

Gama radyasyonu ile ışınlanan gallik asitte oluşan radikallerin termal özellikleri

Hasan TUNER*, Mehmet Oktay BAL

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 08.09.2016

Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.01.2017

Özet

Bu çalışmada sıcaklığın, gama radyasyonu sonucunda gallik asit anhydrous (GA-a) ve gallik asit monohydrate (GA-m) bileşenlerine olan etkisi Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Işınlanmamış örneklerde herhangi bir EPR sinyali gözlenmezken, ışınlanmış örnekler merkezde ve her iki tarafında yer alan bir EPR spektrumu verdiği gözlenmiştir. Deneysel EPR spektrumuna kaynaklık eden radikallerin termal özellikleri tepeden-tepeye sinyal şiddeti ve spektrum altında kalan alan dikkate alınarak araştırılmıştır. Ayrıca radikallerin yüksek sıcaklıkta tavlama sonucunda radikallerin kararlılığı araştırılmıştır. GA-a ve GA-m örneklerinin deneysel spektrumlarına katkı getiren iki ana radikalın aktivasyon enerjileri sırasıyla 64.68 kJ/mol ve 88.11 kJ/mol, ve 35.88 kJ/mol ve 127.64 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), gallik asit, ışınlama, termal özellikler

Thermal features of radiation induced radical of gamma irradiated gallic acid

Abstract

In the present work, temperature effects of gamma irradiated anhydrous and monohydrate gallic acid components were investigated using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. While unirradiated samples presented no EPR signal, irradiated samples were observed to exhibit an EPR spectrum consisting of an intense resonance line at the middle and weak lines on both sides. Thermal features of the radicals responsible of experimental EPR spectrum were explored through the variations

* Hasan TUNER, htuner@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-4151-8810>

Mehmet Oktay BAL, bayokitay10@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-4088-9962>

of the peak-to-peak amplitude and spectrum area under the EPR spectra. Also the high temperature annealing stability of the radicals was investigated. It is calculated that the activation energies of the main two radicals that contributed to the experimental spectra of GA-a and GA-m compounds was 64.68 kJ/mol and 88.11 kJ/mol, and 35.88 kJ/mol and 127.64 kJ/mol, respectively.

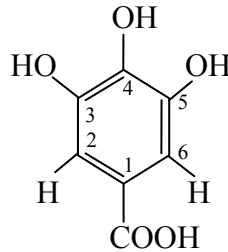
Keywords: Electron Paramagnetic Resonance (EPR), gallic acid, irradiation, thermal features

1. Giriş

Gallik asit (GA) veya 3,4,5-trihidroksibenzoikasiten çok bilinen fenolik bileşiklerden biridir [1-3]. GA'nın gıda, kozmetik ve ilaç sanayisinde pek çok kullanım alanı vardır [4]. Literatürde GA'nın sulu çözeltilerinin radyasyon ve oksidasyon etkileri farklı spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir [3, 5, 6]. Ayrıca Tuner ve ark. [7] GA ve bazı esterlerinin dozimetrik özelliklerini incelemişlerdir. Ancak, sulu çözeltilerde radyo-kimyasal mekanizmaların katı veya toz örneklerden farklı olması Eslami ve ark. [3] ile Melo ve ark. [5, 6]'nın önerdiği radikallerden farklı radikallerin oluşmuş olduğu düşünülmektedir. Ancak bu tartışma çalışmamızın kapsamı dışındadır. Bu çalışmada deneysel EPR spektrumuna kaynaklık eden radikallerin termal ve kinetik özellikleri incelenecektir.

