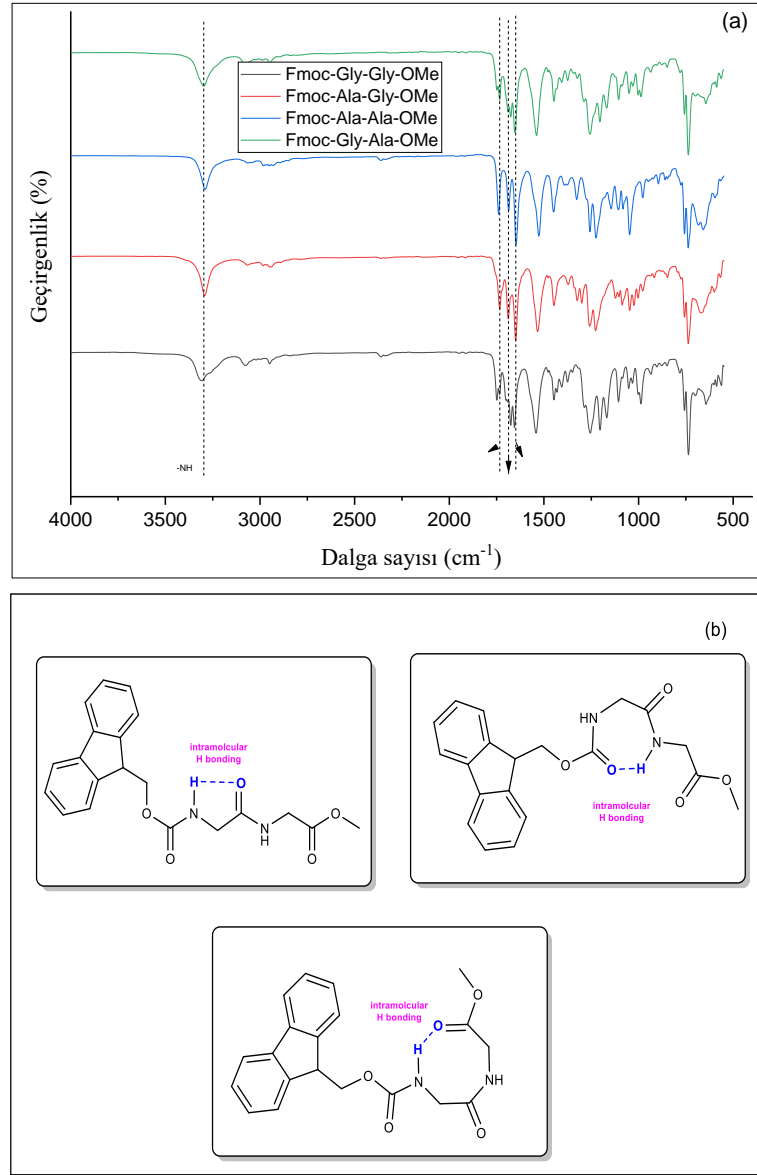


Şekil 1. Fmoc-Gly-Gly-OMe ve Fmoc-Gly-Ala-OMe bileşiklerine ait ¹H ve ¹³C APT NMR spektrumu

