

## KARBOKSİLLİ ASİTLERİN ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS (EPR) ÖZELLİKLERİ

### The Properties of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of Carboxylic Acids

M. Halim BAŞKAN<sup>1</sup>

#### Özet

*Bu çalışmada Karboksilli asitlerin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) özellikleri incelemesi yapıldı. Karboksilli asit radikalleri ile ilgili olarak, bugüne kadar yapılan çalışmalar incelenerek ortak özellikler bulunmaya çalışıldı.*

*Karboksilli asitlerin ışınlanması sonucu genellikle beş tip radikalın oluştuğu görüldü. Bu radikallerin aşırı inceyapı sabitleri ve g-değerleri hesaplanarak karşılaştırıldı. Bu tip radikallerden elde edilen spektrumların sıcaklığa bağlı olarak değişiklikler gösterdikleri anlaşıldı.*

*Anahtar kelimeler: EPR, karboksilli asitler, izobutirik asit türevleri, serbest radikaller.*

#### Abstract

*In this study, the properties of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of carboxylic acids were investigated by EPR technique. By investigating the studies about carboxylic acids from the beginning till now, we tried to find common properties.*

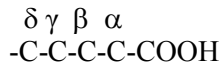
*As a result of irradiating carboxylic acids, in general five types of radicals were observed to occur. Hyperfine structure constants and g-values of these radicals were calculated and compared. It was found that the spectra obtained from these radicals showed differences based on temperature.*

*Keywords: EPR, carboxylic acids, isobutyric acid derivatives, free radicals.*

#### Giriş

Karboksilli asitler, karboksil grubu -COOH nu içeren ve RCOOH veya ArCOOH genel formülleri ile gösterilebilen bileşiklerdir. Zayıf asitler olarak kabul edilebilen karboksilli asitlerde asitlik, karboksil grubuna bağlı alkil veya Aril gruplarının niteliklerine büyük ölçüde bağlıdır.(Okay, 1986)

Karboksilli asitlerin adlandırılışında atomların yerlerinin belirlenmesi önemlidir.Bunun için karboksil grubuna bağlı karbon atomu  $\alpha$  ve diğer karbon atomları sırası ile  $\beta, \gamma, \delta, \dots$  sembolleri ile gösterilir.



<sup>1</sup> Yrd. Doç. Dr., Dicle Üniversitesi, Z.G. Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitimi ABD, 21280 Kampüs-Diyarbakır, [hbaskan@dicle.edu.tr](mailto:hbaskan@dicle.edu.tr)

Karboksilli asitler polar bileşiklerdir ve alkoller gibi, kendi molekülleri arasında veya diğer bazı moleküller ile hidrojen bağları oluşturabilir. Karboksilli asitlerin sudaki çözünürlüğü asit ve su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmasından ileri gelir. Aromatik karboksilli asitlerin sudaki çözünürlükleri ise genellikle çok düşüktür. Karboksilli asitler, eter, alkol ve benzen gibi organik çözücülerde çözünebilir bileşiklerdir.

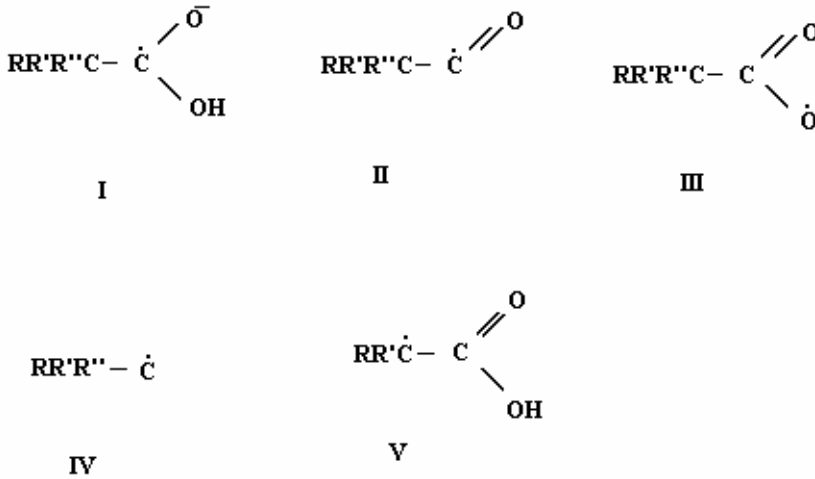
### Materyal ve Metot

Işınlanmış karboksilli asit ve türevlerinden oluşan radikallerin EPR spektrumu, birçok makalede incelenmiştir. (Aydın ve ark., 2008; Başkan ve Osmanoğlu, 2004; Osmanoğlu ve ark., 2002) Karboksilli asit ve türevleri, tek kristal halinde kolayca elde edilirler.