2. Materyal ve Yöntem

GA anhydrous ve monohydrate formlarında olmak üzere iki formda kristallenir (Şekil 1). Gallik asit anhydrous (GA-a) ve monohydrate (GA-m) hemen-hemen aynı erime sıcaklığına sahiptir (~452 K). Toz haldeki GA-a ve GA-m örnekleri oda sıcaklığında normal laboratuvar şartlarında muhafaza edilmiş ve ışınlamadan önce hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Kapalı plastik kutular içerisinde hazırlanan örnekler oda (~25 °C) sıcaklığında doz hızı 0.65 kGy/saat olan ve Türkiye Atom Enerji Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'nde yer alan ⁶⁰Co-γ kaynağında ışınlanmıştır. Termal ve kinetik incelemeler, 11 kGy doz değerinde ışınlanan örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



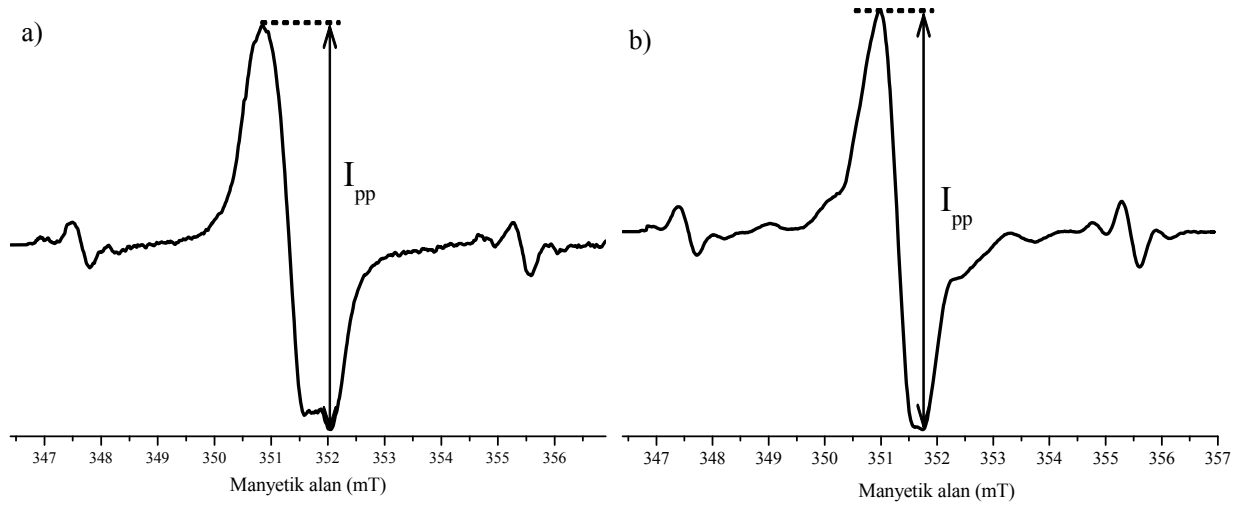
Şekil 1. Gallik asit anhydrousun (GA-a) molekül yapısı.

Deneysel incelemeler iç yarıçapı 2 mm ve dış yarıçapı 2.5 mm olan kuartz EPR deney tüplerine yaklaşık 70 mg örnek yerleştirilerek yapılmıştır. EPR deneyleri Bruker EMX-131 X-band EPR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla spektrometre şartları, merkez manyetik alan, 349.5 mT; mikrodalga gücü, 0.5 mW; mikrodalga frekansı, ~9.86 GHz; tarama alanı, 10 mT; modülasyon genliği, 0.2 mT; kazanç çarpanı,

2.0×10^4 ; modülasyon frekansı, 100 kHz; tarama zamanı, 83.89 s olarak ayarlanmıştır. Kavite içerisindeki sıcaklık Bruker ER 411-VT dijital sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla ayarlanmıştır. Isıtma-soğutma döngüsü EPR sinyallerinin oda sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklardaki sönüm davranışları ve değişimlerini belirlemek için uygulanmıştır. Ayrıca ısıtma-soğutma deneyleri ışığında ve erime noktasının altında belirlenen 4 farklı sıcaklıkta yaklaşık 60 dakikalık tavlama deneyleri yapılarak radikallerin kinetik özellikleri ve yüksek sıcaklık sönüm davranışları belirlenmiştir.

