

**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORGANİK, İNORGANİK VE**  
**BİYOORGANİK MADDELERDE**  
**ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)**  
**UYGULAMALARI**

**ÜLKÜ SAYIN**  
**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**KONYA, 2010**

**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**KONYA, 2010**

**Bu tez 24.06.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

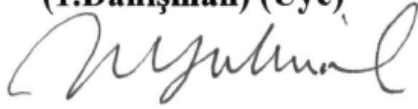
**Prof. Dr. D. Mehmet ZENGİN**

**(Jüri Başkanı)**



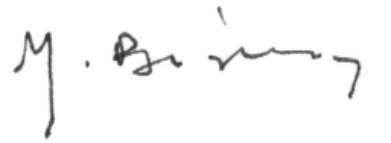
**Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**

**(1.Danışman) (Üye)**



**Prof. Dr. Mehmet BİREY**

**(2.Danışman) (Üye)**



**Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN**

**(Üye)**



**Prof. Dr. Ülfet ATAV**

**(Üye)**



**ÖZET****Doktora Tezi****ORGANİK, İNORGANİK VE BİYOORGANİK MADDELERDE  
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) UYGULAMALARI****Ülkü SAYIN****Selçuk Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****2010, 144 sayfa****Danışmanlar: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL****Prof. Dr. Mehmet BİREY****Jüri: Prof. Dr. D. Mehmet ZENGİN****Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL****Prof. Dr. Mehmet BİREY****Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN****Prof. Dr. Ülfet ATAV**

Bu tez çalışmasında biyolojik ve tıbbi öneme sahip bazı maddeler tek kristal haline getirilerek Elektron Spin Rezonans (ESR) yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen tek kristaller oda sıcaklığında  $^{60}\text{Co} - \gamma$  ışınlarına maruz bırakılarak 123-450K sıcaklık aralığında ve her bir kristalin birbirine dik üç ekseninde  $0^\circ$ - $180^\circ$  açıları arasında 10 derecelik aralıklarla çevrilerek Bruker EMX-081 ESR spektrometresi ile spektrumları alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen veriler ve maddelerin kimyasal yapıları göz önüne alınarak ışınlanmış tek kristallerde oluşan radikaller tespit edilmiş ve bu radikallere ait ESR parametreleri belirlenmiştir.

Bir *quinone* türevi olan ışınlanmış *3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone (DTBQ)* tek kristalinde  $R-\dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$  veya  $R-\dot{C}_\gamma H_{2\gamma} C_\sigma H_\sigma$  radikali olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yalnızca bazı yönelimlerde  $R-\dot{C}_\alpha H_{3\alpha} C_\beta H_{3\beta}$  radikaline rastlanmıştır. Bir *üre* türevi olan *4-phenylsemicarbazide (4PSC)* tek kristalinde  $C_6H_5 \dot{N}H$  biçimine  $\pi$  radikali olduğu anlaşılmıştır. Bir antioksidan olan *2,5-di-tert-butyl-hydroquinone (DTBHQ)* tek kristalinde phenyl halkasındaki *OH* hidrojenlerinden birinin kopması nedeniyle hydroquinone anyon radikali olduğu ve yine bir antioksidan olan *oksim* türevi *2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone-oxime (TPO)* tek kristalinde maddenin konformasyonel izomerlerinden gelen iki benzer iminoksi radikali ( $RC = \dot{N}O$ ) olduğu tespit edilmiştir. Bir *kolesterol esteri* olan *cholesteryl chloride* tek kristalinde  $R-\dot{C}HCH_2$  ve  $R-\dot{C}HCH_2CH_2$  radikali olduğu anlaşılmıştır.

Radikallere ait spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri deneysel veriler kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle ve doğru kosenüsleri bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır. Ayrıca deneysel olarak gözlenen spektrumlar simulasyon programı kullanılarak çizdirilmiş ve deneysel spektrumlarla tam bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *ESR, EPR*, serbest radikal, spektroskopik yarıлма faktörü, (g), aşırı ince yapı etkileşme sabiti, (a), tek kristal

**ABSTRACT****Ph.D. Thesis****ELECTRON SPIN RESONANCE (*ESR*) APPLICATIONS IN ORGANIC,  
INORGANIC AND BIOORGANIC MATERIALS****Ülkü SAYIN****Selcuk University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Physics****2010, 144 pages****Supervisors: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL****Prof. Dr. Mehmet BİREY****Jury: Prof. Dr. D. Mehmet ZENGİN****Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL****Prof. Dr. Mehmet BİREY****Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN****Prof. Dr. Ülfet ATAV**

In this thesis, some samples that have biological and medical importance were single crystallized and investigated by Electron Spin Resonance (*ESR*) technique. The grown single crystals were irradiated by  $^{60}\text{Co}-\gamma$  rays then *ESR* spectra were detected by a Bruker *EMX-081 ESR* spectrometer at  $123-450\text{K}$  temperature range, along three perpendicular axes rotating  $0^\circ-180^\circ$  angles with  $10^\circ$  steps. The *ESR* parameters of the radicals produced in the samples have been determined by considering the *ESR* spectra and the chemical structure of the samples.

In *3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone (DTBQ)* single crystal which is a *quinone* derivative  $R-\dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$  or  $R-\dot{C}_\gamma H_{2\gamma} C_\sigma H_\sigma$  radical has been determined. Besides these radicals  $R-\dot{C}_\alpha H_{3\alpha} C_\beta H_{3\beta}$  radical has also been observed in some orientations. In an *urea* derivative *4-phenylsemicarbazide (4PSC)* single crystal  $C_6H_5 \dot{N}H$  *pi*-radical has been determined. In an antioxidant *2,5-di-tert-butylhydroquinone (DTBHQ)* single crystal hydroquinone anion radical has been determined to be product of the breaking off *OH* hydrogen in the phenyl ring. In an another antioxidant *2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone oxime (TPO)* single crystal two similar iminoxy radicals ( $RC = \dot{N}O$ ) have been determined which come out from conformational isomers. In a *cholesteryl ester cholesteryl chloride* single crystal  $R-\dot{C}HCH_2$  and  $R-\dot{C}HCH_2CH_2$  radicals have been determined.

The hyperfine coupling constants, spectroscopic splitting factors and direction cosines belonging to them have been calculated using experimental values and the method of least squares by a computer program. Besides, the spectra observed experimentally have been tested by using a simulation program and the experimental spectra observed to be in good agreement with the theoretical values.

**Key Words:** *ESR*, *EPR*, free radical, spectroscopic splitting factor, (*g*), hyperfine coupling constant, (*a*), single crystal

## ÖNSÖZ

Elektron Spin Rezonans (*ESR*) ilk kez 1945 yılında Rus fizikçi Zavoisky tarafından ileri sürülen, paramanyetik maddelerin manyetik özelliklerini tespit etmekte kullanılan önemli bir yöntemdir. Son yıllarda biyolojik maddelerin yapılarında oluşan radyasyon hasarını tespit etmekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada özellikle insan yaşamında önemli yer tutan tıbbi ve biyolojik öneme sahip maddeler seçilerek manyetik özellikleri *ESR* yöntemiyle incelenmiştir. Tek kristal hale getirilmiş ışınlanan maddelerde kararlı radikaller oluştuğu tespit edilmiş ve bu radikallere ait *ESR* parametreleri belirlenerek bu parametrelerin sıcaklığa ve tek kristalin manyetik alanla olan yönelimine bağlı değişimi araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan örnekler Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (*BAP*) Koordinatörlüğü tarafından desteklenen 05401055 numaralı 2005 *BAP* Araştırma projesinin mali desteği ile satın alınmıştır. Ayrıca ışınlama ve spektrum alım ücretleri bu projeden ödenmiştir.

*ESR* tekniği kullanılarak manyetik özelliklerini tespit ettiğimiz biyolojik ve tıbbi öneme sahip 5 farklı örnek için elde edilen veriler ve hesaplanan parametreler yayın haline getirilerek bu alanda önemli saygınlığa sahip bazı dergilere gönderilmiştir. 4-phenylsemicarbazide (*4PSC*) örneğinin *ESR* çalışması *Radiation Physics and Chemistry* dergisinde kabul edilmiş ve yayınlanmıştır (Sayın ve ark. 2010). Ayrıca örneklerden iki tanesi için elde edilen bilgiler 2008 yılında Türk Fizik Derneğinin düzenlemiş olduğu 25. Uluslararası Fizik Kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım boyunca benden bilgi, tecrübe ve manevi desteklerini esirgemeyen bir baba gibi gördüğüm saygıdeğer danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL ve sayın Prof. Dr. Mehmet BİREY'e , her zaman bilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam sayın Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN'e, kimya bilgilerinden ve tecrübelerinden faydalandığım Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ ve Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü

öğretim üyesi sayın Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ hocalarıma, spektrumların alınmasında yardım eden Türkiye Atom Enerji Kurumu *ESR* laboratuvarı personeli değerli Dr. Mahmut EKEN'e, bazı maddelerin *ESR* parametrelerinin teorik olarak hesaplanmasını sağlayan, deneysel değerlerle karşılaştırmasında ve çalışmalarında manevi desteklerini gördüğüm sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ömer DERELİ ve Yrd. Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN'a ve deneysel olarak *ESR* konusunda kendisinden çok şey öğrendiğim Pamukkale Üniversitesi öğretim üyesi sevgili hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Betül ÇALIŞKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, doktora yapmamı canı gönülden destekleyen ve eğitimimin her aşamasında her konuda maddi ve manevi olarak yanımda olan canım annem Arefe AKPINAR ve babam Turgut AKPINAR'a, akademik olarak ve manevi olarak aynı yolda beraber yol aldığım sevgili eşim Dr. Zafer SAYIN'a ve özellikle yorulduğum her an beni varlığıyla motive eden biricik kızım sevgili Rüya SAYIN'a sonsuz teşekkür ederim.

Ülkü SAYIN

2010, KONYA



## İÇİNDEKİLER

|  |     |
|--|-----|
| ÖZET   | i   |
| ABSTRACT   | iii |
| ÖNSÖZ  | v   |
| SİMGELER DİZİNİ  | x   |
| ŞEKİLLER ve RESİMLER DİZİNİ  | xii |
| TABLolar DİZİNİ  | xvi |
| 1. GİRİŞ   | 1   |
| 2. GENEL BİLGİLER  | 3   |
| 2.1. Paramanyetizma  | 3   |
| 2.2. Manyetik Moment Kavramı   | 3   |
| 2.3. Manyetik Alanda Serbest Elektron Enerjisi   | 5   |
| 2.4. Rezonans Kavramı ve Rezonansın Kuantum Mekaniksel Tanımı                              | 6   |
| 2.5. Soğurulan Enerji  | 10  |
| 3. TEK KRİSTALLERDE ESR  | 14  |
| 3.1. Etkin Spin Hamiltoniyeni  | 14  |
| 3.1.1. $g$ -Faktörü ve Laboratuvar Sisteminde $g$ -Tensörü                                 | 15  |
| 3.1.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi   | 28  |
| 3.1.2a. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi ( <i>Dipolar Etki</i> )<br>ve $A$ -Tensörü | 30  |
| 3.1.2b. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi ( <i>Fermi Etkileşmesi</i> )                 | 35  |
| 3.1.3. Elektron Zeeman Etkileşme Terimi  | 39  |
| 3.2. Elektron Spin Rezonans ( <i>ESR</i> ) Tanımı  | 40  |

|   |    |
|---|----|
| 4. KİMYASAL BAĞLAR VE MELEZLEŞME ( <i>HİBRİTLEŞME</i> ) | 43 |
| 4.1. Kimyasal Bağlar                                    | 43 |
| 4.1.1. İyonik Bağlar                                    | 43 |
| 4.1.2. Kovalent Bağlar                                  | 44 |
| 4.1.2a. Polar Kovalent Bağlar                           | 45 |
| 4.1.2b. Koordine Kovalent Bağlar                        | 46 |
| 4.1.3. İkili ve Üçlü Bağlar                             | 46 |
| 4.1.3a. Sigma ( $\sigma$ ) bağı                         | 46 |
| 4.1.3b. Pi ( $\pi$ ) bağı                               | 47 |
| 4.2. Melezleşme ( <i>Hibritleşme</i> )                  | 48 |
| 5. <i>ESR</i> SPEKTROMETRESİ                            | 49 |
| 5.1. Elektromıknatıs                                    | 51 |
| 5.2. Mikrodalga Köprüsü                                 | 52 |
| 5.3. Mikrodalga Kaynak                                  | 54 |
| 5.4. Dalga Klavuzu                                      | 55 |
| 5.5. <i>ESR</i> Kavitesi                                | 55 |
| 5.6. Köprü Düzeneği (Sihirli <i>T</i> )                 | 59 |
| 5.7. Manyetik Alan Kontrol Edici                        | 59 |
| 5.8. Kristal Dedektör                                   | 61 |
| 5.9. Otomatik Frekans Kontrolü ( <i>OFK</i> )           | 61 |
| 5.10. Gonyometre  | 61 |
| 5.11. Bilgisayar Sistemi                                | 62 |
| 5.12. Algılama Sistemi                                  | 62 |
| 5.13. Sıcaklık Ünitesi                                  | 63 |

|  |     |
|--|-----|
| 6. DENEYSEL BİLGİLER   | 64  |
| 6.1. Kristallendirme   | 64  |
| 6.2. Işınlamanın Madde Üzerindeki Etkileri   | 67  |
| 6.3. Deneysel Eksen Takımının Seçimi   | 68  |
| 7. BULGULAR VE TARTIŞMA  | 71  |
| 7.1. 3,5-DI-TERT-BUTYL-1,2-BENZOQUINONE ( <i>DTBQ</i> )<br>Tek Kristallerinin <i>ESR</i> ile İncelenmesi   | 72  |
| 7.2. 4-PHENYLSEMICARBAZIDE Tek Kristallerinin <i>ESR</i> ile İncelenmesi                                   | 81  |
| 7.3. 2,5-DI-TERT-BUTYL-HYDROQUINONE ( <i>DTBHQ</i> )<br>Tek Kristallerinin <i>ESR</i> ile İncelenmesi      | 95  |
| 7.4. 2,2,4,4-TETRAMETHYL-3-PENTANONE OXIME ( <i>TPO</i> )<br>Tek Kristallerinin <i>ESR</i> ile İncelenmesi | 103 |
| 7.5. CHOLESTERYL CHLORIDE Tek Kristallerinin <i>ESR</i> ile İncelenmesi                                    | 122 |
| 8. SONUÇ   | 134 |
| KAYNAKLAR  | 137 |

## SİMGELER DİZİNİ

|               |  |
|---------------|--|
| $ESR$         | Elektron Spin Rezonans                     |
| $EPR$         | Elektron Paramanyetik Rezonans             |
| $\vec{A}$     | Aşırı ince yapı çiftlenim tensörü          |
| $a$           | İzotropik aşırı ince yapı çiftlenim sabiti |
| $\gamma$      | Jiromanyetik oran                          |
| $\beta$       | Bohr manyetonu                             |
| $\mu_N$       | Çekirdek Bohr manyetonu                    |
| $E$           | Enerji                                     |
| $g$           | Spektroskopik yarıлма faktörü              |
| $\vec{g}$     | Spektroskopik yarıлма tensörü              |
| $\hbar$       | Planck sabiti                              |
| $\vec{H}$     | Manyetik alan                              |
| $i$           | Elektrik akımı                             |
| $\vec{I}$     | Çekirdek spin açısal momentumu             |
| $\vec{S}$     | Elektron spin açısal momentumu             |
| $\vec{L}$     | Elektron yörünge açısal momentumu          |
| $\vec{J}$     | Elektron toplam açısal momentumu           |
| $m_e$         | Elektronun kütlesi                         |
| $m_p$         | Protonun kütlesi                           |
| $\mathcal{H}$ | Hamiltoniyen                               |
| $e$           | Elektronun yükü                            |
| $\vec{\mu}$   | Manyetik moment                            |
| $\vec{\mu}_I$ | Çekirdek manyetik moment                   |
| $\vec{\mu}_S$ | Elektron spin manyetik moment              |

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| $\vec{\mu}_L$  | Elektron yörünge manyetik momenti |
| $T$            | Periyot                           |
| $U$            | Potansiyel enerji                 |
| $\nu$          | Frekans                           |
| $\omega$       | Açısal Frekans                    |
| $\vec{\Gamma}$ | Dönme momenti                     |
| $\Psi$         | Dalga fonksiyonu                  |
| $\omega_r$     | Rezonans frekansı                 |
| $S^+$          | Spin yükseltme operatörü          |
| $S^-$          | Spin alçaltma operatörü           |
| $\vec{U}$      | Birim (üniter) tensör             |

## ŞEKİLLER ve RESİMLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| <b>Resim 1.1</b> <i>ESR</i> sinyali gözlemek için yeniden düzenlenen ilk <i>ESR</i> cihazı ve bir <i>ESR</i> sinyalinin osilograf ekranında gösterimi   | 1  |
| <b>Şekil 3.1</b> $\vec{H}$ manyetik alanına konulan atomun vektör modeli  | 16 |
| <b>Şekil 3.2</b> $x, y, z$ laboratuvar eksen sistemi ile esas eksenler $x', y', z'$ arasındaki $\theta_{ij}$ açıları  | 21 |
| <b>Şekil 3.3</b> $(x,y,z)$ laboratuvar eksenleri etrafında kristalin dönmesi ve manyetik alanın dönmelere başlangıç şartları (Burada $(a,b,c)$ kristal eksenleri, $z'$ ise kristalin esas eksenlerinden birisidir.) | 24 |
| <b>Şekil 3.4</b> Çekirdek spini $I=1/2$ ve $I=1$ olan sistemlerin <i>ESR</i> spektrumları   | 30 |
| <b>Şekil 3.5</b> <i>ESR</i> de kullanılan mikrodalga frekans bandları   | 40 |
| <b>Şekil 3.6</b> <i>ESR</i> sinyalinin soğurma şiddet eğrisi ve bunun birinci türevi olarak ortaya çıkan rezonans eğrisi  | 41 |
| <b>Şekil 4.1</b> $\sigma$ bağının oluşumu   | 47 |
| <b>Şekil 4.2</b> $\pi$ bağının oluşumu  | 47 |
| <b>Şekil 5.1</b> Bir spektrometrenin basitleştirilmiş şeması  | 50 |
| <b>Şekil 5.2</b> <i>ESR</i> spektrometresinin blok diyagramı  | 50 |
| <b>Şekil 5.3</b> Ölçümlerin alındığı Bruker <i>ESR-EMX081</i> spektrometresi  | 51 |
| <b>Şekil 5.4</b> Mikrodalga köprüsü   | 53 |
| <b>Şekil 5.5</b> Mikrodalga kaynağı ( <i>Klystron</i> )   | 54 |
| <b>Şekil 5.6</b> Standart bir <i>ESR</i> kavitesindeki elektrik ve manyetik alanlar   | 55 |
| <b>Şekil 5.7</b> Mikrodalga kavitesi ile dalga kılavuzunun birleşimi  | 59 |
| <b>Şekil 5.8</b> Manyetik alan kontrol edici  | 60 |
| <b>Şekil 5.9</b> Tek kristal gonyometresi   | 61 |
| <b>Şekil 6.1</b> <i>ESR</i> deneylerinde birbirine dik üç eksen seçimi  | 69 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Resim 7.1</b> <i>DTBQ</i> tek kristalini 200 $\mu\text{m}$ ve 500 $\mu\text{m}$ de çekilmiş resimleri<br>( $1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$ )  | 73 |
| <b>Şekil 7.1</b> Işınlanmış <i>DTBQ</i> tek kristalinde tespit edilen radikallerin rezonans formu   | 74 |
| <b>Şekil 7.2</b> <i>DTBQ</i> tek kristali için manyetik alan $x$ eksenine ile $30^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)   | 75 |
| <b>Şekil 7.3</b> <i>DTBQ</i> tek kristali için manyetik alan $x$ eksenine ile $50^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)   | 75 |
| <b>Şekil 7.4</b> <i>DTBQ</i> tek kristalinin $y$ eksenine manyetik alanla $60^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)   | 76 |
| <b>Şekil 7.5</b> <i>DTBQ</i> tek kristalinde $H//z$ iken farklı sıcaklıklarda alınan <i>ESR</i> spektrumları  | 77 |
| <b>Şekil 7.6</b> $R - \dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$ radikaline ait spektroskopik yarıma çarpanı ve aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinin açısal bağımlılığı, $\theta^\circ$ manyetik alanla $x, y, z$ eksenleri arasındaki açıdır<br><b>a)</b> $R - \dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$ radikalinin $g(\theta)$ grafiği<br><b>b)</b> $\alpha$ protonun $A_{H_{2\alpha}}(\theta)$ grafiği<br><b>c)</b> $\beta$ protonun $A_{H_\beta}(\theta)$ grafiği | 80 |
| <b>Resim 7.2</b> <i>4PSC</i> tek kristal resmi  | 82 |
| <b>Şekil 7.7</b> Işınlanmış <i>4PSC</i> tek kristalinde radikal oluşum mekanizması  | 83 |
| <b>Şekil 7.8</b> <i>4PSC</i> tek kristalinde oluşan radikalın rezonans formu  | 83 |
| <b>Şekil 7.9</b> <i>4PSC</i> tek kristalinin $x$ eksenine manyetik alanla farklı açılar yaparken alınmış <i>ESR</i> spektrumları (üstte) ve spektrumların simülasyonları (altta)<br><b>a)</b> $x$ eksenine $0^\circ$ <b>b)</b> $x$ eksenine $80^\circ$  | 85 |
| <b>Şekil 7.10</b> <i>4PSC</i> tek kristalinin $y$ eksenine manyetik alanla farklı açılar yaparken alınmış <i>ESR</i> spektrumları (üstte) ve spektrumların simülasyonları (altta)<br><b>a)</b> $y$ eksenine $40^\circ$ <b>b)</b> $y$ eksenine $60^\circ$  | 86 |
| <b>Şekil 7.11</b> <i>4PSC</i> tek kristalinin $z$ eksenine manyetik alanla farklı açılar yaparken alınmış <i>ESR</i> spektrumları (üstte) ve spektrumların simülasyonları (altta)<br><b>a)</b> $z$ eksenine $10^\circ$ <b>b)</b> $z$ eksenine $70^\circ$  | 87 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Şekil 7.12</b> $\pi$ radikaline ait $A_{NH}^N(\theta)$ ve $A_{NH}^H(\theta)$ grafiği, $\theta^\circ$ manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıdır                       | 92  |
| <b>Şekil 7.13</b> $\pi$ radikaline ait <b>a)</b> $A_{H(o,p)}(\theta)$ ve <b>b)</b> $A_{H(m)}(\theta)$ grafiği, $\theta^\circ$ manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıdır | 93  |
| <b>Şekil 7.14</b> $\pi$ radikaline ait $g(\theta)$ grafiği, $\theta^\circ$ manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıdır  | 94  |
| <b>Resim 7.3</b> <i>DTBQ</i> maddesinin kristal resmi   | 96  |
| <b>Şekil 7.15</b> Farklı sıcaklıklarda alınan $\pi$ radikaline ait <i>ESR</i> spektrumları  | 97  |
| <b>Şekil 7.16</b> <i>DTBHQ</i> tek kristalinde manyetik alan $x$ eksenine ile $10^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu(alтта) ve spektrumun simülasyonu(üstte)         | 98  |
| <b>Şekil 7.17</b> <i>DTBHQ</i> tek kristalinde manyetik alan $x$ eksenine ile $30^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu(alтта) ve spektrumun simülasyonu(üstte)         | 98  |
| <b>Şekil 7.18</b> <i>DTBHQ</i> tek kristalinde manyetik alan $x$ eksenine ile $60^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu(alтта) ve spektrumun simülasyonu(üstte)         | 99  |
| <b>Şekil 7.19</b> <i>DTBHQ</i> tek kristalinde manyetik alan $x$ eksenine ile $110^\circ$ açı yaparken alınan <i>ESR</i> spektrumu(alтта) ve spektrumun simülasyonu(üstte)        | 99  |
| <b>Şekil 7.20</b> Hydroquinone anyon radikalinin $A_H^\alpha(\theta)$ grafiği, $\theta^\circ$ manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıdır                                 | 102 |
| <b>Şekil 7.21</b> Hydroquinone anyon radikalinin $g(\theta)$ grafiği, $\theta^\circ$ manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıdır  | 102 |
| <b>Resim 7.4</b> <i>TPO</i> tek kristalinin resmi ( $100\mu m$ )  | 104 |
| <b>Şekil 7.22</b> <i>TPO</i> tek kristalinde oluşan $\sigma$ – tipinde nötral iminoksi radikali   | 105 |
| <b>Şekil 7.23</b> <i>TPO</i> molekülünün farklı konformasyon izomerleri <b>a)</b> <i>R1</i> <b>b)</b> <i>R2</i>   | 106 |
| <b>Şekil 7.24</b> <i>TPO</i> tek kristalinin $H//z$ iken $125K$ ve $440K$ sıcaklıklarında alınan <i>ESR</i> spektrumları  | 108 |
| <b>Şekil 7.25</b> <i>TPO</i> tek kristalinde $H//z$ iken $440 K$ de alınan altta <i>ESR</i> spektrumu ve üstte bu spektrumun simülasyonu  | 108 |
| <b>Şekil 7.26</b> <i>TPO</i> tek kristalinin $300K$ sıcaklığında manyetik alanla $y$ eksenine arasındaki açı $140^\circ$ iken alınan <i>ESR</i> spektrumu                         | 113 |



- Şekil 7.27** TPO tek kristalinin 300K de manyetik alanla z eksenini arasındaki açı  $80^\circ$  iken alınan ESR spektrumu 114
- Şekil 7.28** TPO tek kristalinde tespit edilen iminoksi radikalinde  
 a) R1 izomeri için  $(A_N)_{R1} - \theta^\circ$  grafiği  
 b) R2 izomeri için  $(A_N)_{R2} - \theta^\circ$  grafiği 119
- Şekil 7.29** TPO tek kristalinde tespit edilen iminoksi radikalinde R2 izomeri için  $(A_H)_{R2} - \theta^\circ$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır 120
- Şekil 7.30** TPO tek kristalinde tespit edilen iminoksi radikalinde  
 a) R1 izomeri için  $g_{R1} - \theta^\circ$  grafiği  
 b) R2 izomeri için  $g_{R2} - \theta^\circ$  grafiği 121
- Resim 7.5** Cholesteryl chloride tek kristalinin resmi 124
- Şekil 7.31** Cholesteryl chloride tek kristalinde ışınla yoluyla oluşan radikallerin gösterimi 125
- Şekil 7.32** Cholesteryl chloride tek kristalinin ESR spektrumları  
 (a) manyetik alan y eksenini ile  $40^\circ$  açı yapıyor  
 (b) manyetik alan x eksenini ile  $110^\circ$  açı yapıyor 126
- Şekil 7.33** Cholesteryl chloride tek kristalinin 123K de ESR spektrumu(alтта) ve spektrumun simülasyonu(üstte)  
 (a) H//z (b) H ile z eksenini arasındaki açı  $50^\circ$  127
- Şekil 7.34** Cholesteryl chloride tek kristalinin 123K de manyetik alan ile y eksenini arasındaki açı  $50^\circ$  iken alınmış altta ESR spektrumu ve üstte spektrumun simülasyonu 128
- Şekil 7.35** Cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan  $R - \dot{C}HCH_2$  radikalini  $g(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır 132
- Şekil 7.36** Cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan  $R - \dot{C}HCH_2$  radikalini  $A_{H\alpha}(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır 133
- Şekil 7.37** Cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan  $R - \dot{C}HCH_2$  radikalini  $A_{H2\beta}(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır 133

## TABLOLAR DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| <b>Tablo 3.1</b> Bazı seçilmiş çekirdeklerin spin sayıları  | 29 |
| <b>Tablo 4.1</b> $sp^n$ melezleşmelerine ait bazı özellikler  | 48 |
| <b>Tablo 5.1</b> <i>ESR</i> spektrometrelerinin çalışma bantları ve mikrodalga frekansları  | 49 |
| <b>Tablo 6.1</b> Kristal simetrisi ve şekilleri   | 66 |
| <b>Tablo 6.2</b> Seçkin bazı kimyasal bağların bağ enerjileri   | 68 |
| <b>Tablo 6.3</b> Ölçümlerde kullanılan deneysel eksen takımına göre $g^2(\theta)$ ve $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının dönme eksenine dik düzlemlerdeki açığa bağlı ifadeleri  | 70 |
| <b>Tablo 7.1</b> <i>DTBQ</i> tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$ radikaline ait anizotropik ve $R - \dot{C}_\alpha H_{3\alpha} C_\beta H_{3\beta}$ radikaline ait izotropik <i>ESR</i> parametreleri | 79 |
| <b>Table 7.2</b> Işınlanmış <i>4PSC</i> tek kristalinde tespit edilen $C_6H_5 \dot{N}H$ radikaline ait <i>ESR</i> parametreleri   | 88 |
| <b>Tablo 7.3</b> $C_6H_5 \dot{N}H$ radikalinde $A_{NH}^N(G)$ değerinin manyetik alanla $x, y, z$ eksenleri arasındaki açığa ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri  | 89 |
| <b>Tablo 7.4</b> $C_6H_5 \dot{N}H$ radikalinde $A_{NH}^H(G)$ değerinin manyetik alanla $x, y, z$ eksenleri arasındaki açığa ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri  | 89 |
| <b>Tablo 7.5</b> $C_6H_5 \dot{N}H$ radikaline ait $A_{H(o,p)}(G)$ değerinin manyetik alanla $x, y, z$ eksenleri arasındaki açığa ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri   | 90 |
| <b>Tablo 7.6</b> $C_6H_5 \dot{N}H$ radikaline ait $A_{H(m)}(G)$ değerinin manyetik alanla $x, y, z$ eksenleri arasındaki açığa ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri   | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tablo 7.7</b> $C_6H_5 \dot{N}H$ radikalinde $g$ değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri                           | 91  |
| <b>Tablo 7.8</b> Hydroquinone anyon radikaline ait <i>ESR</i> parametreleri  | 100 |
| <b>Tablo 7.9</b> Hydroquinone anyon radikalinde $A_{H\alpha}$ ( $G$ ) değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri        | 101 |
| <b>Tablo 7.10</b> Hydroquinone anyon radikalinde $g$ değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri                         | 101 |
| <b>Tablo 7.11</b> Bazı atomların çekirdek spinleri, doğada bolluk oranları, $s$ ve $p$ yörüngelerinde aşırı ince yapı ( <i>aş.i.y</i> ) yarılımları  | 109 |
| <b>Tablo 7.12</b> İminoksi radikalinin <i>R1</i> konformasyonuna ait <i>ESR</i> parametreleri  | 115 |
| <b>Tablo 7.13</b> İminoksi radikalinin <i>R2</i> konformasyonuna ait <i>ESR</i> parametreleri  | 115 |
| <b>Tablo 7.14</b> İminoksi radikalinin <i>R1 izomerine</i> ait $A_N$ ( $G$ ) değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri | 116 |
| <b>Tablo 7.15</b> İminoksi radikalinin <i>R1 izomerine</i> ait $g$ değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri           | 116 |
| <b>Tablo 7.16</b> İminoksi radikalinin <i>R2 izomerine</i> ait $A_N$ ( $G$ ) değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri | 117 |
| <b>Tablo 7.17</b> İminoksi radikalinin <i>R2 izomerine</i> ait $A_H$ ( $G$ ) değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri | 117 |
| <b>Tablo 7.18</b> İminoksi radikalinin <i>R2 izomerine</i> ait $g$ değerinin manyetik alanla $x,y,z$ eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri           | 118 |
| <b>Table 7.19</b> Şekil (7.29) ve Şekil (7.30) da yer alan simülasyonların <i>ESR</i> parametreleri  | 129 |

- Table 7.20** Cholesteryl chloride tek kristalinde tespit edilen  $R-\dot{C}HCH_2$  ve  $R-\dot{C}HCH_2CH_2$  radikallerinin *ESR* parametreleri 129
- Tablo 7.21**  $R-\dot{C}H_\alpha CH_{2\beta}$  radikaline ait  $A_{H\alpha} (G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri 130
- Tablo 7.22**  $R-\dot{C}H_\alpha CH_{2\beta}$  radikaline ait  $A_{H_{2\beta}} (G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri 130
- Tablo 7.23**  $R-\dot{C}H_\alpha CH_{2\beta}$  radikaline ait  $g$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri 131

## 1. GİRİŞ

*Manyetik Rezonans (MR)*, manyetik momentleri olan manyetik sistemlerde gerçekleşen bir olaydır. Rezonans basitçe; manyetik sistemin doğal frekansına eşit frekanslı foton alış-verişi durumudur. Bu frekans durgun dış manyetik alanda manyetik momentin jiroskopik presesyonuna karşılık gelir.

Manyetik Rezonansın bir alt dalı olan *Elektron Spin Rezonans (ESR)* diğer ismi ile *Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR)* organik, inorganik serbest radikaller ve geçiş metal iyonlarına sahip inorganik kompleksler gibi bir ya da daha fazla çiftlenimsiz elektrona sahip kimyasal türleri inceleyen bir spektroskopi tekniğidir. *ESR* ile ilgili ilk çalışmayı Rus fizikçi *Ye K. Zavoisky*, 1944 yılında  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  için gerçekleştirmiştir. *Ye K. Zavoisky* bu maddede 133 MHz frekans için 4,76 mT manyetik alanında rezonans tespit etmiş ve elektron Zeeman faktörünü  $g$ , yaklaşık 2 değerinde ölçmüştür (Zavoisky 1945).

Zavoisky tarafından yapılmış olan ve sonra gösterime sunulacak şekilde düzenlenen ilk *ESR* cihazı ve bir *ESR* sinyalinin osilograf ekranında gösterimi Resim 1.1 de görülmektedir. Manyetik Rezonansın çalışma alanı, 1946 da Purcell, Pound, Torrey, Bloch, Hansen ve Parkard'ın ilk başarılı deneylerinden sonra büyük bir hızla gelişmiştir (Purcell ve ark. 1946, Bloch ve ark. 1946a, Bloch ve ark. 1946b, Bloch 1946, Bloch 1953, Purcell 1953).



**Resim 1.1** *ESR* sinyali gözlemlemek için yeniden düzenlenen ilk *ESR* cihazı ve bir *ESR* sinyalinin osilograf ekranında gösterimi

İlk yıllarda *ESR*, yalnızca temel fizikteki bazı sorunları çözmede kullanılmıştır. 1940 ların sonlarına doğru, değişik simetri gösteren kristallerdeki paramanyetik iyonların elektronik yapılarının ayrıntılı biçimde çözümlenmesinde kullanılmış (Cummerow ve ark. 1947, Gordy 1948, Bowers 1966), 1950 lerde ise, paramanyetik maddelerin kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak üzere kimyada uygulama alanı bulmuştur (Bleaney ve Stevens 1953, Weissman ve ark. 1953, Berthet 1956, Bagguley ve Owen 1957). *ESR*, elektromanyetik radyasyonun organik, inorganik ve biyolojik yapılar üzerinde oluşturduğu radikal konsantrasyonunu tespit etmek için çok önemlidir.

Çoğunlukla atom veya moleküllerin radikal özelliği taşımaları istenen bir durum değildir. Bu sebeple radikallerin oluşma mekanizmaları ve radikal parametrelerinin ortamlara göre değişiminin bilinmesi önemlidir. *ESR* ile çalışmanın önemi, radyasyona maruz bırakılarak elde edilen serbest radikaller hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamasından gelmektedir. Katı, sıvı ve gaz fazlarının hepsinde de serbest radikaller üzerinde çalışma yapılmasına rağmen daha çok katı fazlarda çalışılmaktadır. Çünkü, sıvı ve gaz halinde molekül çok hızlı hareket ettiğinden aşırı ince yapı ve  $g$  faktörleri izotropik olarak gözlenir. Katılardan elde edilen *ESR* spektrumu sıvılardan elde edilen spektruma göre daha karmaşık olabilir. Fakat bunun analizi ile katılardaki komşu atomların yeri ve yapısı kadar, moleküler dağılım, moleküller arasındaki etkileşme, yerel simetri vb. gibi özellikler hakkında daha faydalı bilgilere sahip oluruz.

Tabiatta paramanyetik maddeler doğal olarak bulunabildiği gibi, yapay paramanyetik maddeler de elde edilebilir. Maddeyi paramanyetik hale getirebilmek için, çiftlenmiş haldeki bağlar çeşitli yöntemlerle koparılır. Bu çalışmada  $^{60}\text{Co}-\gamma$  radyasyonuna maruz bırakılan bazı organik ve biyoorganik yapılarda oluşan manyetik merkezler *ESR* ve simülasyon tekniğiyle incelenmiştir. Oluşan serbest radikallerin spektroskopik parametreleri deneysel olarak ölçülmüş ve simülasyon metoduyla doğrulanmıştır.

Çalışmalarımızda kullandığımız *ESR* spektrometresi; *Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK)*, *Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM)*, *Malzeme Araştırma Bölümünde* bulunan Bruker *EMX-081 ESR* spektrometresidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Paramanyetizma

*Paramanyetizma*; elektronların sahip oldukları açısal momentumdan kaynaklanan manyetik momentin etkisiyle mıknatıslanma oluşmasıdır.

Paramanyetik maddelerin manyetik duygunluğu (manyetik alınganlık) pozitifdir. Manyetik duygunluk  $\chi$  (chi) harfi ile gösterilir ve birim hacimdeki manyetik momentin mıknatıslanmayı oluşturan dış manyetik alana oranı olarak tanımlanır. *ESR*, çiftlenmemiş elektrona sahip olan paramanyetik maddeleri inceler.

### 2.2. Manyetik Moment Kavramı

Noktasal bir elektronun çekirdek etrafında dairesel bir yörüngedeki hareketinin manyetik özelliklerini ele alalım. Dönen bir yük tıpkı bir akım çevrimi gibi etki yapar. Klasik elektromanyetik teoriye göre her akım çevrimi bir manyetik dipol olarak görülebilir ve bir dış manyetik alandan etkilenir. Bir  $I$  akım ilmeğinin yüzey alanı  $A$  ise,  $\vec{H}$  dış manyetik alanında manyetik dipole etkileyen dönme momentini;

$$\begin{aligned}\vec{\Gamma} &= IA\hat{n} \times \vec{H} \\ \vec{\Gamma} &= \vec{\mu} \times \vec{H} \\ \vec{\mu} &= I\vec{A}\end{aligned}\tag{2.1}$$

Burada  $\vec{\mu}$  vektörü akım ilmeğinin manyetik momentidir.  $\vec{\Gamma}$  dönme momentini  $\vec{\mu}$  manyetik momentini  $\vec{H}$  manyetik alanı etrafında çevirecek şekilde etki eder. Sabit bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacık bu hareketinden ötürü bir manyetik momente sahiptir.

Manyetik momentin  $\vec{H}$  manyetik alanındaki potansiyel enerjisi;

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.2)$$

olarak verilir. Manyetik moment ve açısal momentum arasında,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{J} \quad (2.3)$$

biçiminde bir ilişki vardır. Bu ifade SI birim sisteminde tanımlanmıştır. Burada  $\vec{\mu}/\vec{J}$  oranı jromanyetik oran adını alır ve yalnızca yüke ve yüklü paraçacığın kütlesine bağlıdır. Elektronun yörünge hareketi ve spin hareketinden kaynaklanan yörünge ( $\vec{\mu}_l$ ) ve spin ( $\vec{\mu}_s$ ) manyetik momentleri SI birim sisteminde;

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_l &= -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \\ \vec{\mu}_s &= -\frac{e}{m_e} \vec{S} \end{aligned} \quad (2.4)$$

ile verilir. Manyetik momentin temel birimi **Bohr manyetonu**  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  ve elektronun **spektroskopik yarıma çarpanı**,  $g_e$  kullanılarak spin manyetik momentleri yeniden yazılırsa,

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (2.5)$$

elde edilir. Burada  $m_e$  elektron kütlesi,  $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} (J/T)$  ve  $g_e = 2$  dir. Elektronun manyetik dipol momentine benzer olarak, spin açısal momentumu  $\vec{I}$  olan bir çekirdeğin manyetik momentleri nükleer manyeton  $\mu_N$  ve çekirdeğin spektroskopik yarıma çarpanı  $g_N$  cinsinden yazılabilir.

$$\vec{\mu}_N = g_N \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} \quad (2.6)$$



Burada  $\mu_N = e\hbar/2m_p$  ve  $\mu_N = 5,051 \times 10^{-27} (J/T)$  değerindedir. Kuantum mekaniğinde türetilen elektron ve çekirdek açısal momentum vektörleri  $\hbar$  cinsinden kuantumludur. Yani  $\vec{S}$  ve  $\vec{I}$  açısal momentum vektörleri kesikli değerler aldığı için bunlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri de kesikli değerler alır. Başka bir deyişle manyetik moment kuantumludur (Gordy 1980).

### 2.3. Manyetik Alanda Serbest Elektron Enerjisi

Serbest elektron için manyetik moment yalnızca spin ile ilişkilendirilir. Bir dış manyetik alan içindeki serbest elektron için potansiyel enerji aşağıdaki genel bağıntıya uyar.

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.7)$$

Kuantum mekaniksel hamiltoniyeni elde etmek için  $\beta = \mu_B/\hbar$  olmak üzere  $\vec{\mu}$  yerine spin açısal momentumlu ifadesi yazılır.

$$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.8)$$

Burada  $g_e$ , elektron için spektroskopik yarıлма çarpanıdır. Alanın  $z$  yönünde olduğu varsayılırsa,  $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ , sonuç;

$$\mathcal{H} = g_e \beta S_z H_0 \quad (2.9)$$

biçiminde bulunur. Bu eşitlik yalnızca spin bileşenine etki eden operatör içerir ve spin hamiltoniyeninin mümkün olan en basit örneğidir. Denk.(2.9) un özdeğerleri yalnızca  $S_z$  özdeğerlerinin çarpımından ibarettir.

$$E = (\pm \frac{1}{2}) g_e \beta H_0 \quad (2.10)$$

Negatif işaretli olanı küçük enerjili durumdur ve manyetik alana paralel olan manyetik momenti ve alana antiparalel olan spini temsil eder. İki enerji seviyesi arasındaki fark Denk.(2.11) de olduğu gibi verilir (Atherton 1973)

$$\Delta E = g_e \beta H_0 \quad (2.11)$$

#### 2.4. Rezonans Kavramı ve Rezonansın Kuantum Mekaniksel Tanımı

Manyetik momenti  $\vec{\mu}$  olan bir sistem üzerine  $\vec{H}$  manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Eğer sistem üzerine bu yönelmeler arasındaki  $\Delta E$  enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga enerjisi uygulanırsa, sistem net bir enerji soğurur. Soğurulan bu enerjinin bağıntısı;

$$h\nu = \Delta E \quad (2.12)$$

manyetik rezonans *rezonans koşulu* olarak ifade edilir.

Sabit  $z$  yönündeki  $H_0$  manyetik alanına ek olarak  $xy$  düzleminde  $\omega$  frekansı ile dönen  $H_1 \ll H_0$  olan küçük bir manyetik alan göz önüne alalım. Bu durumda toplam alan;

$$\vec{H} = H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) + H_0 \hat{k} \quad (2.13)$$

olur.

Böylece toplam hamiltoniyen ifadesi;

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \\
 &= g_e \beta [S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k}] \cdot [H_1 (\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \sin \omega t) + H_0 \hat{k}] \\
 &= g_e \beta [S_x H_1 \cos \omega t + S_y H_1 \sin \omega t + S_z H_0] \\
 &= g_e \beta H_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] + g_e \beta S_z H_0
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Serbest elektron için yaklaşık  $g_e = 2$  düşünülerek;

$$\mathcal{H} = 2\beta H_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] + 2\beta H_0 S_z \tag{2.15}$$

elde edilir.