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.1011511



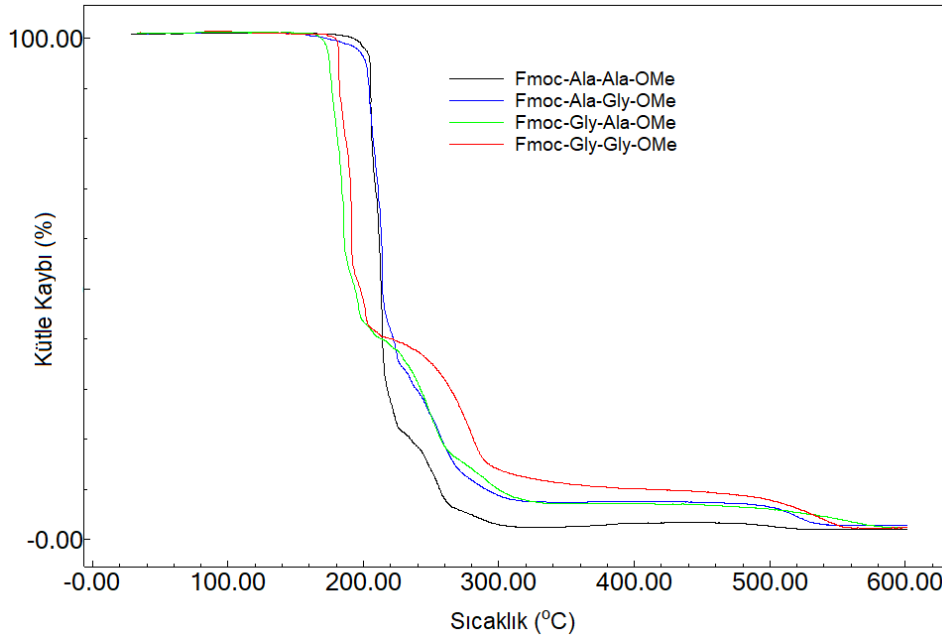
Şekil 2. Fmoc-Ala-Gly-OMe ve Fmoc-Ala-Ala-OMe bileşiklerine ait ¹H ve ¹³C APT NMR spektrumu



Şekil 3. a) Hedef bileşiklere ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu b) Olası molekül içi hidrojen bağları

Tablo1. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki TGA sonuçları

Isıtma Hızı (°C)	T _{baş} (°C)	T _{%50} (°C)	600'deki atık (%)
Fmoc-Ala-Ala-OMe	200	214	1.9
Fmoc-Ala-Gly-OMe	196	214	1.9
Fmoc-Gly-Ala-OMe	170	194	2.4
Fmoc-Gly-Gly-OMe	181	198	2.1



Şekil 4. Dipeptit bileşiklerinin TGA eğrileri

Dipeptitlerin Termal Özellikleri

Dipeptitlerin termal özellikleri sabit ısıtma hızında sıcaklığın fonksiyonu olarak TGA ölçümlerinden belirlendi. Vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutulmuş toz halindeki maddelerden ortalama 5 mg tartılıp azot gazı atmosferinde 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızıyla sırasıyla oda sıcaklığından başlayarak ve 600 °C hedef sıcaklığına kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi. Karşılaştırmalı TGA grafiği Şekil 4'da verilmiştir.

Dipeptitlerin TGA eğrileri incelendiğinde termal bozunma sıcaklıkları 181 ile 200 °C aralığında değişmektedir. Genel olarak iki aşamalı bozunma gösteren dipeptit bileşiklerinin ilk kademede ani kütle kaybının yapıdaki Fmoc grubunun ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fmoc grubu dipeptit yapılarının kütlece ortalama %45-50 ye karşılık gelmektedir. Yüzde elli kütle kaybına karşılık sıcaklıklarda birbirine çok yakın olarak belirlenmiştir. Dipeptitlerin TGA sonuçları Tablo 1'de özetlenmiştir.

Dipeptitlerin Dielektrik Özelliklerinin Belirlenmesi

Dipeptitlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla toz halindeki numuneler hidrolik press makinesi kullanılarak 5 ton altında pellet haline getirildi. Bu amaç için ortalama 80-100 mg numune 13 mm çapındaki disk aparatına konuldu ve kademeli

bir şekilde basınç uygulanarak pürüzsüz yüzeye sahip pelletler oluşturuldu. Elde edilen pelletlerin kalınlıkları analiz sonrası hesaplamalarda kullanılmak üzere dijital bir kumpas yardımıyla hassas bir şekilde ölçüldü. Numuneler sırayla iki kondaktör arasına alınarak bağlantıları yapıldıktan sonra empedans analizörden uygulanan elektrik alan aralığında dielektrik parametreleri belirlendi (1-30 kHz). Oda sıcaklığında kaydedilen kapasitans, dielektrik kayıp faktörü ve konduktans değerleri kullanılarak aşağıdaki formüller yardımıyla dielektrik özellikleri hesaplandı (Gurgenc ve Biryant, 2020).