3. Deneysel sonuçlar

Işınlanmamış GA örnekleri hiçbir EPR sinyali vermezken ışınlanan örneklerin zayıf ve şiddetli rezonans çizgileri verdikleri gözlenmiştir (Şekil 2). Spektrumun merkezinde yer alan şiddetli sinyalin birden fazla sinyalin üst-üste binmesi sonucu oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 2 a) ve b)). Her iki GA örneğinin temelde; merkezde şiddetli bir sinyal ve bu sinyalin her iki tarafında zayıf 1:2:1 sinyal şiddeti oranına sahip sinyallerden oluştuğu görülmektedir. Ancak, ışınlanan GA-m örneğinin merkezindeki şiddetli sinyal bölgesinde çözülmemiş ekstra sinyallerin olduğu da gözlenmiştir (Şekil 2 b). Bu durumun GA-m molekülünün yapısında bulunan su molekülünün etkisiyle oluştuğu düşünülmektedir. Işınlanan GA örneklerin EPR spektroskopik özellikleri literatürde ayrıntılı olarak tartışılmıştır [8].



Şekil 2. Gama ışınlarıyla ışınlanan GA örneklerinin EPR spektrumları: a) GA-a ve b) GA-m

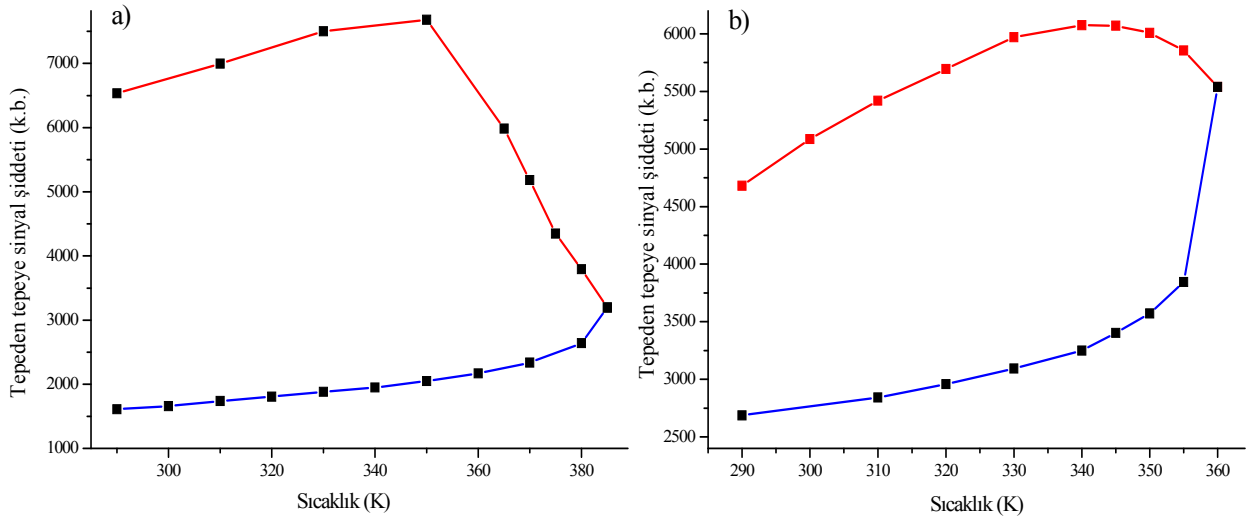
3.1. EPR sinyallerinin oda sıcaklığı üzerindeki davranışı

Işınlanmış örnekler, oda sıcaklığından (~ 290 K) başlanarak 20 K adımlarla 400 K' e kadar ısıtılmıştır. Yapılan deneme çalışmalarında, GA-a ve GA-m örneklerinde gözlenen EPR sinyallerinin, sırasıyla, 390 K ve 360 K sıcaklıklarında ölçülemeyecek kadar zayıfladıkları görülmüştür. Bu nedenle, yeni GA-a ve GA-m örnekleri hazırlanmış ve 290 K sıcaklığı ile, sırasıyla, 385 K ve 355 K üst sıcaklık limitleri arasında deney tekrar edilmiştir. Merkezi sinyalin şiddetinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Tepeden-tepeye sinyal şiddetinin, her iki örnek için de, yaklaşık 345 K sıcaklığına kadar arttığı ve bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise azalmaya başladığı görülmüştür (Şekil 3). Deney birkaç defa tekrar edilmiş ve sinyal şiddetinin sıcaklık değişiminin aynı olduğu sonucu elde edilmiştir. Sinyal şiddetindeki bu artış ve azalışın,

çizgi genişliğindeki değişimlerden kaynaklanıyor olabileceği değerlendirilmiş ve sıcaklıkla çizgi genişliğinin nasıl değiştiğine de bakılmıştır. Ancak, çizgi genişliğinde sıcaklıkla önemsenecek düzeyde bir değişimin olmadığı görülmüştür.