Spinin özfonksiyonlarının  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  durumlarına karşılık gelen enerjiler Denk.(2.10) dan  $g_e = 2$  alınarak sırasıyla  $E_\alpha = +\beta H_0$  ve  $E_\beta = -\beta H_0$  olduğu bulunabilir. Hamiltoniyene  $H_1$  alanından gelen katkı eklendiğinde enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları değişecektir. Denk.(2.15) in çözümü için zamana bağlı bir dalga fonksiyonu önerelim (Atherton 1973);

$$\Psi = C_\alpha |\alpha\rangle + C_\beta |\beta\rangle \tag{2.16}$$

Burada Hamiltoniyen zamana bağlı olduğundan  $C$  katsayıları da zamana bağlıdır Zamana bağlı Schrödinger denklemini kullanılarak;

$$\mathcal{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{2.17}$$

$$\Psi_\alpha = |\alpha\rangle \exp\{-(i/\hbar)E_\alpha t\} \tag{2.18}$$

$$\Psi_\beta = |\beta\rangle \exp\{-(i/\hbar)E_\beta t\}$$

Hamiltoniyenin dalga fonksiyonu;

$$\Psi = C_\alpha \Psi_\alpha + C_\beta \Psi_\beta \quad (2.19)$$

ve hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

$$\mathcal{H}_0 = 2\beta H_0 S_z$$

$$\mathcal{H}_1 = 2\beta H_1 [S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t] \quad (2.20)$$

biçimindedir. Bu durumda denklem;

$$[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\mathcal{H}_0 \Psi + \mathcal{H}_1 \Psi = i\hbar [C_\alpha \frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial t} + C_\beta \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t}] + i\hbar [\Psi_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} + \Psi_\beta \frac{\partial C_\beta}{\partial t}] \quad (2.21)$$

biçiminde elde edilir.

$$\frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial t} = |\alpha\rangle (-i/\hbar) E_\alpha \exp\{-i/\hbar E_\alpha t\} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} = |\beta\rangle (-i/\hbar) E_\beta \exp\{-i/\hbar E_\beta t\}$$

ifadeleri ve  $t = 0$  için;

$$\exp(-\frac{i}{\hbar} E_\alpha t) \Big|_{t=0} = 1 \quad (2.23)$$

kullanılırsa Hamiltoniyenin zamandan bağımsız kısmı;

$$\mathcal{H}_0 \Psi = i\hbar[C_\alpha(-\frac{i}{\hbar}E_\alpha)|\alpha\rangle + C_\beta(-\frac{i}{\hbar}E_\beta)|\beta\rangle]$$

$$\mathcal{H}_0 \Psi = C_\alpha E_\alpha |\alpha\rangle + C_\beta E_\beta |\beta\rangle \quad (2.24)$$

elde edilir. Burada;  $|\alpha\rangle$  durumu için özel olarak  $C_\alpha = 1$  ,  $C_\beta = 0$  alınırsa;

$$\mathcal{H}_0 \Psi = E_\alpha |\alpha\rangle \quad (2.25)$$

$|\alpha\rangle$  durumunun enerji özdeğeri ve  $|\beta\rangle$  durumu için özel olarak  $C_\alpha = 0$  ,  $C_\beta = 1$  alınırsa;

$$\mathcal{H}_0 \Psi = E_\beta |\beta\rangle \quad (2.26)$$

$|\beta\rangle$  durumunun enerji özdeğeri bulunur. Sonuç olarak  $H_0$  manyetik alanının enerji seviyelerindeki dejenereliği ortadan kaldırdığını söyleriz.

$t \neq 0$  için:

$$\mathcal{H}_1 \Psi = i\hbar[\Psi_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial t} + \Psi_\beta \frac{\partial C_\beta}{\partial t}] \quad (2.27)$$

ifadesi çözülür. Bunun için ifadeyi soldan  $\Psi_\beta^*$  ile çarpıp integre edersek;

$$\frac{\partial C_\beta}{\partial t} = (\frac{C_\alpha}{i\hbar}) \langle \beta | \mathcal{H}_1 | \alpha \rangle \exp\{(-i/\hbar)(E_\alpha - E_\beta)t\} \quad (2.28a)$$

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = (\frac{C_\beta}{i\hbar}) \langle \alpha | \mathcal{H}_1 | \beta \rangle \exp\{(-i/\hbar)(E_\beta - E_\alpha)t\} \quad (2.28b)$$

sonuçlarına varılır. Bu eşitlikler Denk.(2.27) de yerine yazılarak çözüm yapılır.

Sonuç olarak;

$$\frac{\partial C_\beta}{\partial t} = \left(\frac{C_\alpha}{i\hbar}\right)\beta H_1 \exp(i\omega t) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha)t\right\} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = \left(\frac{C_\beta}{i\hbar}\right)\beta H_1 \exp(-i\omega t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha)t\right\}$$

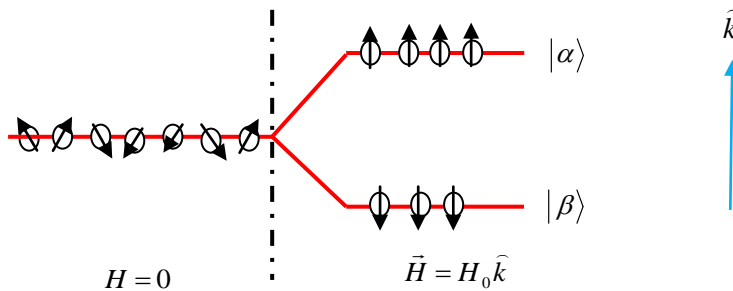
denklemleri elde edilir. Bu denklemlerin çözümü yapılır ve  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$  katsayıları bulunur. Bu katsayıların eşlenikleriyle çarpımı bir durumdan diğer duruma geçiş olasılığını verir. Yani  $H_1$  alternatif alanı  $H_0$  alanının yardığı enerji seviyeleri arasında geçişi sağlamaktadır. Ancak enerji seviyeleri arasındaki geçiş **rezonans koşulu**;

$$\Delta E = h\nu = g_e\beta H_0 \quad (2.30)$$

sağlandığında ortaya çıkmaktadır (Atherton 1973).

## 2.5. Soğurulan Enerji

Rezonans olayının gözlemlendiği sistem; manyetik spinlerin içinde bulunduğu yapının öteki elemanları ile yani örgü ile (*katı, sıvı, gaz*) etkileşmediği yalıtık bir sistem olsun. Ayrıca manyetik sistemin spin kuantum sayısı  $1/2$  olsun. Böyle bir sistem bir dış manyetik alan içine yerleştirildiğinde spinler aşağıdaki gibi yönelirler.



Şiddeti  $H_0$  ile gösterilen manyetik alanla aynı yönde yönelme  $|\alpha\rangle$  düzeyi, ters yönde yönelme ise  $|\beta\rangle$  düzeyi olarak adlandırılınsın. Ayrıca  $|\alpha\rangle$  düzeyine karşı gelen enerji  $E_\alpha$ , spin sayısı  $N_\alpha$  olsun. Benzer şekilde,  $|\beta\rangle$  düzeyine karşı gelen enerji  $E_\beta$  ve spin sayısı  $N_\beta$  olsun. Manyetik sistemde ısıl denge kurulduğu zaman, spinlerin sayısı,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp[-(E_\alpha - E_\beta)/kT] = \exp(-\Delta E/kT) \quad (2.31)$$

Maxwell-Boltzmann yasası ile belirlenir. Bu ifadeyi yaklaşık olarak;

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.32)$$

yazabiliriz ve normal sıcaklıklarda  $\Delta E \ll kT$  olduğu için iki düzey arasındaki spin farkı çok küçüktür.

Şimdi sisteme, sistemin doğal frekansı ile eşit olabilecek bir frekansa sahip bir dış etken uygulayalım. Bu dış etken *ESR* de **mikrodalga** enerjisidir.

Dış etken,  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  düzeyleri arasındaki geçiş olasılıkları  $P_{\alpha\beta}$  ve  $P_{\beta\alpha}$  olan geçişler oluşturur. Böylece  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\begin{aligned} \frac{dN_\alpha}{dt} &= N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \\ \frac{dN_\beta}{dt} &= N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (2.33)$$

bağıntıları ile gerçekleşen değişimler olacaktır. Bu bağıntılara **Spin Değişim Denklemleri** denir.

Buna göre bir  $dt$  süresi içinde  $|\alpha\rangle$  düzeyindeki spin sayısının değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden giden spin sayısının farkına eşit olacaktır.

Sistemdeki toplam spin sayısı,  $N = N_\alpha + N_\beta$  ve düzeyler arasındaki spin farkı,  $n = N_\alpha - N_\beta$  ise;

$$\begin{aligned} N_\alpha &= (N + n) / 2 \\ N_\beta &= (N - n) / 2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

şeklindedir. Öte yandan  $P_{\alpha\beta}$  ve  $P_{\beta\alpha}$  olasılıkları, dış etkene karşı gelen enerji hamiltoniyenin matris elemanlarına bağlı olduğu için kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak,

$$P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (2.35)$$

biçimindedir. Bu son bağıntı (2.33) bağıntısının ilkinde kullanılırsa, iki seviye arasındaki nüfus farkının değişimi,

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (2.36)$$

bulunur. Böyle bir diferansiyel denklemin çözümü,

$$n = n(0) \exp(-2Pt) \quad (2.37)$$

dir. Burada  $n(0)$ ,  $t = 0$ ' da  $|\alpha\rangle$  ve  $|\beta\rangle$  düzeyleri arasındaki spin farkıdır.

Öte yandan, geçiş olasılığı  $P$  olan bir tek spinin dış etkenden soğuracağı enerji  $P\Delta E$  dir.  $|\alpha\rangle$  düzeyinde  $N_\alpha$  tane spin olduğuna göre bu düzeydeki tüm spinler  $N_\alpha P\Delta E$  kadar enerji soğururlar. O halde dış etkenden net olarak soğurulan enerjideki değişim ya da birim zamanda soğurulan net enerji,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= N_\alpha P\Delta E - N_\beta P\Delta E \\ \frac{dE}{dt} &= \Delta EPn \end{aligned} \quad (2.38)$$

olacaktır.



Burada (2.37) bağıntısını kullanarak enerjideki değişimi;

$$\frac{dE}{dt} = \Delta EPn(0) \exp(-2Pt) \quad (2.39)$$

olarak ifade edebiliriz. Demek ki, soğurulan enerjinin zamana göre değişimi düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır. Denk.(2.39) dan görüldüğü gibi bu bağlılık üstel fonksiyon şeklindedir. Yani başlangıçta düzeyler arasındaki spin farkı  $n(0)$  olan bir sisteme dış etken uygulandığı zaman bu fark zamanla sıfıra gider. Buna bağlı olarak soğurulan enerjideki değişim de sıfıra gider. Bir süre sonra manyetik sistem dış etkenden net bir enerji soğurmaz ve rezonans olayı durur. O halde, manyetik rezonansa spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasında spin sayısı farklı olmalıdır. (Apaydın 1991).

### 3. TEK KRİSTALLERDE *ESR*

#### 3.1. Etkin Spin Hamiltoniyeni

Spin hamiltoniyeni ilk olarak 1951 yılında Abgraham ve Pryce tarafından kullanılmıştır. Kristal içindeki bir paramanyetik merkezin veya iyonun manyetik alan içindeki enerjisini ifade eden hamiltoniyeni oluşturan terimlerin *ESR* de önemli olanları;

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \lambda(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{L} - \beta \vec{H} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (3.1)$$

biçimindedir. Bu denklemdaki ilk terim; paramanyetik merkezdeki elektronun manyetik alanla etkileşmesini temsil eden *elektron Zeeman* terimidir. İkinci terim; paramanyetik merkezde elektron spini ile çekirdek spini arasındaki etkileşmeyi temsil eder ve *aşırı ince yapı terimi* olarak bilinir. Üçüncü terim *spin-yörünge* etkileşimini, dördüncü terim ise çekirdek spininin manyetik alanla etkileşmesini anlatan *çekirdek Zeeman* terimini gösterir. Beşinci terim *çekirdek-çekirdek* etkileşmesini ve son terim de *spin-spin* etkileşmesini göstermektedir. Burada  $\beta$  Bohr manyetonu,  $g$  spektroskopik yarımla çarpanı,  $\vec{A}$  aşırı ince yapı etkileşim tensörü,  $\lambda$  spin-yörünge etkileşim sabiti,  $\vec{P}$  çekirdek-çekirdek etkileşim tensörü ve  $\vec{D}$  spin-spin etkileşim tensörüdür.

Paramanyetik merkezin yerleştiği katı örgü tek kristal ise;  $\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensörlerinin belirlenmesindeki zorluk büyük ölçüde tek kristal yapının sahip olduğu simetri özelliklerine bağlıdır. Önce  $\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensörünün nasıl oluşturulup belirleneceği yöntemini açıklayacağız. Daha sonra *ESR* spektroskopisinde bir spektrumu belirleyen etkileşmelerin önemlilerini kısaca açıklayacağız.

### 3.1.1. $g$ -Faktörü ( $g$ ) ve Labaratuvar Sisteminde $g$ -Tensörü ( $\vec{g}$ )

$g$ -faktörüne Lande  $g$ -faktörü de denir. Saf yörüngesel açısal momentum için yani  $S = 0$  halinde  $g = 1$  dir. Serbest elektron için yani  $L = 0, S = 1/2$  halinde  $g = 2$  dir. Kristal içinde çevre etkileri sebebiyle  $g$ -faktörü Lande  $g$ -faktöründen farklı olur. Bu durumda  $g$ -faktörüne *spektroskopik yarıлма faktörü* denir. Serbest elektronun bir manyetik alandaki enerji seviyeleri (Denk.(2.30)) etkin  $g$ -faktörü ile orantılıdır.  $g$ -faktörü, enerji seviyeleri, moleküller arasındaki etkileşme, moleküler dağılım, yerel simetri, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. Özellikle *ESR* için, katıda bulunan aktif ve kararsız radikalleri gösteren önemli kavramlardan biridir.

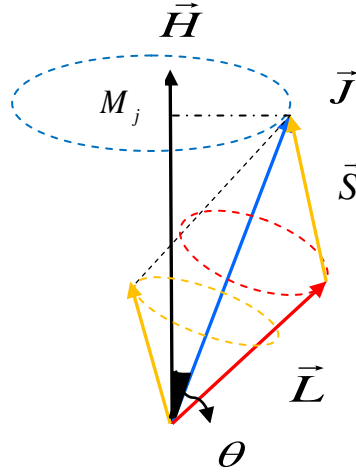
Farklı yapılarda bulunan çiftlenmemiş elektronlar farklı  $g$  değerlerine sahiptir. Paramanyetik moleküllerdeki çiftlenmemiş elektronun  $g$ -faktörü aynı olsaydı spektrometre sabit  $\nu$  frekansıyla çalıştığında rezonans hep aynı  $H$  manyetik alanında gerçekleşirdi. Rezonans alanının değişmesinin sebebi her paramanyetik moleküldeki çiftlenmemiş elektronların serbest elektrona eşdeğer olmamasıdır.

Atomun son yörüngesinde tek sayıda elektronun var olduğunu kabul edelim. Bu durumda elektron, spin hareketinden dolayı  $\vec{S}$  açısal momentumuna ve  $\vec{\mu}_s$  manyetik momentine sahiptir. Aynı elektron yörünge hareketinden dolayı  $\vec{L}$  açısal momentumuna ve  $\vec{\mu}_l$  manyetik momentine sahip olur. Hafif elementler için bu toplamı yapmakta oldukça geçerli olan bir yöntem, Russell-Sounders bağlaşımdır. Bu bağlaşımda  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ ,  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  ve  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  dir.  $\vec{\mu}_s$  ve  $\vec{\mu}_l$  manyetik moment bileşenlerinin  $\vec{J}$  ye paralel  $\vec{\mu}_j$  bileşeni,  $\vec{\mu}_j = g\beta\vec{J}$  olarak ifade edilir. Manyetik alan ve  $\vec{\mu}_j$  nin etkileşme hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{H} = g\beta\vec{J} \cdot \vec{H} = g\beta H |\vec{J}| \cos\theta \quad (3.2)$$

olarak verilir. Şekil 3.1 deki vektör modelini göz önüne alarak  $g$  -faktörünü  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  ve  $\vec{J}$  ye bağlı olarak ifade edelim.

$$\mathcal{H} = g\beta H |\vec{J}| \cos\theta = g\beta H |\vec{J}| \frac{M_j}{|\vec{J}|} = g\beta H M_j \quad (3.3)$$



Şekil 3.1  $\vec{H}$  manyetik alanına konulan atomun vektör modeli

$M_j = J, J-1, \dots, -J$  değerlerini alır.  $M_j \rightarrow M_{j+1}$  geçişlerine karşılık;  $\nu = g\beta H/h$  frekansı bulunur. Şekil (3.1) e göre;

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_s \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (3.4)$$

Burada  $\vec{\mu}_j = g\beta\vec{J}$ ,  $\vec{\mu}_l = \beta\vec{L}$  ve  $\vec{\mu}_s = 2\beta\vec{S}$  denklemleri kullanılarak;

$$g = g_j = \frac{\{\vec{L} \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2\vec{S} \cos(\vec{S}, \vec{J})\}}{|\vec{J}|} \quad (3.5)$$

elde edilir. Cosinüs teoremi kullanılarak saf spin ve yörünge açısal momentumları halinde;

$$g_j = 1 + \frac{\{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\}}{2J(J+1)} \quad (3.6)$$

bulunur. Bu bağıntı *spektroskopik yarıлма çarpanı* olarak bilinir.  $\vec{\mu}_j$  manyetik momentini etkin manyetik moment olduğu için sabit manyetik alan içindeki atomu niteleyen enerji hamiltoniyeni Denk.(3.2) kullanılarak bulunur. Alan taramalı bir spektrometrede *ESR* geçişleri,  $H_r = \frac{\hbar\omega_r}{g\beta}$  rezonans alanı değerinde oluşur. Burada  $\omega_r$  de kullanılan  $r$  alt indisi rezonans durumunu anımsatmak için yazılmıştır.

Yukarıdaki durumun tersine, molekül ya da kristal örgü içinde bulunan atom ya da paramanyetik iyonlarda, toplam açısal momentum dolayısıyla etkin manyetik momentin oluşumu, örgü tarafından oluşturulan iç alanlar tarafından kontrol edilir. Bu nedenle *ESR* spektroskopisinde rezonans alanı ile rezonans frekansı arasındaki ilişki önceden bilinmez. Ancak genel rezonans koşulu;  $\hbar\omega = g\beta H$  olarak yazılır. Burada  $g$ , incelenen sistemin *etkin spektroskopik yarıлма çarpanıdır*. Böylece bu rezonans koşulu bağıntısına  $\mathcal{H} = \beta g \vec{H} \cdot \vec{S}$  gibi bir enerji hamiltoniyenin enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı gözüyle bakılabilir. Buna göre  $g$  spektroskopik yarıлма çarpanı  $(2S + 1)$  tane değer alan  $\vec{S}$  spin açısal momentumu ile uyuşan etkin manyetik momentin bir ölçüsü olacaktır. Buradaki spin açısal momentumu çoğu zaman *etkin spin* adını alır.

Birçok paramanyetik iyonda ya da serbest radikalde manyetik moment vektörü etkin spin vektörüne paralel değildir. Bu nedenle, manyetik moment vektörü sistem üzerine uygulanan dış manyetik alanın yönelmesine bağlı olarak değişir. Genelde manyetik moment vektörünün spin açısal momentum vektörüne bağlılığı;

$$\vec{\mu} = -\beta \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada  $\vec{g}$ , gerçek, simetrik bir tensördür. Böyle bir tensörün elemanları seçilen koordinat sistemine bağlıdır. Örneğin bir  $(x, y, z)$  dik koordinat sisteminde;

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

olarak ifade ederiz. Eksen takımının uygun biçimde seçilmesi ile kolayca köşegen hale getirilir:

$$g_{ij} = g_{ij} \delta_{ij} \quad , \quad \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$g$ -tensörünü köşegen yapan eksen takımına *esas eksen takımı* ve bu eksen takımındaki köşegen elemanlarına *esas değerler* denir.  $\vec{g}$  tensörü için,

$$\dot{I}z(\vec{g}) = \sum_{i=x,y,z} g_{ii} \quad (3.10)$$

biçiminde tanımlanan  $\dot{I}z$ , eksenlerin dönmesinden etkilenmez.  $\vec{H}$  manyetik alanı içinde olan manyetik sistemi niteleyen enerji hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (3.11)$$

biçimindedir. Böylece  $\vec{g}$  yönelmeye bağlı olduğu için alan taramalı bir spektrometrede gözlenen rezonans alan değerleri, ele alınan örneğin manyetik alan içindeki yönelmesine bağlı olacaktır.

Öte yandan Denk.(3.10) ile tanımlanan  $\dot{I}z$ ' in eksenlerin dönmesi altında değişmez kalması, rezonans çizgilerinin yerinin  $\vec{g}$  tensörünün köşegen elemanlarının ortalaması tarafından belirlenebileceğini gösterir. Böyle bir durum manyetik sistemin hızlı ve gelişigüzel hareketler yaptığı sıvı örneklerde gerçekleşmektedir. Bu nedenle sıvı evrede bulunan örnekler için Zeeman enerji terimi,  $\mathcal{H} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S}$  olarak yazılır. Burada skaler bir sayı olan  $g$  spektroskopik yarıma çarpanı;

$$g = \frac{1}{3} \dot{I}z(\vec{g}) \quad (3.12)$$

ile verilmektedir. *ESR* spektroskopisinde yönelmeye bağlı olmayan bu  $g$ -çarpanına ***yönsemez (izotropik) spektroskopik yarıma çarpanı*** adı verilir.

Yönelmeye bağlı olarak oluşan  $\vec{g}$  tensörüne de **yönser (anizotropik) spektroskopik yarıлма çarpanı** denir. Şimdi bu durumu açıklayalım.

Spektroskopik yarıлма çarpanı  $g$  anizotropik ise,  $\vec{S}$  spini ve  $\vec{H}$  manyetik alanı arasındaki etkileşme hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad (3.13)$$

olarak yazılır. Daha önce bahsedildiği gibi burada  $\vec{g}$  simetrik bir tensördür.  $\vec{H} = H_0 \hat{k}$  seçilirse,

$$\mathcal{H} = \beta \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

$$\mathcal{H} = \beta H_0 (g_{xz} S_x + g_{yz} S_y + g_{zz} S_z) \quad (3.15)$$

elde edilir. Bu ifadeyi  $S_x = \frac{(S^+ + S^-)}{2}$ ,  $S_y = \frac{(S^+ - S^-)}{2i}$  alçaltma ve yükseltme operatörlerini kullanarak,

$$\mathcal{H} = \beta H_0 \left[ \frac{1}{2} S^+ (g_{xz} - i g_{yz}) + \frac{1}{2} S^- (g_{xz} + i g_{yz}) + S_z g_{zz} \right] \quad (3.16)$$

yazabiliriz.  $S=1/2$  için bu hamiltoniyenin matris temsili,

$$\begin{array}{c} m_s', m_s \rightarrow \\ \downarrow \\ \langle 1/2 | \\ \langle -1/2 | \end{array} \begin{array}{cc} |1/2\rangle & |-1/2\rangle \\ \left( \begin{array}{cc} \frac{1}{2} (g_{zz}) \beta H_0 & \frac{1}{2} (g_{xz} - i g_{yz}) \beta H_0 \\ \frac{1}{2} (g_{xz} + i g_{yz}) \beta H_0 & -\frac{1}{2} (g_{zz}) \beta H_0 \end{array} \right) \end{array} \quad (3.17)$$

şeklindedir. Buradan özdeğer bulma yöntemini kullanarak özdeğerleri hesaplayalım.

$$\left(\frac{1}{2}g_{zz}\beta H_0 - E\right)\left(-\frac{1}{2}g_{zz}\beta H_0 - E\right) - \frac{1}{2}(g_{xz} + ig_{yz})\beta H_0 \frac{1}{2}(g_{xz} - ig_{yz})\beta H_0 = 0$$

$$-\frac{1}{4}g_{zz}^2\beta^2 H_0^2 + E^2 - \frac{1}{4}g_{xz}^2\beta^2 H_0^2 - \frac{1}{4}g_{yz}^2\beta^2 H_0^2 = 0$$

$$E^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 (g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2)\beta^2 H_0^2 = 0 \quad (3.18)$$

$$E^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 g^2\beta^2 H_0^2 = 0$$

$$E = \pm \frac{1}{2}g\beta H_0$$

Burada  $g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2$  olarak alınmıştır. Bu durumda herhangi bir  $S$  spini için özdeğerler;

$$E_m = g\beta H_0 m \quad (3.19)$$

Görüleceği gibi anizotropik  $g$ -çarpanı için de enerji düzeyleri etkin  $g$ -çarpanı ile eşit olarak yarırlılar. Bir  $(x, y, z)$  doğrultusu için  $\vec{\bar{g}}(x, y, z)$  tensörü Denk.(3.8) de verildiği gibidir.  $(x', y', z')$  esas eksen sistemindeki diagonal  $g$ -çarpanı;

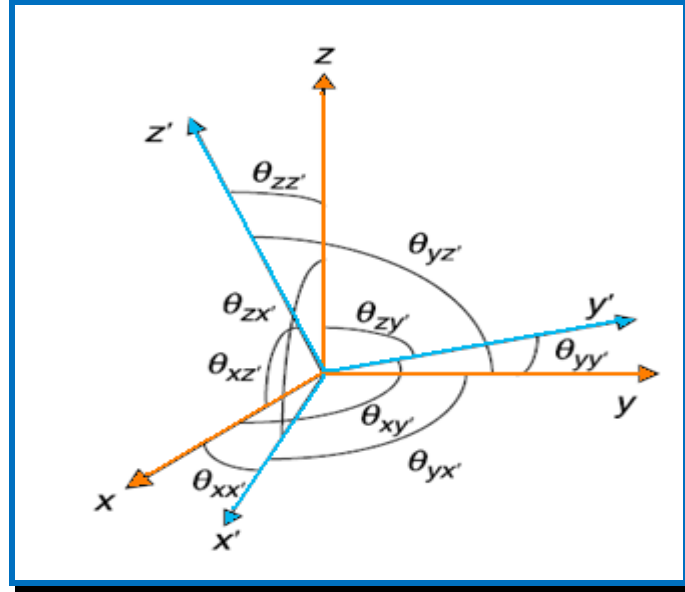
$$\vec{\bar{g}}_{diagonal}(x', y', z') = \begin{pmatrix} g_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & g_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & g_{z'z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Buradan doğrultu cosinüsleri matrisi,  $\vec{\bar{R}}$  kullanılarak,

$$\vec{\bar{g}} = \vec{\bar{R}} \vec{\bar{g}}_{(diag)} \vec{\bar{R}}^T \quad (3.21)$$



biçiminde elde edilir. Böylece  $(x', y', z')$  esas eksen sisteminden  $(x, y, z)$  laboratuvar eksenleri sistemine  $3 \times 3$  lü bir  $\vec{\vec{R}}$  matrisi ile geçilir.  $\vec{\vec{R}}$  matrisi *ortagonal* ve *reel* bir matristir. Yani;  $R_{ij}^T = R_{ji}$  dir.  $(x', y', z')$  esas eksen sistemi ile  $(x, y, z)$  labaratuvar eksenleri sisteminin koordinat eksenleri arasındaki açılar Şekil 3.2 de verildiği gibidir.



**Şekil 3.2**  $x, y, z$  laboratuvar eksen sistemi ile esas eksenler  $x', y', z'$  arasındaki  $\theta_{ij}$  açıları

$$\vec{\vec{R}}^T = \begin{bmatrix} \cos \theta_{xx'} & \cos \theta_{xy'} & \cos \theta_{xz'} \\ \cos \theta_{yx'} & \cos \theta_{yy'} & \cos \theta_{yz'} \\ \cos \theta_{zx'} & \cos \theta_{zy'} & \cos \theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

Burada  $\vec{\vec{R}}(R_{ij}^T = R_{ji})$  olduğundan,

$$\vec{\vec{R}} = \begin{bmatrix} \cos \theta_{xx'} & \cos \theta_{yx'} & \cos \theta_{zx'} \\ \cos \theta_{xy'} & \cos \theta_{yy'} & \cos \theta_{zy'} \\ \cos \theta_{xz'} & \cos \theta_{yz'} & \cos \theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

biçimindedir. Matris elemanları doğruiltu cosinüslerine bağlı olarak Denk.(3.21) den,

$$\vec{g} = \vec{R} \vec{g}_{(diag)} \vec{R}^T$$

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} \cos \theta_{xx} & \cos \theta_{yx} & \cos \theta_{zx} \\ \cos \theta_{xy} & \cos \theta_{yy} & \cos \theta_{zy} \\ \cos \theta_{xz} & \cos \theta_{yz} & \cos \theta_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta_{xx} & \cos \theta_{xy} & \cos \theta_{xz} \\ \cos \theta_{yx} & \cos \theta_{yy} & \cos \theta_{yz} \\ \cos \theta_{zx} & \cos \theta_{zy} & \cos \theta_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

$$g_{ij} = g_1 \cos \theta_{ix} \cos \theta_{jx} + g_2 \cos \theta_{iy} \cos \theta_{jy} + g_3 \cos \theta_{iz} \cos \theta_{jz} \quad (3.25)$$

elde edilir. Matrisin köşegen elemanları için,

$$g_{ii} = g_1 \cos^2 \theta_{ix} + g_2 \cos^2 \theta_{iy} + g_3 \cos^2 \theta_{iz} \quad (3.26)$$

basitleştirmesi yapılır. Burada,

$$g_{ij} = g_{ji} \quad (3.27)$$

$$\cos \theta_{ij} \neq \cos \theta_{ji} \quad (3.28)$$

dir. Eğer esas doğrultular etrafında dönmeler yapılırsa,  $\vec{R}$  çok daha basit bir forma indirgenir ve Denk. (3.23) matrisi de oldukça basitleştirilmiş olur. Örneğin  $\vec{R}_x^\theta$  tensörü  $x'=x$  doğrultusu etrafında bir dönme ise,

$$\vec{R}_x^\theta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

biçiminde yazılır.

Denk (3.21) ifadesi kullanılarak  $\vec{g}(\theta) = \vec{R}_x^{\theta} \vec{g}_{diag} \vec{R}_x^{\theta T}$

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 \cos^2 \theta + g_3 \sin^2 \theta & (g_3 - g_2) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & (g_3 - g_2) \sin \theta \cos \theta & g_2 \sin^2 \theta + g_3 \cos^2 \theta \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

ifadesi elde edilir. Deneysel spektrumlarda,  $\vec{g}$  tensörünün doğrultu cosinüsleri bilinmemektedir.  $\vec{g}$  tensörünün esas yönleri doğrultusunda ölçülen  $g_1, g_2, g_3$  ü doğrulukla bulmak için kristal eksenleri  $(a, b, c)$ , laboratuvar eksenleriyle çakıştırılır. Şekil 3.3 deki gibi önce dönme  $a$  eksenini etrafında iken manyetik alan  $c$  doğrultusunda alınır.  $(a, b, c)$  kristal eksenleri sisteminde  $\vec{g}$  tensörü,

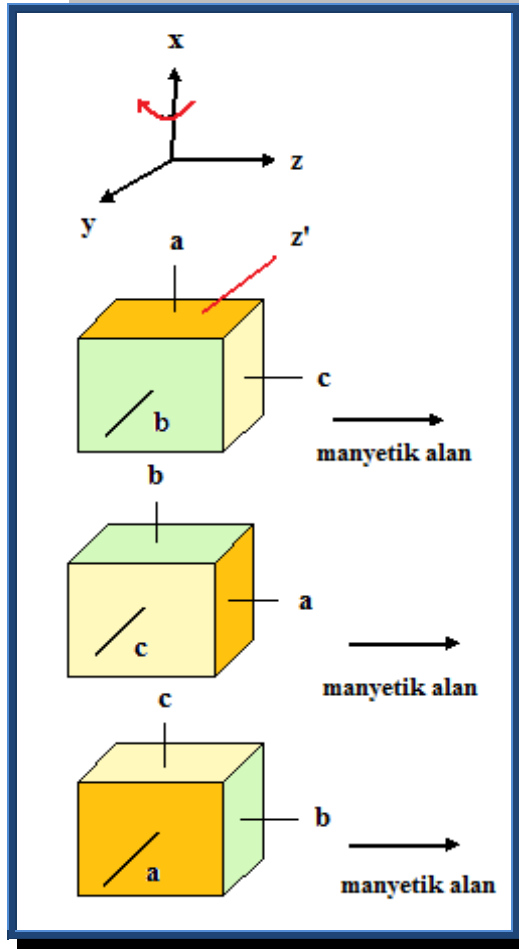
$$\vec{g}_{(abc)} = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

şeklindedir.  $x, y$  ve  $z$  etrafında döndürme sırasına göre  $\theta_1, \theta_2$  ve  $\theta_3$  kadar döndüren matrisler,

$$\vec{R}_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_1 & \sin \theta_1 \\ 0 & -\sin \theta_1 & \cos \theta_1 \end{bmatrix} \quad \vec{R}_y = \begin{bmatrix} \cos \theta_2 & 0 & -\sin \theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_2 & 0 & \cos \theta_2 \end{bmatrix}$$

$$\vec{R}_z = \begin{bmatrix} \cos \theta_3 & \sin \theta_3 & 0 \\ -\sin \theta_3 & \cos \theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

biçimindedir. Burada  $\vec{R}_x$  in dönüşümlerini ayrıntılı olarak verecek ve diğer iki düzlem için sonuç denklemlerini yazacağız.



**Şekil 3.3**  $(x,y,z)$  laboratuvar eksenleri etrafında kristalin dönmesi ve manyetik alanın dönmelere başlangıç şartları (Burada  $(a,b,c)$  kristal eksenleri,  $z'$  ise kristalin esas eksenlerinden birisidir.)

Eğer dönme manyetik alan  $yz$  düzleminde kalacak şekilde yapılıyorsa,

$$\vec{\bar{g}}_{xyz}(\theta_1) = \vec{\bar{R}}_x^T \vec{\bar{g}}_{(abc)} \vec{\bar{R}}_x \quad (3.33)$$

olur ve  $\vec{\bar{g}}$  tensörü,

$$\begin{bmatrix}
g_{aa} & \{g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1\} & \{g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1\} \\
\{g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1\} & \{g_{bb} \cos^2 \theta_1 + g_{cc} \sin^2 \theta_1 + 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1\} & \{(g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1)\} \\
\{g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1\} & \{(g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1)\} & \{g_{bb} \sin^2 \theta_1 + g_{cc} \cos^2 \theta_1 - 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1\}
\end{bmatrix}$$

(3.34)

biçimindedir. Böylece  $\vec{\vec{g}}_{xyz}(\theta_1)$  tensörünün elemanları,

$$\begin{aligned}
g_{xx}(\theta_1) &= g_{aa} \\
g_{xy}(\theta_1) &= \{g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1\} \\
g_{yx}(\theta_1) &= \{g_{ab} \cos \theta_1 + g_{ac} \sin \theta_1\} \\
g_{xz}(\theta_1) &= \{g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1\} \\
g_{zx}(\theta_1) &= \{g_{ac} \cos \theta_1 - g_{ab} \sin \theta_1\} \\
g_{yy}(\theta_1) &= \{g_{bb} \cos^2 \theta_1 + g_{cc} \sin^2 \theta_1 + 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1\} \\
g_{yz}(\theta_1) &= \{(g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1)\} \\
g_{zy}(\theta_1) &= \{(g_{cc} - g_{bb}) \sin \theta_1 \cos \theta_1 + g_{bc} (\cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1)\} \\
g_{zz}(\theta_1) &= \{g_{bb} \sin^2 \theta_1 + g_{cc} \cos^2 \theta_1 - 2g_{bc} \sin \theta_1 \cos \theta_1\}
\end{aligned}$$

(3.35)

olur. Manyetik alan  $z$  doğrultusunda iken  $g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2$  olarak verilmişti.

Buna göre kristal  $x$  eksenini etrafında  $\theta_1$  kadar dönünce,

$$g^2(\theta_1) = P_1 \cos^2 \theta_1 + Q_1 \sin^2 \theta_1 - 2R_1 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \quad (3.36)$$

elde edilir. Burada

$$\begin{aligned}
P_1 &= g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2 \\
Q_1 &= g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2 \\
R_1 &= g_{ab}g_{ac} + g_{bb}g_{bc} + g_{bc}g_{cc}
\end{aligned}$$

(3.37)

dir. Aynı şekilde Şekil 3.3 de belirlenen ilk koşullarla başlayıp manyetik alanın sırasıyla  $zx$  ve  $xy$  düzlemlerinde kalmasına karşılık gelen halde  $y$  ve  $z$  etrafında  $\theta_2$  ve  $\theta_3$  kadar dönelim.  $y$  eksen etrafında dönmelerde manyetik alanın başlangıç doğrultusu  $\vec{H} = H_0 \hat{i}$  olacağından

$$\mathcal{H} = \beta H_0 (g_{xx} S_x + g_{xy} S_y + g_{xz} S_z) \quad (3.38)$$

elde edilir ve

$$g^2 = g_{xx}^2 + g_{xy}^2 + g_{xz}^2 \quad (3.39)$$

dir. Denk.(3.32) deki dönüşüm matrisleri kullanıldığında ve  $zx$  düzleminde dönüldüğünde

$$\vec{g}_{xyz}(\theta_2) = \vec{R}_y^T \vec{g}_{(abc)} \vec{R}_y \quad (3.40)$$

olur. Buradan

$$g^2(\theta_2) = P_2 \cos^2 \theta_2 + Q_2 \sin^2 \theta_2 - 2R_2 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \quad (3.41)$$

elde edilir. Burada

$$\begin{aligned} P_2 &= g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \\ Q_2 &= g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2 \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$R_2 = g_{aa}g_{ac} + g_{ab}g_{bc} + g_{ac}g_{cc}$$

biçimindedir. Aynı şekilde Şekil 3.3 de belirlenen başlangıç koşullarına göre Denk.(3.32) dönüşüm matrisleri kullanıldığında ve  $\vec{H} = H_0 \hat{j}$  ilk konumıyla benzer işlemler yürütülürse

$$\vec{g}_{xyz}(\theta_3) = \vec{R}_z^T \vec{g}_{(abc)} \vec{R}_z \quad (3.43)$$

$$g^2(\theta_3) = P_3 \cos^2 \theta_3 + Q_3 \sin^2 \theta_3 - 2R_3 \sin \theta_3 \cos \theta_3 \quad (3.44)$$

$$P_3 = g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2$$

$$Q_3 = g_{aa}^2 + g_{ab}^2 + g_{ac}^2 \quad (3.45)$$

$$R_3 = g_{aa}g_{ab} + g_{ab}g_{bb} + g_{ac}g_{bc}$$

olur. Görüldüğü gibi  $P_i$  ve  $Q_i$  ler birbirinden bağımsız değildir. Şekil 3.3 de gösterilen başlangıç koşulu için bu değerler arasında

$$P_1 = Q_2, \quad P_2 = Q_3, \quad P_3 = Q_1 \quad (3.46)$$

bağıntıları vardır. Bu ifadeler deneysel sonuçların buradan elde edilen verilerle karşılaştırılmasında kullanılır.

$\vec{g}$  tensörünün kendisi ile matris çarpımı  $\vec{g}^2$  yi verir. Bu işlemin yapılmasıyla

$$\vec{g}^2 = \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} [P_2 = Q_3] & R_3 & R_2 \\ R_3 & [P_3 = Q_1] & R_1 \\ R_2 & R_1 & [P_1 = Q_2] \end{bmatrix} \quad (3.47)$$

elde edilir. Buradan görüleceği gibi  $P_i$ ,  $Q_i$  ve  $R_i$  parametrelerinin tanımlanmasıyla  $\vec{g}^2$  matrisi elde edilir. Bu matris dönme matrisi kullanılarak köşegen matris haline getirilir ve bu matrisin esas değerleri

$$\vec{R}^T \vec{g}^2 \vec{R} = \begin{bmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3^2 \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

olur. Aynı dönüşüm  $\vec{g}$  nin kendisini köşegen matris haline getirir. Yani

$$\vec{R}^T \vec{g} \vec{R} = \vec{R}^T \vec{g} \vec{R} \vec{R}^T \vec{g} \vec{R} \quad (3.49)$$

$$\vec{R}^T \vec{g} \vec{R} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

biçimindedir.  $\vec{R}$  matrisi laboratuvar sisteminde, laboratuvar sistemi  $(x, y, z)$  ile kristalin esas eksenleri  $(x', y', z')$  arasındaki yön kosinüslerini verir. Böylece esas eksen sistemindeki  $\vec{g}$  tensörü, Denk.(3.50) ve esas eksenlerle laboratuvar eksenleri arasındaki açılardan gösteren yön kosinüsleri matrisi  $\vec{R}$  bulunmuş olur (Weil ve ark. 1994, Poole 1967).

Aşırı ince yapı tensörü  $\vec{A}$ 'nın anizotropik hali için aynı yöntem geçerlidir. Sonuçta  $\vec{A}$  tensörünün esas değerleri ve yön kosinüsleri elde edilir.

### 3.1.2. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Paramanyetik örneklerin *ESR* spektrumları birkaç yüz gauss genişliğinde bir alana yayılırlar. Üstelik bu spektrum çizgilerinin dağılımı çoğu kez merkez noktasına göre simetriktir. Böyle spektrumlar paramanyetik örnekteki elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme sonucu oluşur. Bu manyetik etkileşme aşırı ince yapı etkileşmesi olarak tanımlanır. Çiftlenmemiş elektronun yakınında çekirdek spin kuantum sayısı  $I \neq 0$  olan bir çekirdek varsa, çekirdek sahip olduğu manyetik momentin etkisiyle elektronun bulunduğu yerde bir manyetik alan meydana getirecektir. Böylece çiftlenmemiş elektron yalnızca dış manyetik alan etkisinde değil, aynı zamanda çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde de kalacaktır. Bu manyetik alanın büyüklüğü; serbest radikalın toplam elektronik yapısı, çekirdeğin manyetik momenti ve çekirdek spininin toplam alan içindeki yönüyle belirlenir. Bu durumda elektrona etki eden toplam manyetik alan, dış manyetik alan ( $\vec{H}_d$ ) ve çekirdeğin oluşturduğu alandır ( $\vec{H}_c$ ).



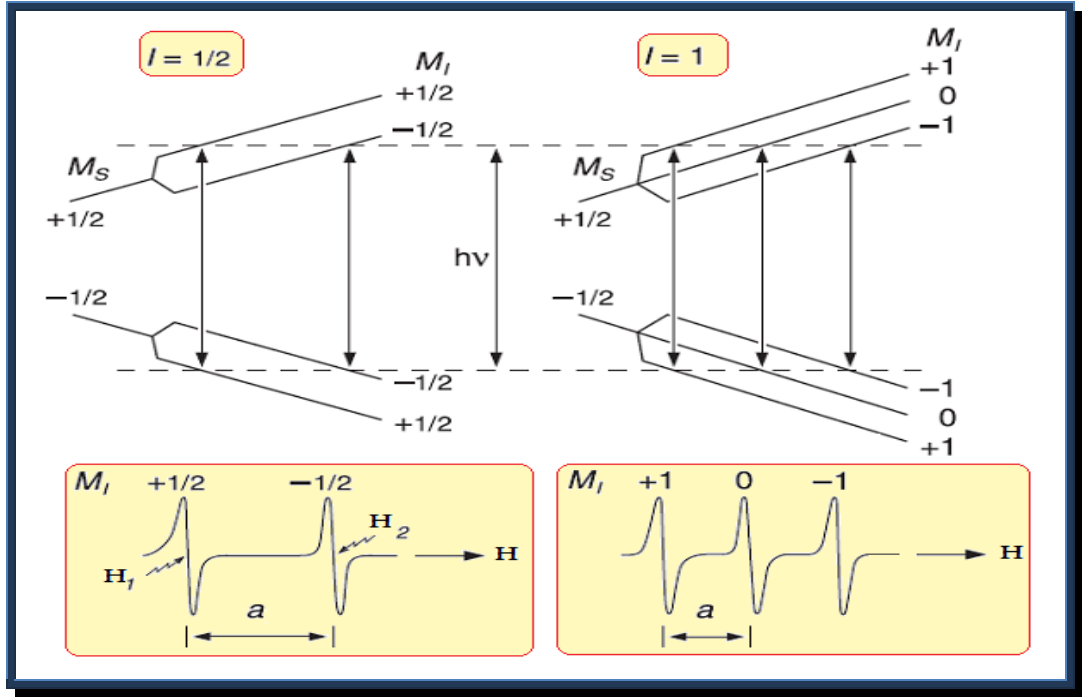
$$\vec{H}_{etkin} = \vec{H}_d + \vec{H}_\zeta \quad (3.51)$$

$I$  spinine sahip olan çekirdekler  $\vec{\mu}_I = g_N \mu_N \vec{I}$  ile verilen bir manyetik momente sahiptirler. Bu eşitlikte  $g_N$  **çekirdek spektroskopik yarıma çarpanı**,  $\mu_N$  ise **çekirdek Bohr manyetonu** olarak tanımlanır. SI birim sisteminde;  $\mu_N = |e|\hbar/2m_p = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$  olarak verilir. Tablo 3.1 de *ESR* nin kimyasal uygulamalarında sıkça karşımıza çıkan çekirdeklerin spin kuantum sayıları verilmektedir.

**Tablo 3.1** Bazı seçilmiş çekirdeklerin spin sayıları

| çekirdek        | spin | çekirdek         | spin | çekirdek         | spin |
|-----------------|------|------------------|------|------------------|------|
| $^1\text{H}$    | 1/2  | $^{15}\text{N}$  | 1/2  | $^{35}\text{Cl}$ | 3/2  |
| $^2\text{H}$    | 1    | $^{19}\text{F}$  | 1/2  | $^{51}\text{V}$  | 7/2  |
| $^{13}\text{C}$ | 1/2  | $^{23}\text{Na}$ | 3/2  | $^{55}\text{Mn}$ | 5/2  |
| $^{14}\text{N}$ | 1    | $^{31}\text{P}$  | 1/2  | $^{59}\text{Co}$ | 7/2  |

$I$  spinine sahip çekirdeğin  $m_I$  manyetik kuantum sayısı toplam  $(2I + 1)$  tane değer alacağı için, çekirdeğin oluşturacağı yerel manyetik alan da  $(2I + 1)$  tane değer olacaktır. Bunun sonucu olarak da elde edilen *ESR* rezonans çizgileri  $(2I + 1)$  tane çizgiye yarılabacaktır. Bu duruma örnek  $I = 1/2$  ve  $I = 1$  için Şekil 3.4 de verilmektedir.