Formik asitin tek kristal spektrumunda 1:2:1:1:2:1 şiddet dağılımına sahip 6 çizgi gözlenmiştir (Holmerg, 1969). Bu çizgiler, çiftlenmemiş elektronun, ikisi manyetik olarak eşdeğer üç protonunun aşırı inceyapı etkileşmesinden ortaya çıkmıştır. Bu spektrum  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})_2$  radikaline uymaktadır.

77 K sıcaklığındaki asetik asit EPR spektrumu, 32 gauss'luk iki çizgi göstermektedir (Nakajima ve ark., 1969). Sıcaklığı 140 K ne çıkardığımızda spektrum 14–15 gauss'luk dörtlü bir yapı gösterir. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse, 21 gauss'luk üçlü bir yarılma gözlenir. Bu spektrum  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$  radikaline aittir.

İki veya daha çok hidrojen ihtiva eden çeşitli radikalleri  $\text{RR}'\text{R}''\text{COOH}$  ( $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$  hidrojen atomları veya alkil kökleridir) genel formülü ile gösterirsek, oluşan radikal şekillenimlerini aşağıdaki gibi beş çeşit olarak yazabiliriz.



I. tip radikal genellikle düşük sıcaklıklarda ve düşük radyasyon dozlarında oluşur. V. tip radikal nispeten yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. II, III ve IV. tip

radikaller orta sıcaklık aralığında oluşur. EPR spektrumunun şekli R,R' ve R'' gruplarına bağlıdır.

Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) 'te gözlenen  $\dot{C}H_3O^-OH$  radikali I. tip radikale uymaktadır (Köksal ve Osmanoğlu, 1993).

II. Tip radikal malonik asitin ışınlanmasıyla oluşturulur (McCalley, 1970). Bu radikallerin EPR spektrumu  $g=2.0010$  olan tek bir çizgiden ibarettir. Ayrıca dietilmalonik asit  $(CH_3CH_2)_2C(COOH)_2$  tek kristali  $\gamma$ - ışınları ışındandıktan sonra  $CH_3CH_2\dot{C}(COOH)_2$  ve  $(CH_3CH_2)_2\dot{C}COOH$  radikalleri oluşmuştur (Osmanoğlu, 2008). Radikallerin  $g$  değeri  $g=2.0032$  ve H atomlarının aşırı inceyapı sabitleri 30, 18 ve 5.9 gauss olarak hesaplanmıştır.

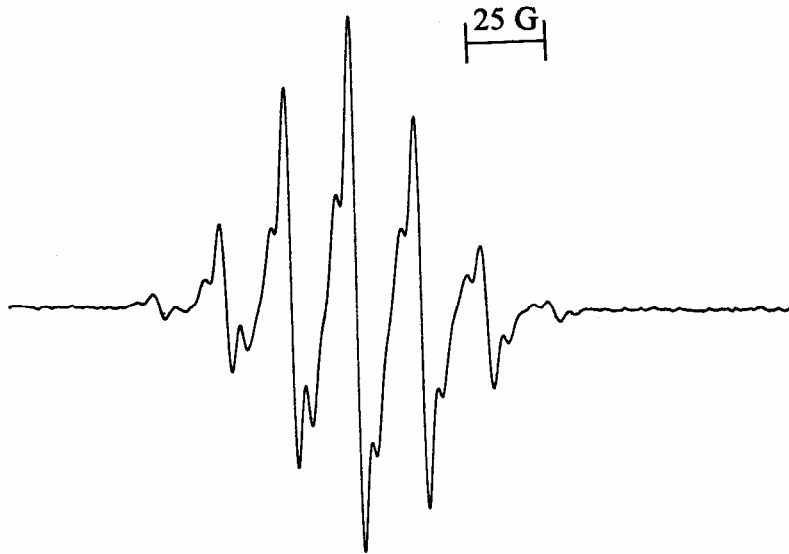
III. Tip radikaller çok kararsızdır ve C-C bağının kırılmasıyla kolaylıkla ayrılırlar. 77 K de  $\gamma$ -ile ışınlanmış maleik asitte

$HOOCCH=CHCO\dot{O}$  radikali gözlenmiştir. Spektrumda ölçülen  $g$ -değerleri 2.0261, 2.0061 ve 2.0035 tir.