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A\epsilon_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' DF \quad (2)$$

$$\sigma = G_p \frac{d}{A} \quad (3)$$

A: Numunenin alanı (cm²);

ϵ' : Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F);

ϵ'' : Dielektrik kayıp

d: Numunenin çapı (cm)

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹⁴ F cm⁻¹)

Research article/Araştırma makalesi
DOI: 10.29132/ijpas.1011511

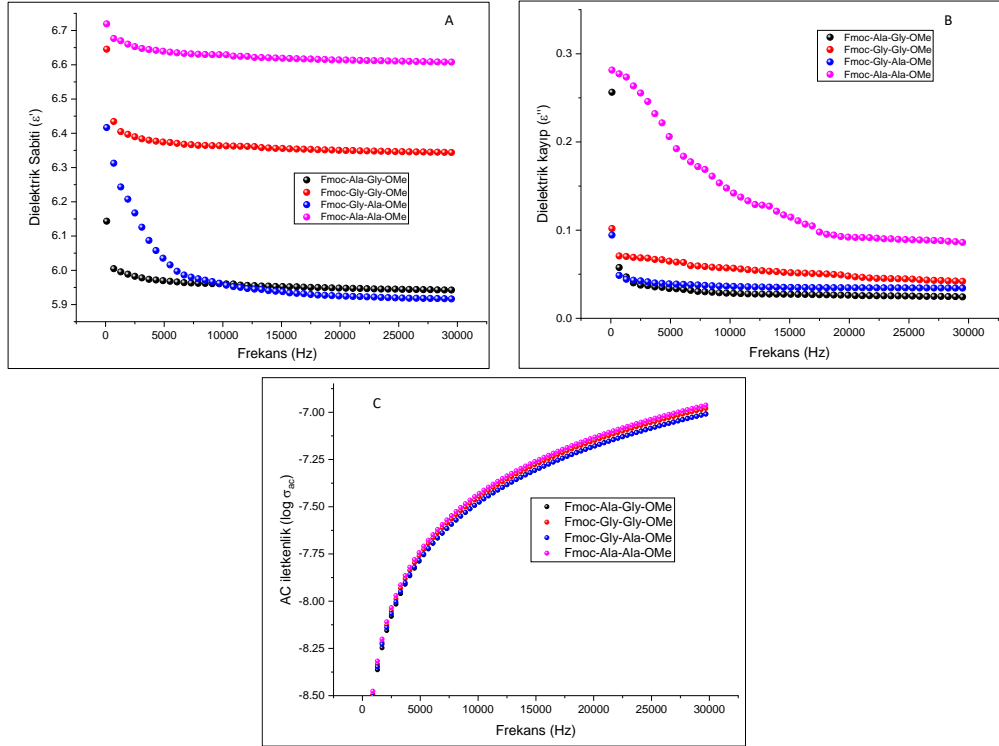
Sentezlenen dipeptit bileşiklerinin hesaplanan dielektrik sabiti değerleri Şekil 5' de dielektrik kayıpları Şekil 7'de frekansın bir fonksiyonu olarak gibi grafiğe geçirilmiştir. Düşük frekans bölgesinde dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinde artan frekansla önemli bir düşüş yaşanırken daha yüksek frekans bölgesinde bu düşme eğilimi oldukça azalmakta ve neredeyse sabit bir değerde kalmaktadır. Bu davranışın sebebinin düşük frekans bölgesinde malzemede oluşan arayüzey, atomik ve elektronik polarizasyonunun çok etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Li ve ark., 2003; Ilangovan ve ark., 2017). Bu etkilerden atomik ve elektronik polarizasyonlar ani gelişen etkileşimlerdir ve dielektrik özelliklerin frekansa bağlılığını çok etkilemez (Çalışkan ve ark., 2020; Pethrick ve Hayward 2002). Dielektrik kayıp değeri ölçüm esnasında malzemeye uygulanan elektromanyetik enerjinin ısı enerjisine dönüşen kısmıdır (Çalışkan ve ark., 2021; Ilgaz ve Perin 2021).