Bu durumun örnek veya spektrometre kaynaklı olabileceği düşünülerek iki inceleme yapılmıştır. Bu incelemelerden ilki, sıcaklık sebebiyle örnek içerisinde yeni radikallerin oluşup oluşmadıklarının belirlenmesidir. Bu amaçla, her iki GA örneğinden ışınlanmamış örnekler hazırlanarak 10 K adımlarıyla 400 K sıcaklığına kadar ısıtılmış ve her sıcaklık adımında EPR spektrumları kaydedilmiştir. Ancak, hiçbir sıcaklıkta gürültüden ayırt edilebilecek bir EPR sinyali gözlenememiştir. Bu sonuç, merkezi sinyalin şiddetindeki artışın yeni radikal oluşumu ile ilgili olmadığını göstermektedir.

İkinci olarak spektrometrede ölçüm yaparken yapılan veya oluşan beklenmedik durumların katkısı araştırıldı. Bu amaçla, GA-a ve GA-m örnekleri 290 K sıcaklığından başlanarak sırasıyla 350 K ve 330 K sıcaklıklarına kadar 5'er K sıcaklık adımlarıyla ısıtılarak EPR spektrumları kaydedildi. Bu arada, özellikle spektrometre kalite faktörü (Q) ve spektrometre çalışma koşullarında beklenmedik değişiklikler olup olmadığı dikkatle takip edildi. Yapılan çalışmalar esnasında, oda ve örnek sıcaklıkları arasındaki fark nedeniyle, kullanılan kuartz deney tüplerinin iç ve dış çeperlerinde küçük su damlacıklarının oluşmaya başladığı görülmüştür. Diğer taraftan, sıcaklıktaki artışın spektrometre Q-faktöründe de kayda değer seviyede bir artışa sebep olduğu gözlenmiştir. Bilindiği gibi EPR spektrumu alınan örneğin dielektrik katsayısında oluşacak azalma spektrometrenin Q-faktöründe bir artışa sebep olur [9]. Bu ise, EPR spektrumunda sinyal şiddetlerinin artmasına yol açar. Buradan, Şekil 3' te merkezi sinyalin şiddetindeki artışın spektrometre Q-faktöründe meydana gelen artıştan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Diğer bir deyişle, yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldığında örnekteki su kaybı dielektrik katsayısını düşürmüştür ve bu da EPR sinyal şiddetinde artışa sebep olmuştur.