Şekil 3.4 Çekirdek spini  $I=1/2$  ve  $I=1$  olan sistemlerin ESR spektrumları

Aşırı ince yapı etkileşmesi izotropik olabileceği gibi anizotropik de olabilir. Yani manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlar; çiftlenmemiş bir elektron ile proton arasındaki yönelmeden bağımsız olarak ortaya çıkan *izotropik* aşırı ince yapı etkileşmesi (*Fermi etkileşmesi*) ve eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol (*dipolar*) etkileşmeleri sonucu yönetime bağlı *anizotropik* aşırı ince yapı etkileşmeleridir. Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi Fermi etkileşmesi ile dipolar etkileşmelerin toplamıdır. Bunları inceleyelim.

### 3.1.2a. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi (*Dipolar Etki*) ve A Tensörü

İki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşimini incelemek için  $\vec{H}_0$  manyetik alanı içinde manyetik momentleri  $\vec{\mu}_1$  ve  $\vec{\mu}_2$  olan iki dipol göz önüne alınır. Klasik elektromanyetik teoriye göre, bu manyetik dipollerden biri diğerinin

bulduğu nokta etrafında bir manyetik alan oluşturacaktır. Bu iki dipol arasındaki etkileşme hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \quad (3.52)$$

olarak yazılır. Burada  $r$  iki dipol arasındaki uzaklıktır. Şimdi bu hamiltoniyeni elde edelim.

Orjinde bulunan ve  $\vec{\mu}_1$  manyetik momentine sahip olan çekirdekten dolayı,  $r$  kadar uzaklıktaki bir noktada,  $\vec{\phi}$  kadar bir vektörel potansiyel oluşur. Burada  $\vec{\phi}$  ;

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_1 \times \vec{r}}{r^3} \quad (3.53)$$

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \times \vec{r})$$

Bu potansiyelden hareketle çekirdeğin oluşturduğu manyetik alan;

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{\phi} \quad (3.54)$$

Bir  $(x, y, z)$  koordinat sisteminde,

$$|\vec{r}| = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)} \quad (3.55)$$

$$\vec{H} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \\ \phi_x & \phi_y & \phi_z \end{vmatrix}$$

şeklindedir.  $\vec{H}$  yi bulabilmek için önce  $\vec{\phi}$  yi yazmaya çalışalım.

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \mu_{1_x} & \mu_{1_y} & \mu_{1_z} \\ x & y & z \end{vmatrix} \quad (3.56)$$

$$\vec{\phi} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \hat{i}(\mu_{1_y} z - \mu_{1_z} y) - \hat{j}(\mu_{1_x} z - \mu_{1_z} x) + \hat{k}(\mu_{1_x} y - \mu_{1_y} x) \right]$$

Böylece  $\mu_0/4\pi$  dışındaki terimleri  $\vec{H}$  determinantına taşıyalım,  $\phi_x, \phi_y, \phi_z$  bileşenlerini  $\vec{H}$  de yerine yazalım.

$$\vec{H} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\mu_{1_y} z - \mu_{1_z} y}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} & \frac{\mu_{1_z} x - \mu_{1_x} z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} & \frac{\mu_{1_x} y - \mu_{1_y} x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \end{vmatrix} \quad (3.57)$$

Bu determinant kurala uygun açılırsa ve düzenleme yapılırsa;

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \left( \frac{2\mu_{1_x}}{r^3} \right) \hat{i} + \left( \frac{2\mu_{1_y}}{r^3} \right) \hat{j} + \left( \frac{2\mu_{1_z}}{r^3} \right) \hat{k} \\ &- \left[ \frac{3\mu_{1_x}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{i} + \left( \frac{3\mu_{1_x} x^2}{r^5} \right) \hat{i} + \left[ \frac{3\mu_{1_y} yx}{r^5} + \frac{3\mu_{1_z} zx}{r^5} \right] \hat{i} \\ &- \left[ \frac{3\mu_{1_y}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{j} + \left( \frac{3\mu_{1_y} y^2}{r^5} \right) \hat{j} + \left[ \frac{3\mu_{1_x} xy}{r^5} + \frac{3\mu_{1_z} zy}{r^5} \right] \hat{j} \\ &- \left[ \frac{3\mu_{1_z}}{r^5} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \hat{k} + \left( \frac{3\mu_{1_z} z^2}{r^5} \right) \hat{k} + \left[ \frac{3\mu_{1_x} xz}{r^5} + \frac{3\mu_{1_y} yz}{r^5} \right] \hat{k} \end{aligned} \quad (3.58)$$

biçiminde elde edilir. Bu manyetik alanda ikinci bir manyetik momentin hamiltoniyeni ise;

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{H} \quad (3.59)$$

$$\mathcal{H} = -(\mu_{2x}\hat{i} + \mu_{2y}\hat{j} + \mu_{2z}\hat{k}) \cdot \vec{H} \quad (3.60)$$

olarak yazılır. Denk.(3.60) da manyetik alan değeri yerine yazılır ve gerekli kısaltmalar yapılırsa  $\vec{H}$  manyetik alanındaki  $\vec{\mu}_2$  manyetik momentinin enerji hamiltoniyeni;

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \quad (3.61)$$

Bu hamiltoniyene aynı zamanda manyetik momentleri  $\vec{\mu}_1$  ve  $\vec{\mu}_2$  olan etkileşme hamiltoniyeni de diyebiliriz. Özel olarak;  $\vec{\mu}_1 = g_N \beta_N \vec{I}$  ve  $\vec{\mu}_2 = -g_e \beta_e \vec{S}$  alındığında ve  $r \neq 0$  durumunda;

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \frac{3}{r^5} (\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r}) - \frac{1}{r^3} (\vec{I} \cdot \vec{S}) \right\} \quad (3.62)$$

biçiminde elde edilir. Denk.(3.62) deki hamiltoniyeni açalım.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \frac{3}{r^5} (I_x x + I_y y + I_z z)(S_x x + S_y y + S_z z) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{r^3} (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \right\} \quad (3.63) \\ &= g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ I_x S_x \left( \frac{3x^2 - r^2}{r^5} \right) + I_y S_y \left( \frac{3y^2 - r^2}{r^5} \right) + I_z S_z \left( \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3xy}{r^5} (I_x S_y + I_y S_x) + \frac{3xz}{r^5} (I_x S_z + I_z S_x) + \frac{3yz}{r^5} (I_y S_z + I_z S_y) \right\} \end{aligned}$$

Burada  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  dir. Bu hamiltoniyen ifadesini matris biçiminde düzenlersek;

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \begin{aligned} & \left[ \left( \frac{3x^2 - r^2}{r^5} \right) I_x + \left( \frac{3xy}{r^5} \right) I_y + \left( \frac{3xz}{r^5} \right) I_z \right] S_x \\ & + \left[ \left( \frac{3y^2 - r^2}{r^5} \right) I_y + \left( \frac{3xy}{r^5} \right) I_x + \left( \frac{3yz}{r^5} \right) I_z \right] S_y \\ & + \left[ \left( \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \right) I_z + \left( \frac{3xz}{r^5} \right) I_x + \left( \frac{3yz}{r^5} \right) I_y \right] S_z \end{aligned} \right\} \quad (3.64)$$

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} \\ \frac{3xz}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.65)$$

$$\mathcal{H} = \vec{I} \cdot \vec{A}^0 \cdot \vec{S} \quad (3.66)$$

Hamiltoniyeni Denk.(3.66) da olduğu gibi tensörel biçimde yazabiliriz. Burada  $\vec{A}^0$ ; *dipolar çiftlenme tensörü* veya *anizotropik aşırı ince yapı tensörü* adını alır. Tensörün köşegen elemanları;

$$A_{ii}^0 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z \quad (3.67)$$

Benzer olarak tensörün köşegen olmayan elemanları;

$$A_{ij}^0 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z \quad (3.68)$$

$\vec{A}^0$  tensörü gerçek ve simetriktir. Tensörün köşegen elemanlarına bakılırsa tensörün  $\vec{Iz}$ ' inin (*köşegen elemanlarının toplamı*) sıfır olduğu görülecektir.

Dolayısıyla benzerlik dönüşümü altında tensör köşegen hale getirilirse  $\hat{I}z$  yine sıfır olacaktır. Yani dipolar etkileşmenin ortalama değeri sıfırdır. Sıvı ve gaz fazında kaydedilen *ESR* spektrumlarında hızlı ve rastgele dönme hareketlerinden dolayı dipolar kısım ortalananacağı için gözlenmez ve sadece izotropik kısım gözlenir.

$\vec{A}^0$  in  $\hat{I}z$ ' siz oluşu,  $S$  elektronlarından başka elektronların çekirdekle izotropik etkileşme yapmayacağını gösterir. Tensörün simetrik oluşu ise, bir tek çiftlenmemiş elektron, örneğin  $2p$  yörüngesinde ise uygun bir dönüşümle tensörün köşegen hale getirilebileceğini gösterir ve bu durumda esas eksen  $2p$  yörüngesinin simetri ekseni olur.  $p$  foksionları silindirik simetriye sahip olduğundan köşegen haldeki tensör de silindirik simetriye sahip olacaktır. Yani, anizotropi küresel dışı bir simetriye sahiptir (Atherton 1973, Poole 1972).

### 3.1.2b. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi (*Fermi Etkileşmesi*)

Eşlenmemiş bir elektron ile çekirdek spinini arasındaki yönelimden bağımsız olarak ortaya çıkan etkileşmeye *izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi* veya *Fermi etkileşmesi* adı verilir.

Fermi etkileşmesinin olabilmesi için elektronun çekirdeğin yanında bulunabilme ihtimalinin sıfırdan farklı olması gerekir. Elektronun  $s$  atomik yörüngeleri bu koşulu sağlar. Ancak elektronun  $p, d, f, \dots$  atomik yörüngelerde bulunması bu koşulu sağlamaz. Çünkü  $p, d, f, \dots$  yörüngelerinin hepsi çekirdekte düğümlere sahiptir. Yani çekirdek üzerinde elektronun bulunma olasılığı sıfırdır.

Fermi bir elektronlu sistemler için *izotropik* etkileşme enerjisinin,

$$E_{izotropik} = -\frac{8\pi}{3} \mu_N \mu_e |\psi(0)|^2 \quad (3.69)$$

ile verildiğini göstermiştir. Burada  $|\psi(0)|^2$  çekirdekte değerlendirilen dalga fonksiyonunun karesini temsil eder, yani elektronun çekirdek üzerinde bulunma

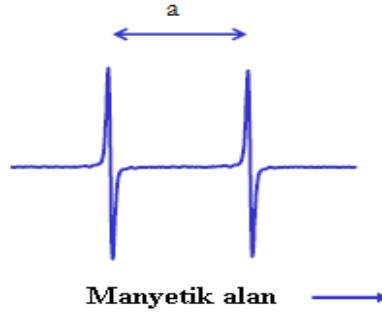
olasılığıdır. Çekirdek ve elektronun manyetik dipol momentleri sırasıyla  $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$ ,  $\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S}$  olarak yazılırsa spin hamiltoniyeni işlemcisi,

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.70)$$

Sabitler  $a$  ile gösterilirse hamiltoniyen ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi(0)|^2 \quad (3.71)$$

$$\mathcal{H} = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.72)$$



Burada  $a$ , izotropik etkileşme (*Fermi etkileşme*) sabitidir ve elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı  $|\psi(0)|^2$  ile orantılıdır. Bu değer yerel alanın varlığında gözlenen iki ayrı sinyal arasındaki farkın bir ölçüsü olarak bilinir.

Teorik olarak birçok paramanyetik iyon ve radikalde izotropik ince yapı etkileşmesinin gözlenmemesi gerekir fakat manyetik sistemin uyarılmış düzeyinin  $s$  atomik yörüngesine benzemesi durumunda izotropik aşırı ince yapı yarılmaları ortaya çıkar (Gordy 1980, Weil ve ark. 1994).

Dipolar etkileşme Denk.(3.66) ile Fermi etkileşmesinin Denk.(3.72) toplamını, *toplam aşırı ince yapı etkileşmesi* olarak alırsak;

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \vec{A}^0 \cdot \vec{I} + a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.73)$$



$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (3.74)$$

biçiminde elde edilir.  $\vec{U}$  birim (üniter) tensör olmak üzere; *toplam aşırı ince yapı tensörü*  $\vec{A}$  aşağıda verildiği gibidir.

$$\vec{A} = a\vec{U} + \vec{A}^0 \quad (3.75)$$

Uygun bir benzerlik dönüşümü altında  $\vec{A}^2$  tensörü diagonal hale getirilebilir. Benzerlik dönüşüm matrisine  $\vec{R}$ , diagonal  $\vec{A}^2$  tensörüne de  $(\vec{A}^2)^d$  denilirse;

$$(\vec{A}^2)^d = \vec{R} (\vec{A}^2) \vec{R}^T \quad (3.76)$$

$$(\vec{A}^2)^d = \begin{bmatrix} (A_1)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (A_2)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (A_3)^2 \end{bmatrix} \quad (3.77)$$

biçiminde yazılır. Burada  $A_i = a + A_i^0$  eşitliğinden yararlanarak  $\vec{A}$  tensörünün dipolar ve izotropik bileşenleri bulunabilir.

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_1^0 & 0 & 0 \\ 0 & A_2^0 & 0 \\ 0 & 0 & A_3^0 \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

Bu eşitliğin sağındaki ilk terim *Fermi etkileşmesini*, ikinci terim de *dipol-dipol etkileşmesini* göstermektedir. Burada izotropik aşırı ince yapı etkileşme sabiti;

$$a = \frac{1}{3}(A_1 + A_2 + A_3) \quad (3.79)$$

olarak elde edilir. Yani anizotropik değerlerin ortalaması izotropik değerdir. Sadece izotropik  $a$  değeri sıvı fazda olan evreler için gözlenebilir. Çünkü bu fazda molekül serbestçe hareket eder ve  $\vec{A}$  nın yöne bağlı kısımları birbirini yok eder.

Aşırı ince yapı etkileşme sabitinin esas eksen bileşenlerinin farklı değerleri için ortaya çıkacak spektrumlar üç farklı durum için incelenir.

***İlk durum;***  $A_1 = A_2 = A_3$  durumudur. Bu durumda  $\vec{A}$  tensörü izotropiktir. Kristalin her yönelimi için elde edilecek ince yapı değeri ile toz spektrumdan elde edilen değer aynı olacaktır.

***İkinci durum;***  $A_1 = A_2 \neq A_3$  eksensel simetrik durumdur.  $A_{\perp} = A_1 = A_2$  ve  $A_{//} = A_3$  değiştirmesi ile izotropik  $a$  değeri,

$$a = \frac{1}{3}(A_{//} + 2A_{\perp}) \quad (3.80)$$

biçiminde yazılabilir. Buradan  $a$  değeri, çizgi genişliğinin ince yapı sabitinden küçük olduğu durumda, kristalin toz spektrumunun  $A_{//}$  ve  $A_{\perp}$  değeri ölçülerek bulunabilir.

***Son durum;***  $A_1 \neq A_2 \neq A_3$  olarak bilinen anizotropik durumdur ve en iyi ortorombik yapılarda gözlenebilir. (Poole ve ark. 1972).

### 3.1.3. Elektron Zeeman Etkileşme Terimi

Bu etkileşme, *elektron Zeeman* ya da *manyetik alan-elektron dipol etkileşmesi* olarak bilinir. Elektronun spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesidir. Bu etkileşim;

$$\mathcal{H} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.81)$$

şeklinde tanımlanabilir. Etkileşmede yönelimlerin önemli olduğu anizotropik durumlarda genel olarak bu hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad (3.82)$$

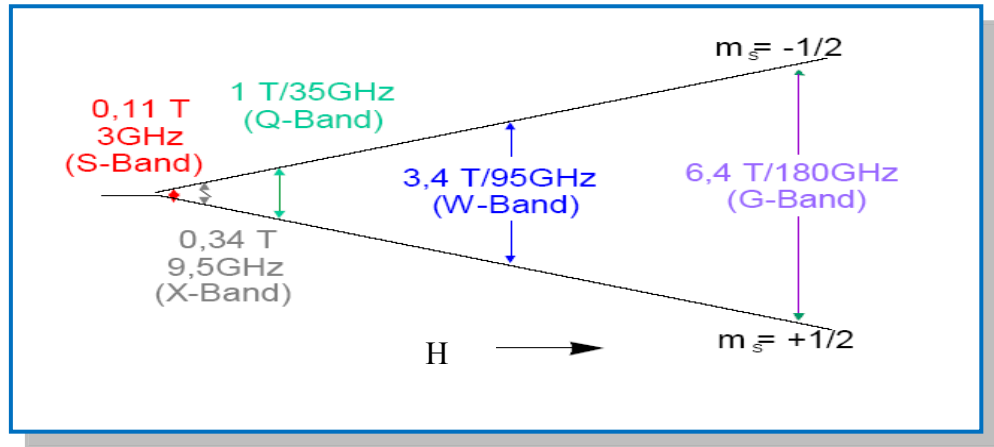
şeklinde tanımlayabiliriz (Abragam ve Bleaney 1970). Bu ifade de gösterilen  $\vec{g}$  tensörü simetriktir. Yani;  $g_{ij} = g_{ji}$  ,  $(i, j = x, y, z)$  dir. Daha önce bahsedildiği gibi herhangi bir koordinat sisteminde kurulan  $g_{ij}$  bir benzerlik dönüşümü ile köşegen olduğu esas eksen sistemine dönüştürülebilir.

### 3.2. Elektron Spin Rezonans (ESR) Tanımı

Elektron Spin Rezonansın temelinde *manyetik rezonans* kavramı yatar. Sabit bir magnetik alan uygulandığında magnetik momentlerin her biri birer mıknatıs gibi davranır ve elektronların sahip oldukları spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerine yarıma gözlenir. Bu seviyeler arasındaki enerji farkı Larmor frekansıyla orantılıdır. *ESR* için uygulanan alternatif alanın frekansı elektromagnetik spektrumun *mikrodalga* bölgesindedir. Mikrodalga frekansı, Larmor frekansına eşit olduğunda rezonans gerçekleşir ve  $h\nu$  enerjisi soğurularak enerji seviyeleri arasında geçiş meydana gelir. Bu durumdaki frekansa 'rezonans frekansı' ve buna karşılık gelen sabit manyetik alana da 'rezonans alanı' denir.

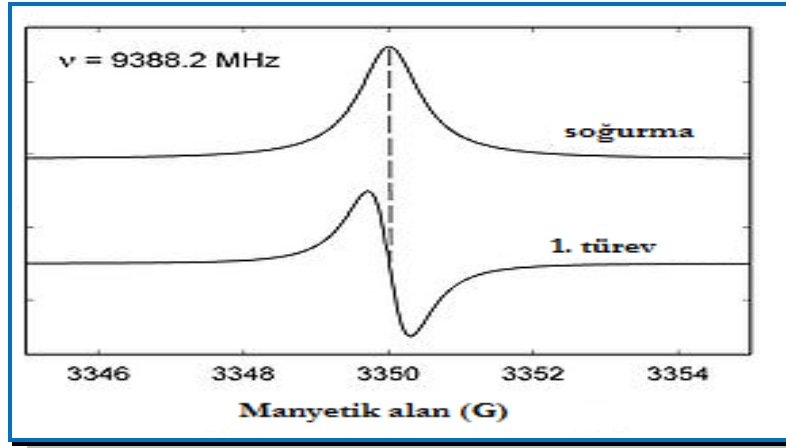
*ESR* için net bir tanımlama yapmak istersek; '*Elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesini kullanan, çiftlenmemiş elektrona sahip kuantum sistemlerini tanınamıza yardımcı olan spektroskopik bir tekniktir*' diyebiliriz.

Şekil 3.5 de mikrodalga bölgesinin özel frekans bandları ve bunlara karşılık gelen rezonans alan değerleri görülmektedir. Deneylerimizi mikrodalğanın *X*-bandı olarak bilinen bölgede.  $9,5 \text{ GHz}$  de gerçekleştirdiğimiz için karşımıza rezonans frekansı olarak *X*-bandı frekansı ve rezonans alanı olarak bu frekansa karşı gelen manyetik alan değeri çıkacaktır.



Şekil 3.5 ESR de kullanılan mikrodalga frekans bandları

Mikrodalga ile etkileşme sonucunda elde edilen *ESR* sinyali soğurma şiddetinin birinci türevidir. Rezonans durumunda maximum enerji soğurulduğu için soğurma şiddeti grafiğinin maximum noktasına karşılık gelen manyetik alan; rezonans alanı olarak tanımlanır (Carrington ve McLachlan 1969, Weil ve ark. 1994).



Şekil 3.6 *ESR* sinyalinin soğurma şiddet eğrisi ve bunun birinci türevi olarak ortaya çıkan rezonans eğrisi

*ESR*, radikal tespitinde kullanılan tek yöntemdir. Neredeyse tüm doğa bilimlerinde, uygulamalı bilimlerde, tıpta ve özellikle biyoteknolojide kullanılmaktadır. *ESR* spektroskopisi tekniğinin kullanıldığı alanları özetleyelim.

- ➡ **Fizikte:** İletkenlik, yarıiletkenler, kuantum noktalar, kusur merkezleri, tuzaklanmış radikaller, süperiletkenler, ışınlama hasarları gibi birçok alanda kullanılabilir.
- ➡ **Kimyada:** Reaksiyon kinetikleri, elektron transferi, organometalik yapılar, katalizler, moleküler magnetlerin araştırılması, paramanyetik metal iyonları ve komplekslerin analizleri çalışmalarında kullanılabilir.
- ➡ **Materyal Araştırmalarında:** Polimerler, camsı maddeler, süperiletkenler, korozyon üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılabilir.
- ➡ **Biyoloji:** Enzim reaksiyonları, spin tuzaklama (*spin trapping*) ve spin etiketleme (*spin labelling*) teknikleriyle biyomoleküllerde, DNA ve RNA gibi yapılarda, hücre zarlarında araştırma yapılır. Ayrıca bu yapılarda bulunan serbest radikaller incelenebilir.

➔ **Tıpta:**

⊕ Vücuttaki iç (*endojen*) veya dış (*eksojen*) kaynaklı radikallerin tespiti, spin etiketleme veya spin tuzaklama teknikleriyle dokuların belirlenmesi, çeşitli hastalıklı dokular, dokularda oluşan hasarlar, özellikle kanserli dokuların tespiti ve bu dokulardaki oksijen eksikliği tayini yapılabilir. Antioksidan maddelerin radikal söndürme etkinliği ve manyetik özellikleri incelenebilir.

⊕ İlaçların korunması ve tıpta kullanılan çeşitli malzemelerin dezenfektasyonu amacıyla ışınlanmasında ortaya çıkan radikallerin varlığını ve miktarını belirlemede *ESR* kullanılmaktadır.

⊕ Ayrıca radyasyona maruz kalınan durumlarda dozimetrik amaçlı kullanılabilir.

➔ **Arkeoloji ve Jeolojide:** Çeşitli madenler ya da zeolitler içerisine giren paramanyetik maddelerin özelliklerinden yararlanarak yapılar hakkında bilgi edinilebilir. Yaşlılık tayininde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

➔ **Ziraatte:** Gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla ışınlanması esnasında oluşan istenmeyen radikallerin tespitinde, gıda kaynaklı antioksidanların tespitinde ve hangi radikali söndürme etkisi olduğunun araştırılmasında, ışınlanmış tohumların DNA yapılarının incelenmesinde kullanılabilir.

➔ **Biyoteknoloji ve ileri teknolojik malzemelerde;** serbest radikallerin varlığı istenmeyen bir durumdur. Özellikle uzun ömürlü nitroksit radikallerinin manyetik özelliklerinin tespiti üzerine çok önemli çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda malzemelerin manyetik özelliklerinden faydalanarak, sıcaklık, basınç vs. gibi parametrelerin değişimine bağlı olarak değişik malzemeler üretilmesi teknolojide ilerlemiş ülkelerin temel hedefidir.

➔ Hava kirliliği ve çevresel biyojenik ürünlerin ayrıca toprak içerisindeki paramanyetik maddelerin *ESR* ile tespiti ve incelenmesi mümkündür.

## 4. KİMYASAL BAĞLAR VE MELEZLEŞME (*HİBRİTLEŞME*)

### 4.1. Kimyasal Bağlar

**Kimyasal bağ**, moleküllerde atomları birarada tutan kuvvettir. Bir bağın oluşabilmesi için atomlar tek başına buldukları zamankinden daha kararlı (az enerjiye sahip) olmalıdırlar. Atomlar bağ yaparken, elektron dizilişlerini soygazlara benzetmeye çalışırlar. Bir atomun yapabileceği bağ sayısı, sahip olduğu (veya az enerji ile sahip olabileceği) dolmamış orbital sayısına eşittir.

#### 4.1.1. İyonik Bağlar

Elektronegatiflikleri farklı olan iki atom arasındaki elektron alış verişi sonucunda oluşan (+) ve (-) yüklü iyonlar birbirlerine iyonik bağlarla bağlanır. Bu iyonlar arasındaki bağ elektrostatik çekim kuvvetidir. **Örneğin**, *NaCl* molekülünde *Na* (*sodyum*) bir elektron vererek  $Na^+$  katyonunu oluşturur ve bu elektron *Cl* (*klor*) tarafından alınır ve  $Cl^-$  anyonunu oluşturur. İki zıt yüklü iyon arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle iyonik bir bağ oluşur. Bu kuvvetli çekim kuvvetinden dolayı erime noktaları yüksektir.

#### ➡ ***İyonik bileşik oluşturma kuralları:***

İki farklı cins atomun iyonik bir bileşik oluşturup oluşturamayacağı iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, elektronegatiflik gibi özelliklerinden yararlanılarak anlaşılır.

***İyonlaşma enerjisi:*** Metalin iyonlaşma enerjisi ne kadar küçükse, yani ne kadar düşük bir enerji ile elektron verebiliyorsa o kadar kolay iyonik bileşik oluşturabilme yeteneği vardır. Periyodik tabloda soldan sağa gidildikçe iyonlaşma ile katyonun üzerindeki pozitif yük artacağı için elektronun atomdan ayrılması güçleşir ve

iyonlaşma enerjisi de büyür:  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,... sırasında sodyumun tüm bileşikleri iyonikken *magnezyum* ve *alüminyum* kovalent bağlı bileşikler oluşturabilir.

**Elektron ilgisi:** Ametalin *elektron ilgisi* ne kadar büyük olursa iyonik bileşiğin oluşumu da o derece kesin olur. Yine periyodik tabloda soldan sağa gidildikçe anyon üzerindeki negatif yük sayısı azalır, elektron ilgisi artar ve iyonik bileşik oluşturmaya eğilimlenir.  $C^{4-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^{-}$  sırasına göre *flor* en yüksek iyonik bileşik yapma yeteğine sahiptir.

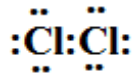
**Kristal yapıyı oluşturma enerjisi:** Elektron alış-verişi ile katyon ve anyon oluştuktan sonra bu iki iyon birbirlerini çekerek kristal yapıyı meydana getirir.

**Elektronegatiflik:** Bileşik yapan iki ayrı cins atomun elektronegatiflik değerleri birbirinden çıkarılır. Eğer bu fark 1,7 den büyükse bağ iyonik bağlıdır. Atomlar arasındaki elektronegativite farkı 1,7 ile 0,5 arasında ise bağ polar kovalent bağ, 0,5 den küçük ise bağ apolar kovalent bağ olarak nitelendirilir.

#### 4.1.2. Kovalent Bağlar

Elektronegatiflikleri birbirine yakın veya aynı olan atomların elektronlarını ortaklaşa kullanmaları sonucunda oluşan bağa *kovalent bağ* denir.  $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $P_4$ ,  $S_8$  kovalent bağlı moleküllerdir.

Lewis kuralına göre ;



İki *Cl* birer elektronlarını ortaklaşa kullanarak kovalent bağ oluşturur. Bu elektron çifti bağ olarak çizgi şeklinde gösterilir ( $Cl - Cl$ ).



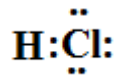
Aynı iki atom arasında bir elektron çiftinden daha fazla elektron ortaklaşa kullanılabilir. Buna çoklu kovalent bağ ismi verilir. Çift bağda, iki atom arasında iki elektron çifti, üç bağda ise üç elektron çifti bulunur.

### **Kovalent Bağlı Moleküllerden Oluşan Maddelerin Özellikleri:**

Kovalent bağlı moleküllerden oluşan maddeler, iyonik ve metalik bağlı maddelere nazaran daha düşük kaynama ve erime noktasına ve ayrıca daha düşük erime ve buharlaşma enerjilerine sahiptirler. Çünkü bir iyonik bileşiği eritirken çok kuvvetli olan iyonik bağları kırmak için yüksek sıcaklığa ısıtmak gereklidir. Halbuki kovalent bağlı moleküllerden oluşan bir katı maddeyi eritmek için iyonik bağa göre çok daha zayıf olan moleküller arası çekim kuvvetlerini yenmek için daha düşük bir sıcaklığa ısıtmak yeterli olacaktır. Kovalent bağlı moleküller düşük yoğunlukludurlar, gaz sıvı ve katı haldedirler. Katı halde iken kırılğan, yumuşak veya mumsu bir yapıları vardır. Elektriği ve ısıyı çok az iletirler. Genellikle organik çözücülerle çözünebilirler.

#### **4.1.2a. Polar Kovalent Bağlar**

Elektronegatiflikleri birbirinden farklı iki atomun oluşturduğu kovalent bağlarda ortak kullanılan elektron çifti eşit olarak paylaşılmaz. Daha elektronegatif olan atom tarafından bu elektron çifti daha fazla çekilir ve böylece polar kovalent bağ oluşur. Bazı atomlar arasındaki elektronegatiflik büyüklük sırasına göre  $F > O > N > Cl > Br > C > I > H$  olarak verilebilir.

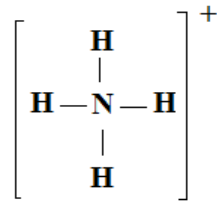


*Cl* (klor) atomunun elektronegatifliği *H* (hidrojen) atomundan çok fazla olduğu için ortak elektronlar *klor* atomu tarafından daha çok çekilir ve *hidrojen* kısmi pozitif yükle yüklenirken, *klor* kısmi negatif yükle yüklenir. Böylelikle dipol moment oluşur. Dipol momentli olan moleküller polardır.

#### 4.1.2b. Koordine Kovalent Bağlar

Bağ yapmak için elektronlar tek atom tarafından veriliyorsa, bu tür kovalent bağlara koordine kovalent bağ denir.

$N$  (azot) atomu üç bağ yapabilir.  $N$  atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çifti hidrojenle dördüncü bağ yapımında kullanılır. Böylece bu bağın oluşumunda elektronlar azot tarafından sağlanmış olur.

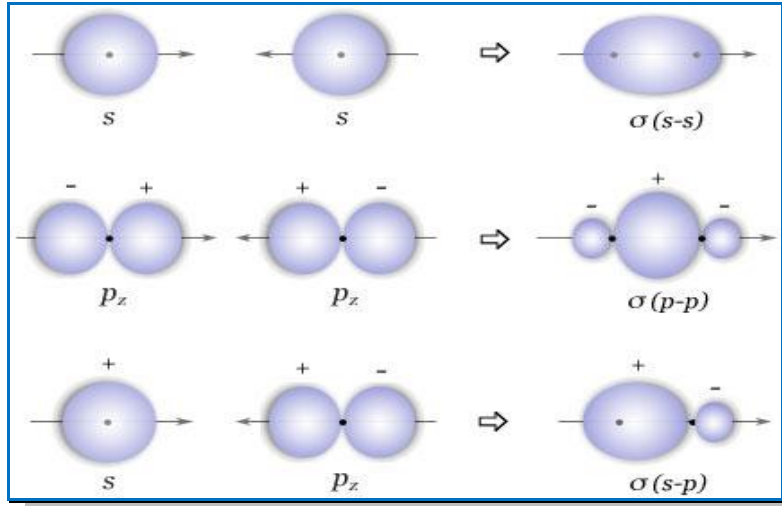


#### 4.1.3. İkili ve Üçlü Bağlar

Bazı moleküllerde, iki atom birbirine **iki** ya da **üç bağ** ile bağlanabilirler. İki atom arasında ilk oluşan bağ **sigma** ( $\sigma$ ) bağıdır. Diğer bağlar ise **pi** ( $\pi$ ) bağıdır. İki atom arasında ikili bağ varsa biri  $\sigma$  diğeri  $\pi$  bağıdır. Üçlü bağ varsa bir tanesi  $\sigma$  diğeri  $\pi$  bağıdır.

##### 4.1.3a. *Sigma* ( $\sigma$ ) bağı

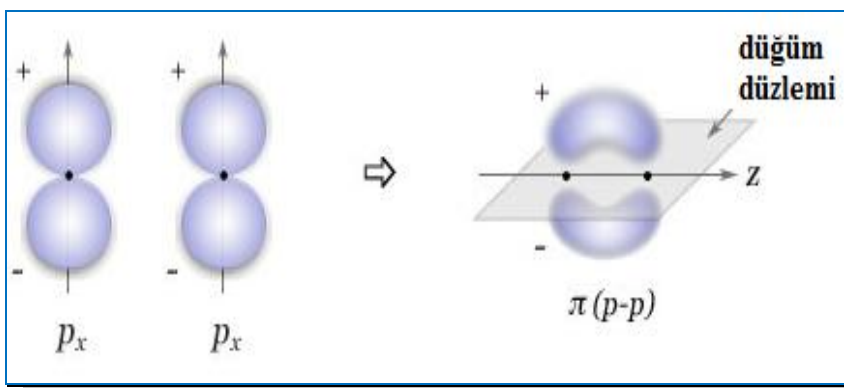
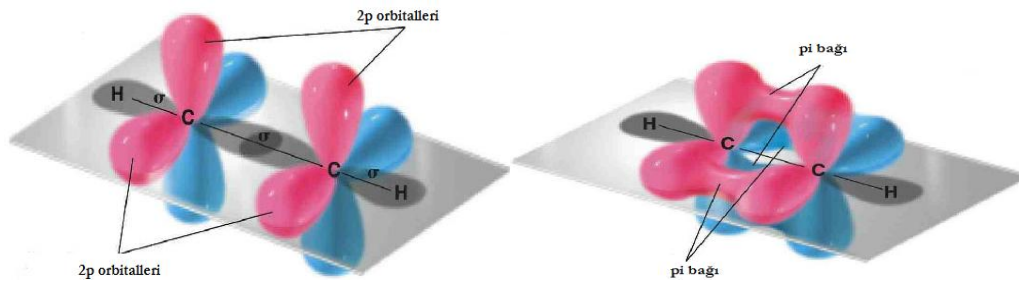
*Sigma* bağı Şekil 4.1 de gösterildiği gibi üç farklı biçimde oluşabilir. Bunlar *s-s örtüşmesi*, *p-p örtüşmesi* ve *s-p örtüşmesi* olarak isimlendirilir.



Şekil 4.1 Sigma ( $\sigma$ ) bağının oluşumu

#### 4.1.3b. Pi ( $\pi$ ) bağı

$p$  orbitallerinin dikey olarak örtüşmesi ile oluşur.  $\pi$  bağının bağ ekseninde *düğüm düzlemi* mevcuttur.

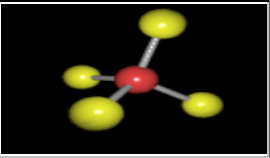
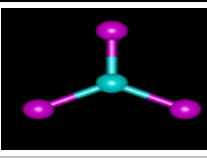
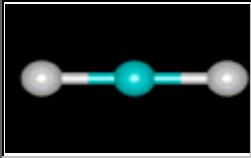
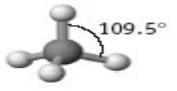

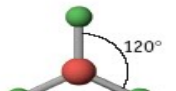

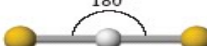



Şekil 4.2  $\pi$  bağının oluşumu

## 4.2. Melezleşme (Hibritleşme)

Kovalent bağlar, orbitallerin örtüşmesi sonucunda gerçekleşirler. Orbitallerin örtüşebilmesi için ise, örtüşmeye katılan orbitallerin birer elektron içermesi gerekmektedir. Her atom çiftleşmemiş elektron sayısı kadar bağ yapabilir. İki veya daha fazla atom orbitallerini birbirleri ile melezleşmeye uygun konuma (simetriye) getirirler. Böylelikle oluşan yeni orbitallere melez orbitaller denir. Melezleşmenin gerçekleşebilmesi için orbitallerin enerjileri birbirine yakın olmalıdır. Kimyasal yapılarda en çok karşımıza çıkan  $sp^n$  melezleşme tiplerine ait özellikler Tablo 4.1 de verilmiştir. Ayrıca,  $NH_3$  molekülünde azota ait ortaklanmamış elektronlar da sigma bağı gibi sayılacağından  $NH_3$  molekülü  $sp^3$  melezleşmesi yapacaktır.

**Tablo 4.1**  $sp^n$  melezleşmelerine ait bazı özellikler

| Melezleşme tipi           | $sp^3$   | $sp^2$  | $sp$  |
|---------------------------|--|---|---|
| Atomik orbitaller         | $s, p, p, p$   | $s, p, p$   | $s, p$  |
| Melez orbitaller          | 4  | 3   | 2   |
| Karbona bağlı atom sayısı | 4  | 3   | 2   |
| Sigma bağı sayısı         | 4  | 3   | 2   |
| Pi bağı sayısı            | 0  | 1   | 2   |
| Bağlanma şekli            | $\begin{array}{c}   \\ - C - \\   \end{array}$   | $\begin{array}{c} \backslash \\ C = \\ / \end{array}$   | $\begin{array}{c} = C = \\ \text{veya} \\ - C \equiv \end{array}$   |
| Örnekler                  | $CH_4$   | $BF_3$  | $BeCl_2$  |
|                           |   |   |    |
|                           | <br>$CH_4$<br><br><b>Tetrahedral</b> | <br>$BF_3$<br><br><b>Düzlem üçgen</b> | <br>$BeCl_2$<br><br><b>Lineer</b> |
|                           |  |   |   |

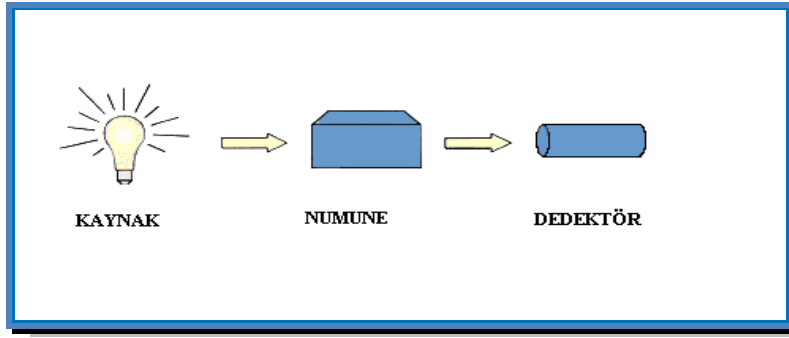
## 5. ESR SPEKTROMETRESİ

*ESR* spektrometresi;  $h\nu = g\beta H$  rezonans koşulunu sağlayacak biçimde tasarlanmış ve yapılmış olmalıdır. Bu ifadede *manyetik alan* ( $H$ ) ve *mikrodalga frekansı* ( $\nu$ ) olmak üzere iki değişken vardır.  $H$  ve  $\nu$  yukarıdaki rezonans koşulu sağlanacak şekilde değiştirilebilir. Ancak teknik olarak ikisini birlikte değiştirmek oldukça güçtür. Bu nedenle deneylerde yalnızca biri değiştirilir. Teknik nedenlerden dolayı sürekli dalga *ESR* spektrometrelerinde  $\nu$  sabit tutulur manyetik alan ( $H$ ) değiştirilerek rezonans koşulu sağlanır ve geçişler gözlenir. Manyetik alanı değiştirmek (taramak) daha kolay olduğundan bu seçim yapılmıştır. Bir *ESR* spektrometresi belirli mikrodalga frekanslarında ya da mikrodalga bantlarında yapılır. Tablo 5.1 de bu spektrometrelerin bandı, mikrodalga frekansı, rezonans alanı ve bu bantlarda uygulanan işlemler verilmiştir.

**Tablo 5.1** *ESR* spektrometrelerinin çalışma bandları ve mikrodalga frekansları

| Frekans  |            | Manyetik Alan<br>$g=2$ için | Operasyonun şekli        |
|----------|------------|-----------------------------|--------------------------|
| Band     | Aralık/GHz |                             |                          |
| <b>L</b> | 1-2        | 500 G                       | <i>CW</i>                |
| <b>S</b> | 2-4        | 1000 G                      | <i>CW</i>                |
| <b>X</b> | 9-10       | 3400 G                      | <i>CW, Trans., Pulse</i> |
| <b>K</b> | 24         | 8500 G                      | <i>CW</i>                |
| <b>Q</b> | 34         | 12100 G                     | <i>CW, Trans.</i>        |
| <b>W</b> | 94         | 33500 G                     | <i>CW, Pulse</i>         |

Günümüzde çok değişik çeşitde ve band aralığında çalışan *ESR* spektrometreleri mevcuttur. Şekil 5.1 de bir spektrometrenin basitleştirilmiş şeması ve Şekil 5.2 de *ESR* spektrometresinin blok diyagramı görülmektedir.

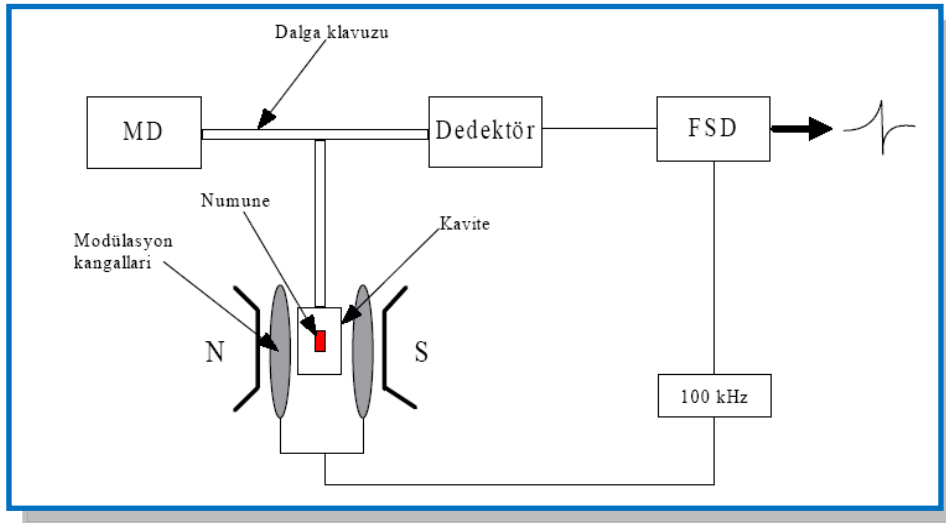


Şekil 5.1 Bir spektrometrenin basitleştirilmiş şeması

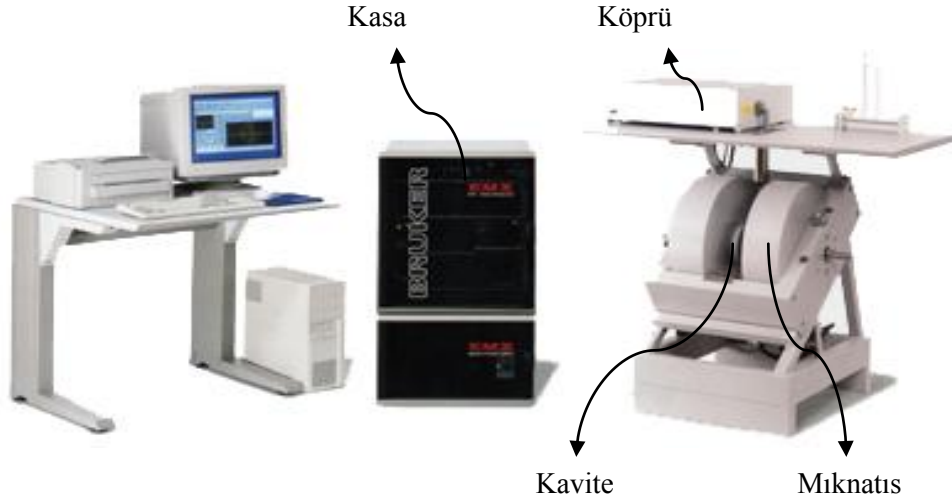
Ölçümlerin alındığı spektrometre; Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) ESR laboratuvarında bulunan X-band mikrodalga frekans aralığı 9,2-9,9 GHz olan Bruker marka ESR-EMX081 spektrometresidir. Bu spektrometrenin en genel devre elemanları Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 de görülmektedir.