RR'R''C yapıdaki (IV. Tip) radikaller: Sikloheksil karboksilikte, siklo- $C_6H_{11}$ , Trimetil asetik asit'te  $(CH_3)_3\dot{C}$ , Malonik asit'te  $\dot{C}H_2COOH$  (McCalley ve Kwiram, 1970), maleik asit'te  $HOOCCH= \dot{C}H$  görülen radikallerdir.

$\alpha$ -Aminoizobutirik Asit (Horsfield ve ark., 1961; Box ve Freund, 1966),  $\alpha$ -Hidroksi izobutirik asit  $(CH_3)_2C(OH)COOH$  ve  $\alpha$ -amino izobutirik asit hidroklorür  $(CH_3)_2C(NH_2)COOH.HCl$  'ta (Osmanoğlu ve ark., 1997), N-Asetil ve N-Karbamil- $\alpha$ -Aminoizobutirik Asit (Osmanoğlu ve Başkan, 2003), tek kristallerinin hepsinde ışınlama sonucu oluşan radikal  $(CH_3)_2\dot{C}COOH$  tır. Bu radikalın  $a$  ve  $g$  değerleri V. tip radikalde oluşan  $a$  ve  $g$  değerleri ile uyumaktadır.

**Şekil 1.**  $\gamma$ -ışınları ile ışınlanmış N-Karbamil- $\alpha$ -Aminoizobutirik Asit tozunun oda sıcaklığındaki EPR spektrumu.



$\gamma$  -ışınları ile ışınlanmış N-Karbamil- $\alpha$ -Aminoizobutirik Asit tozunun oda sıcaklığındaki EPR spektrumu Şekil 1 de görülmektedir. Toz spektrum 1:6:15:20:15:6:1 şiddetinde yedi çizgiden meydana gelmiştir. Yedili grup a.i.y.sabiti  $a_{CH_3} = 22$  G olan iki metil grubunu temsil eder. Aynı bileşiğin oda sıcaklığındaki tek kristal spektrumunda da izotropik yedi çizgi gözlenmiştir. EPR spektrumunun çizgi sayısı iki metil grubundaki altı protonun manyetik olarak eşdeğer olduğunu göstermektedir. Şekil 1 de kaydedilen spektrum ışınlama sonucu  $(CH_3)_2\dot{C}OOH$  radikalinin oluştuğunu göstermektedir. Bu radikalın izotropik g değeri  $g = 2.0041$  olarak hesaplandı. N-Asetil- $\alpha$ -Aminoizobutirik Asit tek kristallerinin ışınlanması sonucu oluşan spektrum şekil 1 deki EPR spektrumuna benzemektedir. Bu radikalde iki metil grubu için hesaplanan a.i.y. sabiti  $a_{CH_3} = 21.3$  G ve izotropik g değeri  $g = 2.0026$  dır. Dolayısıyla bu örnekte de  $(CH_3)_2\dot{C}OOH$  radikali oluşmaktadır.

**Tablo 1.** İzobutirik asit türevlerinde ışınlama sonucu oluşan radikallerin a.i.y. sabitleri ve g tensör değerleri.

Radikal ( $CH_3$ ) $_2\dot{C}OOH$	K	$a_{\beta}$ a.i.y. sabitleri G	g Tensörünün ortalama değerleri			Işınlama Şekli	Kaynak
			$g_x$	$g_y$	$g_z$		
			$\alpha$ -Aminoizobutirik Asit	300	23.4		
$\alpha$ -Aminoizobutirik Asit	77	21.96 21.70 23.21	2.0022 2.0031 2.0042	2.0023 2.0031 2.0042	2.0024 2.0029 2.0033	X-ışınları	Box ve Freund, 1966
$\alpha$ -Hidroksiiizobutirik Asit	113- 300	22.2	2.0028	2.0025	2.0022	$\gamma$ -ışınları	Osmanoğlu ve ark.,1997
$\alpha$ -Aminoizobutirik Asit HCl	113- 300	22.2	2.0029	2.0026	2.0024	$\gamma$ -ışınları	Osmanoğlu ve ark.,1997
N-asetil- $\alpha$ - Aminoizobutirik A.	113- 300	22	2.0044	2.0042	2.0037	$\gamma$ -ışınları	Osmanoğlu ve Başkan,2003
N-Karbamil- $\alpha$ - Aminoizobutirik A.	113- 300	21.3	2.0032	2.0026	2.0021	$\gamma$ -ışınları	Osmanoğlu ve Başkan,2003