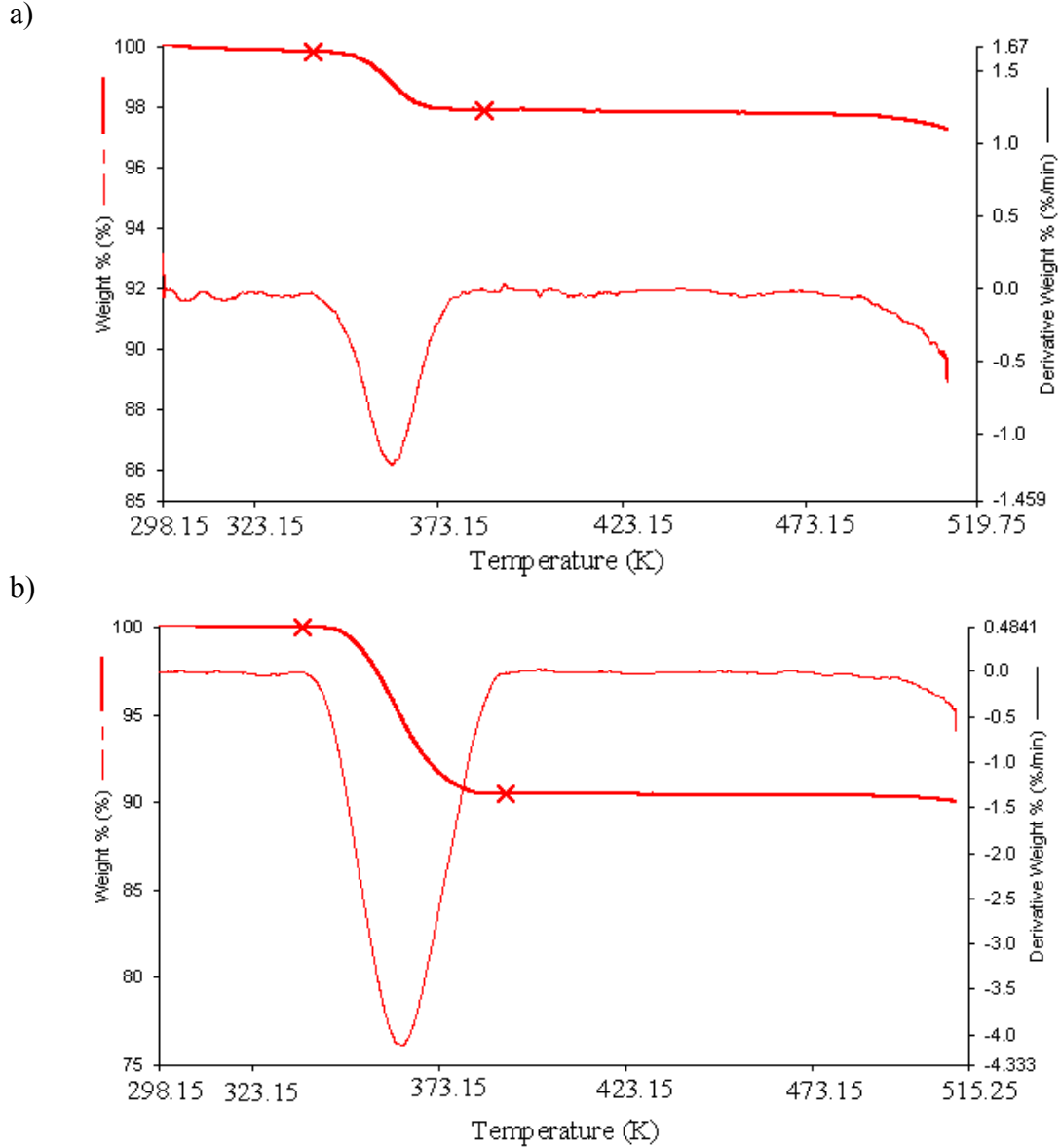


Şekil 3. Merkezi sinyalin tepeden tepeye sinyal şiddetinin sıcaklıkla değişimi a) GA-a, ve b) GA-m. (Kırmızı ısıtma, mavi soğutma).

Bu durumu daha ayrıntılı görmek için Termogravimetrik Analiz(TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) deneyleri Perkin Elmer DTA/TG cihazı azot atmosfer altında 10 K/min ısıtma hızıyla 293 K'den 513 K'e kadar yapılmıştır. TGA ve DTA

grafiklerinden de görüldüğü gibi 353 K civarında kayda değer bir değişim görülmektedir (Şekil 4 (a) ve (b)). GA-a ve GA-m örneklerinin kütlelerinde % 2 ve % 10 civarında bir azalma olduğu görülmüştür. Bu azalma, örneklerde var olan nemin/suyun buharlaşması (örneği terk etmesi) olarak değerlendirilmiştir.

345 K sıcaklığının üzerinde sinyal şiddetindeki azalmanın, artan sıcaklıkla birlikte örnek içerisinde moleküler hareketliliğin de arttığı ve böylece radikallerin çevreleriyle ve/veya birbirleriyle reaksiyona girerek paramanyetik olmayan birimlere dönüşmesi sonucunda ortaya çıktığı düşünülmektedir.