Bir spektrometrede bulunan ana kısımlar şöyle sıralanır;

- kaynak sistemi
- kılavuz-kavite sistemi
- modülasyon-algılama sistemi
- mıknatıs sistemi
- çıkış birimleri



Şekil 5.2 ESR spektrometresinin blok diyagramı



**Şekil 5.3** Ölçümlerin alındığı Bruker *ESR-EMX081* spektrometresi

Elektromanyetik dalga kaynağı ve algılayıcı; mikrodalga köprüsü adı verilen kutu içindedir. İncelenecek örnek mikrodalga kavitesine uzun bir teflon çubuğa yapıştırılmak suretiyle yerleştirilir. Kavitenin merkezinde manyetik alan en büyük değerini alır. Mıknatıs, enerji seviyeleri ile uyumu (*tune*) sağlamaktadır. Bunlara ilaveten, bir de kasa vardır. Kasada; spektrum işlemleri yapılır, elektronik kontrolü sağlayan parçalar ve bilgisayar vardır. Bilgisayar, verilerin analizi için de kullanılır. Şimdi bu devre elemanlarından en önemli olanlarını ele alarak görevlerini kısaca belirtelim.

### 5.1. Elektromıknatıs

Kutupları arasında düzgün, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan üreten bir çift bobinden oluşmuştur. Bu bobinlere bir akım kaynağından akım gönderilir. Akımla orantılı olarak manyetik alan üretilir. Rezonans olayının gözlenmesi için gerekli olan manyetik alan bu sistem sayesinde elde edilir. Genellikle demir çekirdekli ve su soğutmalı olanlar kullanılır.

## 5.2. Mikrodalga Köprüsü

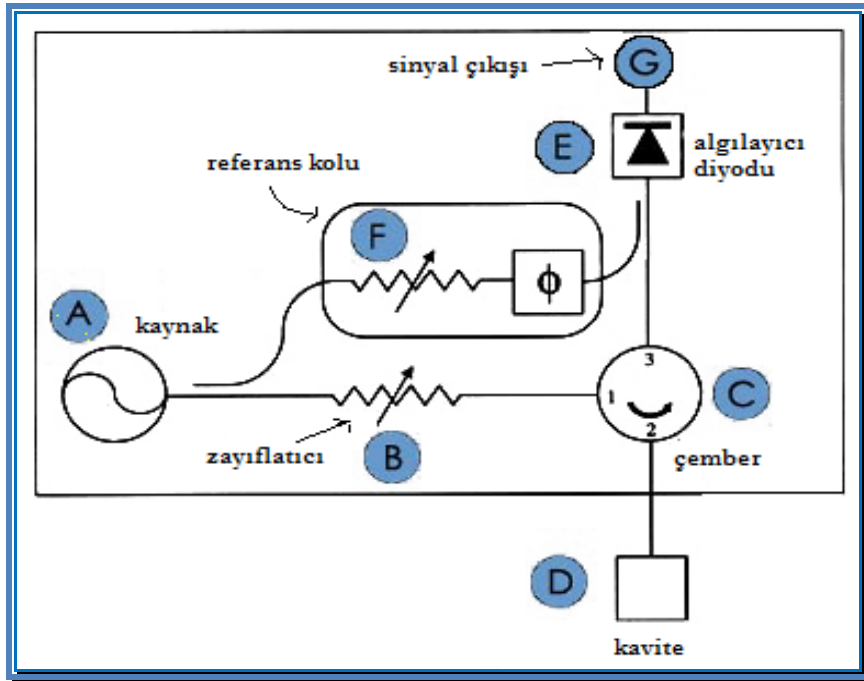
Mikrodalga köprüsü; mikrodalga kaynağı ve dedektörü bünyesinde barındırır. Mikrodalga köprüsünün sahip olduğu parçaların çoğu kontrol, güç kaynağı ve elektronik güvenlik ile ilgilidir ve köprünün temel işlemlerinin anlaşılması için gerekli değildir.

Şekil 5.4 de *A noktası* mikrodalga kaynağıdır. Mikrodalga kaynağının çıkış gücü kolaylıkla değişmez. Güç kaynağından sonra gelen alet (*B noktası*) zayıflatıcı olarak adlandırılır. Çizgi şiddeti açısından güç seviyesinin değişimi önemlidir. Bu alette mikrodalga ışın akışını engelleyen bir alettir. Zayıflatıcı ile mikrodalga gücünü tam olarak kontrol edebiliriz. Bruker *ESR* spektrometreleri blok çizimi Şekil 5.1 de gösterilen basit spektrometrelerden biraz farklı çalışır. Şekil 5.1 deki gösterimde geçiş spektrometresi tanımlanmaktadır. Fakat *ESR* spektrometrelerinin çoğu yansıtıcı spektrometrelerdir. Onlar, içinde örnek bulunan kaviteden (*D noktası*) yansıyan ışının miktarındaki değişiklikleri ölçer. Bundan dolayı biz kaviteden yansıyan mikrodalga ışının algılanmasını istiyoruz.

C ile gösterilen çember mikrodalga aletidir ve bu alet yukarıda anlatılanları yapmamıza imkan verir. Çember içinde 1 de; klystrondan üretilen mikrodalğanın direk algılayıcıya ulaşması engellenmiştir. Bu, yansıtıcı ve kavite kollarındaki dalga direncinin birbirine karşı uygun şekilde ayarlanması ile yapılabilir. Daha sonra 2 yolu ile kaviteye ulaşan mikrodalga, örnek tarafından yansıtılır. Yansıyan mikrodalgalar doğrudan algılayıcıya ulaşır, tekrar mikrodalga kaynağına dönmezler. Yansıyan mikrodalgaları (*E noktası*) algılayabilmesi için Schotky bariyer diyotu kullanılır. Bu diyot mikrodalga gücünü elektriksel akıma çevirir. Düşük güç seviyesinde ( $1mW$  dan az) diyot akımı mikrodalga gücüyle orantılıdır ve kare yasası dedektörü olarak bilinir (mikrodalga voltajının veya akımın karesi ile orantılıdır). Yüksek güç seviyesinde ( $1mW$  dan büyük) bu diyot akımı mikrodalga gücünün karesiyle orantılıdır ve dedektör lineer olarak adlandırılır. İki seviye arasındaki geçiş birden bire değil aşamalı olarak gerçekleşir. En hassas alınganlık kadar daha iyi çizgi şiddeti elde edebilmek için diyot lineer bölgede çalıştırılmalıdır. En iyi sonuç yaklaşık  $200 mA$  akımı ile elde edilir. Bu seviyedeki dedektör işlemlerini sigorta



etmek için *F noktası* ile gösterilen referans kolu kullanılır. Güç kaynağının bazıları referans koluna dışarıdan bağlanır. Burada ikinci bir zayıflatıcı iyi bir şekilde işlem yapması için güç seviyesini (ve sonuç olarak diyot akımını) kontrol eder. Sigorta etmek için bir faz değiştirici de bulunmaktadır ki, iki işaret, algılayıcı diyotta birleştiği zaman referans kolu mikrodalgaları, işaret mikrodalgaları ile aynı fazda olur.

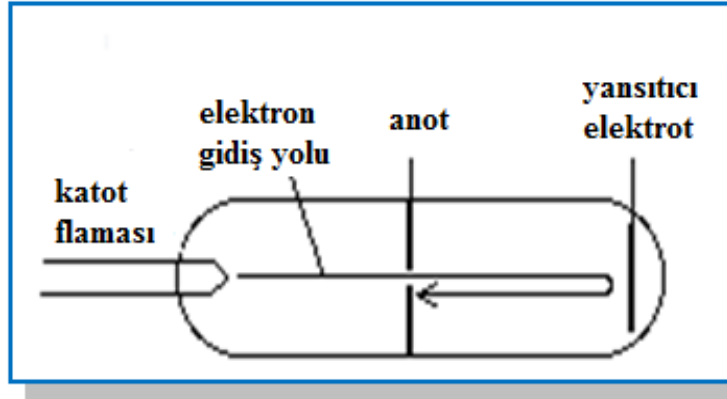


Şekil 5.4 Mikrodalga köprüsü

Algılayıcı diyotlar aşırı mikrodalga gücünden kaynaklanan zararlara karşı çok duyarlıdır ve zamanla alınganlığını kaybedebilir. Bu durumdan korunmak için, köprüde koruma çemberi vardır. Bunun görevi diyottan geçen akımı kontrol etmektir. Akım  $400 \text{ mA}$ ' i aştığında, köprü otomatik olarak diyotu mikrodalga güç seviyesini azaltarak korur. Bu kaza riskini azaltır ([www.bruker-biospin.com](http://www.bruker-biospin.com)).

### 5.3. Mikrodalga Kaynak

Mikrodalga kaynağı olarak *klystron* kullanılır. Şekil 5.5 de gösterilen *Klystron*; düşük güçte ve dar bantta kararlı bir mikrodalga üreten elektron tüpüdür.



Şekil 5.5 Mikrodalga kaynağı (*Klystron*)

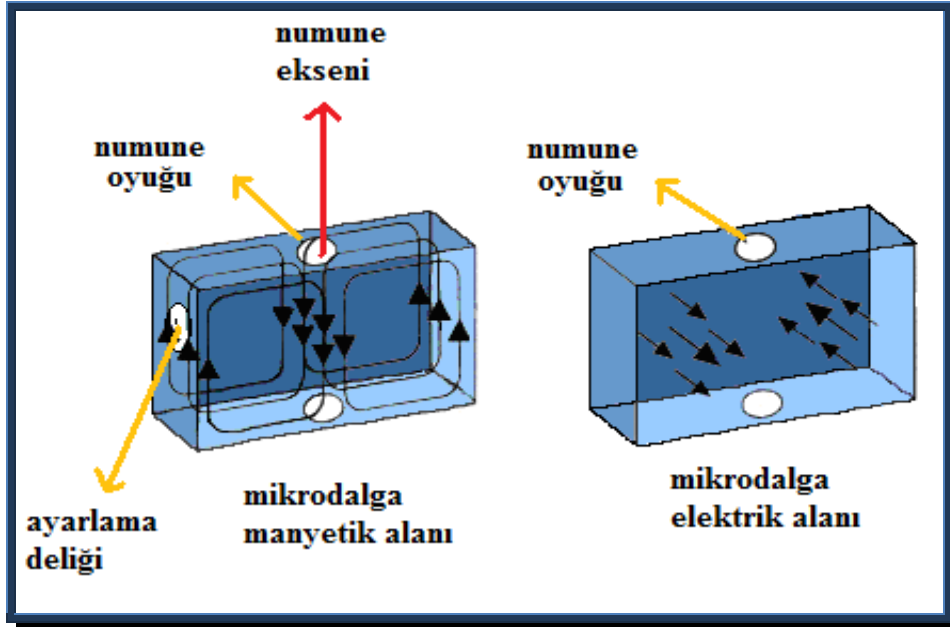
Çalışma ilkesi, hızlandırılan elektronların mikrodalga bölgesinde modülasyonuna dayanır. İvmeli hareket yapan elektronlar bu frekansta bir mikrodalga yayarlar. Bu frekans klystronun kavitesi ile belirlenir. Klystron mikrodalga enerjisi üreten elektronik bir tüptür ve genelde ısıtıcı, katot, yansıtıcı ve elektrik titreşimlerinin olduğu bir rezonans oyuğundan oluşmaktadır. Klystrondan üretilen mikrodalga enerjisi bakır ya da prinçten diktörtgen biçiminde yapılmış dalga kılavuzu yardımı ile incelenecek örneğe yollanır. mikrodalga enerjisinin gücü, evresi ve doğrultusu değişik rezonans voltajının ayarlanması ile yapılır. Klystron frekansının çok kararlı olması arzu edilir. Çünkü rezonans kavitesi frekansa karşı çok hassastır. Frekanstaki farklılık, spektrum çizgilerinin kalınlıklarında farklılıklara sebep olur. Kararlılık otomatik frekans kontrol sistemi ile sağlanabilir.

#### 5.4. Dalga Kılavuzu

Mikrodalga iletim elemanıdır. Dalga kılavuzu kullanım amacına bağlı olarak değişik geometrik şekillerde ve iyi iletken metal ya da alaşımlardan yapılırlar. Dalga kılavuzu Şekil 5.7 de gösterilmiştir. *X – bandı* spektroskopilerde kullanılan dalga kılavuzlarının iç boyutları  $2,286 \times 1,016 \text{ cm}$  dir. En çok kullanılanları dikdörtgen şeklindedir.

#### 5.5. ESR Kavitesi

Spektrometrenin en önemli bölümü, örneğin konulduğu dikdörtgen prizması biçimindeki rezonans kavitesidir. Şekil 5.6 da standart bir ESR kavitesindeki elektrik ve manyetik alanlar gösterilmektedir. Rezonans kavitesi dalga kılavuzu boyunca taşınan mikrodalga enerjisinin manyetik alanını incelenecek örnek üzerinde yoğunlaştırır. Kaynağın frekansını kavitenin uygun frekansına ayarlar. Karşılıklı gelen rezonans dalga boylarını kavitenin boyutları ile ilişkilendirir.



Şekil 5.6 Standart bir ESR kavitesindeki elektrik ve manyetik alanlar

Spektrometrenin duyarlılığını belirlemede kavite seçimi önemlidir. Değişik amaçlar için kullanılan kavitenin boyutları, şekli ve modları da farklı seçilebilir. Ayrıca kavitede, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve en önemlisi ışınlama yapılabilmesidir. Bu nedenle kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genişleme katsayısı küçük olmalıdır.

*X – bandı* spektrumlarında kullanılan bir numune oyuğunun boyutları genel olarak  $1 \times 2 \times 3 \text{ cm}$  ebadındadır. Elektromanyetik dalga, ayarlama deliğinin bulunduğu yüzeyden oyuk içine girer ve karşı yüzey kapalı olduğu için oyuk içinde yansyarak bir kararlı dalga deseni oluşturur. Buna bağlı olarak elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni oyuk geniş yüzeyine paralel ve oyuk ortasında en büyük değerini alır. İncelenecek numune, numune ekseninden oyuk içine manyetik alanın en büyük olduğu yere konur ([www.bruker-biospin.com](http://www.bruker-biospin.com)).

Oyukun, incelenecek numune üzerinde mikrodalga enerjisini yoğunlaştırma yeteneğine, *nitelik çarpanı* ( $Q$ ) adı verilir. Kısaca  $Q$  faktörü; kavitenin ne kadar etkili mikrodalga depoladığını gösterir ve;

$$Q_0 = \omega \frac{\text{biriken enerji}}{\text{enerji kaybı}} = \omega \frac{\int (2H_1)^2 dV_0}{8\pi P_K} \quad (5.1)$$

biçiminde tanımlanır. Denklemdaki;  $\omega$  rezonans frekansını,  $H_1$  oyuk içinde oluşturulan mikrodalga alanını,  $dV_0$  oyuk hacmini ve  $P_K$  da enerji kaybını belirtmektedir. Enerji, kavitenin duvarlarında kaybolabilir. Çünkü mikrodalgalar kavitenin duvarında elektriksel akım meydana getirirler ve bu akım sıcaklığın oluşmasına sebep olur. Sistem rezonansa geldiğinde numune mikrodalgadan enerji soğuracaktır, bu durumda Denk.(5.1) deki enerji kayıp terimi  $P_K$  ya yeni bir terim eklemek gerekir. Bilindiği gibi manyetik rezonansa spin sistemi tarafından birim hacimde soğurulan enerji,

$$E_{\text{soğ}} = \frac{1}{2} \omega \chi'' (2H_1)^2 \quad (5.2)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $\chi''$  manyetik alınganlıktır yani manyetik alan içerisindeki bir sistemin mıknatıslanmasıdır ve bu alan şiddeti ile orantılıdır. Daha açık bir şekilde,

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{\{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1 T_1 T_2\}} \quad (5.3)$$

ifade edilebilir.  $T_1$  ve  $T_2$  durulma zamanıdır. Sistem rezonansa geldiğinde nitelik çarpanı,

$$Q_{soğ} = \omega \frac{\int_{V_0} (2H_1)^2 dV_0}{8\pi(P_K + \frac{1}{2} \omega \chi'' \int_{V_s} (2H_1)^2 dV_s)} \quad (5.4)$$

olarak yazılabilir. Soğurulan enerji kayıp enerji yanında çok küçük ise  $Q_{soğ}$  Denk.(5.4) seriye açılarak bulunabilir. Bu durumda;

$$Q_{soğ} = \omega \frac{\int_{V_0} (2H_1)^2 dV_0}{8\pi P_K} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \omega \chi'' \int_{V_s} (2H_1)^2 dV_s \right\} \quad (5.5)$$

eşitliği elde edilir.  $P_K$  yerine Denk.(5.1) deki ifade çekilip Denk.(5.5) de kullanılırsa,

$$\begin{aligned} Q_{soğ} &= Q_0 \left\{ 1 - 4\pi \chi'' Q_0 \frac{\int_{V_s} (2H_1)^2 dV_0}{\int_{V_0} (2H_1)^2 dV_0} \right\} \\ &= Q_0 \{ 1 - 4\pi \chi'' Q_0 \eta \} \end{aligned} \quad (5.6)$$

ifadesi elde edilir. Bağlıdaki iki integral oranına,

$$\eta = \frac{\int_{V_s} (2H_1)^2 dV_s}{\int_{V_0} (2H_1)^2 dV_0} \quad (5.7)$$

$\eta$  doldurma çarpanı denir ve oyuk içinde oluşan mikrodalga manyetik alanının, numune tarafından soğurulmasının bir ölçüsüdür. Böylece rezonans durumundan oyuğun nitelik çarpanı,

$$Q_{soğ} = Q_0 \{1 - 4\pi\eta\chi'' Q_0\} \quad (5.8)$$

bağıntısı ile verilir ve kuşkusuz rezonans durumundan uzak olduğu zamanki nitelik çarpanından daha küçüktür. Başka bir deyişle, spin sisteminin enerji soğurmasından ötürü oyuğun nitelik çarpanındaki değişim,

$$\Delta Q = 4\pi\eta\chi'' Q_0^2 \quad (5.9)$$

olacaktır. Demek ki, rezonans durumunda spin sisteminin enerji soğurması nedeni ile oyuğun nitelik çarpanındaki değişim yalnızca  $\chi''$  ve  $\eta$  doldurma çarpanına bağlı olacaktır. Oyuğun eşdeğer direnci  $R$  ile gösterilirse,

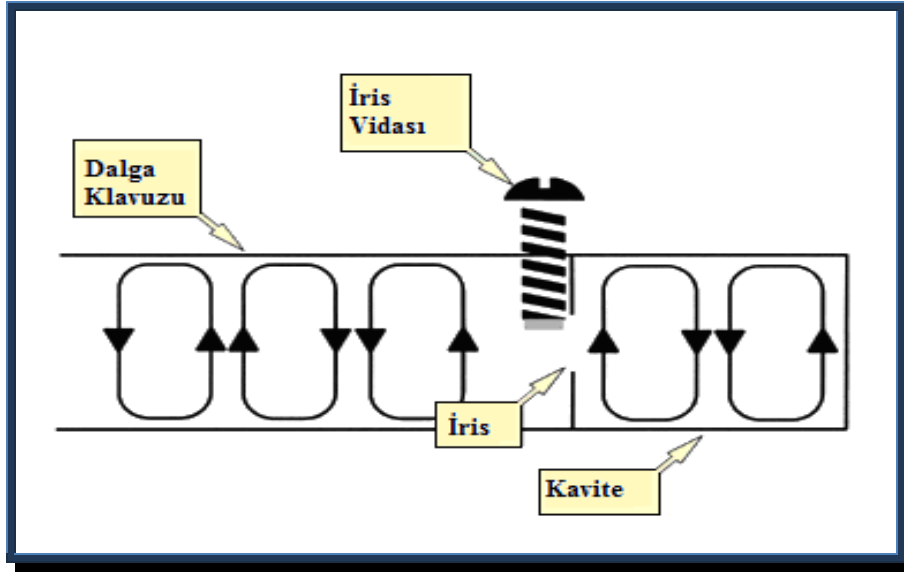
$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \frac{\Delta R}{R} = 4\pi\eta\chi'' Q_0 \quad (5.10)$$

bulunur. İşte bir *ESR* spektrometresinde spektrum olarak gözlenen sinyal, spin sistemi tarafından enerji soğurulması nedeni ile oyuğun nitelik çarpanındaki düşüşe karşılık algıç düzeneğinin çıkış geriliminde oluşan düşüştür. Kuşkusuz algıç voltajındaki düşüşün gözlenebilir olması, (5.10) bağıntısından kolayca görüleceği gibi,  $(\eta Q_0)$  çarpanının büyük olmasına bağlıdır. Bu durum bir spektrometrenin duyarlılığı adı altında incelenir (Apaydın 1991).

Numune incelenirken değişik mikrodalga güce ihtiyaç vardır. Bunu sağlamak için kılavuz sistemine eklenen bir mikrodalga yutucu madde istenilen derinlikte kılavuz içine daldırılarak rezonans kavitesine giden mikrodalğanın gücü azaltılır. Güç zayıflatılması  $dB$  biriminde ölçülür. Klystronun ürettiği mikrodalğanın gücü  $P_K$  ve numune üzerine  $P_0$  gücü gönderilmek isteniyorsa, bunun  $dB$  ifadesi,

$$dB = 10 \log_{10} \frac{P_K}{P_0} \quad (5.11)$$

ile verilir (Tapramaz 1991). Mikrodalga kavite ile iris adı verilen bir boşluk sayesinde birleştirilir. İrisin büyüklüğü, mikrodalğanın kaviteden yansıyan ve kaviteye ulaşan miktarını belirler. İrisin önünde iris vidası vardır. Vidanın aşağı yukarı hareketi irislin ebadını değiştirdiği için iris bu işlemin geręekleřmesine yardımcı olur. Bu durum Şekil 5.7 de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 Mikrodalga kavitesi ile dalga klavuzunun birleşimi

### 5.6. Köprü Düzeneği (Sihirli $T$ )

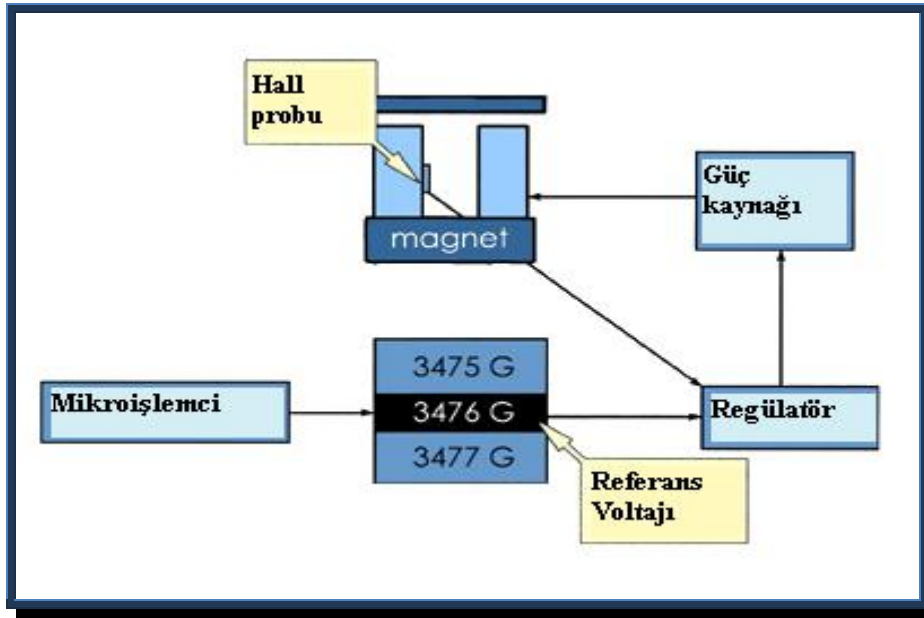
Diğer bir ismi ise dalga söndürücüdür. Klystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesi ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalğanın kristal dedektöre yönelmesini sağlayan elemandır.

### 5.7. Manyetik Alan Kontrol Edici

Manyetik alan kontrol edici, *ESR* spektrumu elde etmek için kontrollü bir Şekilde manyetik alan taramasına olanak sağlar. İki kısımdan oluşur. *Birinci kısım*; alan değerlerini ve alan taramasının zamanlamasını kurar. *İkinci kısım* ise; gerekli

zaman değerlerine ulaşmak için mıknatıstaki akımı ayarlar. Manyetik alan kontrol edici Şekil 5.8 de gösterilmiştir.

Manyetik alan değerlerinin ve manyetik alan taramasının zamanlaması, kontrol edicideki mikroişlemci ile sağlanır. Alan taraması, tarama adresleri olarak adlandırılan 4096 farklı adımlara bölünmüştür. Her bir adımda manyetik alan değerine karşı gelen referans voltajını, manyetik alanı ayarlayan kontrol edicinin parçasına gönderir. Tarama aralığı birbirinden ayrı adımlar arasında değişken bekleme zamanlarıyla kontrol edilir.



Şekil 5.8 Manyetik alan kontrol edici

Manyetik alan düzenleyicisi mıknatısların arasında Hall probunda bulunur. Proba dik olan manyetik alana bağlı olarak gerilim üretir. Aralarındaki ilişki lineer değildir ve gerilim sıcaklıkla değişir. Fakat bu oda sıcaklığının biraz üzerindeki mikroişlemcinin uygun düzeltmeleri yapabilmesi için lineer olmayan durumlar karakterize edilir.



### 5.8. Kristal Dedektör

Katkılandırılmış yarı iletken kristalden yapılmış bir elemandır. Görevi üzerine düşen mikrodalgayı akıma çevirmektir.

### 5.9. Otomatik Frekans Kontrolü (OFK)

OFK sistemi kapalı bir devredir ve klystronun sabit frekanslı mikrodalga üretmesini sağlar. Klystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı sinyal uygulanır ve mikrodalğanın bu frekansta modüleli olmasına yol açar.

### 5.10. Gonyometre

Kavitenin üzerinde bulunur. Kaviteye istendiği zaman montaj edilecek şekilde tasarlanmıştır. Bilgisayar tarafından otomatik olarak ya da elle çevrilir. Ele alınan örnek ile manyetik alan arasındaki açı bu sistem sayesinde istenildiği değere getirilir.



Şekil 5.9 Tek kristal gonyometresi

### 5.11. Bilgisayar Sistemi

Ölçümlerin alındığı *Bruker ESR-EMX081* spektrometresinde otomatik frekans yükseltme, ofset, diyot akımı, mikrodalga güç, sıcaklık, açı ve manyetik alan gibi parametrelerin oluşturulmasında ve sonuçların kayıt altına alınmasında kullanılır.

### 5.12. Algılama Sistemi

Ele alınan örnek tarafından soğurulan mikrodalga enerjisi bu sistemde algılanır. Statik manyetik alan ve mikrodalga frekansı değerleri rezonans bölgesinin dışındayken mikrodalga gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durumunda yansıtılarak dedektöre gelen güç azaldığından çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Spektrumların gözlemlendiği veya çizildiği bir osiloskop, bir potansiyometrik grafik çizici veya verilerin kayıt edilip değişik ortamlara aktaran bir bilgisayarı içerir. Klystron etrafında üretilen mikrodalğanın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki belirsizlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması ve benzeri faktörler nedeniyle rezonans geçişi yalnızca  $H_0$  manyetik alan değerinde değilde  $H_0$ ' in etrafında  $\Delta H_0$  karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. Soğurma eğrisinin manyetik alana göre değişimi incelenen örneğin özelliğine bağlı olarak ya Gaussiyen türünde, ya da Lorentziyen türünde veya bu ikisinin karışımı türünde olabilir. Faz duyarlı dedektörün çalışmasını matematiksel olarak şu şekilde ifade edebiliriz. Rezonans sırasında örnek üzerindeki toplam manyetik alan,

$$\begin{aligned}\vec{H} &= \vec{H}_0 + \vec{H}_1 \\ &= H_0 \hat{k} + (H_M \sin \omega t) \hat{i}\end{aligned}\quad (5.12)$$

$H_0$  durgun alan ile  $H_1$  modülasyon alanının toplamıdır. Çizgi şekil fonksiyonu,  $Y(H)$ ; sıfır modülasyon alanı etrafında seriye açılırsa,

$$F(H) = Y(H_0) + \left. \frac{dY(H)}{dH} \right|_{H=H_0} \sin \omega t + \left. \frac{H_M^2 d^2 Y(H)}{dH^2} \right|_{H=H_0} (1 - \cos 2\omega t) + \dots \quad (5.13)$$

terimleri elde edilir. Faz duyarlı dedektörün çıkışı bu terimlerin toplamından ibarettir. Eğer bir süzgeçle sadece zamandan bağımsız olan birinci terim ayrılarak çıkış birimine verilirse elde edilen spektrum  $Y(H_0)$  fonksiyonunun kendisidir. Yani soğurma eğrisidir. Statik manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüzoidal alan bindirilirse, yani rezonans sinyali modüle edilirse, kristal dedektörün çıkış modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunulan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüsel bir sinyal olur. Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükseltgeçten geçtikten sonra faz duyarlı bir dedektörde modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkış şiddeti, rezonans eğrisinin bulunulan noktadaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Filtreden geçirildikten sonra bu doğru gerilim iki eksenli kayıt edicinin düşey eksenini şiddet, yatay eksenini ise statik manyetik alanın lineer değişimini sağlayan sisteme mekanik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde kayıt edicinin çizdiği eğri soğurma eğrisinin birinci türevidir. Eğer  $2\omega$  frekanslı üçüncü terim ayrılıp çıkış birimine verilirse spektrumun ikinci türev eğrisi elde edilir (Poole 1967).

### 5.13. Sıcaklık Ünitesi

Spektrometrenin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını istenilen sıcaklığa getirmek için geliştirilmiş ünitedir. Sıcaklık değişim ünitesi düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışır. Yüksek saflıktaki azot gazı, ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan iletken metal boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına (77 K) kadar soğutulur. Soğutulan bu azot gazı kavite içine gönderilmeden önce ısıtıcı dirence gelir burada gazın sıcaklığı istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak kaviteye dolayısıyla örneğe gönderilmiş olur. Kavite içindeki maddeler ısı yalıtımlı ve tamamen diyamanyetiktir. Ayrıca görünür bölge ve üstü ışınlar için tamamen saydam olma özelliğine sahiptir.

## 6. DENEYSEL BİLGİLER

### 6.1. Kristallendirme

Kristallendirme işlemi katı karışımlardaki bileşenleri saflaştırmada ve ayırmakta kullanılır. Kristallendirme ile ayırmaya, '*ayrimsal kristallendirme*' , saflaştırmaya ise '*kristallendirme*' denir ve temelde aynı işlemleri içerir. Kristallendirme erimiş katının soğutulmasıyla, süblimleşmeyle ya da aşırı doymuş çözültiden olmak üzere üç seçenektan birisi ile gerçekleştirilir. Aşırı doymuş çözültiden kristallendirme organik kimya laboratuvarlarında en çok kullanılan tekniktir. *ESR* ile incelenecek maddelerin çoğu bu teknik kullanılarak kristallendirilir (Hartmann, 1973).

Kristallendirmeye başlamadan önce maddenin *polar* veya *apolar* olduğuna karar verilir. Bunun sebebi polar maddenin polar çözücüde, apolar maddenin apolar çözücüde daha kolay çözünmesidir. Kristallendirme işlemi sırasında farklı çözücüler içinde az miktarda örnek kullanılarak denenir ve en uygun çözücü saptanmaya çalışılır. Çözücünün kristallendirme için uygun olduğuna karar vermek için önce maddenin kullanılan çözücüde soğukta (*oda sıcaklığında*) çözünüp çözünmediğine bakmak gerekir. Eğer çözücü maddeyi soğukta çözmiyorsa sıcakta çözüp çözmediğine bakılır. Eğer çözüyorsa çözelti berraklaşır. Çözmiyorsa farklı bir çözücü ile aynı işlemler tekrarlanır. Kristallendirme işlemi uygulanacak katının; belirli bir çözücüde sıcakta çözünüp, soğukta çözünmemesi gerekir. Bunun için saflaştırılacak katı uygun bir çözücüde ısıtılarak doymuş çözültisi hazırlanır ve sıcak çözülti süzülerek çözünmeyen safsızlıklar uzaklaştırılır. Berraklaşan çözülti oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılır. Çözültideki madde hemen çöküyorsa kabın etrafı bir havluyla sarılarak veya ağzına cam kapatılarak yavaş soğuması sağlanır. Eğer seçilen çözülti maddenin kristallenmesini sağlayabiliyorsa çözücünün bir kısmı buharlaştıktan sonra çözültinin bulunduğu kabın dibinde kristaller gözlenir.

Kısaca; sıcak çözeltide bulunan maddenin kristallenmesini sağlamak için şu işlemlerden biri uygulanır:

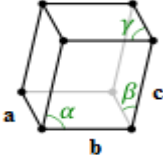
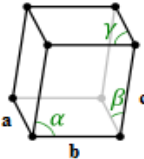
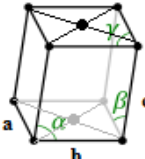
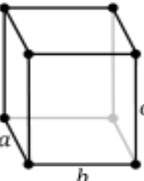
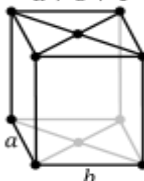
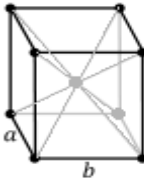

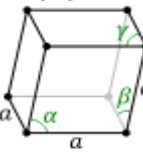
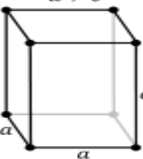
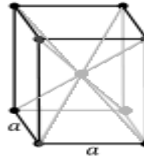
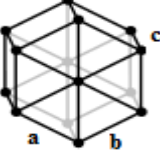
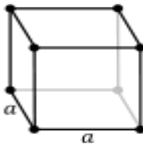
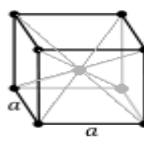
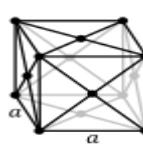
- *Çözelti soğutulur*
- *Çözelti aşırı doymuş hale getirilir*
- *Çözünenin çözünmediği ikinci bir çözücü eklenir*
- *Çözünenin buharlaşmayacağı durumlarda çözücünün bir kısmı buharlaştırılır.*

Yeterli büyüklükte kristaller elde edildikten sonra oluşan saf kristaller süzülerek alınır ve kristaller kurumaya bırakılır, çözeltide ise çözünür safsızlıklar kalır. Bu şekilde elde edilen kristaller yeteri kadar saflıkta değilse, başka çözücü ya da çözücü sistemleri kullanarak yeniden kristallendirme işlemi yapılır.

Kristalleri kabın içinden alırken kırılmasını önlemek için çok dikkatli olmak gerekir. Kuruyan tek kristaller arasından düzgün yapılı olanlar seçilir ve hava ile temas etmeyecek şekilde kuru bir kap içerisinde muhafaza edilir. Bunun nedeni, bazı kristallerin havanın neminden etkilenerek yapılarının bozulması, bazılarının ise çözeltiden alındıktan sonra suyunu bırakmalarındır. Bu etkilerden korunmak için kristallerin hava ile teması kesilmelidir.

Elde edilen tek kristallerin kristal simetrisi ve şekilleri Tablo 6.1 de verilmektedir. Kristal simetrisi bilinmeyen kristaller için alınan *ESR* spektrumları kristal yapısına ait önemli ipuçları taşır.

Tablo 6.1 Kristal simetrisi ve şekilleri

| Örgü sistemi (en azdan en fazla simetriğe doğru) ve Bravais Örgüleri              |   |   |   |   |  |
|---|---|---|---|---|--|
| 1. <b>Triklinik</b> $a \neq b \neq c$   | $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$<br><br>Basit                 |   |   |   |  |
| 2. <b>Monoklinik</b> $a \neq b \neq c$  | $\alpha \neq 90^\circ$<br>$\beta = \gamma = 90^\circ$<br><br>Basit | $\alpha \neq 90^\circ$<br>$\beta = \gamma = 90^\circ$<br><br>Taban merkezli |   |   |  |
| 3. <b>Ortorombik</b> $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                         | $a \neq b \neq c$<br><br>Basit                                    | $a \neq b \neq c$<br><br>Taban merkezli                                    | $a \neq b \neq c$<br><br>Cisim merkezli | $a \neq b \neq c$<br><br>Yüzey merkezli |  |
| 4. <b>Rombohedral</b> $a = b = c$   | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$<br><br>Basit             |   |   |   |  |
| 5. <b>Tetragonal</b> $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                         | $a \neq c$<br><br>Basit  | $a \neq c$<br><br>Cisim merkezli  |   |   |  |
| 6. <b>Hekzagonal</b> $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ | <br>Basit   |   |   |   |  |
| 7. <b>Kubik</b> $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                   | <br>Basit  | <br>Cisim merkezli  | <br>Yüzey merkezli                     |   |  |

## 6.2. Işınlamanın Madde Üzerindeki Etkileri

Bir katı veya sıvı madde ışımlandığında oluşan ışınlama hasarının türü madde üzerine gelen foton veya parçacıkların enerjisine bağlıdır. Maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı, basınç ve sıcaklık gibi çevre etkileri de bunda etkilidir.

Yüksek enerjili ışınlar veya parçacıklar madde üzerine geldiklerinde enerji aktararak bağları koparır ve hasarlar oluştururlar.

Işınlama, katı maddelerdeki atomların veya atom gruplarının bağlarını kopararak elektronların örgü içinde başka bir yerde tuzaklanmalarına yol açabilir. Ayrıca ışınlama sonucunda atomlar veya moleküller iyonize olabilir, uyarılabilir ya da örgüde bozukluklar oluşabilir. Örgüde oluşan bozukluklarda elektron veya atomlar tuzaklanabilir. Tuzaklanan bozukluklar baştan paramanyetik olmayabilir. Baştan paramanyetik olan bozukluklar ise bir süre sonra ya geri birleşerek ya da başka bağlar oluşturarak diyamanyetik hale gelebilirler. Bu süre çok kısa (*ms*) olabileceği gibi çok uzun (*yıl*) da olabilir. Yavaş kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan radikaller bulunmuyorsa sıvı ve gaz ortamlarda ışınlama ile oluşan radikaller atom ve moleküllerin hızlı, sürekli hareketlerinden dolayı *ESR* spektrometresiyle görülmeyecek kadar kısa ömürlüdürler.

Parçacıklar madde yüzeyinde ince tabakalarda durdurulduklarından hasarlar madde yüzeyinde oluşur. Buna karşılık küçük dalga boylu ışınım olan gama ve X-ışınları madde içine girip geçebilirler. Bu ışınlar maddeden geçerken saçılırlar, şiddetleri azalır ya da enerji kaybederler.

Gama ışınları nükleer geçişler sonucunda meydana gelen ışınlardır. Gama ışınının en yaygın kaynağı  $^{60}\text{Co}$  olup yarı ömrü 5,27 yıl ve radyasyon enerjisi 2,5 MeV dir (Özmen 1994).

**Tablo 6.2** Seçkin bazı kimyasal bağların bağ enerjileri

| <i>Bağ</i> | <i>Bağ Enerjisi (kcal/mol)</i> | <i>Bağ</i> | <i>Bağ Enerjisi (kcal/mol)</i> | <i>Bağ</i> | <i>Bağ Enerjisi (kcal/mol)</i> |
|------------|--------------------------------|------------|--------------------------------|------------|--------------------------------|
| <i>H-H</i> | 104.2                          | <i>O-H</i> | 110.6                          | <i>C=N</i> | 147                            |
| <i>C-C</i> | 83.1                           | <i>C-N</i> | 69.7                           | <i>C=O</i> | 164-174                        |
| <i>N-N</i> | 38.4                           | <i>C-O</i> | 84.0                           | <i>C≡C</i> | 194                            |
| <i>O-O</i> | 33.2                           | <i>C=C</i> | 147                            | <i>N≡N</i> | 226                            |
| <i>C-H</i> | 98.8                           | <i>N=N</i> | 100                            | <i>C≡N</i> | 207                            |
| <i>N-H</i> | 93.4                           | <i>O=O</i> | 96                             |            |                                |

### 6.3. Deneysel Eksen Takımının Seçimi

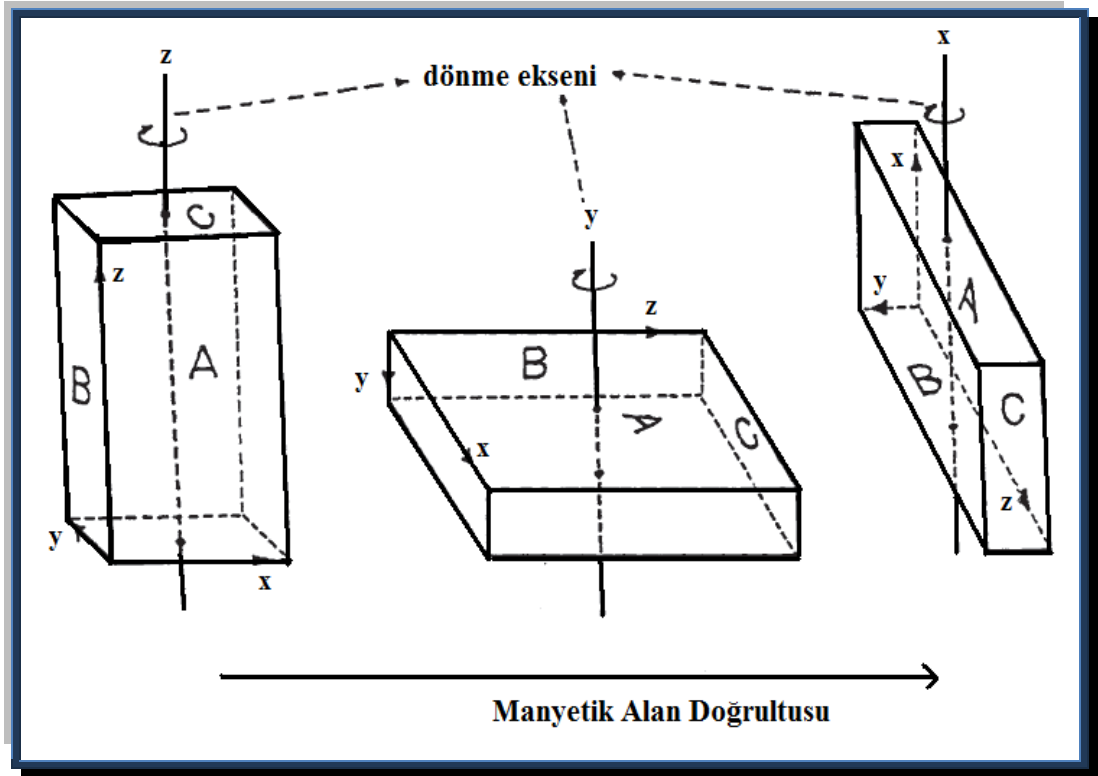
Paramanyetik iyon içeren veya çeşitli etkenlerle paramanyetik merkez oluşturulan tek kristallerin *ESR* yöntemi ile incelenmesinde temel amacımız,  $\vec{g}$  spektroskopik yarıлма tensörü ve  $\vec{A}$  aşırı ince yapı tensörünü bularak tespit edilen radikalın yapısını belirlemektir.

$\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensörlerini deneysel olarak incelerken kristalin eksenlerine göre deneysel eksen takımı belirlenir. Deneysel eksen takımının seçilmesinde başvurulabilecek kristal sistemi sayısı yedidir. Bunlar Tablo 6.1 de verildiği gibi *kübik*, *tetragonal*, *ortorombik*, *monoklinik*, *triklinik*, *rombohedral* ve *hegzagonal*dir (Morton ve Preston 1983).

İncelenen kristalin sistemi önceden biliniyorsa, bu kristal simetrisine göre deneysel eksen takımı seçilir. İncelenecek kristal *ortorombik*, *tetragonal* ya da *kübik* ise deneysel eksen takımı doğrudan kristalin  $(a,b,c)$  eksen takımındır. Çünkü bu kristal simetrisinde eksen takımları birbirine diktir. *Monoklinik* kristal simetri yapısına sahip bir sistemde  $a$  ve  $b$  kristal eksenleri birbirine dik olduğu için, bunlar deneysel eksen takımının iki eksenini oluştururlar. Üçüncü eksen olarak  $ab$  düzlemine dik doğrultu seçilir. Bu dik doğrultuyu  $c^*$  ile gösterirsek, *monoklinik*



sistemde deneysel eksen takımı ( $abc^*$ ) olur. Triklinik kristal sisteminde eksenler birbirine dik olmadığı için bunların hiçbiri deneysel eksen takımı olarak seçilemezler. Bu durumda kristalin  $b$  eksenini içeren düzlemde  $b$  ye dik doğrultuda  $a^*$  eksenini alır. ( $ba^*$ ) düzlemine dik doğrultuda  $c^*$  eksenini alır. Bu durumda triklinik bir sistemde deneysel eksen takımı olarak ( $ba^*c^*$ ) seçilmiş olur.



Şekil 6.1 ESR deneylerinde birbirine dik üç eksenin seçimi

Bu şekilde uygun deneysel eksen takımı seçtikten sonra, tek kristalin birbirine dik üç eksenini etrafında, örneğin anizotropiklik durumuna göre  $5^\circ$  veya  $10^\circ$  aralıklarla  $0^\circ - 180^\circ$  arasında döndürülerek ESR spektrumu alınır. Bütün örnekler için çeşitli mikrodalga güçlerinde ( $2 - 200 \text{ mW}$ ) güç taraması yapılarak uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek spektrumlar alınmalıdır.