İzobutirik asit türevlerinde ışınlama sonucu oluşan radikaller V. Tip radikallere örnek teşkil eder. Tablo 1 de bu radikallerin aşırı inceyapı sabitleri ve g tensör değerleri gösterilmiştir.

### Sonuç ve Tartışma

Karboksilli asitlerin ışınlanması sonucu oluşan beş tip radikale bugüne kadar yapılan çalışmalardan örnekler verildi. Bu çalışmaların aşırı inceyapı sabitleri ve g-değerleri tespit edildi. Örneklerin spektrumları incelenerek, oluşan radikaller belirlendi. İzobutirik asit türevlerinde ışınlama sonucu oluşan

radikaller incelendi. Bunların a.i.y. sabitleri ve g-tensör değerleri karşılaştırılarak, aralarındaki benzerlikler gözlemlendi.

### Kaynaklar

- Aydın, M., Osmanoğlu Y. E. & Başkan, M.H. (2008). Electron paramagnetic resonance of  $\gamma$ -irradiated glycyl-L-glutamine monohydrate, iminodiacetic acid and methyliminodiacetic acid. *Radiat. Eff. Defect S.*, 163, 47-53.
- Başkan, M.H. & Osmanoğlu, Ş. (2004). EPR of Gamma Irradiated N $\alpha$ -Monochloroacetyl- $\alpha$ -Aminoisobutyric Acid. *Z.Naturforsch.*, 59a, 665-668.
- Box, H.C. & Freund, H.G. (1966) Conformation of the Free Radical in Irradiated  $\alpha$ -Aminoisobutyric Acid. *J.Chem.Phys.*, 44, 2345-2348.
- Holmberg, R.W. (1969). ESR Study of HCO in Single Crystal of Formik Asit at 77 K. *J.Chem. Phys.*, 51, 3255-3260.
- Horsfield, A., Morton, J.R., & Whiffen, D.H. (1961) Electron Spin Resonance Spectra of the Free Radical (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ĈCOOH. *Trans.Faraday Soc.*, 57, 1657-1661.
- Köksal, F.& Osmanoğlu, Ş. (1993) Electron Paramagnetic Resonance of Gamma-Irradiation Damage Centers in Ethylenediaminetetraacetic and Diethylenediaminepentaacetic Acids. *Journal of Chemical Research.* S, 84-85.
- McCalley, R.C. & Kwiram, A.L. (1970) Discovery of A Sigma Radical in X-Irradiated Malonic Acid, *J. Am. Chem. soc.* 921, 441-1443.
- Nakajima, Y., Sato, S., & Shida, S. (1969) ESR Studies of Carboxylic Acid and Ester Radical Anions Produced by  $\gamma$ -Irradiated at 77 K. *Bulletin Chem. Soc. Japan*, 42, 2132-2136.
- Okay, G.& Özgün, B.(1986). *Organik Kimya II*, Ankara: Seldem Ofset ,sf.71-90.
- Osmanoğlu, Ş., Başkan, M.H. & Güner, T. (2002) EPR of Gamma Irradiated Single Crystal of 2,2-Dimethyl Succinic Acid. *Z.Naturforsch.* 57a, 909-911.
- Osmanoğlu, Ş. (2008) Electron Paramagnetic Resonance of Radiation Damage of  $\gamma$ -Irradiated diethylmalonic acid. *J. Mol.Struct.* 877, 7-9.
- Osmanoğlu, Ş., Köksal, F., Kartal, İ. & Uçun, F. (1997) Electron Paramagnetic Resonance of Gamma Irradiated Single Crystals of Two Isobutyric Acid Derivatives. *Rad.Phys.Chem.* 49, 419-420.
- Osmanoğlu, Ş. & Başkan, M.H. (2003) EPR of Gamma Irradiated Single Crystals of N-Acetyl and N-Carbamyl  $\alpha$ -Aminoisobutyric Acid. *Z.Naturforsch.* 58a, 290-292.