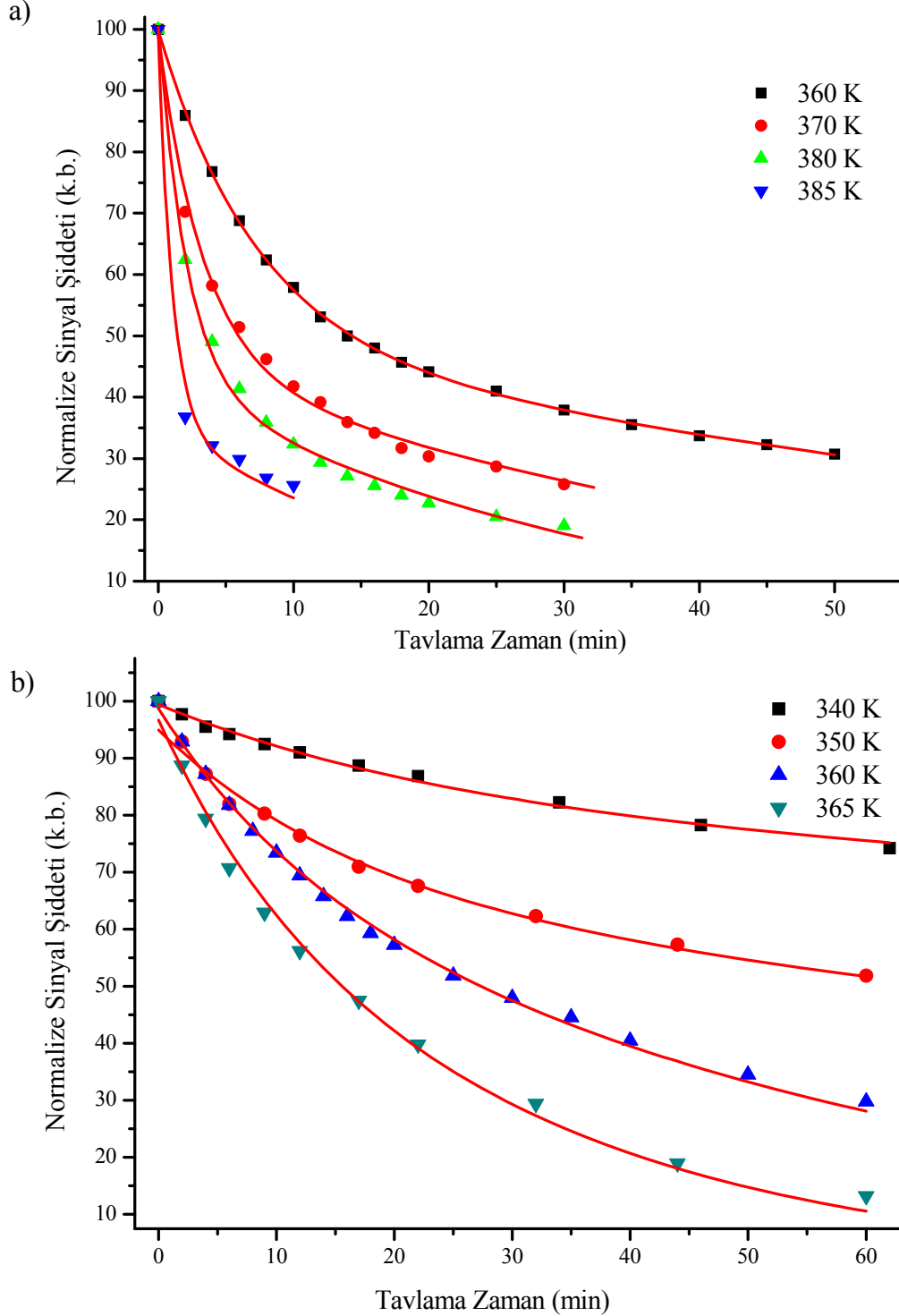


Şekil 4. GA-a (a) ve GA-m (b) örneklerinin Termogravimetrik inceleme sonuçları.