Kristal spektrumlarındaki yöneline bağlı olan  $g^2$  ve  $A^2$  değerlerine en küçük kareler yöntemiyle eğriye uydurma işlemi uygulanarak,

- ➔ *DeneySEL eksen takımında  $\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensör elemanları bulunur.*
- ➔ *Bu tensörler köşegen yapılarak  $\vec{g}$  ve  $\vec{A}$  tensörlerinin esas değerleri elde edilir.*
- ➔ *Bu asal değere karşı gelen asal eksenlerin deneySEL eksen takımı ile kristal sistemine göre yön kosinüsleri bulunur.*

**Tablo 6.3** Ölçümlerde kullanılan deneySEL eksen takımına göre  $g^2(\theta)$  ve  $A^2(\theta)$  fonksiyonlarının dönme eksenine dik düzlemlerdeki açığa bağlı ifadeleri

| $g^2(\theta)$ ve $A^2(\theta)$ fonksiyonu  | $H$ ile paralel düzlem | Dönme eksen |
|--|------------------------|-------------|
| $g^2(\theta) = (g^2)_{yy} \cos^2 \theta + (g^2)_{zz} \sin^2 \theta + 2g(g^2)_{yz} \cos \theta \sin \theta$<br>$A^2(\theta) = (A^2)_{yy} \cos^2 \theta + (A^2)_{zz} \sin^2 \theta + 2A(A^2)_{yz} \cos \theta \sin \theta$ | $yz$                   | $x$         |
| $g^2(\theta) = (g^2)_{zz} \cos^2 \theta + (g^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2g(g^2)_{xz} \cos \theta \sin \theta$<br>$A^2(\theta) = (A^2)_{zz} \cos^2 \theta + (A^2)_{xx} \sin^2 \theta + 2A(A^2)_{xz} \cos \theta \sin \theta$ | $xz$                   | $y$         |
| $g^2(\theta) = (g^2)_{xx} \cos^2 \theta + (g^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2g(g^2)_{xy} \cos \theta \sin \theta$<br>$A^2(\theta) = (A^2)_{xx} \cos^2 \theta + (A^2)_{yy} \sin^2 \theta + 2A(A^2)_{xy} \cos \theta \sin \theta$ | $xy$                   | $z$         |

Spektrumların üç eksen boyunca birbirleri ile olan ilişkileri kristalin doğru yerleştirildiğinin anlaşılması için dikkate alınmalıdır. Aynı olan spektrumları  $k, l$  ve  $m$  harfleri ile kodlarsak spektrumların üç eksendeki ilişkileri şöyle olur:

| Açı               | $0^\circ$ | $90^\circ$ | $180^\circ$ |
|-------------------|-----------|------------|-------------|
| <b>I. eksen</b>   | $k$       | $m$        | $k$         |
| <b>II. eksen</b>  | $l$       | $k$        | $l$         |
| <b>III. eksen</b> | $m$       | $l$        | $m$         |

## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

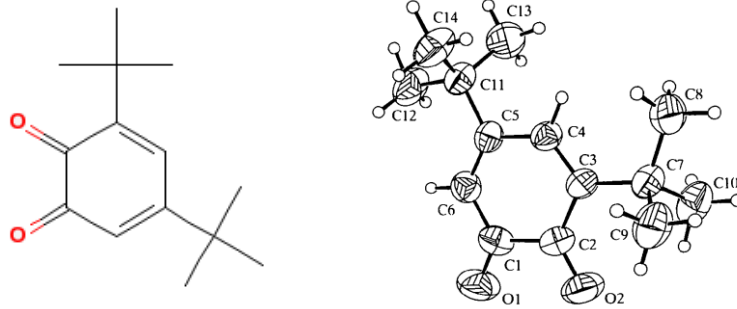
Bu çalışmada özellikle tıbbi ve biyolojik öneme sahip 5 farklı örnek, toz halinde Merck şirketinden satın alınmış ve **Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü Numune Hazırlama Laboratuvarı**'nda tek kristal hale getirilmiştir. Elde edilen tek kristaller manyetik özellikleri tespit edilmek üzere **Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümü**nde yer alan  $^{60}\text{Co-}\gamma$  Cell Px- $\gamma$  -30 "ISSLODOVATEL" kaynağında gama ışınına maruz bırakılarak paramanyetik hale getirilmiştir. ESR deneyleri **TAEK SANAEM Teknoloji Bölümü Malzeme Araştırma Birimi**'nde yer alan *Bruker EMX 081 model X-band ESR spektrometresi* kullanılarak 100kHz modülasyon frekansında yapılmıştır. Işınlama sonrasında oluşan radikallerin manyetik alanla olan yönelimlerine bağlılıklarını tespit edebilmek için *gonyometre* kullanılmıştır. Tek kristaller paramanyetik olmayan bir tutkalla gonyometrenin diyamanyetik (*teflon*) çubuğunun ucuna yerleştirilmiştir. Gonyometre 1° bölmeli ve 360° dönebilmektedir. Tek kristallere ait ESR spektrumları 10° aralıklarla tek kristalin birbirine dik üç ekseninde alınmıştır. Işınlama sonrasında oluşan radikallerin sıcaklığa bağlılığının tespit edilebilmesi için sıcaklık çalışması *Bruker sıvı azot sıcaklık kontrol ünitesi* kullanılarak 123-450K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ayrıca oluşan bazı radikallerin yüksek sıcaklıklarda sönmesi ve kalan diğer radikallerin daha kolay tespit edilebilmesi için sıcaklık çalışması önemlidir. Spektrumlar 2-200mW arasında çeşitli mikrodalga güçlerinde alınmış ve farklı radikallerin olup olmadığı kontrol edilmiştir. Eksen çalışması spektrumların en ayırt edilebilir olduğu güçte yapılmıştır. Ayrıca modülasyon alan genliği, tarama aralığı ve tarama hızı her bir madde için en uygun biçimde seçilerek optimum şartlar sağlanmıştır.

Bu çalışmada tek kristal yapıdaki maddelerde ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkezler ve bu paramanyetik merkezlerin ESR parametreleri tespit edilerek elde edilen bilgiler literatüre kazandırılmıştır.

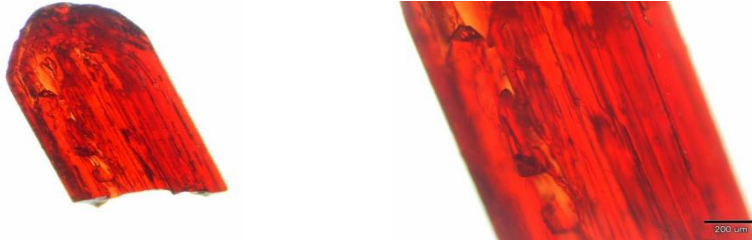
### 7.1. 3,5-DI-TERT-BUTYL-1,2-BENZOQUINONE (*DTBQ*)

#### Tek Kristallerinin *ESR* ile İncelenmesi

Quinone' lar özellikle solunum ve fotosentez olmak üzere birçok biyolojik elektron transfer sürecinde özellikle oksijenli (*aerobik*) solunum ve fotosentezde önemli rol oynar (Ranby ve Robek 1975, Pierpont ve Buchanan 1981, Kaim 1987, Meyer 1978, Eaton ve Eaton 1978). Birçok doğal ve sentetik quinone' lar biyolojik ve farmakolojik etkinlik gösterirken bazıları antitumoral etkinlik gösterir. Benzoquinone' lar organik kimyada yükseltgeyici ajan olarak kullanılır (Magdziak ve ark. 2002). Kimyasal ortamda hidrojen alışverişiyle hydroquinone' lara dönüşürler. Hydroquinone' lar ise hayatımızda çok önemli bir yere sahip olan antioksidan özellik taşırlar (Muhammed ve ark. 2003). Dolayısıyla quinone ve türevlerinin manyetik özelliklerinin tespit edilmesi önemlidir. Bu amaçla çalışmamızda manyetik özellikleri araştırılmak üzere kimyasal yapısı;



şeklinde verilen ve kapalı formülü  $C_{14}H_{20}O_2$  olan **3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone (*DTBQ*)** kimyasal maddesi toz halde Merck'den satın alınmıştır. *DTBQ* oda sıcaklığında etanol çözeltilisinde yavaş buharlaşmaya bırakılarak kristallendirilmiştir. Oluşan *ince-uzun, kahverengi-bordo* tek kristallerin Olympus *BX51* ışık mikroskobu ve Olympus *DPI2* dijital kamera kullanılarak *200um* ve *500um* ( $1um=10^{-6}m$ ) duyarlılıkla çekilen resimleri Resim 7.1 de görülmektedir. *DTBQ* kristalleri  $P2_1/n$  uzay grubundadır ve monoklinik yapıdadır. Kristallerin birim hücre parametreleri  $a = 9,285(1) \text{ \AA}$  ,  $b = 11,860(3) \text{ \AA}$  ,  $c = 12,530(2) \text{ \AA}$  ,  $\beta = 102,94(1)^\circ$  , değerlerine sahiptir. Ayrıca hacmi  $V = 1344,7(4) \text{ \AA}^3$  olarak hesaplanmıştır (Horng ve ark. 1999).



**Resim 7.1** DTBQ tek kristalini 200  $\mu\text{m}$  ve 500  $\mu\text{m}$  de çekilmiş resimleri ( $1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$ )

Oluşan tek kristaller arasından düzgün yapıları seçilerek TAEK SANAEM Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde doz hızı 1,05 kGy/saat olan  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  kaynağında yaklaşık 96 saat (4 gün) boyunca ışınlanmıştır. Kaynaktan çıkarılan ışınlanmış kristaller TAEK SANAEM de yer alan ESR laboratuvarında bulunan Bruker marka ESR-EMX081 spektrometresi ile incelenmiştir. Tek kristallerin spektrumları 123-450K sıcaklık aralığında ve kristal eksenleri etrafında 10 ar derece aralıklarla çevrilerek alınmıştır. Düşük sıcaklıklarda ölçümler için Bruker değişken sıcaklık kontrol sistemi kullanılmıştır.

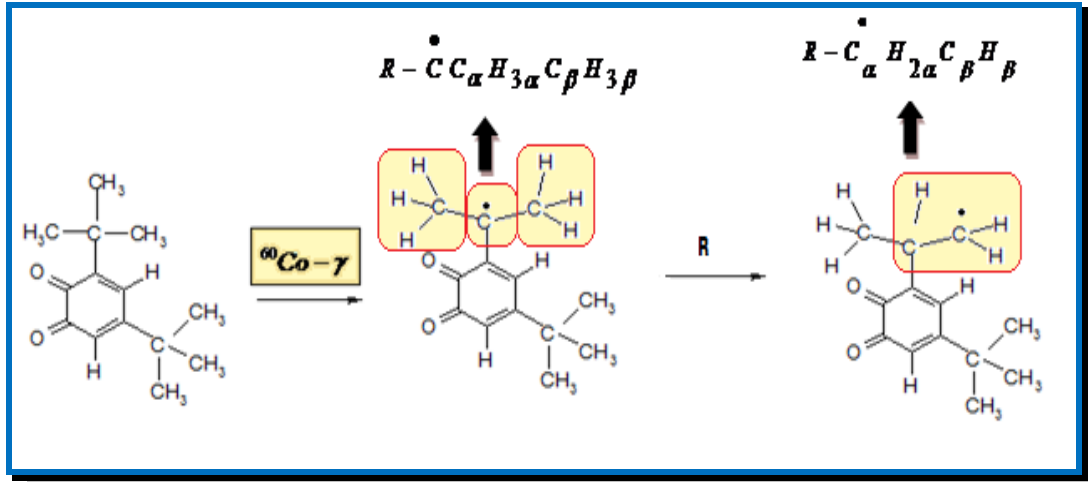
Tek kristallerin 123-450K sıcaklık aralığında alınan ESR spektrumları ve maddenin kimyasal bağlanma şekli ayrıntılı olarak incelenerek spektrumun hem değişen manyetik alana hem de sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür. Alınan ESR spektrumlarında; ışınlama sonucunda radikalın manyetik alanın yönelimine göre

$R-\overset{\bullet}{C}_{\alpha}H_{2\alpha}C_{\beta}H_{\beta}$  veya  $R-\overset{\bullet}{C}_{\gamma}H_{2\gamma}C_{\sigma}H_{\sigma}$  biçiminde olduğu tespit edilmiştir.

Çok az sayıda eksende ise  $R-\overset{\bullet}{C}C_{\alpha}H_{3\alpha}C_{\beta}H_{3\beta}$  radikaline ait spektrum gözlenmiştir.

Gama ışınlamasına maruz bırakılan DTBQ tek kristalinde tespit edilen radikallerin rezonans formu Şekil 7.1 de olduğu gibidir. Rezonans formunda solda gösterilen radikal  $R-\overset{\bullet}{C}C_{\alpha}H_{3\alpha}C_{\beta}H_{3\beta}$  radikalini, sağda gösterilen radikal ise

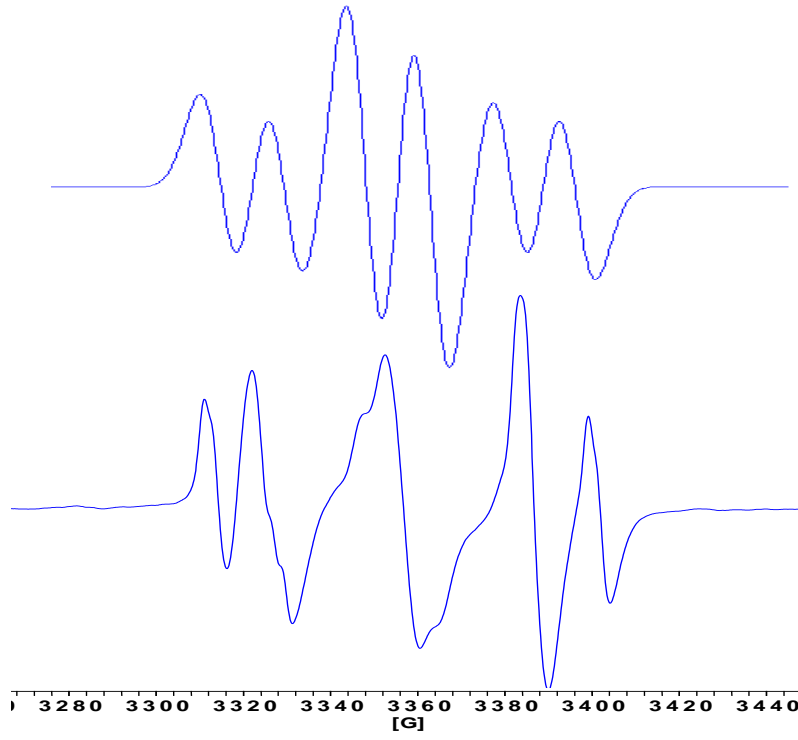
$R-\overset{\bullet}{C}_{\alpha}H_{2\alpha}C_{\beta}H_{\beta}$  radikalini temsil etmektedir



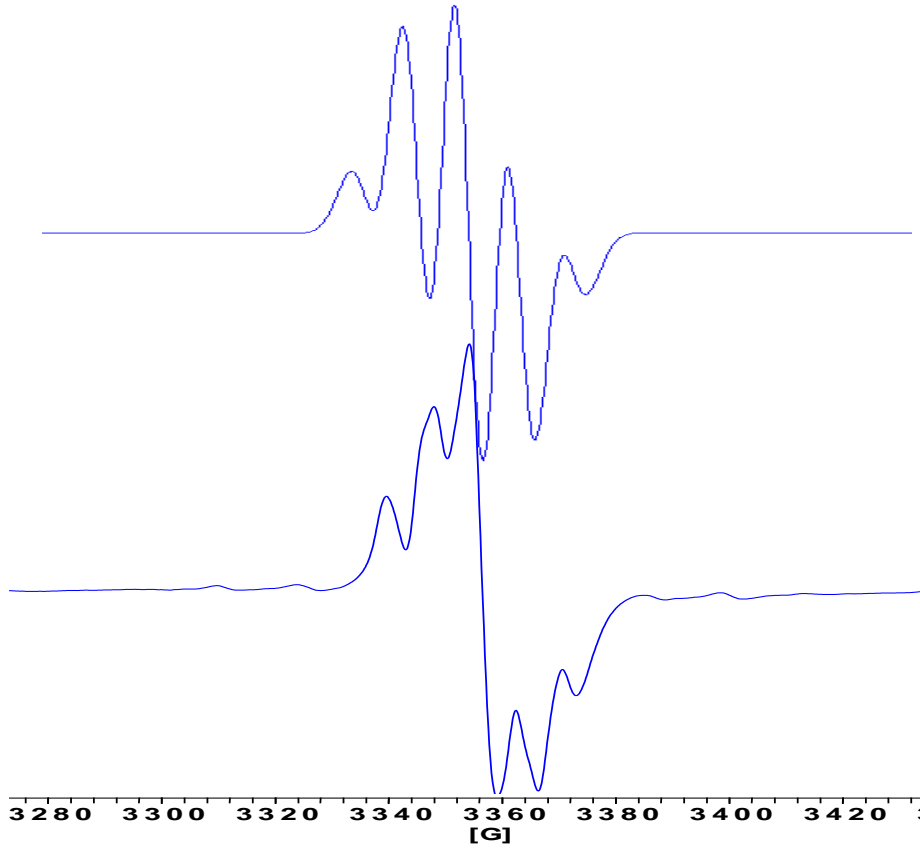
Şekil 7.1 Işınlanmış DTBQ tek kristalinde tespit edilen radikallerin rezonans formu

Karbona bağlı *tersiyer butyl* [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] grubundaki *metil* ( $\text{CH}_3$ ) grubunun koptuğu ve çiftlenimsiz elektronun çoğu zamanını metil gruplarından birine ait karbon üzerinde geçirdiği tespit edilmiştir. Tek kristallerin spektrumları birbirine dik üç kristalografik  $xy$ ,  $yz$  ve  $zx$  düzlemlerinde manyetik alanın ana eksen sistemi ile arasındaki açı 10 ar derece artırılarak alınmıştır. Elde edilen bilgilere göre çiftlenmemiş elektron delokalizedir ve manyetik alanın yönelimine bağlı olarak diğer metil grubundaki hidrojenlerin her biriyle etkileşme şiddeti farklıdır. Ancak çok az sayıda spektrumda hidrojenlerin manyetik olarak eşdeğer davrandığı ve çiftlenimsiz elektronun bu açılarda merkez karbon üzerinde olduğu anlaşılmıştır. Oluşan radikal *sigma* ( $\sigma$ ) radikalidir.

Şekil 7.2 de DTBQ tek kristali için manyetik alan  $x$  eksenini ile  $30^\circ$  açı yaparken alınan ESR spektrumu ve spektrumun simülasyonu görülmektedir. Bu piklerin açıklaması ESR teorisini esas alarak yapıldığında radikalın  $R-\dot{\text{C}}_\alpha\text{H}_{2\alpha}\text{C}_\beta\text{H}_\beta$  olduğu ve önce  $\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha}$  dan dolayı 1:2:1 şiddet oranına sahip bir yarılma olduğu ve her bir çizginin manyetik olarak eşdeğer davranmayan  $\text{H}_\beta$  protonundan dolayı 1:1 şiddetinde ikiye yarıldığı görülmektedir. Sonuç olarak bu açıdaki spektrumun şiddet oranının 1:1:2:2:1:1 biçiminde olduğu söylenebilir.



**Şekil 7.2** *DTBQ* tek kristali için manyetik alan  $x$  eksenine ile  $30^\circ$  açı yaparken alınan *ESR* spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)



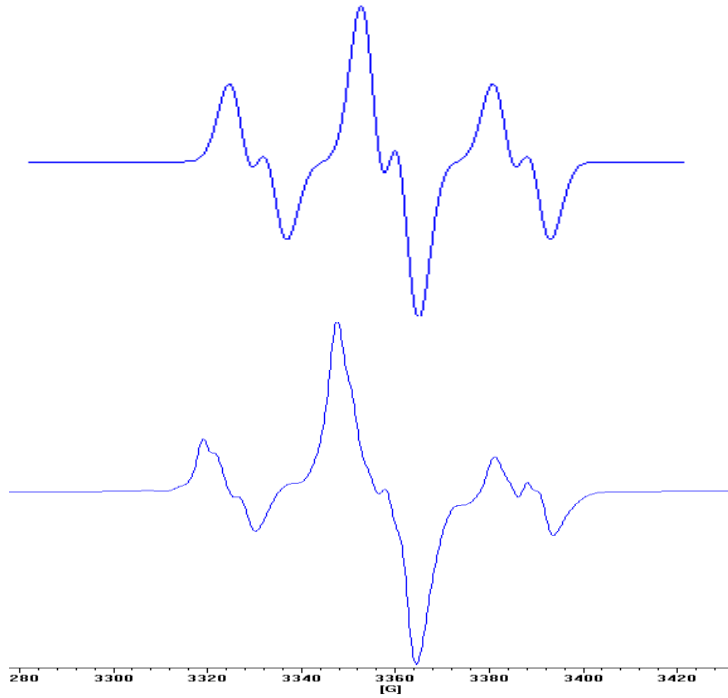
**Şekil 7.3** *DTBQ* tek kristali için manyetik alan  $x$  eksenine ile  $50^\circ$  açı yaparken alınan *ESR* spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)

Şekil 7.3 de görüldüğü gibi bazı açılarda  $R - \dot{C}C_{\alpha}H_{3\alpha}C_{\beta}H_{3\beta}$  radikaline ait ESR spektrumları ortaya çıkmıştır. Burada metil gruplarındaki ( $CH_3$ ) karbona bağlı hidrojenler manyetik olarak eşdeğer davranmış,  $C_{\alpha}H_{3\alpha}$  dan dolayı 1:3:3:1 yarılmaları ve  $C_{\beta}H_{3\beta}$  den dolayı 1:3:3:1 yarılmaları üst üste binerek zarf oluşturmuş spektrumda 1:4:6:4:1 şiddetinde yarıma gözlenmiştir.

$$\begin{array}{c} 1 : 3 : 3 : 1 \\ \hline 1 : 3 : 3 : 1 \\ \hline 1 : 4 : 6 : 4 : 1 \end{array}$$

*Bruker EPRWIN Simfonia* simülasyon programı ve radikale ait parametreler kullanılarak oluşturduğu düşünülen radikalin simülasyon spektrumları çizdirilmiştir. Deneysel spektrumlarla simülasyon spektrumları birbiriyle uyum içindedir. Yine manyetik alan  $y$  eksenine ile  $60^\circ$  açı yaparken alınan ESR spektrumu ve spektrumun simülasyonu Şekil 7.4 de verilmektedir. Bu spektrumda da radikal

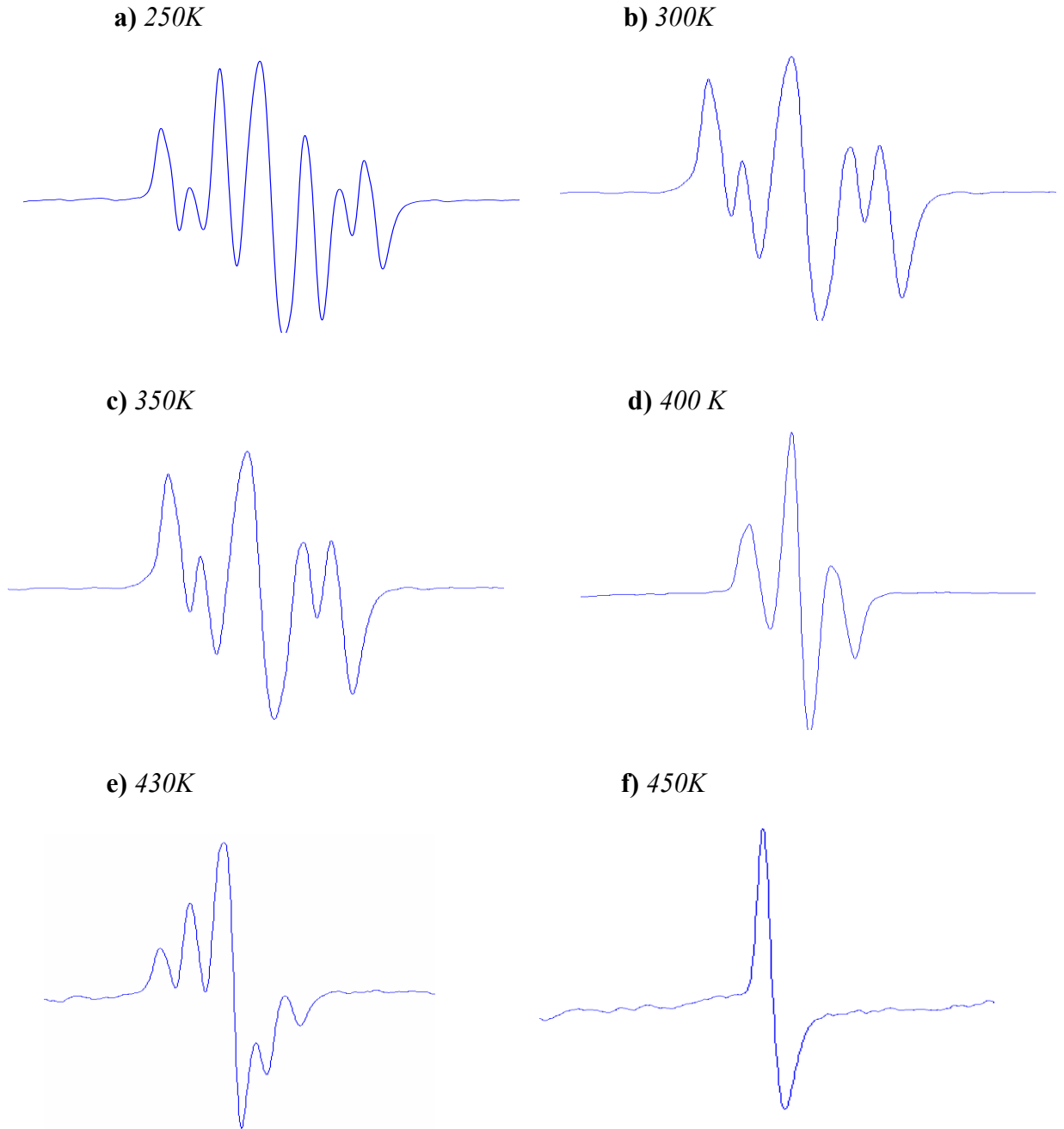
$R - \dot{C}_{\alpha}H_{2\alpha}C_{\beta}H_{\beta}$  biçimindedir.



Şekil 7.4 DTBQ tek kristalinin  $y$  eksenine manyetik alanla  $60^\circ$  açı yaparken alınan ESR spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)



Radikalin davranışının ve *ESR* parametrelerinin yapılan sıcaklık çalışmasında sıcaklığa bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Bazı sıcaklıklarda alınan *ESR* spektrumları Şekil 7.5 de verilmektedir. Bu spektrumlardan da görülebileceği gibi sıcaklık arttıkça çiflenimsiz elektron hız kazanmakta ve *tersiyer butyl* grubundaki karbonlara ait hidrojenlerle olan etkileşmesi izotropik hale gelmektedir.



Şekil 7.5 *DTBQ* tek kristalinde *H//z* iken farklı sıcaklıklarda alınan *ESR* spektrumları

*DTBQ* örneğinin  $250K$  sıcaklığında alınan spektrumuna ait şiddet oranı 1:1:2:2:1:1 iken  $430K$  sıcaklığında alınan spektrumuna ait şiddet oranı 1:4:6:4:1 halini almıştır. Yani ışınlama sonucu oluşan paramanyetik merkez  $250K$  de  $R - \overset{\bullet}{C}_{\alpha} H_{2\alpha} C_{\beta} H_{\beta}$  radikali biçiminde  $430K$  de ise  $R - \overset{\bullet}{C} C_{\alpha} H_{3\alpha} C_{\beta} H_{3\beta}$  radikali biçimindedir.

*DTBQ* örneğinin erime sıcaklığı  $390K$  dir, yani örnek  $390K$  sıcaklığına kadar tek kristal halde  $390K$  den sonra erimiş haldedir. *DTBQ* tek kristali  $390K$  sıcaklığından sonra eridiği halde radikalın sönmediği tespit edilmiştir.  $450K$  sıcaklığına kadar ölçüm yapılabilmiş ve hala bir *ESR* spektrumunun olduğu gözlenmiştir.

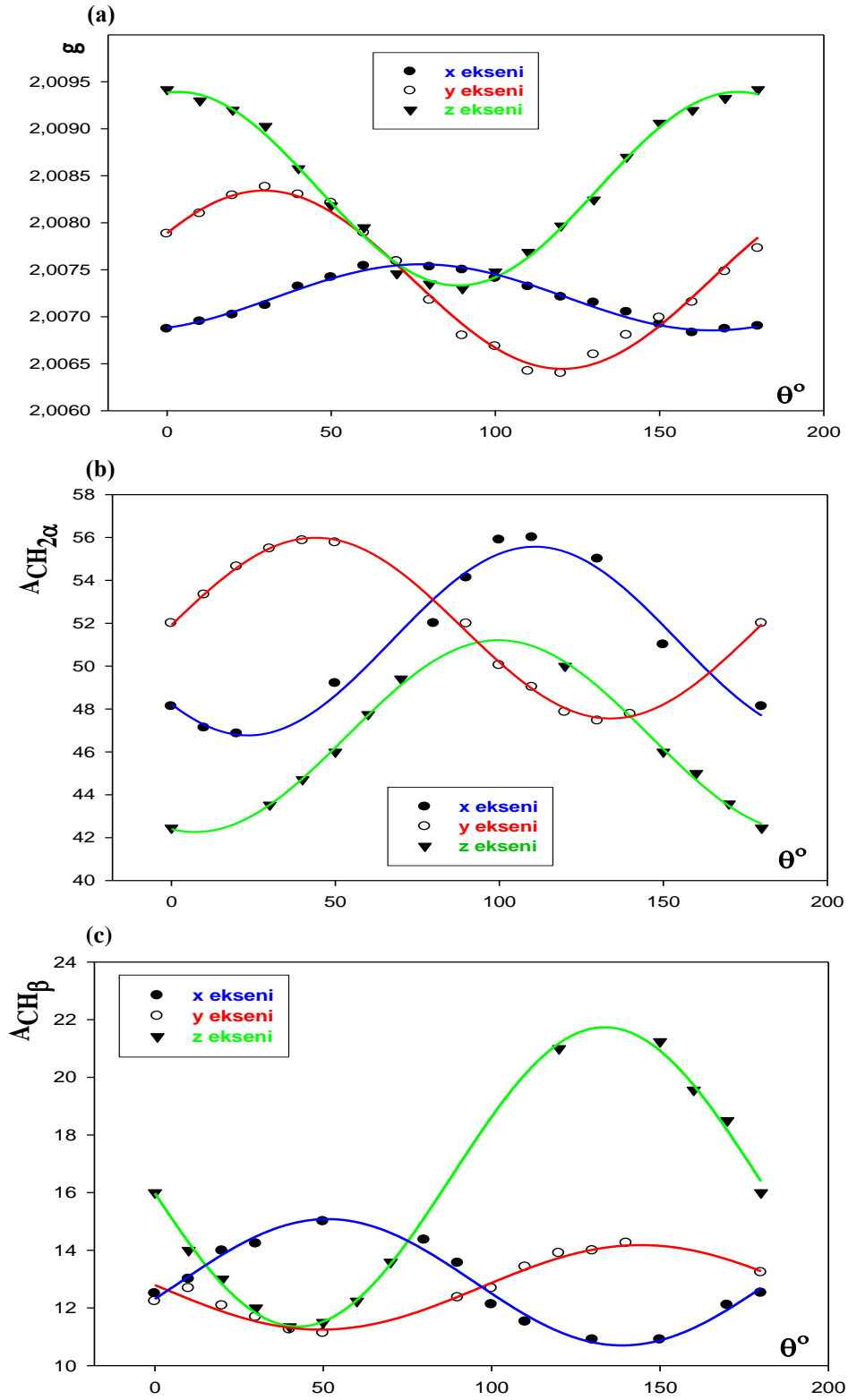
$R - \overset{\bullet}{C}_{\alpha} H_{2\alpha} C_{\beta} H_{\beta}$  radikalindeki karbona bağlı hidrojenlerin aşırı ince yapı sabitleri ve radikalele ait  $g$  spektroskopik yarıma çarpanı anizotropiktir.  $R - \overset{\bullet}{C} C_{\alpha} H_{3\alpha} C_{\beta} H_{3\beta}$  radikalinde ise bu değerler izotropik olarak tespit edilmiştir. Radikallere ait deneysel olarak tespit edilen bu değerler Tablo 7.1 de verilmektedir. Radikallere ait hesaplanan *ESR* parametreleri literatürle uyum içindedir (Caliskan ve ark. 2004, Yiğit ve ark. 2003, Symons 1959, Dixon ve Norman 1964, Smaller ve Matheson 1958, Bales ve ark. 1969).

**Tablo 7.1** DTBQ tek kristalinde tespit edilen  $R-\dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$  radikaline ait anizotropik ve  $R-\dot{C}_\alpha H_{3\alpha} C_\beta H_{3\beta}$  radikaline ait izotropik ESR parametreleri

|  | Asal değerler  | Doğrultu Kosinüsleri   |
|--|--|--|
| $A_{CH_{2\alpha}} (G)$   | $A_{xx} = 55,99$<br>$A_{yy} = 48,44$<br>$A_{zz} = 45,17$<br>$a_{av} = 50,07$         | $\begin{pmatrix} 0,675518641 & 0,598592846 & -0,430535910 \\ -0,379616531 & 0,782911348 & 0,492890566 \\ 0,632112217 & -0,169518217 & 0,756106950 \end{pmatrix}$   |
| $A_{CH_\beta} (G)$   | $A_{xx} = 20,50$<br>$A_{yy} = 11,85$<br>$A_{zz} = 7,80$<br>$a_{av} = 14,39$          | $\begin{pmatrix} 0,695423298 & 0,290614811 & -0,657213411 \\ -0,676845806 & -0,042313262 & -0,734907711 \\ -0,241383909 & 0,955904085 & 0,167275788 \end{pmatrix}$ |
| $g$  | $g_{xx} = 2,00850$<br>$g_{yy} = 2,00815$<br>$g_{zz} = 2,00635$<br>$g_{av} = 2,00767$ | $\begin{pmatrix} 0,064266144 & -0,835385060 & -0,545895286 \\ 0,989936890 & 0,122476117 & -0,070884093 \\ 0,126074647 & -0,535846435 & 0,834849556 \end{pmatrix}$  |
| $R-\dot{C}_\alpha H_{3\alpha} C_\beta H_{3\beta}$ radikali için; |  | $a_{CH_{3\alpha}} (G) \cong a_{CH_{3\beta}} (G) \cong 7,5 G$<br>$g = 2,00740$  |

$R-\dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$  radikali için manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıların değişimine bağlı  $A(\theta)$  ve  $g(\theta)$  eğrileri en küçük kareler yöntemi kullanılarak çizdirilmiştir. Spektroskopik yarıлма sabiti  $g$  nin değeri DPPH standart örneğinin değeri olan  $g=2,00036$  ile kıyaslanarak doğruluğu tespit edilmiştir.

Şekil 7.6 da  $R-\dot{C}_\alpha H_{2\alpha} C_\beta H_\beta$  radikali için ESR parametrelerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya bağlı grafikleri görülmektedir.

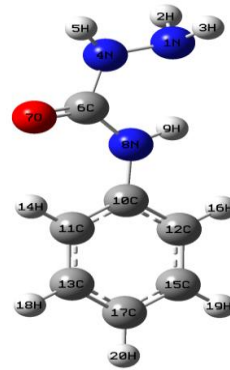
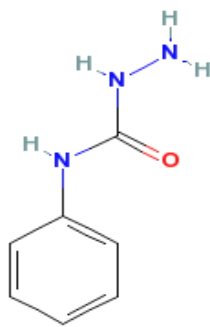


**Şekil 7.6**  $R-\overset{\cdot}{C}_{\alpha}H_{2\alpha}C_{\beta}H_{\beta}$  radikaline ait spektroskopik yarıлма çarpanı ve aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinin açısal bağımlılığı,  $\theta^\circ$  manyetik alanla  $x, y, z$  eksenleri arasındaki açıdır **a)**  $R-\overset{\cdot}{C}_{\alpha}H_{2\alpha}C_{\beta}H_{\beta}$  radikalinin  $g(\theta)$  grafiği **b)**  $\alpha$  protonun  $A_{H_{2\alpha}}(\theta)$  grafiği **c)**  $\beta$  protonun  $A_{H_{\beta}}(\theta)$  grafiği

## 7.2. 4-PHENYLSEMICARBAZİDE Tek Kristallerinin ESR ile İncelenmesi

Semicarbazide bir üre türevidir. Semicarbazone ürünü olan semicarbazone'lar ve thiosemicarbazone'ların hücrede antiviral ve antiinfektif etkinliğine sahip oldukları bilinir. Semicarbazide ve tuzları eczacılıkta yeni ilaçların araştırılmasında kullanılmaktadır (Beraldo ve Gambino 2004). *Trypanosoma cruzi*, tümörler ve bakterilere karşı etkinlikleri ile ilgili tıbbi çalışmalar mevcuttur (Du ve ark. 2002, Patole ve ark. 2004, Leite ve ark. 2006a). Ayrıca organik sentez sırasında ara madde olarak kullanılırlar (Wujec ve ark. 2004; Greenbaum ve ark. 2004; Leite ve ark. 2006b; Kucukguzel ve ark. 2006).

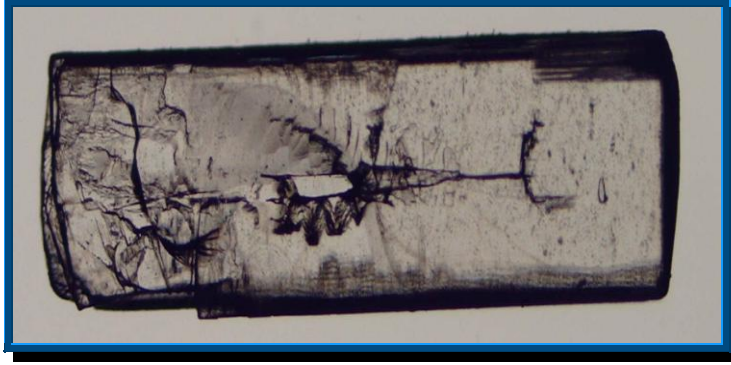
Biyolojik ve kimyasal öneminden dolayı semicarbazide ve türevlerinden oluşan serbest radikaller üzerine ESR çalışmaları uzun süredir devam etmektedir (Hamrick ve ark. 1971, Claridge ve Greenway 1972, Lue ve Yu, 1975, Nelson 1977, Nelson ve Gill 1978). Daha önce manyetik özellikleri çalışılmamış bir semicarbazide türevi olan 4-phenylsemicarbazide maddesini çalışmaya karar vermemizde biyolojik ve kimyasal olarak radyasyonun bu maddeler üzerine olan etkisinin önemli olmasının ciddi payı vardır. Maddenin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.



Moleküler ağırlığı 151,16586 g/mol olan 4-phenylsemicarbazide (APSC) ( $C_6H_5NHCONHNH_2$ ) maddesi toz halde Merk şirketinden satın alınmıştır. Toz haldeki madde *etanol-aseton-benzene* çözeltilisinde çözdürülerek yavaş buharlaşmaya bırakılmış ve *küçük, beyaz* tek kristaller elde edilmiştir. Elde edilen tek kristalin Olympus BX51 ışık mikroskobu ve Olympus DP12 dijital kamera kullanılarak 1000 $\mu$ m büyüklük ayarında çekilen resmi Resim 7.2 de görülmektedir.

Oda sıcaklığında *4PSC* molekülü monoklinik yapıda  $P2_1/c$  uzay grubundadır. Monoklinik hücrelerin birim hücre parametreleri  $a=16.59(10) \text{ \AA}$ ,  $b=8.88(4) \text{ \AA}$ ,  $c=10.35(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.36(3)^\circ$ ,  $V = 1526.43(14) \text{ \AA}^3$ , ve  $Z = 8$  olarak hesaplanmıştır (Ashiq ve ark. 2009).

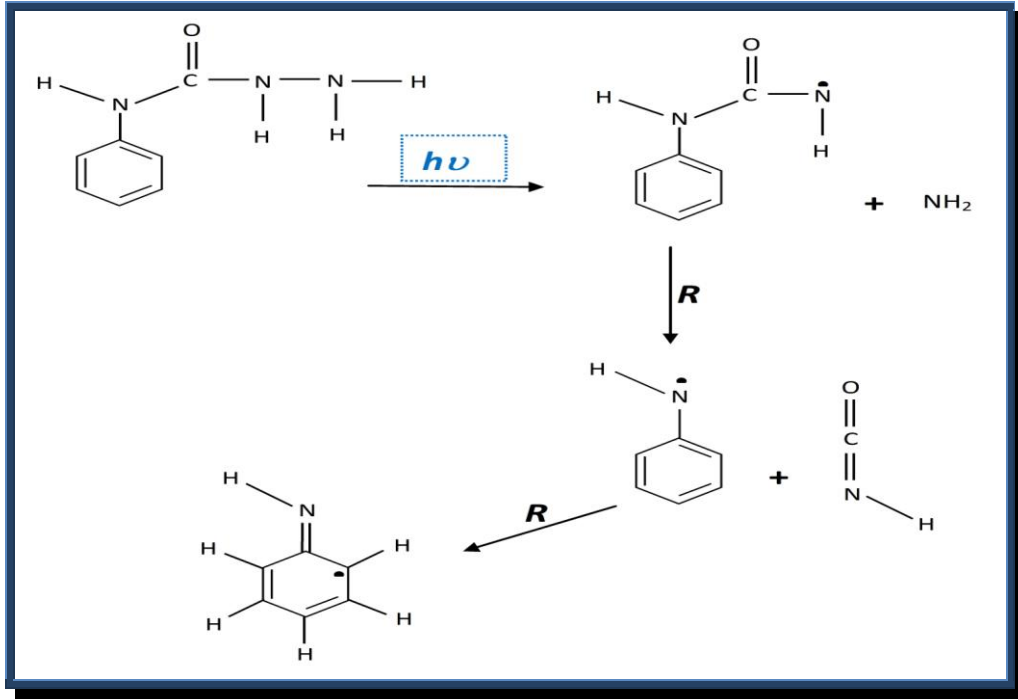
Elde edilen tek kristaller *TAEK SANAEM*' de yer alan  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  kaynağında 4 gün toplam  $100 \text{ kGray}$  olacak şekilde ışınlanmıştır. Işınlanan tek kristaller arasından düzgün yapılı olanı seçilerek  $123\text{-}400\text{K}$  sıcaklık aralığında *EMX* model Bruker marka X-band *ESR* spektrometresinde *ESR* spektrumları alınmıştır.



**Resim 7.2** *4PSC* tek kristal resmi

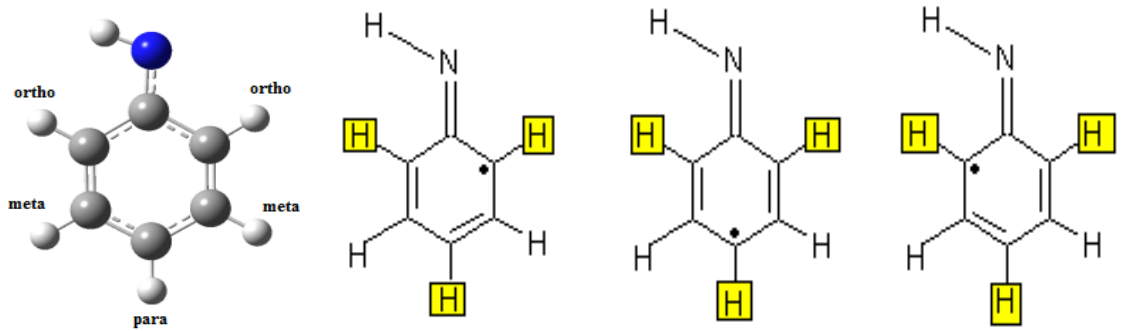
Tek kristallerin spektrumları birbirine dik üç kristalografik  $xy$ ,  $yz$  ve  $zx$  düzlemlerinde manyetik alanın ana eksen sistemi ile arasındaki açı 10 ar derece artırılarak alınmıştır. Radyasyona maruz kalmış *4PSC* tek kristallerine ait *ESR* spektrumları ve maddenin kimyasal yapısı incelendiğinde maddede  $\pi$  radikali olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen radikale ait *ESR* parametreleri teorik çalışma grubumuz tarafından teorik olarak da doğrulanarak, deneysel ve teorik veriler yayın haline getirilmiştir (Sayin ve ark. 2010).

Işınlanmış *4PSC* tek kristalinde radikal oluşum mekanizması Şekil 7.7 de verilmiştir.



Şekil 7.7 Işınlanmış 4PSC tek kristalinde radikal oluşum mekanizması

Işınlama sonrası oluşan radikalde çiftlenimsiz elektron phenyl halkasında gezinmektedir. Fakat Şekil 7.8 de görüldüğü gibi her bir rezonans formunda çiftlenimsiz elektronun 3 protona (kutu içine alınmış) yakınlığı ile diğer iki protona yakınlığı farklıdır. Böylece çiftlenimsiz elektron phenyl halkasındaki 3 hidrojen atomu (*ortho ve para protonları*) ile aynı şiddette diğer iki hidrojen atomu (*meta protonları*) ile *ortho ve para* protonlarından farklı fakat kendi arasında aynı şiddette etkileşmektedir.