Bir devreden geçen akımın iletim kapasitesinin değişiminin bir ölçüsü olan susseptans değerlerinin frekansla değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Susseptans akım ile devrede depolanan enerjinin bir ifadesidir ve ölçümün temeli paralel kapasitansa (C_p) dayanmaktadır (Zhang ve ark., 2007). Artan frekansla birlikte susseptans değerleri de artış göstermektedir. Bu artışın nedeninin yönelme polarizasyonunun etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

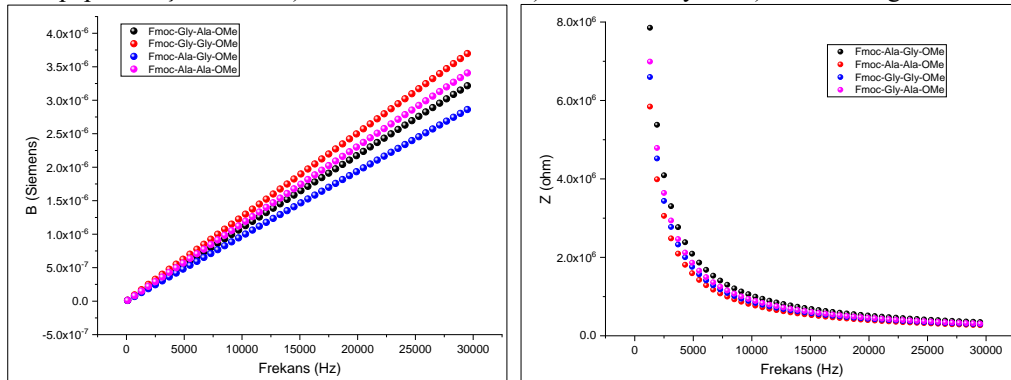
Empedans, malzemeye gerilim uygulandığında bir elektrik devresinin akımın geçişine karşı gösterdiği zorluğun ölçüsüdür. Empedans Z harfi ile gösterilir ve birimi ohm(Ω)' dur (Yakuphanoglu ve ark., 2004). Empedans ölçümlerinin frekansla değişimi Şekil 8'de görülmektedir. Artan frekans ile empedans değerindeki düşüş, molekül içindeki serbest hacim artışından kaynaklı artan segmental hareketliliğin verdiği hasardan kaynaklanabilir (Dinesh ve rk., 2010).

Tablo 2. Dipeptitlerin oda sıcaklığı ve 10 kHz'deki Dielektrik Sonuçları

Dipeptit	ϵ'	ϵ''	σ_{ac}	$\log \sigma_{ac}$
Fmoc-Ala-Ala-OMe	6.67	0.274	4.09×10^{-9}	-8.38
Fmoc-Ala-Gly-OMe	5.99	0.491	3.66×10^{-9}	-8.43
Fmoc-Gly-Ala-OMe	6.25	0.044	3.80×10^{-9}	-8.41
Fmoc-Gly-Gly-OMe	6.40	0.070	3.92×10^{-9}	-8.40



Şekil 5. Dipeptit bileşiklerinin A) dielektrik sabitinin B) dielektrik kaybın C) ac iletkenliğinin frekansla değişimi



Şekil 6. Dipeptit bileşiklerinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi

Research article/Araştırma makalesi
 DOI: 10.29132/ijpas.1011511

SONUÇ

Bu çalışmada Fmoc grubu ile korunmuş amino asitler ile karboksilik asit ucu metil ester olan amino asitlerin reaksiyonu sonucu sentezlenen dipeptit bileşiklerinin sentezlenen termal özellikleri oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar azot atmosferinde termogravimetrik analiz yöntemiyle belirlendi. Termogramlar incelendiğinde iki aşamalı bir bozunmanın olduğu görülmektedir. Dipeptit bileşiklerinin 181 ile 200 °C arasında başlayan bozunma ile birlikte ilk basamaktaki kütle kaybının yapıda bulunan Fmoc grubunun molekülünden ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dipeptitlerin yüzde elli kütle kaybına karşılık gelen sıcaklıklar birbirine oldukça yakındır. Bütün bileşiklerin yapısında ortak olan Fmoc grubu dipeptit yapılarının kütlece ortalama %45-50 sine karşılık gelmektedir. Bu sonuçlarda molekülünden ilk ayrılan grubun Fmoc olduğunu desteklemektedir.