3.2. Gallik asit'in tavlama bulguları

Spektrumun oluşumuna katkı getiren radikal türlerinin yüksek sıcaklıklardaki sönüm davranışından yararlanılarak radikallerin kinetik özellikleri tespit edilebilir. 11 kGy doza maruz bırakılmış GA-a ve GA-m toz örnekleri, dört farklı tavlama sıcaklığında 60 dakika boyunca tavlansak merkez sinyalin tepeden-tepeye sinyal şiddetlerindeki

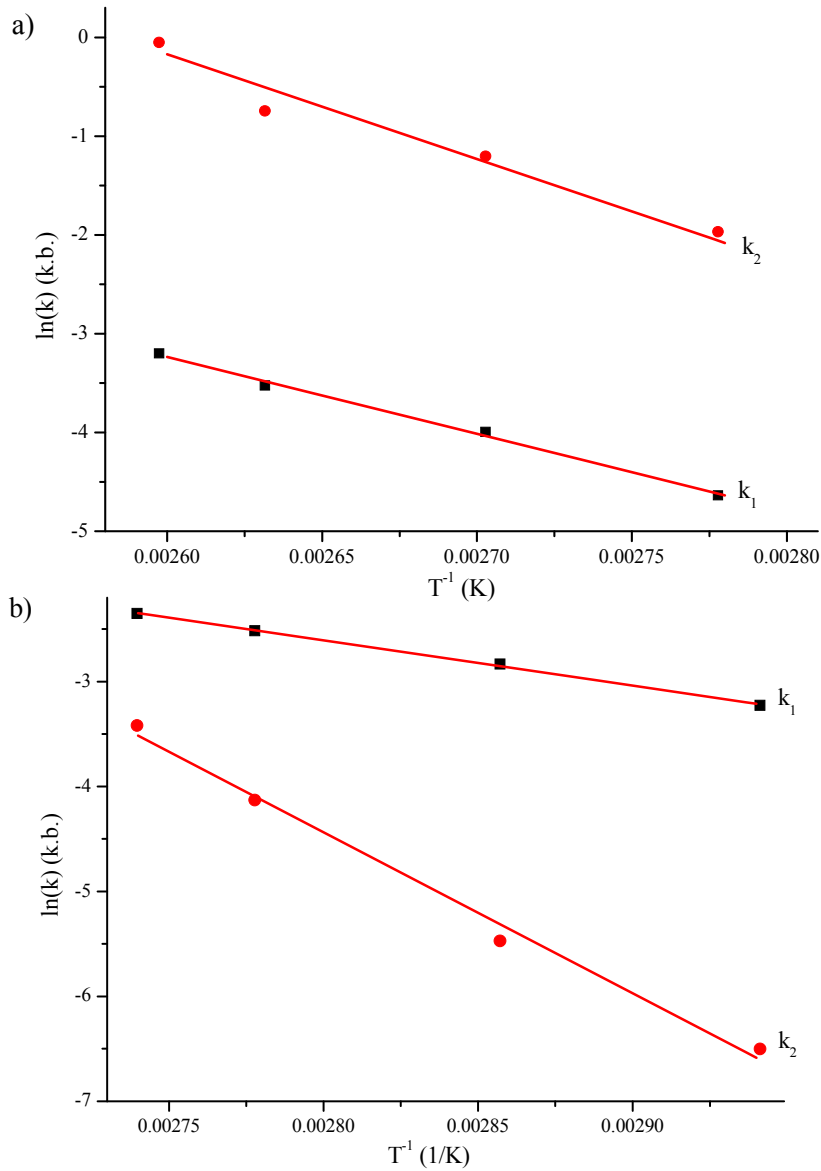
değişim takip edilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklık arttıkça sönüm hızında bir artış görülmektedir (Şekil 5). Sönüm kinetiğini en iyi tanımlayan fonksiyonun $I = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}$ olduğu belirlenmiştir. Burada A_1 ve A_2 serbest radikallerin ağırlık oranlarını k_1 ve k_2 sönüm hızlarını ifade etmektedir.