Şekil 7.8 4PSC tek kristalinde oluşan radikalin rezonans formu

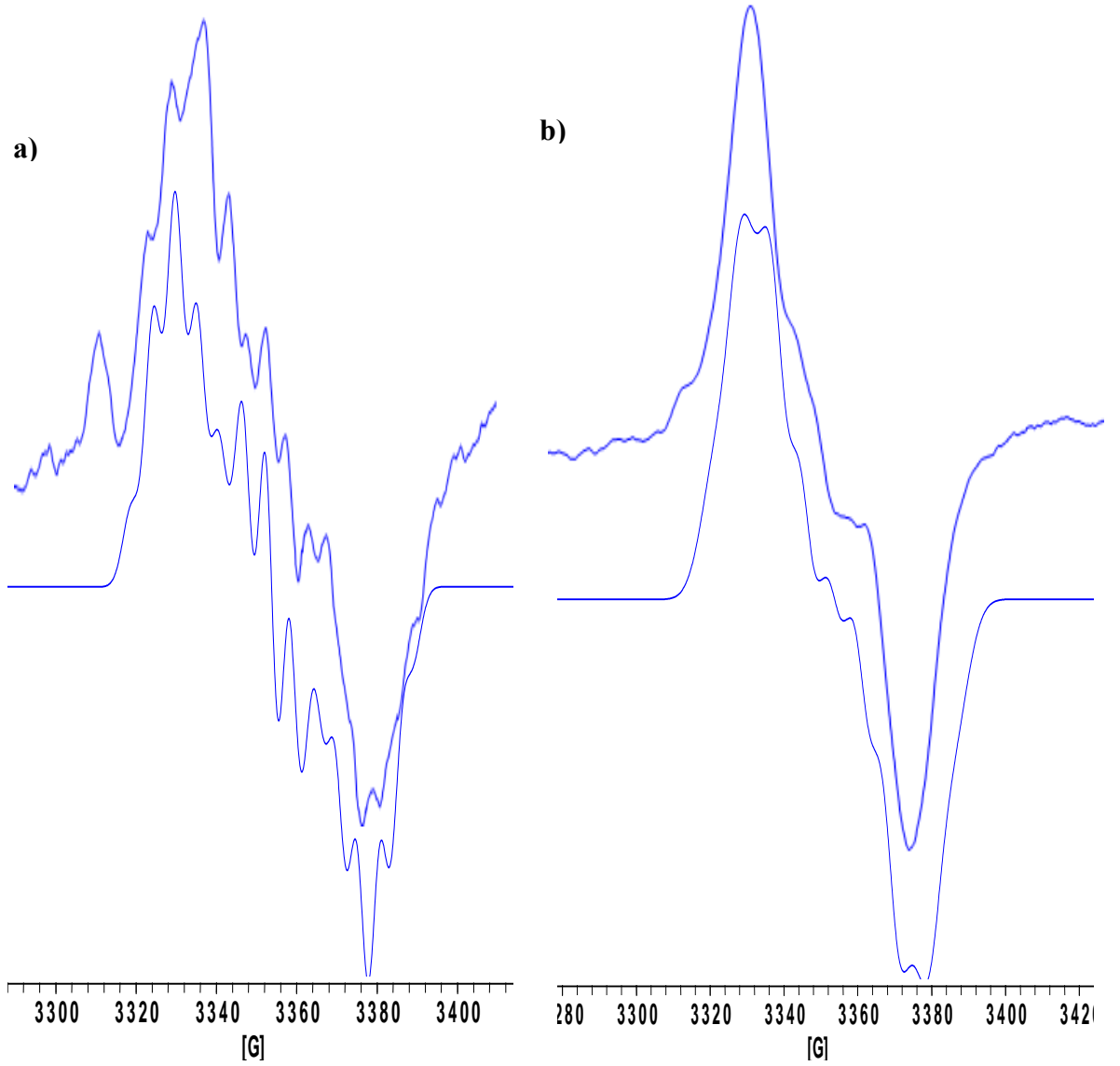
Dolayısıyla, phenyl halkasındaki hidrojenlerin hepsi birbiriyle manyetik olarak eşdeğer davranmamaktadır fakat *ortho* ve *para* protonları kendi aralarında, *meta* protonları ise kendi aralarında manyetik olarak eşdeğer davranmaktadır. Bu etkileşmelere ek olarak çiftlenimsiz elektron azot ve azota bağlı hidrojenle de etkileşmektedir. Fakat elektronun phenyl halkası üzerinde bulunma olasılığı daha yüksektir.

Tespit edilen  $\pi$  radikaline ait *ESR* spektrumlarının bazı eksenlerde zarf oluşturması nedeniyle birbirine dik üç eksenle alınan toplam 57 spektrum tek tek ve adım adım *WinSim Simfonia* simülasyon tekniği kullanılarak simüle edilmiştir. Her üç eksendeki 10 ar derece aralıklarla alınan *ESR* spektrumları ile tespit edilen radikale ait *ESR* parametreleri adım adım değiştirilerek oluşturulan simülasyon spektrumlarının uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

*Bruker sıcaklık kontrol ünitesi* kullanılarak yapılan sıcaklık çalışmasında ışınlanmış *4PSC* tek kristallerinin *123-400K* sıcaklık aralığında elde edilen spektroskopik parametrelerinin sıcaklığa bağlı olarak değişmediği fakat manyetik alana ve açığa bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Spektrumdan elde edilen aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinin anizotropik davranış sergilemesi nedeniyle spektrumlar iç içe girerek zarf oluşturmuş ve şiddet oranlarının okunması veya anlaşılması zorlaşmıştır fakat simülasyon tekniği kullanılarak bu zorluk aşılmıştır.

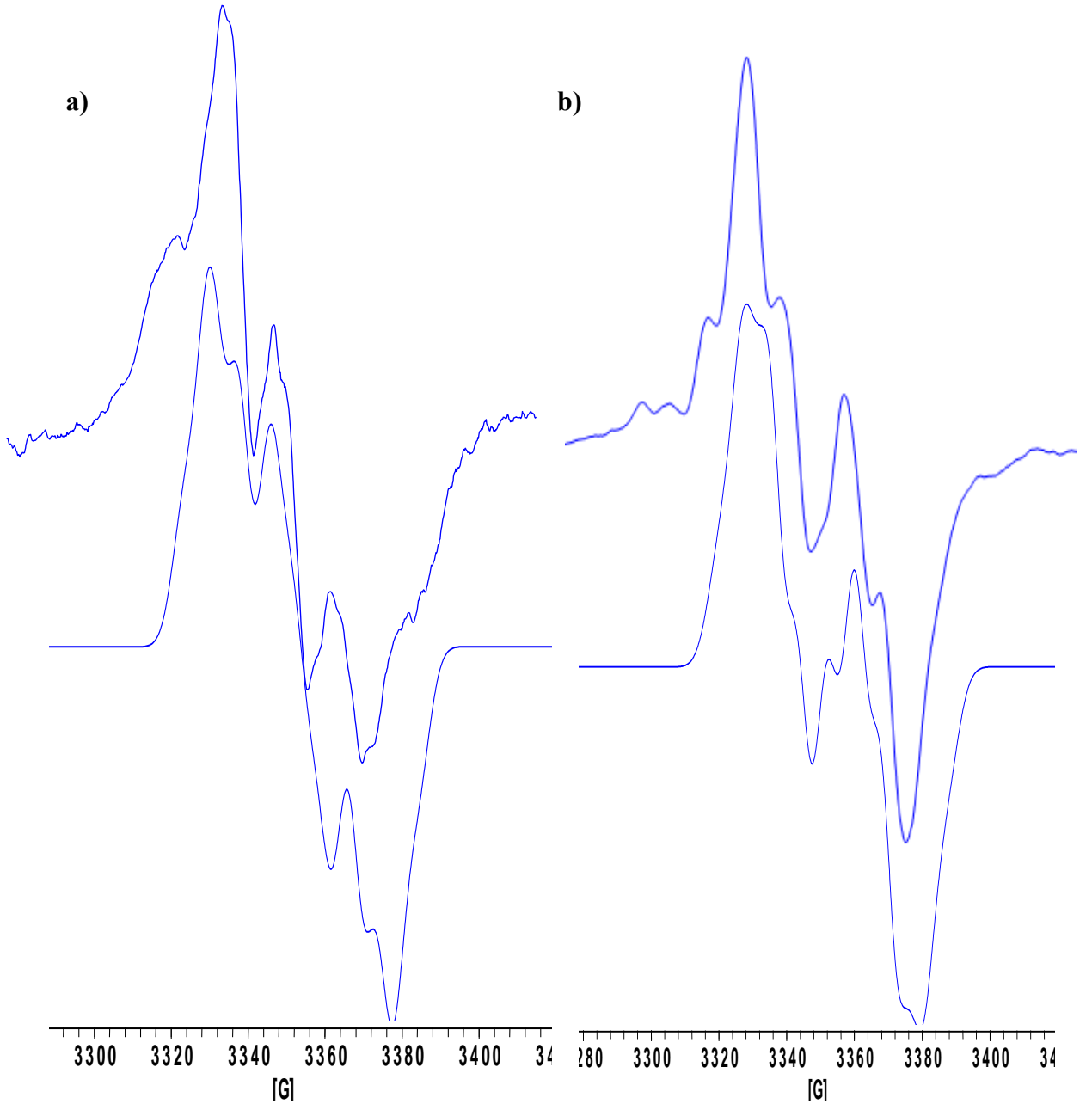
Şekil 7.9 da manyetik alan  $x$  eksenine ile farklı açılar yaparken alınan spektrumlar ve bu spektrumlara ait simülasyonlar görülmektedir.



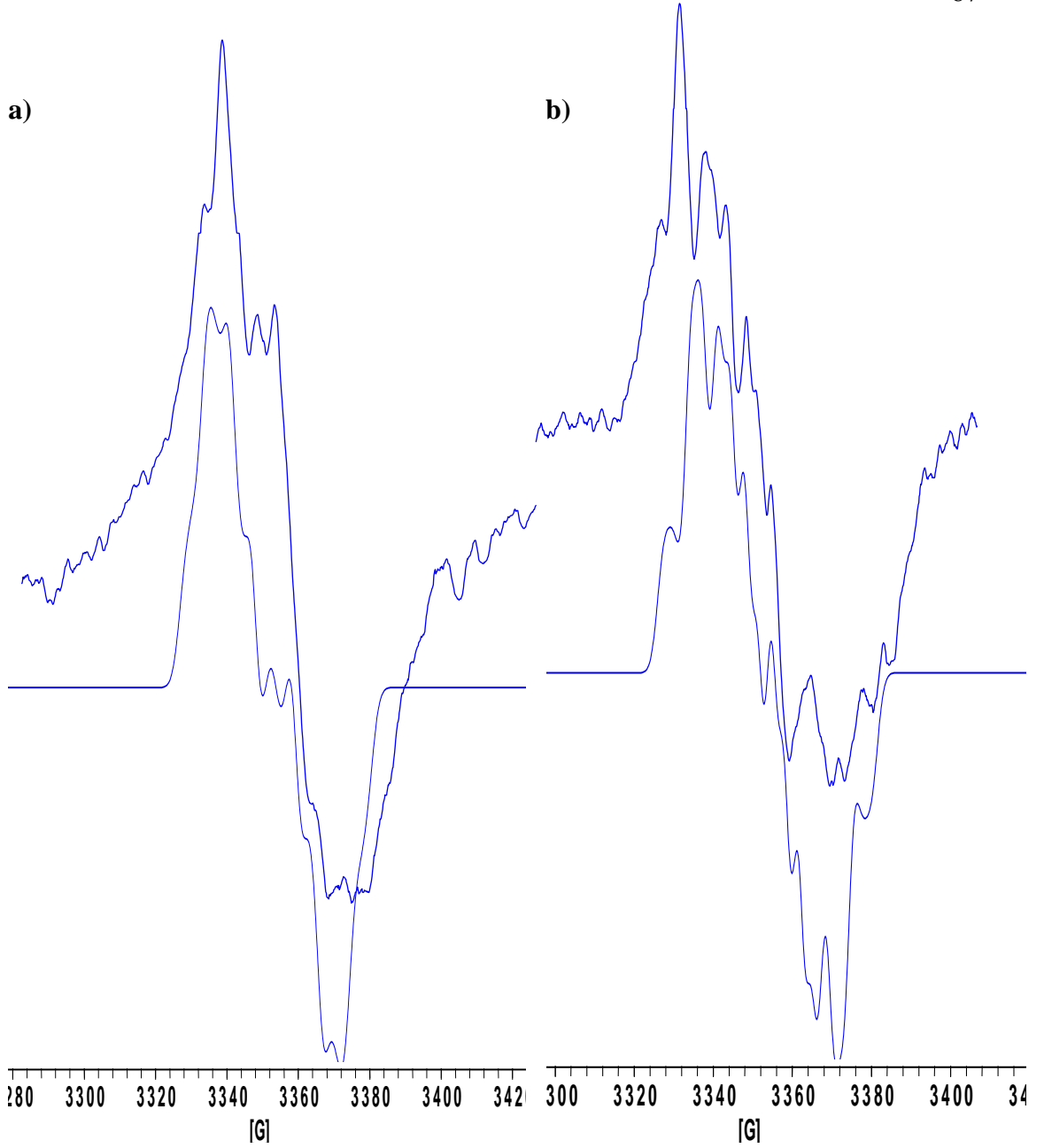


**Şekil 7.9** 4PSC tek kristalinin  $x$  eksenine manyetik alanla farklı açılar yaparken alınmış ESR spektrumları (üstte) ve spektrumların simülasyonları (altta)  
**a)**  $x$  eksenine  $0^\circ$  **b)**  $x$  eksenine  $80^\circ$

Şekil 7.10 ve Şekil 7.11 de sırasıyla manyetik alan  $y$  eksenine ve  $z$  eksenine ile farklı açılar yaparken alınmış spektrumlar ve simülasyonlar yer almaktadır.



**Şekil 7.10** *4PSC* tek kristalinin *y* eksenini manyetik alanla farklı açılar yaparken alınmış *ESR* spektrumları (üstte) ve spektrumların simülasyonları (altta)  
**a)** *y* eksenini  $40^\circ$  **b)** *y* eksenini  $60^\circ$



**Şekil 7.11** *4PSC* tek kristalinin *z* eksenine manyetik alanla farklı açılarda alınmış *ESR* spektrumları (üstte) ve spektrumların simülasyonları (altta)  
**a)** *z* eksenine  $10^\circ$  **b)** *z* eksenine  $70^\circ$

Işınlatma sonucu *4PSC* tek kristalinde oluşan  $\pi$  radikaline ait spektroskopik yarılanma faktörü ile aşırı ince yapı etkileşme sabitleri ve yön kosinüsleri Tablo 7.2 de verilmiştir.

**Table 7.2** Işınlanmış 4PSC tek kristalinde tespit edilen  $C_6H_5NH$  radikaline ait ESR parametreleri

| Aşırı ince yapı sabitleri (G)  | Doğrultu kosinüsleri   |
|--|--|
| $A_{NH}^N$<br>$A_{XX} = 9,57$<br>$A_{YY} = 8,80$<br>$A_{ZZ} = 8,19$<br>$a_{iso} = 8,85$      | $\begin{pmatrix} -0,105743365 & 0,745714826 & -0,657820445 \\ -0,971881468 & 0,062461392 & 0,227035210 \\ 0,210391903 & 0,663330967 & 0,718141542 \end{pmatrix}$ |
| $A_{NH}^H$<br>$A_{XX} = 19,71$<br>$A_{YY} = 16,69$<br>$A_{ZZ} = 14,16$<br>$a_{iso} = 16,85$  | $\begin{pmatrix} 0,233154582 & 0,951892963 & 0,198843475 \\ -0,474695587 & 0,289870544 & -0,831047031 \\ -0,848706687 & 0,099372303 & 0,519444035 \end{pmatrix}$ |
| $A_{H(o,p)}$<br>$A_{XX} = 7,02$<br>$A_{YY} = 6,55$<br>$A_{ZZ} = 5,83$<br>$a_{iso} = 6,47$    | $\begin{pmatrix} 0,700884861 & -0,712921448 & 0,022437060 \\ 0,638850926 & 0,613453482 & -0,464267509 \\ 0,317222172 & 0,339732004 & 0,885410785 \end{pmatrix}$  |
| $A_{H(m)}$<br>$A_{XX} = 4,04$<br>$A_{YY} = 2,51$<br>$A_{ZZ} = 1,85$<br>$a_{iso} = 2,80$      | $\begin{pmatrix} 0,191885525 & -0,957484341 & 0,215415141 \\ 0,155224207 & 0,246340298 & 0,956672307 \\ -0,969064183 & -0,150133924 & 0,195893885 \end{pmatrix}$ |
| Spektroskopik yarıma çarpanı   | Doğrultu kosinüsleri   |
| $g$<br>$g_{XX} = 2,00621$<br>$g_{YY} = 2,00412$<br>$g_{ZZ} = 2,00259$<br>$g_{iso} = 2,00431$ | $\begin{pmatrix} 0,572803640 & 0,514476925 & 0,638129676 \\ -0,207784492 & 0,844205760 & -0,494107518 \\ -0,792919665 & 0,150433135 & 0,590464459 \end{pmatrix}$ |

**Tablo 7.3**  $C_6H_5 \dot{N}H$  radikalinde  $A_{NH}^N$  (G) değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 8,25                    | 8,29                       | 7,50                    | 7,49                       | 11,05                   | 11,08                      |
| 10                     | 8,20                    | 8,17                       | 7,60                    | 7,62                       | 11,10                   | 11,08                      |
| 20                     | 8,00                    | 8,02                       | 7,80                    | 7,82                       | 11,00                   | 10,99                      |
| 30                     | 7,90                    | 7,87                       | 8,00                    | 8,06                       | 10,80                   | 10,82                      |
| 40                     | 7,70                    | 7,72                       | 8,35                    | 8,30                       | 10,60                   | 10,58                      |
| 50                     | 7,60                    | 7,61                       | 8,60                    | 8,52                       | 10,35                   | 10,31                      |
| 60                     | 7,55                    | 7,53                       | 8,70                    | 8,70                       | 10,00                   | 10,04                      |
| 70                     | 7,50                    | 7,51                       | 8,80                    | 8,81                       | 9,80                    | 9,80                       |
| 80                     | 7,55                    | 7,53                       | 8,85                    | 8,84                       | 9,60                    | 9,62                       |
| 90                     | 7,60                    | 7,61                       | 8,80                    | 8,78                       | 9,55                    | 9,53                       |
| 100                    | 7,70                    | 7,73                       | 8,60                    | 8,64                       | 9,50                    | 9,52                       |
| 110                    | 7,90                    | 7,87                       | 8,40                    | 8,45                       | 9,60                    | 9,61                       |
| 120                    | 8,00                    | 8,03                       | 8,20                    | 8,22                       | 9,80                    | 9,79                       |
| 130                    | 8,20                    | 8,17                       | 8,00                    | 7,97                       | 10,10                   | 10,03                      |
| 140                    | 8,30                    | 8,29                       | 7,80                    | 7,75                       | 10,30                   | 10,30                      |
| 150                    | 8,35                    | 8,36                       | 7,60                    | 7,57                       | 10,50                   | 10,57                      |
| 160                    | 8,40                    | 8,39                       | 7,50                    | 7,46                       | 10,80                   | 10,81                      |
| 170                    | 8,35                    | 8,36                       | 7,40                    | 7,43                       | 11,00                   | 10,99                      |
| 180                    | 8,30                    | 8,29                       | 7,45                    | 7,49                       | 11,10                   | 11,08                      |

**Tablo 7.4**  $C_6H_5 \dot{N}H$  radikalinde  $A_{NH}^H$  (G) değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 17,00                   | 17,10                      | 23,60                   | 23,55                      | 4,30                    | 4,28                       |
| 10                     | 18,00                   | 17,93                      | 23,10                   | 23,20                      | 4,27                    | 4,28                       |
| 20                     | 19,00                   | 18,95                      | 22,50                   | 22,64                      | 4,20                    | 4,21                       |
| 30                     | 20,00                   | 20,04                      | 22,00                   | 21,96                      | 4,05                    | 4,07                       |
| 40                     | 21,00                   | 21,07                      | 21,30                   | 21,23                      | 3,90                    | 3,89                       |
| 50                     | 22,00                   | 21,91                      | 20,50                   | 20,54                      | 3,70                    | 3,69                       |
| 60                     | 22,50                   | 22,46                      | 20,00                   | 19,98                      | 3,50                    | 3,49                       |
| 70                     | 22,70                   | 22,66                      | 19,60                   | 19,61                      | 3,30                    | 3,31                       |
| 80                     | 22,50                   | 22,49                      | 19,40                   | 19,47                      | 3,18                    | 3,18                       |
| 90                     | 22,00                   | 21,95                      | 19,60                   | 19,59                      | 3,10                    | 3,12                       |
| 100                    | 21,00                   | 21,12                      | 20,00                   | 19,94                      | 3,12                    | 3,12                       |
| 110                    | 20,00                   | 20,10                      | 20,50                   | 20,50                      | 3,20                    | 3,19                       |
| 120                    | 19,00                   | 19,02                      | 21,20                   | 21,18                      | 3,35                    | 3,33                       |
| 130                    | 18,00                   | 17,99                      | 22,00                   | 21,91                      | 3,50                    | 3,51                       |
| 140                    | 17,20                   | 17,15                      | 22,50                   | 22,60                      | 3,70                    | 3,71                       |
| 150                    | 16,80                   | 16,59                      | 23,00                   | 23,16                      | 3,90                    | 3,91                       |
| 160                    | 16,40                   | 16,39                      | 23,50                   | 23,53                      | 4,10                    | 4,09                       |
| 170                    | 16,50                   | 16,57                      | 23,80                   | 23,67                      | 4,20                    | 4,22                       |
| 180                    | 17,00                   | 17,10                      | 23,70                   | 23,55                      | 4,30                    | 4,28                       |

**Tablo 7.5**  $C_6H_5\dot{N}H$  radikaline ait  $A_{H(o,p)}(G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 6,10                    | 6,08                       | 7,00                    | 6,97                       | 6,20                    | 6,21                       |
| 10                     | 6,20                    | 6,24                       | 7,00                    | 6,98                       | 6,30                    | 6,30                       |
| 20                     | 6,40                    | 6,43                       | 6,90                    | 6,93                       | 6,40                    | 6,40                       |
| 30                     | 6,60                    | 6,63                       | 6,80                    | 6,82                       | 6,50                    | 6,50                       |
| 40                     | 6,80                    | 6,82                       | 6,70                    | 6,68                       | 6,60                    | 6,59                       |
| 50                     | 7,00                    | 6,98                       | 6,50                    | 6,52                       | 6,65                    | 6,66                       |
| 60                     | 7,10                    | 7,08                       | 6,35                    | 6,35                       | 6,70                    | 6,69                       |
| 70                     | 7,12                    | 7,11                       | 6,20                    | 6,20                       | 6,70                    | 6,69                       |
| 80                     | 7,10                    | 7,08                       | 6,10                    | 6,09                       | 6,65                    | 6,66                       |
| 90                     | 7,00                    | 6,97                       | 6,05                    | 6,03                       | 6,60                    | 6,59                       |
| 100                    | 6,80                    | 6,82                       | 6,00                    | 6,03                       | 6,50                    | 6,50                       |
| 110                    | 6,60                    | 6,63                       | 6,10                    | 6,08                       | 6,40                    | 6,40                       |
| 120                    | 6,40                    | 6,42                       | 6,20                    | 6,19                       | 6,30                    | 6,30                       |
| 130                    | 6,20                    | 6,23                       | 6,30                    | 6,33                       | 6,20                    | 6,21                       |
| 140                    | 6,10                    | 6,08                       | 6,50                    | 6,49                       | 6,15                    | 6,14                       |
| 150                    | 6,00                    | 5,98                       | 6,65                    | 6,66                       | 6,10                    | 6,11                       |
| 160                    | 5,95                    | 5,94                       | 6,80                    | 6,81                       | 6,12                    | 6,11                       |
| 170                    | 6,00                    | 5,98                       | 6,90                    | 6,92                       | 6,15                    | 6,14                       |
| 180                    | 6,10                    | 6,08                       | 7,00                    | 6,98                       | 6,20                    | 6,21                       |

**Tablo 7.6**  $C_6H_5\dot{N}H$  radikaline ait  $A_{H(m)}(G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

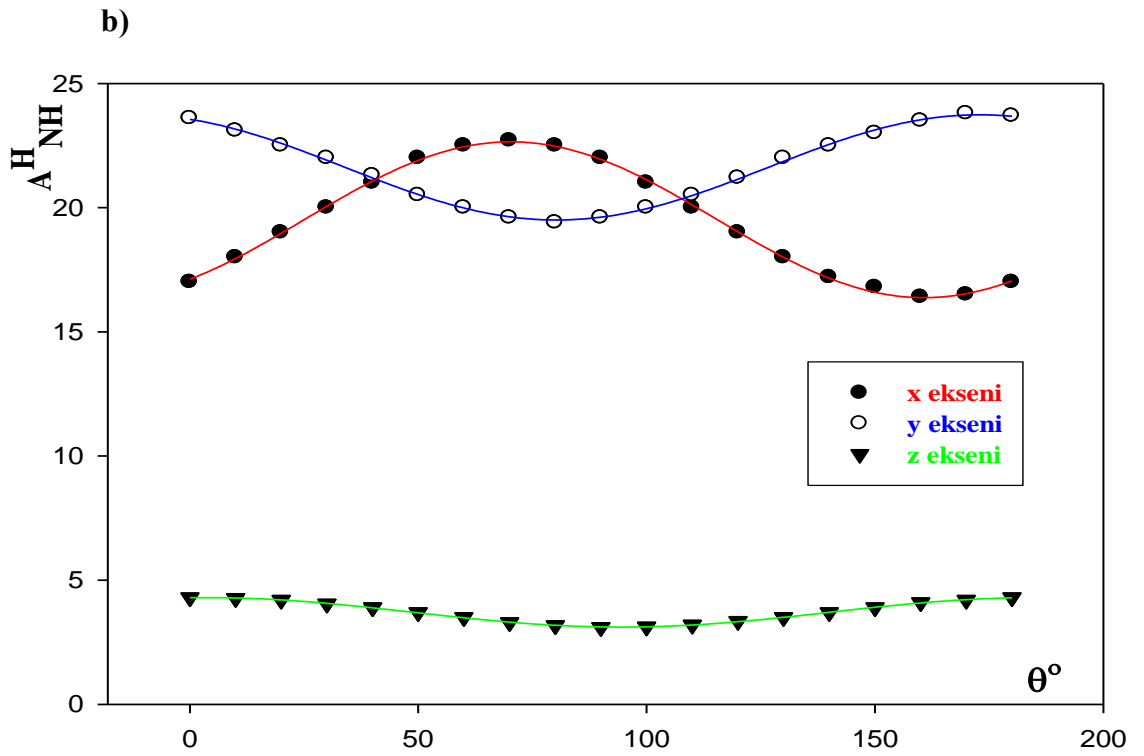
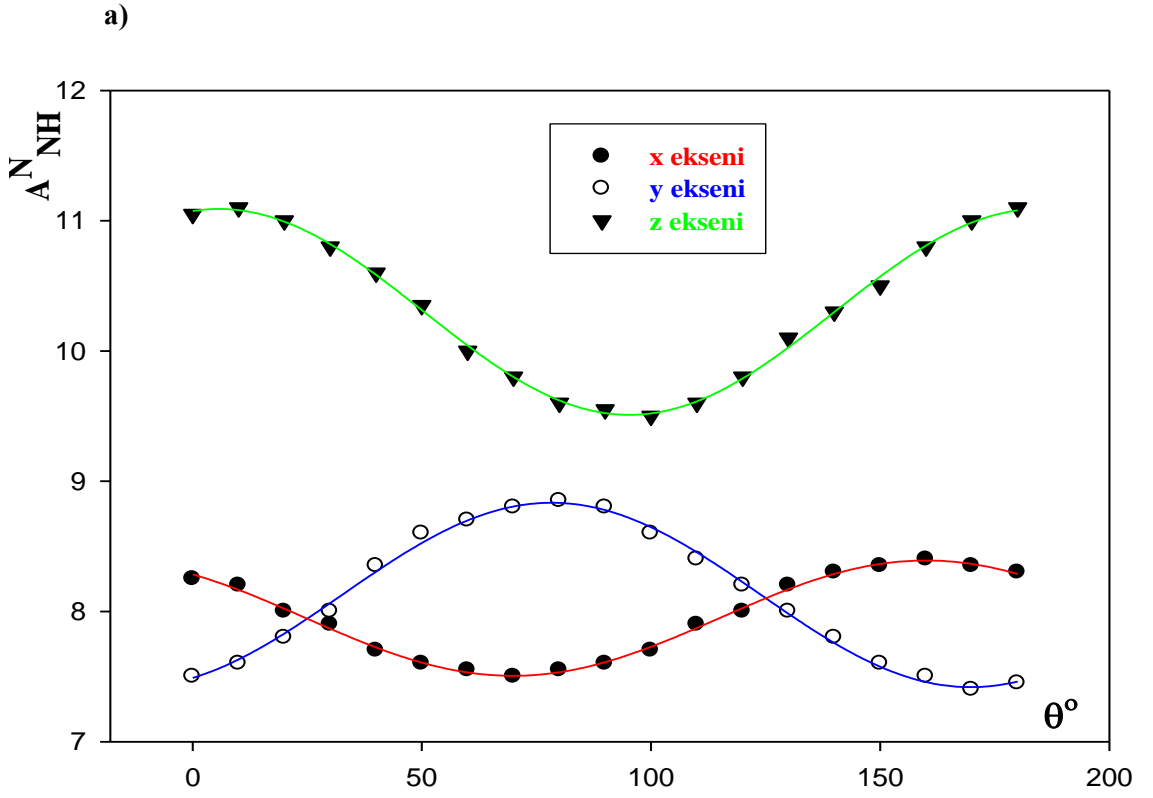
| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 3,90                    | 3,83                       | 2,30                    | 2,32                       | 2,15                    | 2,16                       |
| 10                     | 3,70                    | 3,65                       | 2,25                    | 2,27                       | 2,15                    | 2,16                       |
| 20                     | 3,40                    | 3,37                       | 2,30                    | 2,33                       | 2,20                    | 2,20                       |
| 30                     | 3,00                    | 3,04                       | 2,50                    | 2,51                       | 2,30                    | 2,27                       |
| 40                     | 2,60                    | 2,68                       | 2,70                    | 2,77                       | 2,40                    | 2,38                       |
| 50                     | 2,30                    | 2,35                       | 3,10                    | 3,09                       | 2,50                    | 2,50                       |
| 60                     | 2,10                    | 2,07                       | 3,50                    | 3,42                       | 2,60                    | 2,62                       |
| 70                     | 1,90                    | 1,90                       | 3,80                    | 3,73                       | 2,70                    | 2,72                       |
| 80                     | 1,85                    | 1,84                       | 4,00                    | 3,99                       | 2,80                    | 2,80                       |
| 90                     | 1,95                    | 1,91                       | 4,10                    | 4,15                       | 2,85                    | 2,84                       |
| 100                    | 2,10                    | 2,09                       | 4,20                    | 4,20                       | 2,85                    | 2,84                       |
| 110                    | 2,40                    | 2,36                       | 4,10                    | 4,14                       | 2,80                    | 2,80                       |
| 120                    | 2,70                    | 2,70                       | 3,90                    | 3,96                       | 2,70                    | 2,72                       |
| 130                    | 3,00                    | 3,06                       | 3,70                    | 3,70                       | 2,60                    | 2,62                       |
| 140                    | 3,40                    | 3,39                       | 3,40                    | 3,38                       | 2,50                    | 2,50                       |
| 150                    | 3,60                    | 3,66                       | 3,10                    | 3,05                       | 2,40                    | 2,38                       |
| 160                    | 3,80                    | 3,84                       | 2,80                    | 2,74                       | 2,30                    | 2,28                       |
| 170                    | 3,90                    | 3,89                       | 2,50                    | 2,48                       | 2,20                    | 2,20                       |
| 180                    | 3,85                    | 3,83                       | 2,30                    | 2,32                       | 2,15                    | 2,16                       |

**Tablo 7.7**  $C_6H_5\dot{N}H$  radikalinde  $g$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı<br>( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen<br>Değer<br>( $x$ eksen) | Hesaplanan<br>Değer<br>( $x$ eksen) | Ölçülen<br>Değer<br>( $y$ eksen) | Hesaplanan<br>Değer<br>( $y$ eksen) | Ölçülen<br>Değer<br>( $z$ eksen) | Hesaplanan<br>Değer<br>( $z$ eksen) |
|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 0                         | 2,005269                         | 2,003998                            | 2,006065                         | 2,006065                            | 2,003141                         | 2,003312                            |
| 10                        | 2,003671                         | 2,004034                            | 2,006454                         | 2,005589                            | 2,002610                         | 2,003375                            |
| 20                        | 2,004203                         | 2,004371                            | 2,005269                         | 2,005013                            | 2,002881                         | 2,003304                            |
| 30                        | 2,004729                         | 2,004609                            | 2,005802                         | 2,004735                            | 2,003404                         | 2,003254                            |
| 40                        | 2,005261                         | 2,004940                            | 2,003673                         | 2,004436                            | 2,003143                         | 2,003123                            |
| 50                        | 2,006328                         | 2,005017                            | 2,005270                         | 2,004586                            | 2,003674                         | 2,002996                            |
| 60                        | 2,006861                         | 2,004973                            | 2,003404                         | 2,004516                            | 2,002350                         | 2,002812                            |
| 70                        | 2,006861                         | 2,004869                            | 2,004206                         | 2,004923                            | 2,003673                         | 2,002616                            |
| 80                        | 2,006334                         | 2,004679                            | 2,006065                         | 2,005562                            | 2,001287                         | 2,002435                            |
| 90                        | 2,003139                         | 2,004443                            | 2,005270                         | 2,005945                            | 2,003141                         | 2,002356                            |
| 100                       | 2,002339                         | 2,004295                            | 2,008461                         | 2,006614                            | 2,002608                         | 2,002365                            |
| 110                       | 2,001814                         | 2,003815                            | 2,006597                         | 2,006989                            | 2,003143                         | 2,002321                            |
| 120                       | 2,003141                         | 2,003502                            | 2,006334                         | 2,007249                            | 2,004206                         | 2,002412                            |
| 130                       | 2,005000                         | 2,003322                            | 2,008732                         | 2,007610                            | 2,002348                         | 2,002598                            |
| 140                       | 2,003404                         | 2,003208                            | 2,007394                         | 2,007539                            | 2,002079                         | 2,002678                            |
| 150                       | 2,005270                         | 2,003325                            | 2,006861                         | 2,007213                            | 2,001287                         | 2,002798                            |
| 160                       | 2,003674                         | 2,003566                            | 2,005795                         | 2,006834                            | 2,003141                         | 2,003024                            |
| 170                       | 2,003412                         | 2,003600                            | 2,008730                         | 2,006554                            | 2,003674                         | 2,003142                            |
| 180                       | 2,003674                         | 2,003886                            | 2,003673                         | 2,005912                            | 2,005802                         | 2,003312                            |

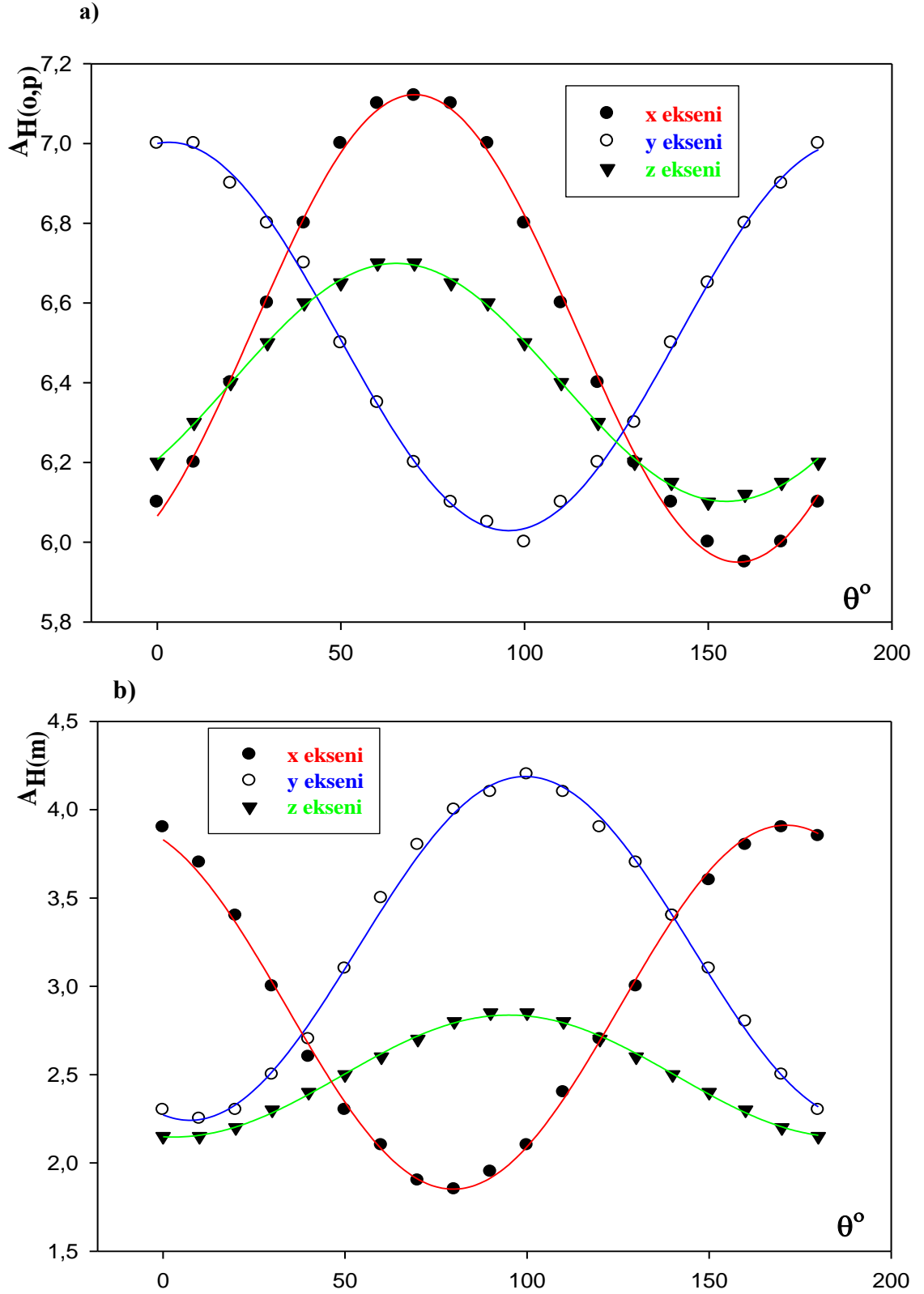
$\pi$  radikalinin  $g(\theta)$  ve  $A(\theta)$  eğrileri en küçük kareler yöntemi kullanılarak çizdirilmiştir. Spektroskopik yarımlama sabiti  $g$  nin değeri  $DPPH$  standart örneğinin değeri olan  $g=2,0036$  ile kıyaslanarak doğruluğu tespit edilmiştir.

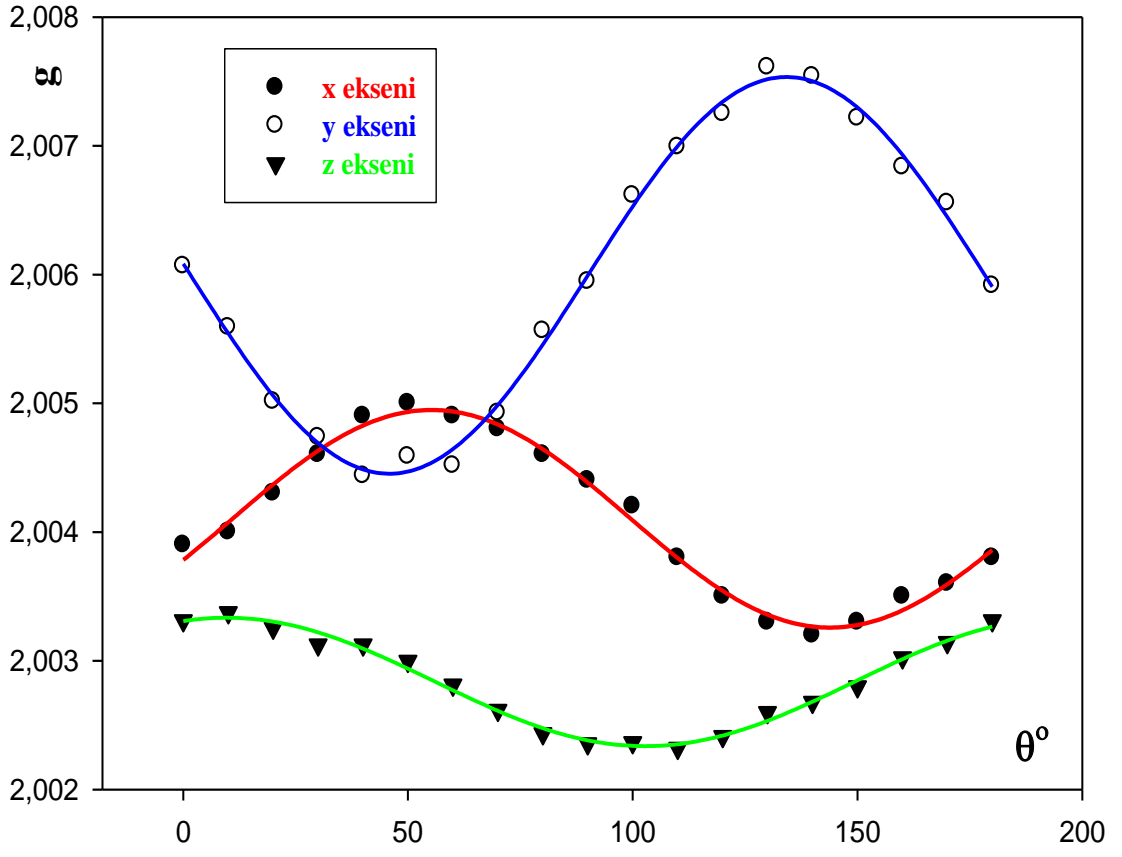
Şekil 7.12 de azot ve azota bağlı hidrojenin Şekil 7.13 de ise phenyl halkasındaki *ortho*, *para* ve *meta* hidrojenlerinin aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya bağlı değişimleri görülmektedir.  $4PSC$  tek kristalinde tespit edilen  $\pi$  radikalinin  $g(\theta)$  grafiği Şekil 7.14 de verilmiştir.



Şekil 7.12  $\pi$  radikaline ait  $A_{NH}^N(\theta)$  ve  $A_{NH}^H(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıdır







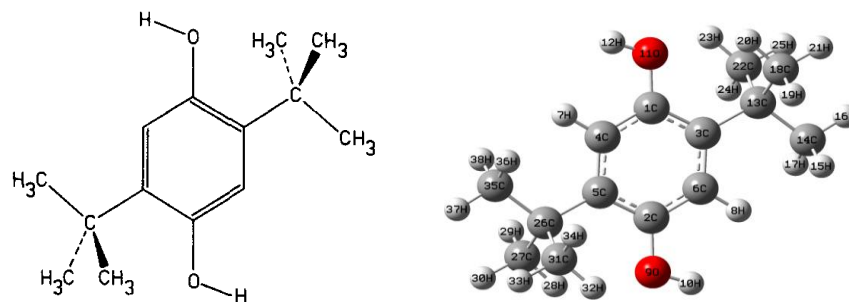
Şekil 7.14  $\pi$  radikaline ait  $g(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıdır

### 7.3. 2,5-DI-TERT-BUTYL-HYDROQUINONE (DTBHQ)

#### Tek Kristallerinin ESR ile İncelenmesi

Serbest radikaller hücre hasarına yol açabilmekle birlikte kalp hastalığı, kanser ve diğer birçok önemli hastalığa neden olabilmektedir. Antioksidanlar ise hücreleri serbest radikallerin zararlı etkilerinden koruyan yapılardır. Quinone türevleri özellikle hydroquinone ve türevleri biyolojik öneme sahip moleküllerin hasarında önemli rol oynayan serbest radikal parçalanma reaksiyonlarına engel olmaktan sorumludur (Shadyro ve ark. 2002, Cotele ve ark. 1991, Yamaguchi ve ark. 2006). Bu nedenle antioksidanlar insan yaşamında çok önemli bir yer tutmaktadır. Bir hydroquinone türevi olan 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone (DTBHQ) maddesi de antioksidan, inhibitör ve stabilizatör olarak kullanılmaktadır (Okubo ve ark. 1997, Kabbara ve Stephenson 1997, Tang ve ark. 2008). DTBHQ maddesinin manyetik özelliklerini araştırmamızda molekülün biyolojik öneminin payı büyüktür.