Dipeptitlerin 1-30 kHz frekans aralığında empedans analizör cihazı ile elektriksel davranışları incelendi. Dielektrik sabiti, dielektrik kayıp, suseptans ve empedans parametrelerindeki değişim frekansın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Dipeptitlerin dielektrik sabiti 5.99 ile 6.67 aralığında değişmektedir. Dielektrik sabiti ve Dielektrik kayıp değerlerinde düşük frekans bölgesinde artan frekansla önemli bir düşüş görülmüş ancak daha yüksek frekans bölgesinde bu düşme eğilimi azalmakta ve neredeyse sabit bir değerde kalmaktadır. Bu davranışın sebebinin malzemede oluşan arayüzey, atomik ve elektronik polarizasyonunun düşük frekans bölgesinde çok etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Susseptans değerleri artan frekansla birlikte de lineer bir artış göstermektedir. Bu artışın nedeni ise yönelme polarizasyonunun etkisinden kaynaklanabilir. Dipeptitlerin empedans değerleri ise artan frekans ile düşüş göstermektedir. Bu durum molekül içindeki serbest hacim artışından dolayı artan segmental hareketliliğin artmasından kaynaklanabilir. Alternatif akım iletkenliği 3.66×10^{-9} - 4.09×10^{-9} S cm⁻¹ aralığında değişen dipeptitler yalıtkan malzeme olarak ifade edilebilir. Bu tür malzemelerin düşük elektriksel iletkenlikleri ve termal özelliklerinden dolayı tıp ve farmakoloji alanındaki uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazar, bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemiştir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar, bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Athanasίου, V., Thimi, P., Liakopoulou, M., Arfara, F., Stavroulaki, D., Kyroglou, I., Skourtis, D., Stavropoulou, I., Christakopoulos, P., Kasimatis, M., Fragouli, P.G., and Iatrou, H. (2020). Synthesis and Characterization of the Novel N"-9-Fluorenylmethoxycarbonyl-L-Lysine N-Carboxy Anhydride. Synthesis of Well-Defined Linear and Branched Polypeptides. *Polymers*, 12, 2819.
- Amini, E., Safdari, M. S., Weise, D. R. and Fletcher, T. H. (2019). Pyrolysis kinetics of live and dead wildland vegetation from the Southern United State, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 142, 104613.
- Çalışkan, E., Koran, K., Görgülü, A.O. and Çetin A. (2020). Electrical properties of amino acid substituted novel cinnamic acid compounds. *Journal of Molecular Structure*, 1222, 128830.
- Çalışkan, E., Biryani, F., ve Koran, K. (2021). Dipeptit Kaplı Manyetik Fe₃O₄ Nanopartikülünün Termal ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 10(1), 259-268.
- Darling, D. A. and Joema, S. E. (2020). Antibacterial activity, optical, mechanical, thermal, and dielectric properties of L-phenylalanine fumaric acid single crystals for biomedical, optoelectronic, and photonic applications. *The Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 22427–22441.
- Davies, J.S., and Hakeem, E. (1984). N-terminal substituent and side-chain influences on the chemical shifts of protons in model dipeptide systems. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 8, 1387-1392.
- Dinesh, P., Renukappa, N.M., and Siddaramaiah. (2010). Impedance and susceptance characterization of multiwalled carbon nanotubes with high density polyethylene-carbon black nanocomposites. *Integrated Ferroelectrics*, 116, 128–136.
- Dzubeck, V., and Schneider, J.P. (2000). One-pot conversion of benzyl carbamates into fluorenylmethyl carbamates. *Tetrahedron Letters*, 41(51), 9953-9956.
- İlangovan, P., Sakvai, M. S., and Kottur A. B. (2017). Synergistic effect of functionally active methacrylate polymer and ZnO nanoparticles on optical and dielectric properties. *Materials Chemistry and Physics*, 193, 203–211.