Şekil 5. Işınlanmış GA-a (a) ve GA-m (b) örneklerinin tavlama sonucunda elde edilen sönüm eğrileri

Tablo 1. Yüksek sıcaklıklarda tavlanan GA-a ve GA-m'nin sönüm parametreleri

Sıcaklık	k_1	k_2
GA-a		
360 K	0.0097	0.1398
370 K	0.0184	0.3004
380 K	0.0295	0.4753
385 K	0.0408	0.9487
Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	64.680	88.110
GA-m		
340 K	0.0397	0.0015
350 K	0.5880	0.0042
360 K	0.0809	0.0161
365 K	0.0952	0.0328
Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	35.880	127.640



Şekil 6. GA-a (a) ve GA-m (b)'nin Arrhenius eğrisi

Elde edilen bu sönüm parametreleri Boltzman dağılım yasasına uyarlanarak radikallerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. $k = k_0 e^{-\Delta E/k_b T}$ Boltzman yasasının her iki tarafının logaritması alındığında sönüm sabitinin sıcaklığa göre değişimini gösteren Arrhenius eşitliği elde edilir: $\ln(k) = \ln(A) - \frac{\Delta E}{k_b} \cdot \frac{1}{T}$. Tablo 1’de verilen sönüm katsayılarının logaritmalarının $1/T$ ’ye karşı değişimleri (Şekil 6) yukarıdaki fonksiyona uyarlanarak sönüm aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Yapılan veri uyarlama sonucunda 1. ve 2. radikalın aktivasyon enerji değerleri GA-a için, sırasıyla, 64.68 kJ/mol ve 88.11 kJ/mol ve GA-m için, sırasıyla, 35.88 kJ/mol ve 127.64 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4. Sonuç ve tartışma

Gama ışınlarıyla ışınlanan anhydrous ve monohydrate GA bileşikleri hemen-hemen aynı EPR spektrumu vermişlerdir. Her ne kadar radyasyon sonucunda aynı tür radikallerin oluştuğu düşünülse de, bu radikallerin yüksek sıcaklıklardaki sönüm davranışlarının birbirlerinden farklılık gösterdikleri bulunmuştur.

Kavite içerisindeki örneğin ısıtılması sonucunda, içeriğinde bulunan suyun buharlaşarak örneği terk etmesinin bir sonucu olarak, EPR spektrometresinin Q-faktörünün arttığı ve böylece merkezi sinyalin tepeden-tepeye şiddetinin artmasına sebep olduğu görülmüştür. Örneklerde gözlenen su kaybı termogravimetrik inceleme ile de desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Friedman, M., and Jürgens, H.S.J., Effect of pH on the stability of plant phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48, 2101-2110 (2000)
- [2] Taniguchi, H., and Schuler, R.H., An ESR study of the dissociation of hydroxyl protons in hydroxycyclohexadienyl radicals. **The Journal of Physical Chemistry**, 89, 3095-3101 (1985)
- [3] Eslami, A.C., Pasanphan, W., Wagner, B.A., and Buettner, G.R., Free radicals produced by the oxidation of gallic acid: An electron paramagnetic resonance study. **Chemistry Central Journal** 4, 15-18 (2010)
- [4] Zhao, J., Khan, I.A., and Fronczek, F.R., Gallic Acid. **Acta Crystallographica Section E**. 67, O316–O317 (2011)
- [5] Melo, R., Leal, J.P., Takács, E., and Wojnárovits, L., Radiolytic degradation of gallic acid and its derivatives in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials** 172, 1185-1192 (2009)
- [6] Melo, R.P., Leal, J.P., and Botelho, M.L., Radiolytic degradation mechanism of gallic acid and its end-products. **Rapid Communications in Mass Spectrometry** 25, 218-222 (2011)
- [7] Tuner H, Bal M. O., and Polat M., Radiation sensitivity and EPR dosimetric potential of gallic acid and its esters, **Radiation Physics and Chemistry**, 107, 1, 115-120 (2015).
- [8] Tuner, H., EPR spectral investigation of radiation-induced radicals of gallic acid, submitted.

- [9] Weil, J.A., Bolton, J.R., and Wertz, J.E., Electron Paramagnetic Resonance, Elementary theory and applications, John Wiley & Sons, New York, p. 481 (1994)