Moleküler ağırlığı 222,33 [g/mol] olan 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone ( $[(CH_3)_3C]_2C_6H_2-1,4-(OH)_2$ ) maddesi toz halde Merk şirketinden satın alınmıştır. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibi olan toz haldeki madde *toluene-etanol* çözeltilisinde çözdürülerek yavaş buharlaşmaya bırakılmış ve altıgen yapılı tek kristaller elde edilmiştir.



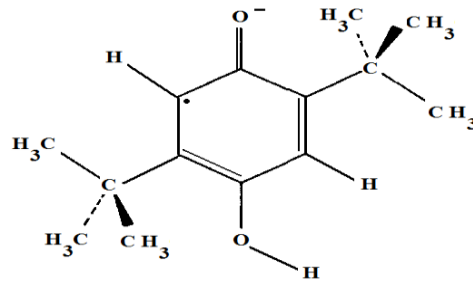
Elde edilen tek kristalin Olympus BX51 ışık mikroskobu ve Olympus DP12 dijital kamera kullanılarak 1000 $\mu$ m büyüklük ayarında çekilen resmi Resim 7.3 de görülmektedir. DTBHQ kristalinin hegzagonal hücrelerinin birim hücre parametreleri  $a = 11.430(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.198(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$  ve uzay grubu  $P3_1/c$  olarak hesaplanmıştır (Ermer ve Röbbke 1994). Elde edilen tek kristaller TAEK SANAEM de

yer alan doz hızı  $1,05 \text{ kGry/saat}$  olan  $^{60}\text{Co-}\gamma$  kaynağında  $96 \text{ saat}$  ışınlanmıştır. Işınlanan tek kristaller arasından düzgün yapılı olanı seçilerek  $120-450\text{K}$  sıcaklık aralığında *EMX* model Bruker marka X-band *ESR* spektrometresinde *ESR* spektrumları alınmıştır.

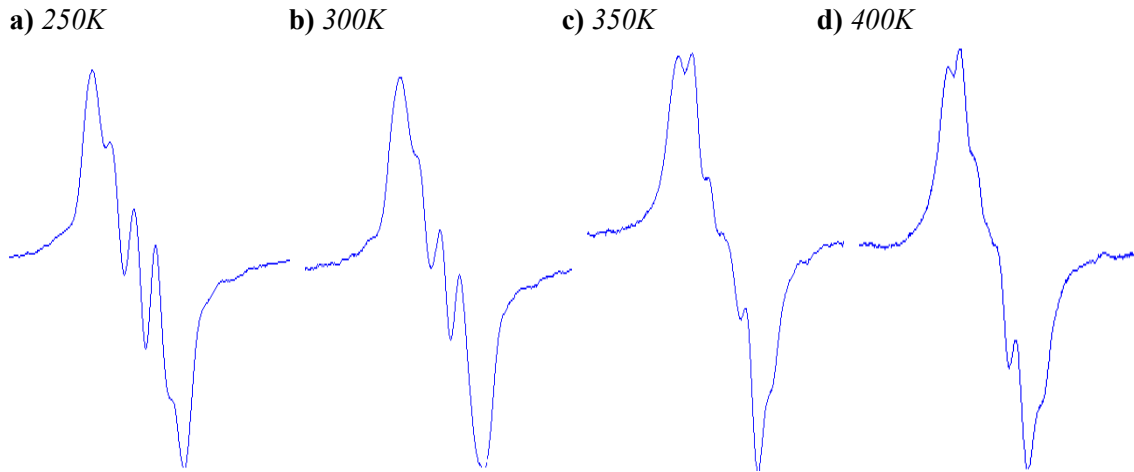


**Resim 7.3** *DTBHQ* maddesinin kristal resmi

Işınlanmış *DTBHQ* tek kristallerinden elde edilen *ESR* spektrumları incelendiğinde oluşan radikalin phenyl halkası üzerinde olduğu anlaşılmıştır. Spektrumun maximum genişliği  $35 \text{ G}$  civarındadır ve bu genişlik genellikle halkalı yapılarda görülmektedir (Mendiara ve Coronel 2008, Tolkachev ve ark. 1962). Ayrıca spektrumda maximum 6 pik görülmekte ve bu da çiftlenimsiz elektronun birbiriyle manyetik eşdeğer olmayan  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  protonlarıyla etkileştiğini işaret etmektedir.  $H_\alpha$  protonuna ait yarılmalarda  $x, y, z$  eksenlerinin her üçünde de gözükürken,  $H_\beta$  proton yarılması yalnız  $x$  ekseninde ve  $y$  ekseninde,  $H_\gamma$  protonlarının yarılması ise yalnız  $x$  ekseninde gözükmektedir.  $H_\alpha$  protonun aşırı ince yapı yarılmasının diğer protonlar yanında daha büyük olması ve anizotropik davranması diğer proton yarılmalarının zarflanmasına neden olmuştur. Fakat  $x$  ekseninde spektrumları radikalin tespit edilmesine ve  $H_\beta$  ve  $H_\gamma$  protonlarının aşırı ince yapı yarılmalarının ölçülebilmesine olanak sağlamıştır. Maddenin kimyasal yapısı ve elde edilen spektrumlar dikkate alınarak oluşan radikalin  $\pi$  radikali olduğuna karar verilmiştir. Teorik çalışma arkadaşlarımızın yaptığı Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (Density Functional Theory) (*DFT*) hesaplamaları kullanılarak yapılan teorik çalışmada oluşan radikalin aynı zamanda bir anyon radikali olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, oluşan hydroquinone anyon radikalinin yapısı,

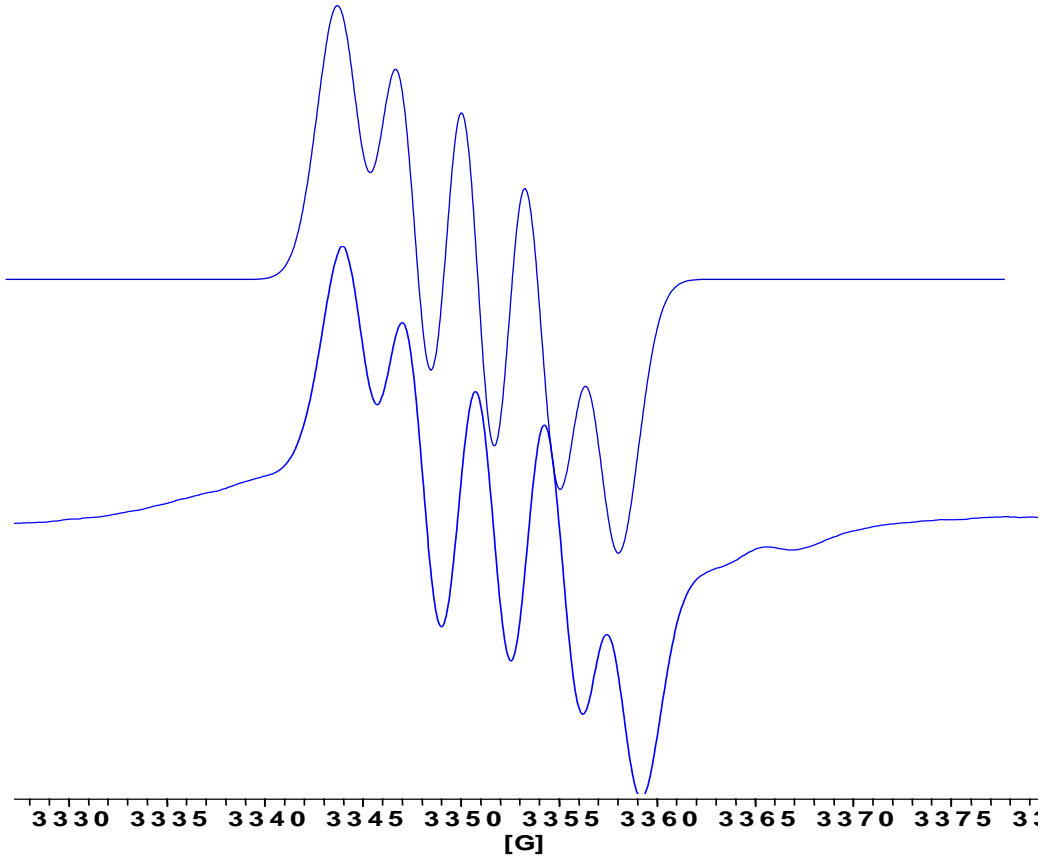


biçiminde gösterilir. Işınlanmış *DTBHQ* tek kristalinde oluşan hydroquinone anyon radikalinin tek kristal eksen çalışması diğer sıcaklıklara göre spektrumun daha açık olması nedeniyle  $200K$  sıcaklığında yapılmıştır. Ayrıca  $120-450K$  sıcaklık aralığında sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak alınan spektrumların sıcaklığa bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça çiftlenimsiz elektron hızlanmakta ve manyetik eşdeğer olmayan protonlar manyetik eşdeğer hale gelmektedir böylece spektrum piklerin zarflanması nedeniyle kapanmaktadır. Tespit edilen radikale ait farklı sıcaklıklarda alınan bazı spektrumlar Şekil 7.15 de gösterilmiştir.

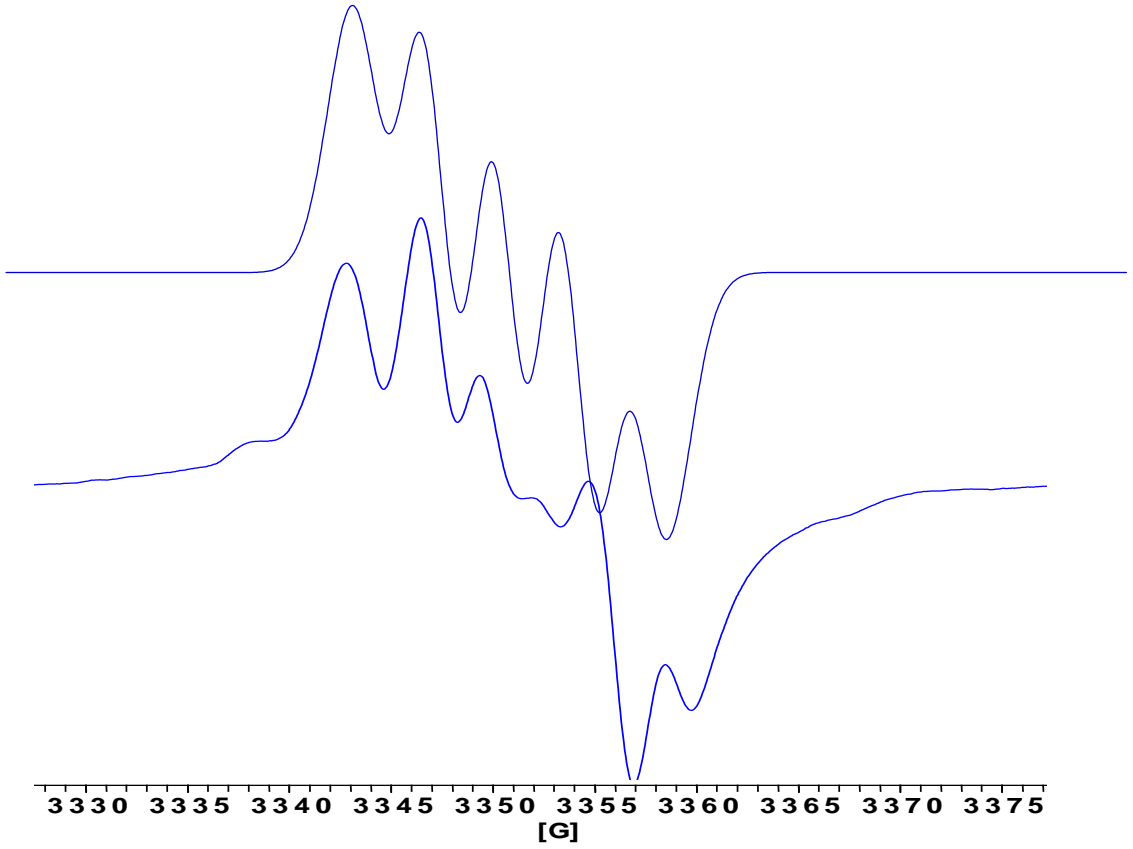


**Şekil 7.15** Farklı sıcaklıklarda alınan  $\pi$  radikaline ait *ESR* spektrumları

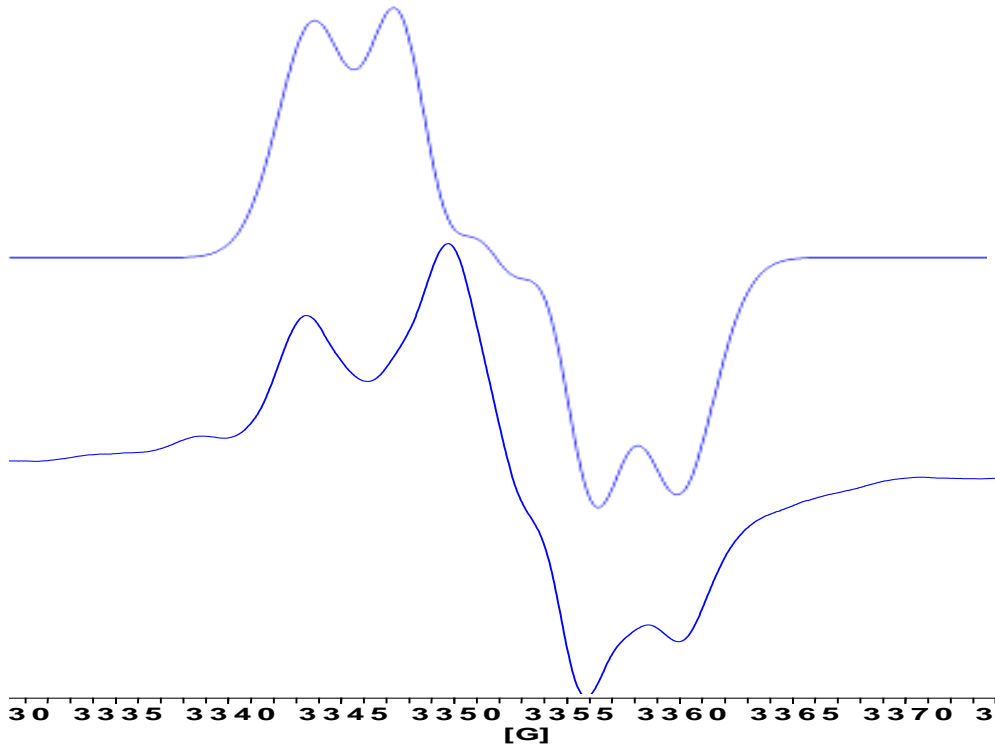
*Bruker WinSim Simfonia* simülasyon programı kullanılarak radikalın ve radikal parametrelerinin doğruluğu gösterilmiştir. Şekil 7.16 , Şekil 7.17, Şekil 7.18 ve Şekil 7.19 da bazı açılarda alınan spektrumlar ve simülasyonları gösterilmektedir.



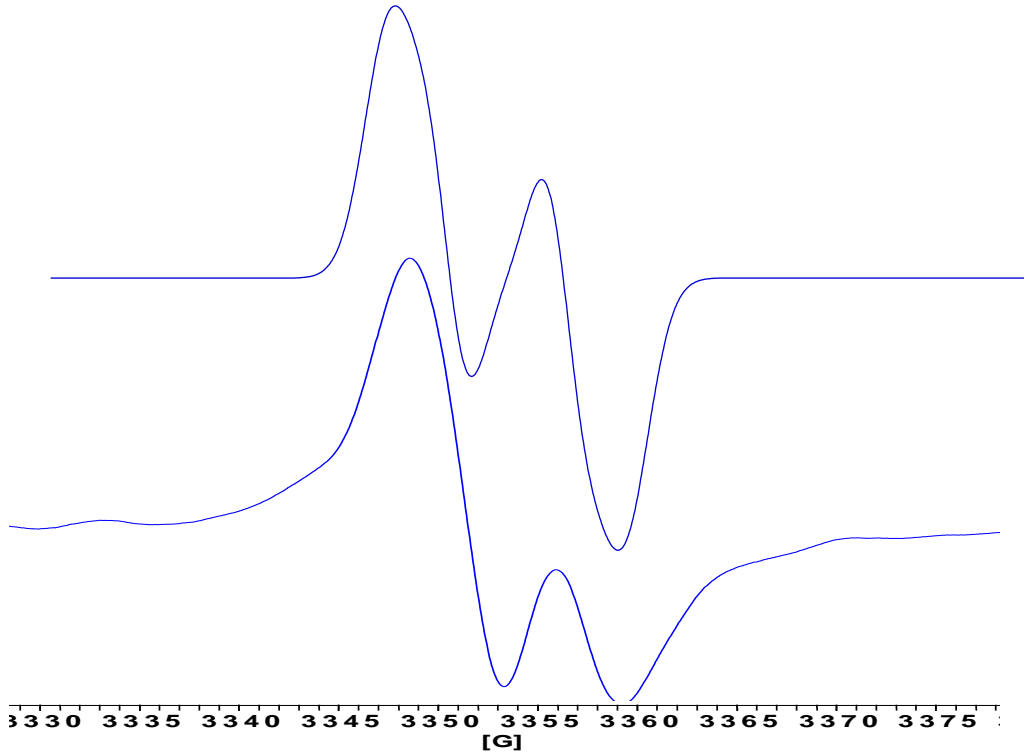
**Şekil 7.16** *DTBHQ* tek kristalinde manyetik alan  $x$  eksenine ile  $10^\circ$  açı yaparken alınan *ESR* spektrumu(alta) ve spektrumun simülasyonu(üstte)



**Şekil 7.17** *DTBHQ* tek kristalinde manyetik alan  $x$  eksenine ile  $30^\circ$  açı yaparken alınan *ESR* spektrumu(alta) ve spektrumun simülasyonu(üstte)



**Şekil 7.18** *DTBHQ* tek kristalinde manyetik alan  $x$  eksenine  $40^\circ$  açı yaparken alınan *ESR* spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)



**Şekil 7.19** *DTBHQ* tek kristalinde manyetik alan  $x$  eksenine  $110^\circ$  açı yaparken alınan *ESR* spektrumu (altta) ve spektrumun simülasyonu (üstte)

*DTBHQ* tek kristalinde tespit edilen hydroquinone anyon radikaline ait deneysel olarak ölçülen spektroskopik yarıma faktörü, aşırı ince yapı etkileşme sabitleri ve yön kosinüsleri Tablo 7.8 de verilmiştir.

**Tablo 7.8** Hydroquinone anyon radikaline ait *ESR* parametreleri

| İzotropik        |                      | Asal değerler  | Doğrultu kosinüsleri  |
|------------------|----------------------|--|---|
| $A_H^\alpha (G)$ | $a_{iso} = 6,30$     | $A_{XX} = 7,47$<br>$A_{YY} = 5,79$<br>$A_{ZZ} = 5,46$          | $\begin{pmatrix} 0,704220734 & -0,412080044 & -0,578154992 \\ -0,199591736 & 0,666579177 & -0,718216778 \\ 0,681348881 & 0,621178105 & 0,387171105 \end{pmatrix}$ |
| $A_H^\beta (G)$  | $a_{iso} = 3,50$     |  |   |
| $A_H^\gamma (G)$ | $a_{iso} = 2$        |  |   |
| $A_H^\delta (G)$ | $a_{iso} = 2$        |  |   |
|                  |                      | $g_{XX} = 2,01053$<br>$g_{YY} = 2,00963$<br>$g_{ZZ} = 2,00872$ | $\begin{pmatrix} 0,383326482 & -0,923608190 & -0,002952792 \\ 0,918991467 & 0,381725915 & -0,098691486 \\ 0,092279422 & 0,035117470 & 0,0995113698 \end{pmatrix}$ |
| $g$              | $g_{iso} = 2,009625$ |  |   |

Hydroquinone anyon radikalinin  $g(\theta)$  ve  $A(\theta)$  eğrileri en küçük kareler yöntemi kullanılarak çizdirilmiştir. Spektroskopik yarıma sabiti  $g$  nin değerinin doğruluğu *DPPH* standart örneğinin değeri olan  $g = 2,0036$  ile kıyaslanarak tespit edilmiştir. Şekil 7.20 de  $A_H^\alpha(\theta)$  eğrisi, Şekil 7.21 de ise  $g(\theta)$  eğrisi görülmektedir.

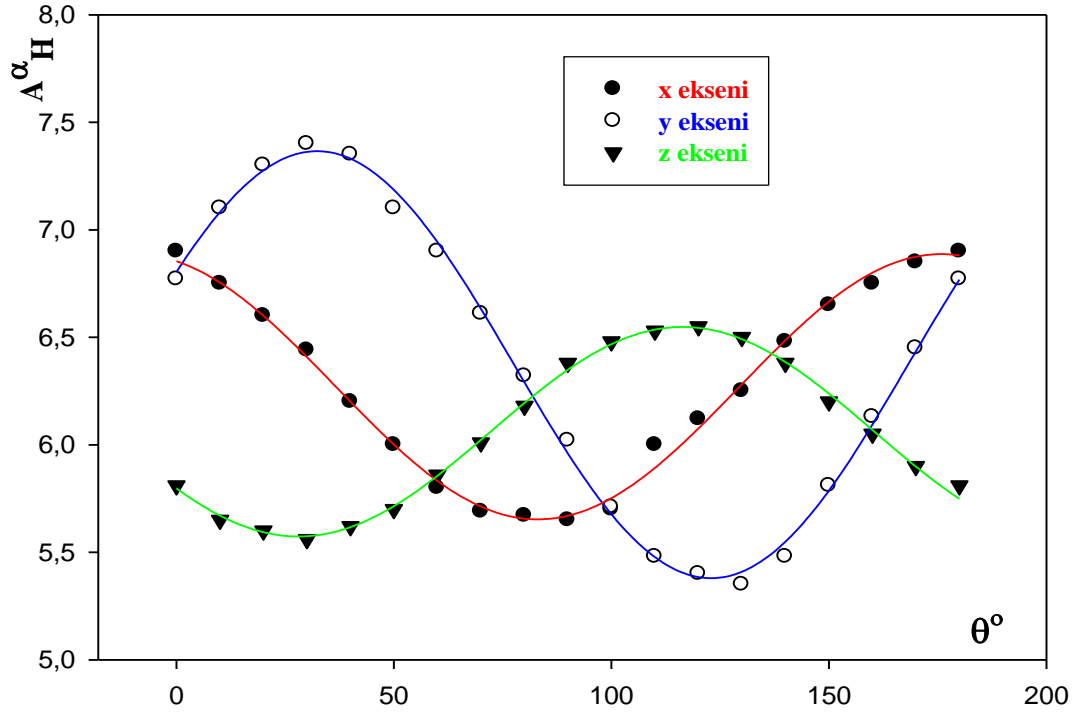


**Tablo 7.9** Hydroquinone anyon radikalinde  $A_{H\alpha}$  (G) değerinin manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açığa ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

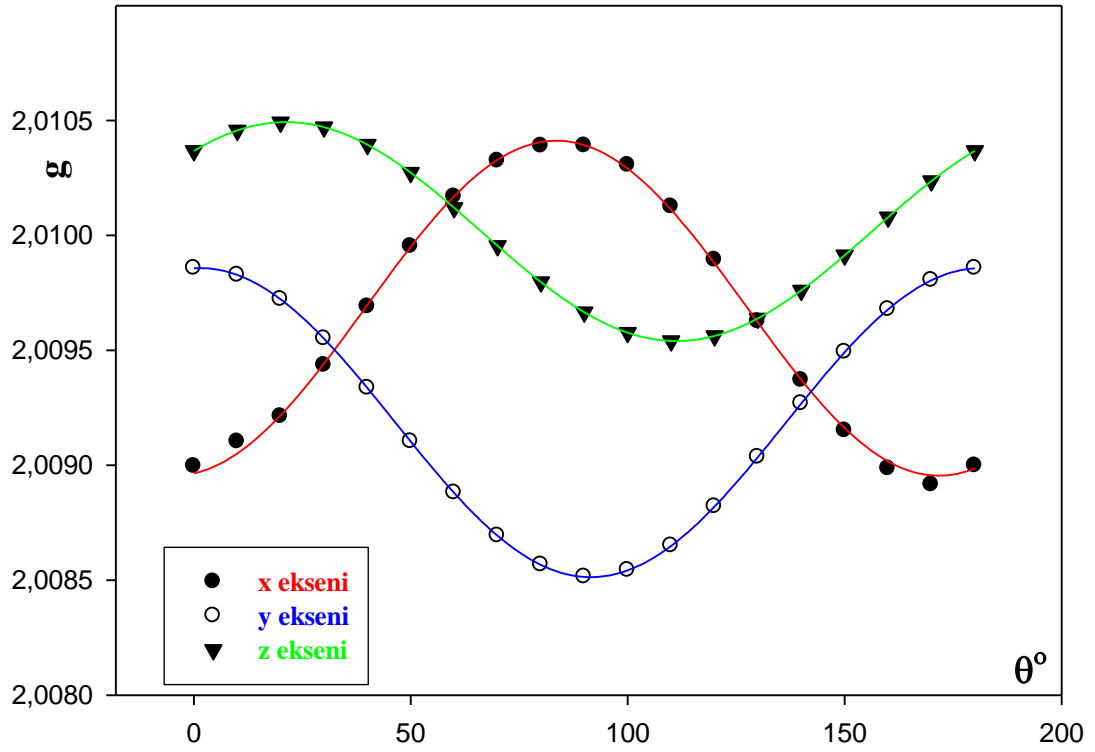
| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 6,90                    | 6,86                       | 6,77                    | 6,78                       | 5,81                    | 5,77                       |
| 10                     | 6,75                    | 6,77                       | 7,10                    | 7,07                       | 5,65                    | 5,65                       |
| 20                     | 6,60                    | 6,62                       | 7,30                    | 7,27                       | 5,60                    | 5,58                       |
| 30                     | 6,44                    | 6,42                       | 7,40                    | 7,36                       | 5,56                    | 5,57                       |
| 40                     | 6,20                    | 6,21                       | 7,35                    | 7,33                       | 5,62                    | 5,62                       |
| 50                     | 6,00                    | 6,00                       | 7,10                    | 7,19                       | 5,70                    | 5,72                       |
| 60                     | 5,80                    | 5,82                       | 6,90                    | 6,94                       | 5,86                    | 5,86                       |
| 70                     | 5,69                    | 5,70                       | 6,61                    | 6,64                       | 6,01                    | 6,03                       |
| 80                     | 5,66                    | 5,64                       | 6,32                    | 6,29                       | 6,18                    | 6,20                       |
| 90                     | 5,65                    | 5,66                       | 6,02                    | 5,96                       | 6,38                    | 6,35                       |
| 100                    | 5,75                    | 5,74                       | 5,71                    | 5,67                       | 6,48                    | 6,46                       |
| 110                    | 5,90                    | 5,90                       | 5,48                    | 5,47                       | 6,53                    | 6,53                       |
| 120                    | 6,12                    | 6,09                       | 5,40                    | 5,38                       | 6,55                    | 6,54                       |
| 130                    | 6,30                    | 6,30                       | 5,35                    | 5,41                       | 6,50                    | 6,49                       |
| 140                    | 6,48                    | 6,51                       | 5,48                    | 5,55                       | 6,38                    | 6,39                       |
| 150                    | 6,68                    | 6,69                       | 5,81                    | 5,79                       | 6,20                    | 6,25                       |
| 160                    | 6,80                    | 6,82                       | 6,13                    | 6,10                       | 6,05                    | 6,08                       |
| 170                    | 6,85                    | 6,87                       | 6,45                    | 6,45                       | 5,90                    | 5,92                       |
| 180                    | 6,90                    | 6,86                       | 6,77                    | 6,78                       | 5,81                    | 5,77                       |

**Tablo 7.10** Hydroquinone anyon radikalinde g değerinin manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açığa ( $\theta^\circ$ ) göre değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 2,011461                | 2,008995                   | 2,009857                | 2,009857                   | 2,010368                | 2,010368                   |
| 10                     | 2,009029                | 2,009102                   | 2,009828                | 2,009828                   | 2,010457                | 2,010457                   |
| 20                     | 2,009795                | 2,009212                   | 2,009722                | 2,009722                   | 2,010492                | 2,010493                   |
| 30                     | 2,009795                | 2,009435                   | 2,009551                | 2,009550                   | 2,010471                | 2,010471                   |
| 40                     | 2,009495                | 2,009690                   | 2,009336                | 2,009335                   | 2,010395                | 2,010395                   |
| 50                     | 2,010261                | 2,009952                   | 2,009103                | 2,009101                   | 2,010273                | 2,010273                   |
| 60                     | 2,009195                | 2,010168                   | 2,008880                | 2,008878                   | 2,010120                | 2,010120                   |
| 70                     | 2,008896                | 2,010324                   | 2,008693                | 2,008692                   | 2,009955                | 2,009955                   |
| 80                     | 2,009195                | 2,010389                   | 2,008567                | 2,008565                   | 2,009797                | 2,009797                   |
| 90                     | 2,011713                | 2,010390                   | 2,008514                | 2,008513                   | 2,009666                | 2,009666                   |
| 100                    | 2,010261                | 2,010305                   | 2,008543                | 2,008542                   | 2,009577                | 2,009577                   |
| 110                    | 2,010860                | 2,010125                   | 2,008650                | 2,008649                   | 2,009541                | 2,009541                   |
| 120                    | 2,011413                | 2,009893                   | 2,008820                | 2,008820                   | 2,009563                | 2,009563                   |
| 130                    | 2,011413                | 2,009625                   | 2,009035                | 2,009035                   | 2,009639                | 2,009639                   |
| 140                    | 2,009795                | 2,009370                   | 2,009269                | 2,009269                   | 2,009761                | 2,009761                   |
| 150                    | 2,005233                | 2,009150                   | 2,009492                | 2,009492                   | 2,009914                | 2,009914                   |
| 160                    | 2,005831                | 2,008985                   | 2,009678                | 2,009679                   | 2,010079                | 2,010079                   |
| 170                    | 2,009195                | 2,008915                   | 2,009805                | 2,009805                   | 2,010237                | 2,010237                   |
| 180                    | 2,010095                | 2,008998                   | 2,009857                | 2,009857                   | 2,010368                | 2,010368                   |



Şekil 7.20 Hydroquinone anyon radikalinin  $A_H^\alpha(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıdır



Şekil 7.21 Hydroquinone anyon radikalinin  $g(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıdır

#### 7.4. 2,2,4,4-TETRAMETHYL-3-PENTANONE OXIME (*TPO*) Tek Kristallerinin *ESR* ile İncelenmesi

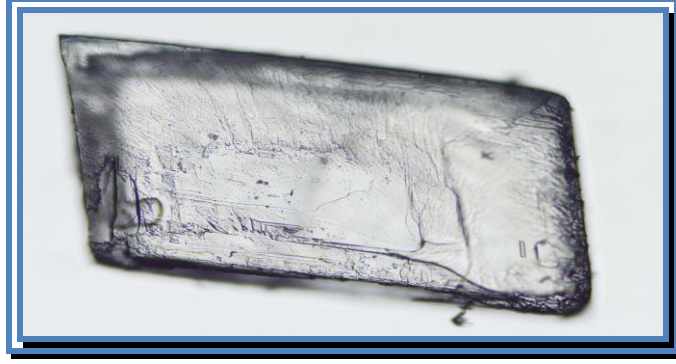
Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çift bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, *oksi-imin*' in kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse *aldoksim*, *ketondan* elde edilmişlerse *ketoksim* olarak isimlendirilirler (Singh ve ark. 1979, Migrdichian 1957).

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır. Oksimler ve metal kompleksleri, tıp alanında ve biyoorganik sistemlerde, katalizlerde, elektrokimyasal ve elektrooptikal sensörlerde mevcut uygulamaları, geniş fizikokimyasal, reaktivite özellikleri açısından büyük ilgi görmektedir.

Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir. Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül ağırlığı düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik (ortamın pH derecesine göre bir bileşiğin hem bazik hem asidik olmak üzere iki taraflı iyonize olma durumu) karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler; çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar (Singh ve ark. 1979).

Oksimlerin insan yaşamında birçok yerde kullanılıyor olması manyetik özelliklerinin araştırılmasını önemli hale getirmiştir. Bu çalışmada bir oksim türeviden oluşan aynı zamanda antioksidan özellik taşıyan 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone oxime (*TPO*) maddesi manyetik özellikleri tespit edilmek üzere *ESR* tekniği ile çalışılmıştır.

*TPO* maddesi toz halde Merck şirketinden satın alınmış ve *etanol* çözeltisinde yavaş buharlaşma yoluyla tek kristal hale getirilmiştir. Elde edilen tek kristalin Olympus *BX51* ışık mikroskobu ve Olympus *DP12* dijital kamera kullanılarak çekilen resmi Resim 7.4 de görülmektedir.



**Resim 7.4** *TPO* tek kristalinin resmi (100 $\mu$ m)

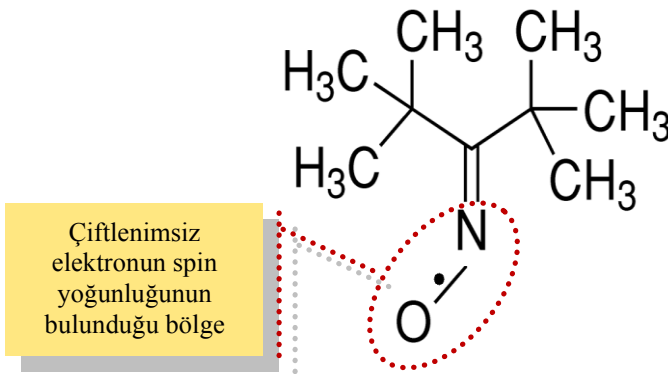
Tek kristaller arasından düzgün yapıları seçilerek *TAEK SANAEM* de bulunan ışınlama doz hızı 0,99 *kGy/saat* olan  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  kaynağıyla yaklaşık 96 saat ışınlanmıştır. Işınlama sonrasında 300K sıcaklığında kristalin birbirine dik üç kristalografik *x,y,z* ekseninde 10° aralıklarla *ESR* spektrumları alınmıştır. Eksen çalışmasının 300K sıcaklığında yapılmasının nedeni bu sıcaklıkta spektrumdaki piklerin daha ayırt edilebilir olmasıdır. Ayrıca oluşan radikalin sıcaklığa bağlılığının tespiti için 120-450K sıcaklık aralığında Bruker sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan manyetik alan modülasyon frekansı 100kHz dir.

Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada oksim bileşiklerinde genellikle karakteristik özelliklere sahip ve kararlı iminoksi radikalleri oluştuğu tespit edilmiştir. İminoksi radikalleri  $\text{RC}=\dot{\text{N}}\text{O}$  şeklinde gösterilirler ve  $\sigma$ -radikalleri olarak bilinirler. Çiftlenimsiz elektron  $\text{C}=\text{N}$  bağının düğüm düzlemi boyunca uzanan azotun  $sp^2$  orbitali ile oksijenin  $p$  orbitalinden türetilmiş bir orbitalde durmaktadır. bundan dolayı radikal  $\sigma$ -tipinde bir radikal diye anılır (Gilbert ve Norman 1966). İminoksi radikalleri genellikle katı örneklerde ışınlama yoluyla sıvı örneklerde ise oksidasyon reaksiyonlarıyla elde edilirler (Gilbert ve Norman 1968, Kirste ve ark. 1988).

İminoksi radikallerinin ilk önemli karakteristik özelliği ESR çalışmasında  $^{14}\text{N}$  yarılmalarının  $a_N = 28 - 35 \text{ G}$  arasında değişen bir değer aralığında olmasıdır (Thomas 1964, Bethoux ve Lemaire 1964, Symons 1965, Gilbert ve Norman 1966, Fox ve Symons 1966). İminoksi radikallerinin ikinci karakteristik özelliği ise oksim izomerlerinin proton yarılmalarına bakarak ayırt edilebilmesidir. Sıvılarda çalışılmış serbest iminoksi radikallerinde  $0,5 \text{ G}$  ile  $30 \text{ G}$  arasında proton yarılmaları gözlenmiştir (Miyagawa ve Gordy 1959, Muto ve Iwasaki 1973, Kurita 1964, Kurita ve Kashiwagi 1966, Fox ve Symons 1966, Lin 1975, Norman ve Gilbert 1967, Gilbert ve Norman 1967, Farmer ve ark. 1971, Thomas 1964, Burakevich ve ark. 1971).

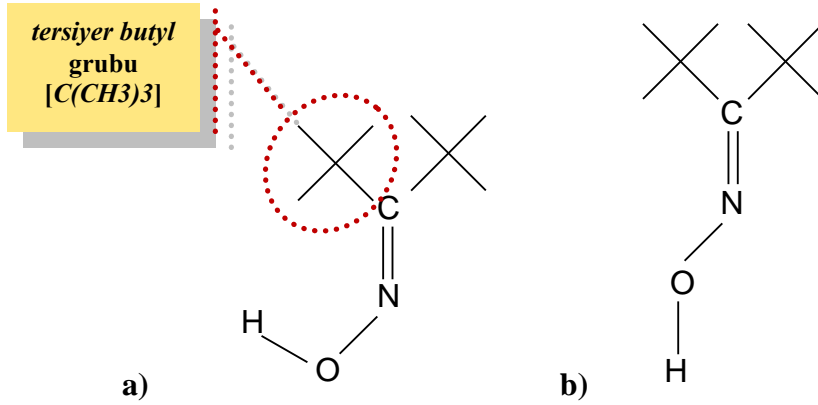
Kimyasal olarak izomerler, kapalı molekül formülleri aynı fakat yapısal formülleri farklı olan bileşiklerdir. Çok sayıda farklı izomer sınıfı vardır. Bunlardan biri *stereoizomer* sınıfına giren **konformasyonel izomerizasyondur**. Konformasyonel izomerler tekli bağ etrafında dönmeden kaynaklanırlar. Bu dönme bir veya daha fazla  $\sigma$  bağının dönmesi olabilir. Dönme sırasında bağlar kırılmaz fakat atomlar arası çekme veya itme kuvvetlerinden dolayı bağ açıları değişebilir.

Bu tez çalışmamızda  $^{60}\text{Co}-\gamma$  kaynağıyla ışınlanan *TPO* tek kristallerinde Şekil 7.22 de görüldüğü gibi yukarıda özelliklerinden bahsettiğimiz iminoksi radikallerinin oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.22 *TPO* tek kristalinde oluşan  $\sigma$  – tipinde nötral iminoksi radikali

Ele alınan örneğin  $H/z$  durumunda iken  $120-450K$  sıcaklık aralığında yapılan sıcaklık çalışmasında spektrumların sıcaklığa bağlı olarak değiştiği ve ışınlanmış *TPO* tek kristalinde manyetik özellikleri birbirine benzeyen iki benzer radikal olduğu ve radikallerden birinin söndüğü diğerinin sönmeyeceği gözlenmiştir, sönmeyen radikaldeki yarılmının iminoksi radikallerinde karakteristik olarak gözlenen  $^{14}N$  yarılmaları olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra tek kristalde oluşan ve manyetik özellikleri birbirine çok benzeyen bu iki radikalın aslında *TPO* molekülündeki oksijene bağlı hidrojenin uzaydaki farklı duruşlarından (*dönmesinden*) kaynaklanan **R1** ve **R2** olarak isimlendirdiğimiz konformasyon izomerlerinden ileri geldiği anlaşılmıştır. Bu konformasyonların iki boyutlu gösterimi Şekil 7.23 de görülmektedir.



Şekil 7.23 *TPO* molekülünün farklı konformasyon izomerleri a) **R1** b) **R2**

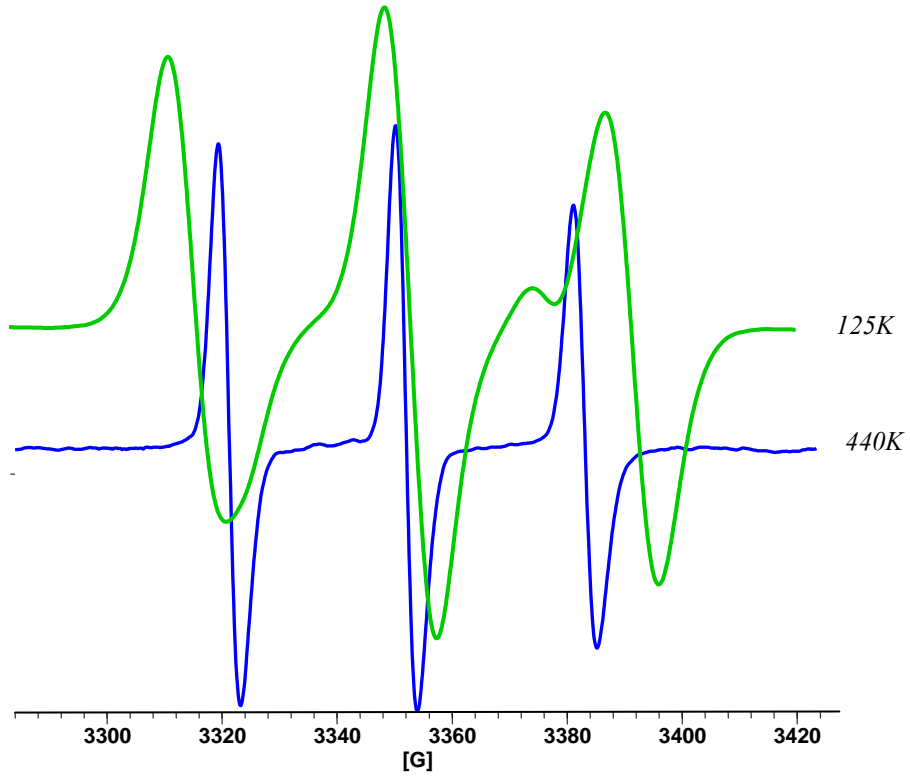
*TPO* molekülü bir ketoksim olduğu halde ketoksimlerde gözlenen *cis* ve *trans* izomerleri *TPO* da gözlenmez bunun nedeni ketoksimlerin genel gösterimi olan  $R''R'C=NOH$  ifadesinde belirtilen karbona bağlı  $R''$  ve  $R'$  atom gruplarının *TPO* da aynı atom grubu (*tersiyer butyl*) olmasıdır. Fakat maddelerin her zaman uzayı rahat kullanmak istemeleri nedeniyle azota bağlı hidrojen atomunun uzayda farklı duruşları vardır. Daha önce de bahsedildiği gibi Şekil 7.23 de verilen konformasyonlar aynı molekülün uzayda farklı duruşlarından kaynaklanmaktadır.

*R1* konformasyon izomerinde *tersiyer butyl* grubundaki hidrojenler ile *OH* hidrojeni arasında itme etkisi nedeniyle *CNO* bağı gerilir ve hem  $\hat{C}\hat{C}\hat{N}$  açısı hem de  $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$  açısı büyür. Böylece iminoksi radikalinin *R1* izomerinde çiftlenimsiz elektron *tersiyer butyl* grubundaki hidrojenlere uzaktır.

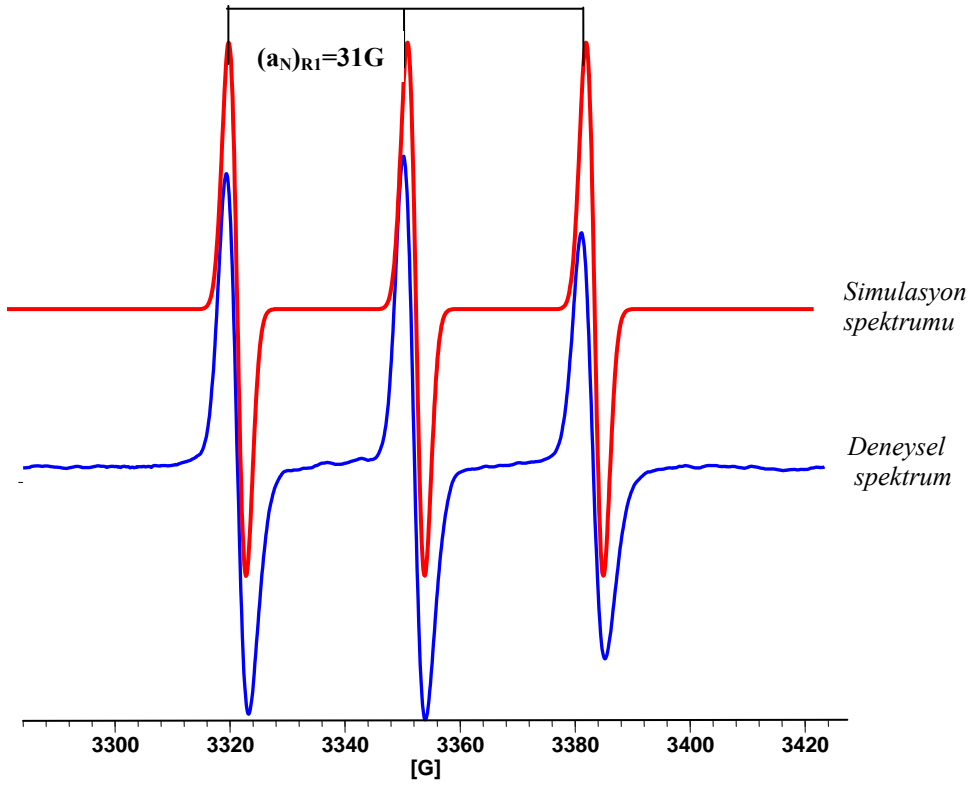
*R2* konformasyon izomerinde ise *tersiyer butyl* hidrojenleri ile *OH* hidrojeni arasındaki itme etkisi ortadan kalktığından açılar küçülür ve *CNO* bağındaki gerilme ortadan kalkar. Böylece iminoksi radikalinin *R2* izomerinde çiftlenimsiz elektron *tersiyer butyl* hidrojenlerine daha yakındır.