Research article/Araştırma makalesi

DOI: 10.29132/ijpas.1011511

- Ilgaz, A., ve Perin, D. (2021). Karbon Nanotüp Katkılı Levha Kalıplama Pestilinin AC Elektriksel İletkenliğinin ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 10(2), 296-303.
- Gurgenc, T. and Biryant, F. (2020). Production, thermal and dielectrical properties of Ag-doped nano-strontium apatite and nano h-BN filled poly(4-(3-(2,3,4-trimethoxyphenyl) acryloyl) phenyl acrylate) composites. Journal of Polymer Research, 27, 194.
- Gong, X., Branford-White, C., Tao, L., Li, S., Quan, J., Nie, H., and Zhu, L. (2014). Preparation and characterization of a novel sodium alginate incorporated self-assembled Fmoc-FF composite hydrogel. Materials Science and Engineering C. 58, 478-486.
- Kamiński, Z. J. (1987). 2-Chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine. A New Coupling Reagent for Peptide Synthesis. Synthesis, 10, 917-920
- Kurt, A. (2009). Thermal decomposition kinetics of poly(nButMA-b-St) diblock copolymer synthesized by ATRP. Journal of Applied Polymer Science, 114, 624.
- Kurt, A., and Kaya, E. (2010). Synthesis, characterization, and thermal degradation kinetics of the copolymer poly(4-methoxybenzyl methacrylate-co-isobornyl methacrylate). Journal of Applied Polymer Science, 115, 2359.
- Li Y., Cordovez M., and Karbhari V. M. (2003). Dielectric and mechanical characterization of processing and moisture uptake effects in E-glass/epoxy composites. Composites Part B, 34: 383- 390.
- Lydia Caroline, M., and Vasudevan, S. (2008). Growth and characterization of an organic nonlinear optical material: L-alanine aluminum nitrate, Materials Letters, 62, 2245–2248.
- Murakami, M., Hayashi, M., Tamura, N., Hashino, Y., and Ito, Y. (1996). A new water-compatible dehydrating agent DPTF. Tetrahedron Letters, 37(42), 7541-7544.
- Narayan Bhat, M. and Dharmaprakash, S. M. (2002). Growth of nonlinear optical c-glycine crystals. Journal of Crystal Growth, 236, 376–380.
- Pethrick R. A. and Hayward D. (2002). Real-time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems. Progress in Polymer Science, 27, 1983-2017.
- Ramachandra Raja, C., Gokila, G., Antony Joseph, A. (2009). Growth and spectroscopic characterization of a new organic nonlinear optical crystal: L-Alaninium succinate. Spectrochimica Acta Part A, 72, 753–756.
- Ramesh Kumar, G., Gokul S. R., Mohan, R., and Jayavel, R. (2005). Growth and characterization of new nonlinear optical L-threonium acetate single crystals. Journal of Crystal Growth, 283, 193–197.
- Ramesh, M., Raju, B., Srinivas, R., Sureshbabu, V.V., Vishwanatha, T.M. and Hemantha, H.P. (2011), Characterization of N α -Fmoc-protected dipeptide isomers by electrospray ionization tandem mass spectrometry (ESI-MSn): effect of protecting group on fragmentation of dipeptides. Rapid Commun. Mass Spectrom., 25,1949-1958.
- Sokoto, M. A., Singh, R., Krishna, B. B., Kumar J., and Bhaskar, T. (2016). Non-isothermal kinetic study of de-oiled seed cake of African star apple (Chrosophyllum albidum) using thermogravimetry, Heliyon, 2, e00172.
- Suneetha, N. and Rajan Babu, D. (2018). Spectral, nonlinear, optical and optical limiting properties of l-phenylalanine l-phenylalaninium formate single crystal. Spectrochimica Acta Part A, 203, 147-157.
- Yakuphanoglu, F., Yoo, Y.T., and Okutan, M. (2004). An impedance spectroscopy study in poly(butylene adipate) ionomers. Annalen der Physik, 13, 559–568.
- Tao, K., Levin, A., Abramovich, L.H. and Gazit, E. (2016). Fmoc-modified amino acids and short peptides: simple bio-inspired building blocks for the fabrication of functional materials. Chemical Society Review, 45, 3935-3953.
- Zeng, S., Wu, F., Li, B., Song, X., Zheng, Y., He, G., Peng, C., and Huang, W. (2014). Synthesis, Characterization, and Evaluation of a Novel Amphiphilic Polymer RGD-PEG-Chol for Target Drug Delivery System. The Scientific World Journal, 2014, 1-10.
- Zhang, C., Li, C.J., Zhang, G., Ning, X.J., Li, C.X., Liao, H., and Coddet, C. (2007). Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte. Materials Science and Engineering B, 137,24-30.