Şekil 7.24 de gözlenen *ESR* spektrumlarından anlaşılacağı gibi *125K* sıcaklığında alınan spektrum ile *440K* sıcaklığında alınan spektrumlar birbirinden farklıdır. *440K* sıcaklığında  $^{14}\text{N}$  den kaynaklanan bir üçlü yarıma (*triplet*) gözükmektedir. *125K* de iki farklı izomer (*R1* ve *R2*) var iken *440K* de bunlardan biri sönmüş (*R2*) ve diğer izomere ait pikler ortaya çıkmıştır. Tek kristaller için yapılan sıcaklık çalışmalarının önemi burada bir kez daha ortaya çıkmıştır.

Şekil 7.25 de *TPO* tek kristalinin *H/z* olduğunda *440K* de alınan *R1* konformasyonel izomerine ait *ESR* spektrumu ve bu spektrumun *Bruker WinSim Simfonia* simulasyon programı kullanılarak yapılan simulasyonu verilmiştir. *R1* izomerinde yalnızca  $^{14}\text{N}$  ile çiftlenimsiz elektronun etkileşmesinden kaynaklanan aşırı ince yapı yarılmaları olduğu tespit edilmiştir. *440K* sıcaklığında alınan ve *R1* izomerine ait olduğu anlaşılan bu spektrumda  $g_{R1} = 2,01098$  ve  $(a_N)_{iso} = 31\text{ G}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.24 TPO tek kristalinin  $H//z$  iken 125K ve 440K sıcaklıklarında alınan ESR spektrumları



Şekil 7.25 TPO tek kristalinde  $H//z$  iken 440 K de alınan altta ESR spektrumu ve üstte bu spektrumun simülasyonu



**Tablo 7.11** Bazı atomların çekirdek spinleri, doğada bolluk oranları,  $s$  ve  $p$  yörüngelerinde aşırı ince yapı (aş.i.y) yarılımları

| Atom      | Çekirdek Spini ( $I$ ) | Bolluk Oranı (%) | $s$ aş.i.y yarılması (Gauss) | $p$ aş.i.y yarılması (Gauss) |
|-----------|------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| $^1H$     | 1/2                    | 99,98            | 520                          | ---                          |
| $^2H$     | 1                      | 0,015            | 80                           | ---                          |
| $^{13}C$  | 1/2                    | 1,108            | 1111                         | 32,5                         |
| $^{14}N$  | 1                      | 99,63            | 552                          | 17,1                         |
| $^{15}N$  | 1/2                    | 0,365            | 775                          | 24                           |
| $^{17}O$  | 5/2                    | 0,037            | 1650                         | 51                           |
| $^{11}B$  | 3/2                    | 81,17            | 721                          | 19                           |
| $^{19}F$  | 1/2                    | 100              | 17110                        | 540                          |
| $^{31}P$  | 1/2                    | 100              | 3634                         | 102                          |
| $^{35}Cl$ | 3/2                    | 75,4             | 1665                         | 49                           |
| $^{37}Cl$ | 3/2                    | 24,6             | 1395                         | 42                           |
| $^{79}Br$ | 3/2                    | 50,57            | 7800                         | 228                          |
| $^{81}Br$ | 3/2                    | 49,43            | 8400                         | 282                          |

İminoksi radikalinin  $R1$  ve  $R2$  konformasyonel izomerleri için çiftlenimsiz elektronun spin yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu hesaplamada Tablo 7.11 de bazı atomlar için verilen  $s$  ve  $p$  yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronun vereceği aşırı ince yapı yarılımlarının büyüklükleri kullanılmıştır. Tablo 7.12 ve Tablo 7.13 de iminoksi radikalinin  $R1$  ve  $R2$  izomerine ait deneysel olarak hesaplanan  $ESR$  parametreleri görülmektedir. İç kabuklardaki spin kutuplanması göz önüne alınmazsa iminoksi radikalinde  $^{14}N$  izotropik yarılması, çiftlenmemiş elektronun bulunduğu yarı dolu orbitale azot atomunun  $s$  orbitalinin katkısının bir ölçüsüdür. Yani bu yarılma elektron orbitalinin  $s$  karakterini gösterir.  $^{14}N$  atomu tamamen  $s$  orbitalinde olduğunda Tablo 7.11 de verildiği gibi hesaplanmış izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi,

$$(8\pi g\beta\gamma/3h)|\psi_{2s}(0)|^2 = 552 G \quad (7.2)$$

olarak bulunmuştur (Morton 1964). Bu değer ve iminoksi radikalindeki  $^{14}N$  atomunun aşırı ince yapı yarılmasının izotropik değeri kullanılarak radikalın  $s$  karakteri  $(|C_s|^2)$  hesaplanmıştır (Symons ve Atkins 1967).

R1 konformasyonel izomerinde:

$$\begin{aligned} ^{14}N \text{ için} \quad \rightarrow \quad A_{xx} &= 31,19 G \\ A_{yy} &= 27,54 G \\ A_{zz} &= 25,55 G \\ a_{iso} &= 28,09 G \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\boxed{|C_s|_{R1}^2 = 28,09/552 = 0,051} \quad (7.4)$$

R2 konformasyonel izomerinde:

$$\begin{aligned} ^{14}N \text{ için} \quad \rightarrow \quad A_{xx} &= 39,92 G \\ A_{yy} &= 35,64 G \\ A_{zz} &= 33,45 G \\ a_{iso} &= 36,34 G \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\boxed{|C_s|_{R2}^2 = 36,34/552 = 0,066} \quad (7.4)$$

Ayrıca anizotropik dipolar yarılmaları, radikalın azot çekirdeği üzerindeki  $p$  karakterinin bir ölçüsüdür. Çiftlenmemiş elektronun tümüyle azot atomunun  $p$  orbitalinde olması durumunda hesaplanmış dipolar aşırı ince yapı yarılması,

$$(2g\beta\gamma/5h)\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 17,1 G \quad (7.5)$$

değerindedir.  $p$  orbitali silindirik simetriye sahiptir. Silindirik simetriden küçük sapmalar, çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitale yakın orbitallerdeki spin kutuplanmalarından kaynaklanır. Bu sapmalar ihmal edilmiş ve  $^{14}N$  aşırı ince yapı

yarılmasının dipolar tensörünün terimlerini kullanarak iminoksi radikalinin  $p$  karakteri  $\left|C_p\right|^2$  hesaplanmıştır.

*R1 konformasyonel izomerinde dipolar kısım:*

$$\begin{aligned} {}^{14}\text{N} \text{ için} \quad \rightarrow \quad T_{xx} &= |A_{xx} - a_{iso}| = 3,10 \text{ G} \\ T_{yy} &= |A_{yy} - a_{iso}| = 0,55 \text{ G} \\ T_{zz} &= |A_{zz} - a_{iso}| = 2,54 \text{ G} \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\boxed{|C_p|_{R1}^2 = 3,1/34,2 = 0,091} \quad (7.7)$$

Böylece iminoksi radikalinin  $R1$  konformasyonel izomerinde azot atomu üzerindeki toplam spin yoğunluğu,

$$\boxed{|C_s|_{R1}^2 + |C_p|_{R1}^2 = 0,051 + 0,091 = 0,142} \quad (7.8)$$

Çiftlenimsiz elektron için kalan spin yoğunluğu oksijen atomu üzerindedir. Bu değer  $(1 - 0,142 = 0,858)$  olarak hesaplanır. Buradan  $R1$  izomeri için çiftlenimsiz elektronun **%14**  ${}^{14}\text{N}$  üzerinde, **%86** oksijen üzerinde bulunduğunu söyleriz. Aynı şekilde,

*R2 konformasyonel izomerinde dipolar kısım:*

$$\begin{aligned} {}^{14}\text{N} \text{ için} \quad \rightarrow \quad T_{xx} &= |A_{xx} - a_{iso}| = 3,58 \text{ G} \\ T_{yy} &= |A_{yy} - a_{iso}| = 0,70 \text{ G} \\ T_{zz} &= |A_{zz} - a_{iso}| = 2,89 \text{ G} \end{aligned} \quad (7.9)$$

$$\boxed{|C_p|_{R2}^2 = 3,58/34,2 = 0,105} \quad (7.10)$$

Böylece iminoksi radikalinin  $R2$  konformasyonel izomerinde azot atomu üzerindeki toplam spin yoğunluğu,

$$\boxed{|C_s|_{R2}^2 + |C_p|_{R2}^2 = 0,0658 + 0,105 = 0,1708} \quad (7.11)$$

Çiftlenimsiz elektron için kalan spin yoğunluğu *oksijen atomu* üzerindedir. Bu değer  $(1 - 0.1708 = 0.8292)$  olarak hesaplanır. Buradan *R2* izomeri için çiftlenimsiz elektronun %17  $^{14}N$  üzerinde, %83 *oksijen* üzerinde olduğunu söyleriz. İminoksi radikalının *R1* ve *R2* izomeri için hesaplanan *s* ve *p* karakterleri her bir izomer için  $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$  bağ açılarını hesaplamak için kullanılmıştır. Bunun için *Coulson formülü* (Symons ve Atkins 1967),

$$\theta = 2\text{Cos}^{-1}(\lambda^2 + 2)^{-1/2} \quad (7.12)$$

uygulanmıştır. Burada  $\lambda^2 = |C_p|^2 / |C_s|^2$  olarak verilir ve  $sp^n$  –melez atomik orbitali için melezleşme oranı olarak tanımlanır. Bu değer *R1* ve *R2* izomeri için sırasıyla Denk.(7.13) ve Denk.(7.14) de verildiği gibidir.

$$\lambda_{R1}^2 = |C_p|_{R1}^2 / |C_s|_{R1}^2 = 0,091/0,051 = 1,784 \quad (7.13)$$

$$\lambda_{R2}^2 = |C_p|_{R2}^2 / |C_s|_{R2}^2 = 0,105/0,0658 = 1,596 \quad (7.14)$$

Bu ifadeler Denk.(7.12) de kullanılarak  $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$  bağ açıları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler *R1* konformasyonel izomeri için Denk.(7.15) de *R2* izomeri için ise Denk.(7.16) da verilmiştir.

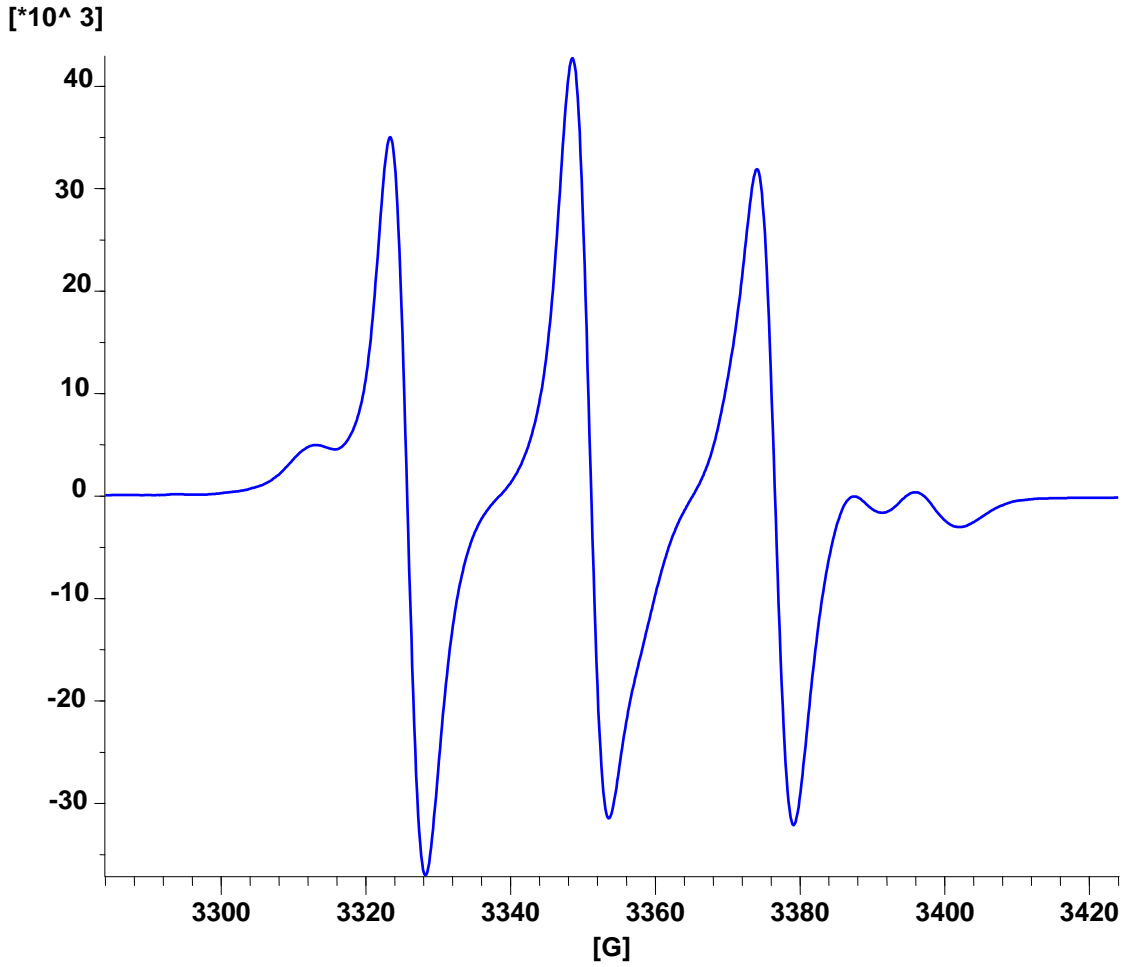
$$\boxed{\theta_{R1} = 2\text{Cos}^{-1}(\lambda_{R1}^2 + 2)^{-1/2} = 118,14^\circ} \quad (7.15)$$

$$\boxed{\theta_{R2} = 2\text{Cos}^{-1}(\lambda_{R2}^2 + 2)^{-1/2} = 116,35^\circ} \quad (7.16)$$

Denk.(7.15) ve Denk.(7.16) de görüldüğü gibi *R1* izomeri için hesaplanan  $\hat{C}\hat{N}\hat{O}$  bağ açısı *R2* izomeri için hesaplanan değerden çok az farklıdır fakat bu fark çiftlenimsiz elektronun diğer atomlarla olan aşırı ince yapı etkileşmesinin değerlerini etkilemektedir. Denk.(7.15) de *R1* izomeri için verilen bağ açısının biraz daha büyük

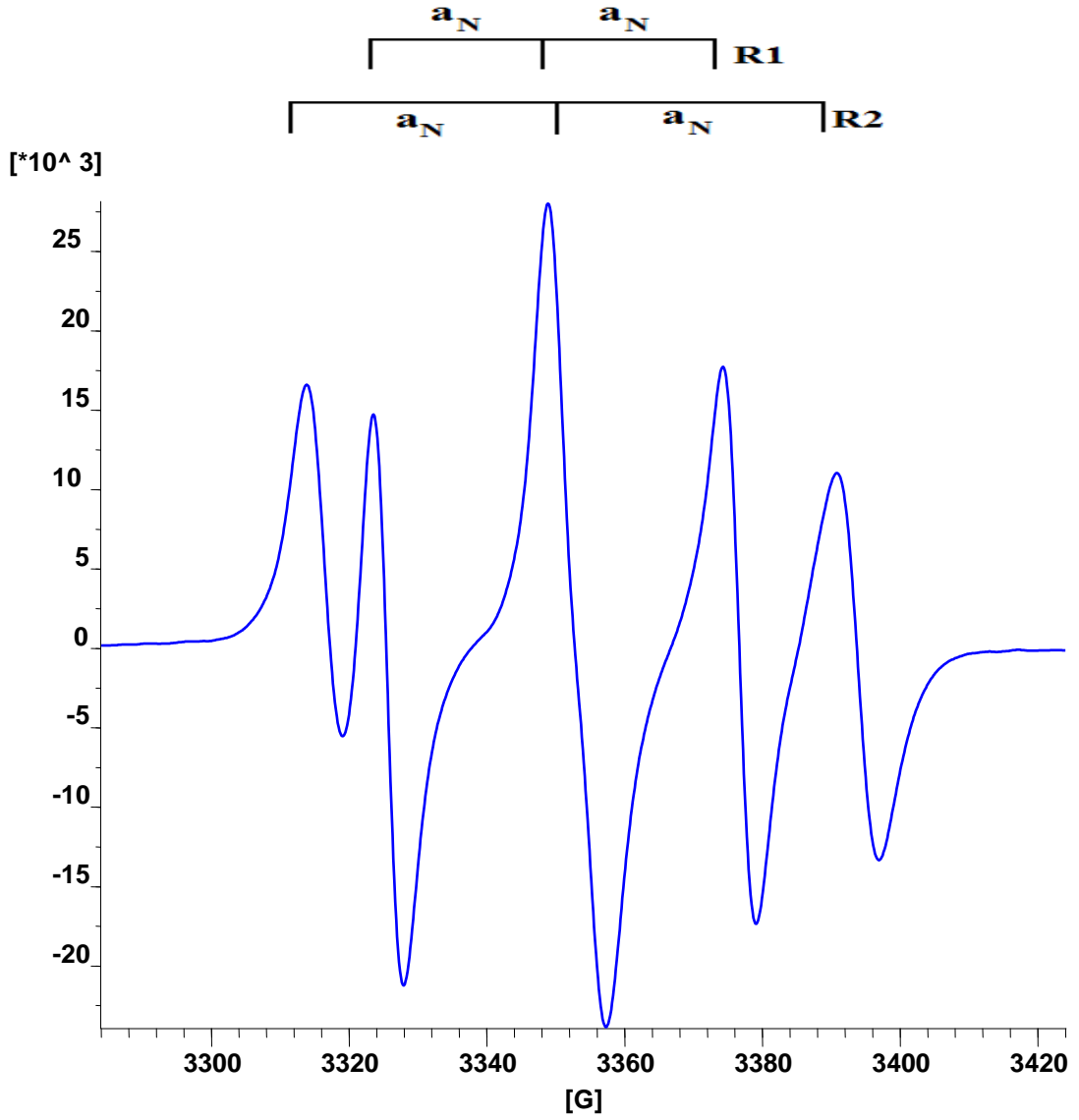
olmasının nedeni daha önce bahsedildiği gibi *R1* izomerindeki *OH* hidrojeninin durumundan kaynaklanan hidrojenler arası itme etkisidir. Tahmin edildiği gibi bu itme etkisi sonucu çiftlenimsiz elektron *terciyer butyl* grubundaki hidrojenlere daha uzaktır ve bu nedenle *R1* izomerine ait *ESR* spektrumunda hidrojen yarılmaması gözlenmemektedir. *R2* izomerinde ise  $^{14}\text{N}$  yarılmamasına ek olarak karbona bağlı *terciyer butyl* grubundaki hidrojenlerden kaynaklanan ve izotropik değeri  $(a_H)_{iso} = 9,15 \text{ G}$  olan çok küçük bir hidrojen yarılmaması olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 7.23 de  $300\text{K}$  sıcaklığında manyetik alanla  $y$  eksenini arasındaki açı  $140^\circ$  iken alınan *ESR* spektrumu verilmiştir. Spektrumun sağ tarafında gözlenen 1:1 şiddet oranındaki yarılmama *R2* izomerinin hidrojen yarılmamasıdır.



Şekil 7.26 *TPO* tek kristalinin  $300\text{K}$  sıcaklığında manyetik alanla  $y$  eksenini arasındaki açı  $140^\circ$  iken alınan *ESR* spektrumu

Işınlanmış *TPO* tek kristalinin  $300K$  sıcaklığında manyetik alanla  $z$  eksenini arasındaki açı  $80^\circ$  konumunda alınan Şekil 7.27 gözlenen *ESR* spektrumunda her iki konformasyonel izomerine ( $R1, R2$ ) ait pikler mevcuttur. Şekilde  $R1$  ve  $R2$  izomerinde  $^{14}N$  yarılmasından kaynaklanan toplam 6 pik gözlenmektedir.



Şekil 7.27 *TPO* tek kristalinin  $300K$  de manyetik alanla  $z$  eksenini arasındaki açı  $80^\circ$  iken alınan *ESR* spektrumu

Işınlanmış *TPO* tek kristalinde oluşan iminoksi radikalinin  $R1$  ve  $R2$  konformasyonel izomerine ait deneysel olarak hesaplanmış *ESR* parametreleri sırasıyla Tablo 7.12 ve Tablo 7.13 de verilmiştir.

**Tablo 7.12** İminoksi radikalinin  $R1$  konformasyonuna ait  $ESR$  parametreleri

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| $R1$ konformasyonu $RC = \dot{N}O$ |   |
| $(A_N)_{R1}(G)$                    | $A_{xx} = 31,19$<br>$A_{yy} = 27,54$<br>$A_{zz} = 25,55$<br>$a_{iso} = 28,09$   |
|                                    | $\begin{pmatrix} 0,006284488 & -0,235631238 & -0,971822219 \\ 0,953195577 & 0,295194430 & -0,065409785 \\ 0,302289094 & -0,925925574 & 0,226457800 \end{pmatrix}$ |
| $g_{R1}$                           | $g_{xx} = 2,01186$<br>$g_{yy} = 2,01059$<br>$g_{zz} = 2,00925$<br>$g_{iso} = 2,01057$   |
|                                    | $\begin{pmatrix} 0,309138587 & 0,938377511 & -0,154534724 \\ -0,622378577 & 0,322487070 & 0,713194922 \\ 0,719081526 & 0,124296968 & 0,683719257 \end{pmatrix}$   |
|                                    | $[(C_s^2)_N]_{R1} = 0,051$<br>$[(C_p^2)_N]_{R1} = 0,091$<br>$(\rho_N)_{R1} = 0,14$<br>$(\rho_O)_{R1} = 0,86$  |
|                                    | $(C\hat{N}O)_{R1} = 118,14^\circ$   |

**Tablo 7.13** İminoksi radikalinin  $R2$  konformasyonuna ait  $ESR$  parametreleri

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| $R2$ konformasyonu $RC = \dot{N}O$ |  |
| $(A_N)_{R2}(G)$                    | $A_{xx} = 39,92$<br>$A_{yy} = 35,64$<br>$A_{zz} = 33,45$<br>$a_{iso} = 36,34$  |
|                                    | $\begin{pmatrix} 0,512829124 & -0,809636162 & 0,285474297 \\ 0,839096876 & 0,402437538 & -0,366006093 \\ 0,181446195 & 0,427239175 & 0,885744865 \end{pmatrix}$  |
| $(A_H)_{R2}(G)$                    | $A_{xx} = 10,85$<br>$A_{yy} = 9,48$<br>$A_{zz} = 7,11$<br>$a_{iso} = 9,15$   |
|                                    | $\begin{pmatrix} 0,956231210 & -0,239142073 & -0,168620703 \\ 0,25654462 & 0,406817321 & 0,876802177 \\ -0,141082468 & -0,881652276 & 0,450316556 \end{pmatrix}$ |
| $g_{R2}$                           | $g_{xx} = 2,01033$<br>$g_{yy} = 2,00911$<br>$g_{zz} = 2,00857$<br>$g_{iso} = 2,00934$  |
|                                    | $\begin{pmatrix} 0,239536109 & 0,936515793 & -0,256048085 \\ -0,850406490 & 0,329626132 & 0,410067573 \\ 0,468434898 & 0,119518963 & 0,875376470 \end{pmatrix}$  |
|                                    | $[(C_s^2)_N]_{R2} = 0,066$<br>$[(C_p^2)_N]_{R2} = 0,105$<br>$(\rho_N)_{R1} = 0,17$<br>$(\rho_O)_{R1} = 0,83$   |
|                                    | $(C\hat{N}O)_{R2} = 116,35^\circ$  |

**Tablo 7.14** İminoksi radikalinin *RI izomerine* ait  $A_N (G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 24,80                   | 24,64                      | 25,10                   | 25,15                      | 31,40                   | 31,38                      |
| 10                     | 25,10                   | 25,21                      | 25,40                   | 25,46                      | 31,30                   | 31,20                      |
| 20                     | 26,00                   | 26,06                      | 26,10                   | 26,08                      | 30,71                   | 30,72                      |
| 30                     | 27,00                   | 27,09                      | 26,80                   | 26,91                      | 30,00                   | 30,02                      |
| 40                     | 28,20                   | 28,17                      | 27,86                   | 27,87                      | 29,29                   | 29,18                      |
| 50                     | 29,29                   | 29,18                      | 28,80                   | 28,85                      | 28,40                   | 28,29                      |
| 60                     | 30,00                   | 29,99                      | 29,80                   | 29,71                      | 27,40                   | 27,47                      |
| 70                     | 30,36                   | 30,50                      | 30,50                   | 30,36                      | 26,70                   | 26,82                      |
| 80                     | 30,71                   | 30,66                      | 30,80                   | 30,72                      | 26,30                   | 26,40                      |
| 90                     | 30,36                   | 30,44                      | 30,71                   | 30,74                      | 26,20                   | 26,28                      |
| 100                    | 30,00                   | 29,87                      | 30,40                   | 30,43                      | 26,43                   | 26,47                      |
| 110                    | 29,10                   | 29,03                      | 29,70                   | 29,82                      | 27,14                   | 26,94                      |
| 120                    | 27,86                   | 27,99                      | 28,90                   | 28,98                      | 27,86                   | 27,65                      |
| 130                    | 27,14                   | 26,91                      | 27,86                   | 28,02                      | 28,57                   | 28,49                      |
| 140                    | 25,71                   | 25,91                      | 27,14                   | 27,05                      | 29,29                   | 29,37                      |
| 150                    | 25,00                   | 25,10                      | 26,43                   | 26,19                      | 30,00                   | 30,20                      |
| 160                    | 24,60                   | 24,58                      | 25,60                   | 25,54                      | 30,71                   | 30,85                      |
| 170                    | 24,40                   | 24,43                      | 25,20                   | 25,18                      | 31,30                   | 31,26                      |
| 180                    | 24,80                   | 24,64                      | 25,10                   | 25,15                      | 31,40                   | 31,38                      |

**Tablo 7.15** İminoksi radikalinin *RI izomerine* ait  $g$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) göre değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 2,009799                | 2,009799                   | 2,010678                | 2,010678                   | 2,010662                | 2,010662                   |
| 10                     | 2,009392                | 2,009392                   | 2,010846                | 2,010846                   | 2,010630                | 2,010630                   |
| 20                     | 2,009054                | 2,009054                   | 2,011040                | 2,011040                   | 2,010603                | 2,010603                   |
| 30                     | 2,008827                | 2,008827                   | 2,011236                | 2,011236                   | 2,010584                | 2,010584                   |
| 40                     | 2,008738                | 2,008738                   | 2,011412                | 2,011411                   | 2,010576                | 2,010576                   |
| 50                     | 2,008797                | 2,008797                   | 2,011544                | 2,011544                   | 2,010579                | 2,010579                   |
| 60                     | 2,008998                | 2,008998                   | 2,011619                | 2,011619                   | 2,010594                | 2,010594                   |
| 70                     | 2,009316                | 2,009316                   | 2,011626                | 2,011626                   | 2,010619                | 2,010619                   |
| 80                     | 2,009713                | 2,009713                   | 2,011565                | 2,011565                   | 2,010649                | 2,010649                   |
| 90                     | 2,010141                | 2,010141                   | 2,011443                | 2,011443                   | 2,010683                | 2,010683                   |
| 100                    | 2,010548                | 2,010548                   | 2,011275                | 2,011275                   | 2,010715                | 2,010715                   |
| 110                    | 2,010886                | 2,010886                   | 2,011082                | 2,011082                   | 2,010743                | 2,010742                   |
| 120                    | 2,011113                | 2,011113                   | 2,010885                | 2,010885                   | 2,010761                | 2,010769                   |
| 130                    | 2,011202                | 2,011202                   | 2,010710                | 2,010710                   | 2,010769                | 2,010766                   |
| 140                    | 2,011143                | 2,011143                   | 2,010577                | 2,010577                   | 2,010766                | 2,010766                   |
| 150                    | 2,010942                | 2,010942                   | 2,010503                | 2,010503                   | 2,010751                | 2,010751                   |
| 160                    | 2,010624                | 2,010624                   | 2,010496                | 2,010496                   | 2,010726                | 2,010727                   |
| 170                    | 2,010227                | 2,010227                   | 2,010557                | 2,010557                   | 2,010696                | 2,010696                   |
| 180                    | 2,009799                | 2,009799                   | 2,010678                | 2,010678                   | 2,010662                | 2,010662                   |



**Tablo 7.16** İminoksi radikalinin *R2 izomerine* ait  $A_N (G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 37,14                   | 37,19                      | 36,00                   | 35,91                      | 35,71                   | 35,67                      |
| 10                     | 37,70                   | 37,70                      | 35,80                   | 35,71                      | 36,43                   | 36,44                      |
| 20                     | 38,40                   | 38,31                      | 35,20                   | 35,23                      | 37,14                   | 37,23                      |
| 30                     | 39,00                   | 38,94                      | 34,60                   | 34,51                      | 37,86                   | 37,93                      |
| 40                     | 39,50                   | 39,51                      | 33,80                   | 33,65                      | 38,57                   | 38,46                      |
| 50                     | 40,00                   | 39,96                      | 32,80                   | 32,76                      | 38,80                   | 38,76                      |
| 60                     | 40,20                   | 40,23                      | 31,80                   | 31,93                      | 38,90                   | 38,79                      |
| 70                     | 40,30                   | 40,29                      | 31,20                   | 31,27                      | 38,57                   | 38,55                      |
| 80                     | 40,10                   | 40,13                      | 30,90                   | 30,86                      | 37,95                   | 38,06                      |
| 90                     | 39,70                   | 39,77                      | 30,70                   | 30,74                      | 37,30                   | 37,38                      |
| 100                    | 39,30                   | 39,25                      | 30,80                   | 30,94                      | 36,60                   | 36,61                      |
| 110                    | 38,57                   | 38,65                      | 31,50                   | 31,43                      | 35,71                   | 35,82                      |
| 120                    | 38,10                   | 38,02                      | 32,10                   | 32,14                      | 35,20                   | 35,12                      |
| 130                    | 37,50                   | 37,45                      | 33,20                   | 33,00                      | 34,80                   | 34,59                      |
| 140                    | 37,10                   | 37,00                      | 34,00                   | 33,90                      | 34,29                   | 34,29                      |
| 150                    | 36,70                   | 36,73                      | 34,80                   | 34,73                      | 34,20                   | 34,26                      |
| 160                    | 36,60                   | 36,67                      | 35,20                   | 35,39                      | 34,40                   | 34,51                      |
| 170                    | 36,80                   | 36,83                      | 35,60                   | 35,79                      | 35,00                   | 34,99                      |
| 180                    | 37,14                   | 37,19                      | 35,80                   | 35,91                      | 35,71                   | 35,67                      |

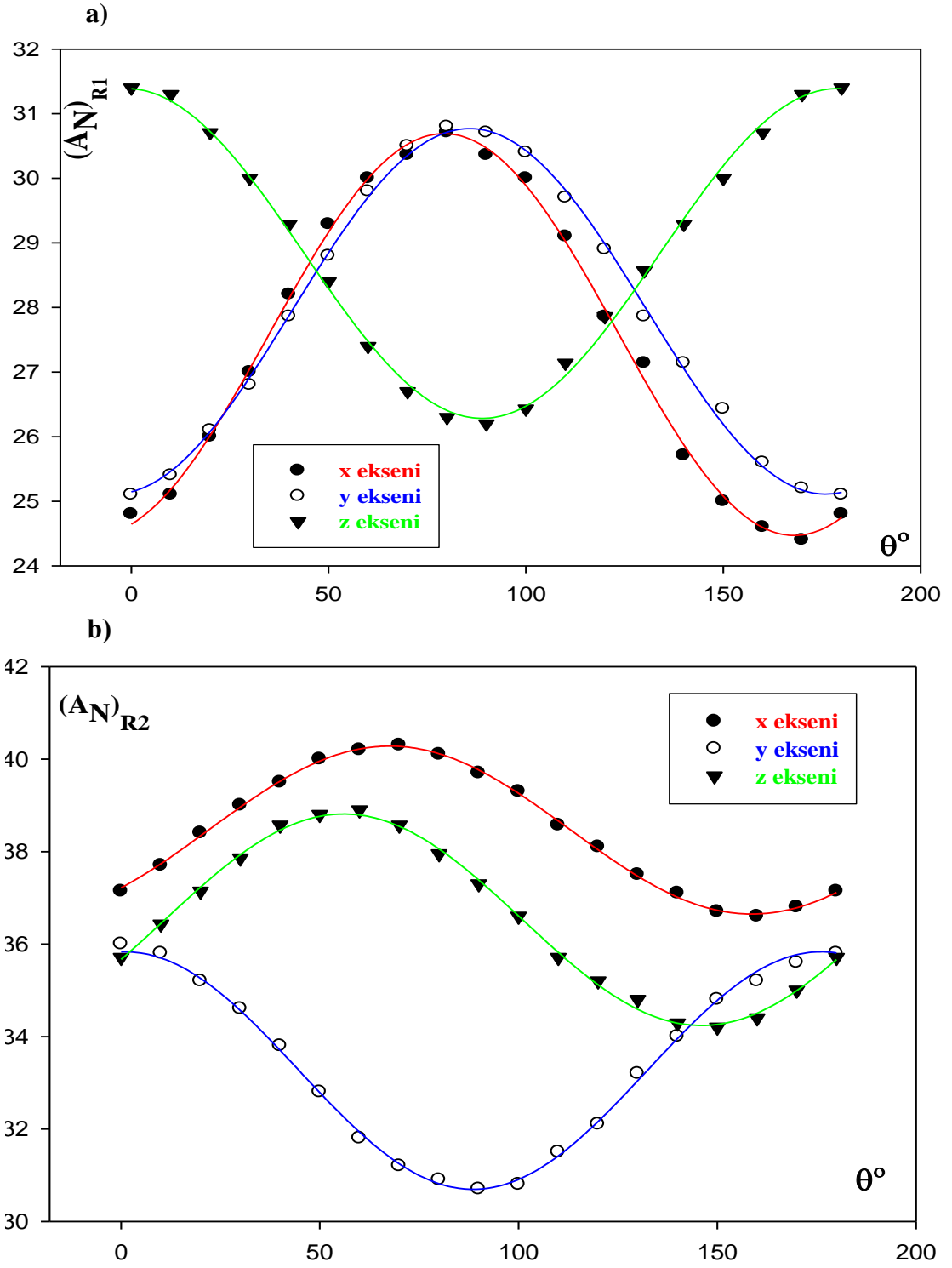
**Tablo 7.17** İminoksi radikalinin *R2 izomerine* ait  $A_H (G)$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

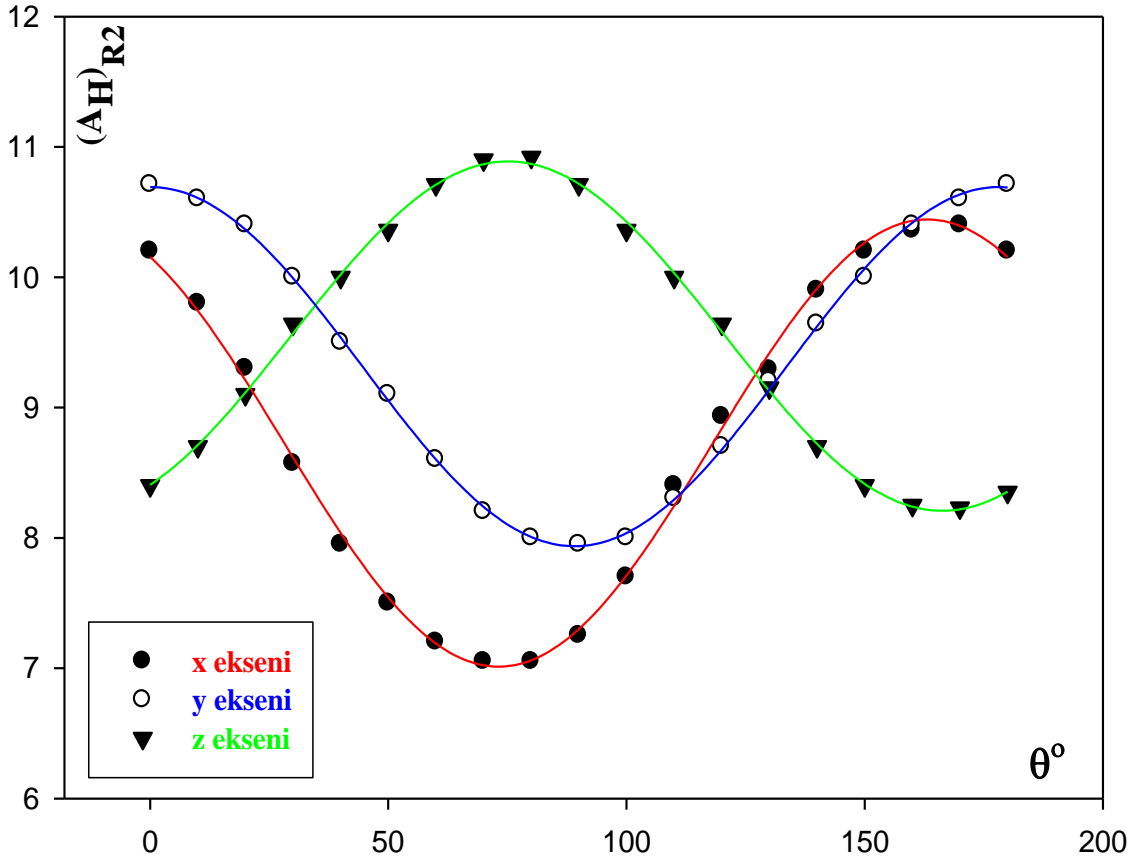
| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 10,20                   | 10,15                      | 10,71                   | 10,71                      | 8,40                    | 8,40                       |
| 10                     | 9,80                    | 9,74                       | 10,60                   | 10,61                      | 8,70                    | 8,70                       |
| 20                     | 9,30                    | 9,21                       | 10,40                   | 10,36                      | 9,10                    | 9,10                       |
| 30                     | 8,57                    | 8,62                       | 10,00                   | 9,98                       | 9,64                    | 9,55                       |
| 40                     | 7,95                    | 8,04                       | 9,50                    | 9,53                       | 10,00                   | 10,01                      |
| 50                     | 7,50                    | 7,54                       | 9,10                    | 9,05                       | 10,36                   | 10,42                      |
| 60                     | 7,20                    | 7,19                       | 8,60                    | 8,60                       | 10,71                   | 10,72                      |
| 70                     | 7,05                    | 7,02                       | 8,20                    | 8,24                       | 10,90                   | 10,88                      |
| 80                     | 7,05                    | 7,06                       | 8,00                    | 8,02                       | 10,92                   | 10,88                      |
| 90                     | 7,25                    | 7,30                       | 7,95                    | 7,95                       | 10,71                   | 10,72                      |
| 100                    | 7,70                    | 7,71                       | 8,00                    | 8,04                       | 10,36                   | 10,43                      |
| 110                    | 8,40                    | 8,25                       | 8,30                    | 8,30                       | 10,00                   | 10,03                      |
| 120                    | 8,93                    | 8,84                       | 8,70                    | 8,67                       | 9,64                    | 9,57                       |
| 130                    | 9,29                    | 9,42                       | 9,20                    | 9,13                       | 9,15                    | 9,11                       |
| 140                    | 9,90                    | 9,91                       | 9,64                    | 9,61                       | 8,70                    | 8,71                       |
| 150                    | 10,20                   | 10,27                      | 10,00                   | 10,06                      | 8,40                    | 8,41                       |
| 160                    | 10,36                   | 10,43                      | 10,40                   | 10,41                      | 8,25                    | 8,25                       |
| 170                    | 10,40                   | 10,39                      | 10,60                   | 10,64                      | 8,23                    | 8,24                       |
| 180                    | 10,20                   | 10,15                      | 10,71                   | 10,71                      | 8,35                    | 8,40                       |

**Tablo 7.18** İminoksi radikalinin *R2 izomerine* ait  $g$  değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^\circ$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

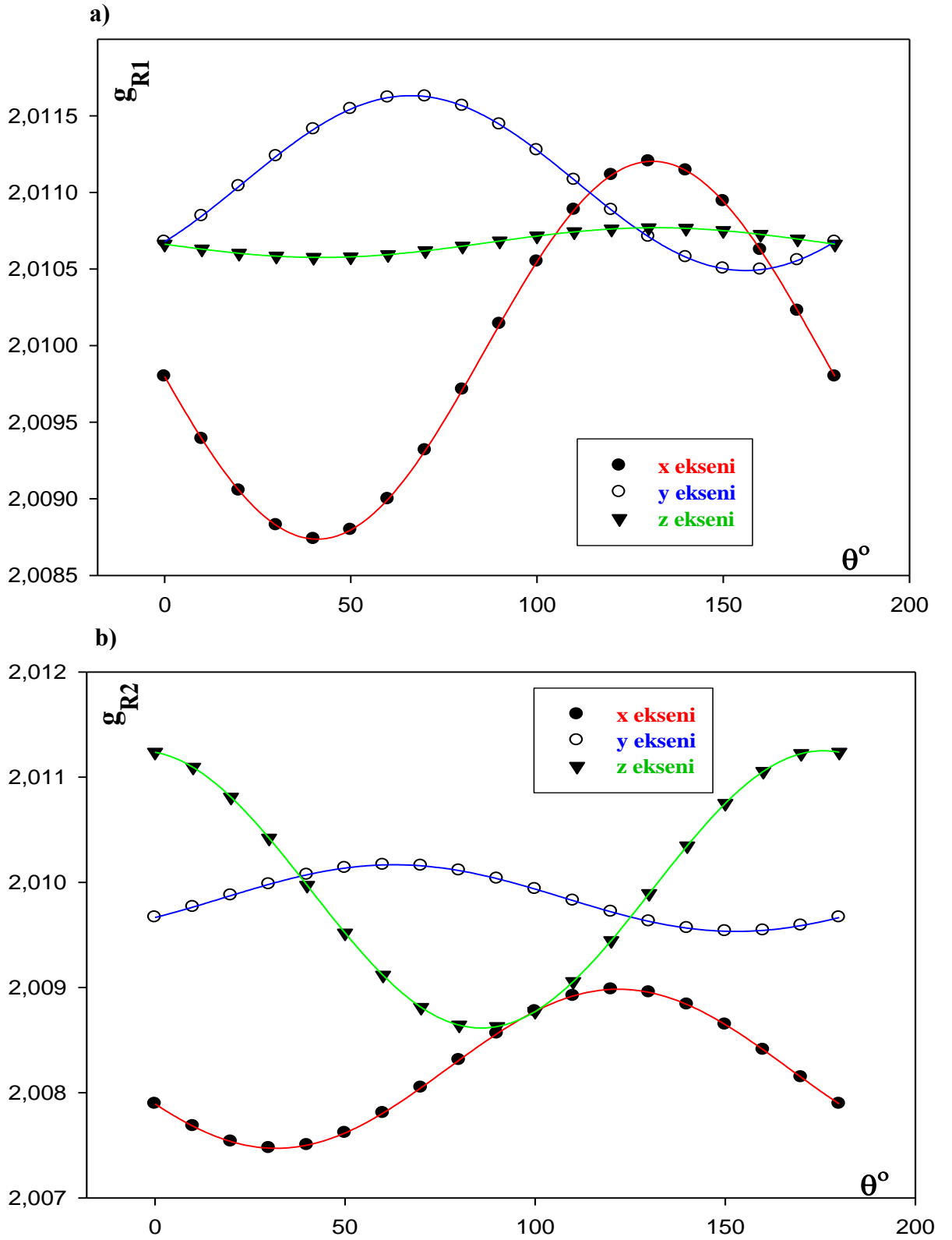
| Açı ( $\theta^\circ$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                      | 2,007894                | 2,007891                   | 2,009666                | 2,009666                   | 2,011237                | 2,011237                   |
| 10                     | 2,007682                | 2,007678                   | 2,009765                | 2,009765                   | 2,011094                | 2,011094                   |
| 20                     | 2,007536                | 2,007532                   | 2,009875                | 2,009875                   | 2,010810                | 2,010810                   |
| 30                     | 2,007473                | 2,007469                   | 2,009981                | 2,009981                   | 2,010420                | 2,010420                   |
| 40                     | 2,007502                | 2,007497                   | 2,010072                | 2,010072                   | 2,009972                | 2,009972                   |
| 50                     | 2,007618                | 2,007614                   | 2,010136                | 2,010136                   | 2,009519                | 2,009519                   |
| 60                     | 2,007807                | 2,007804                   | 2,010166                | 2,010166                   | 2,009117                | 2,009116                   |
| 70                     | 2,008048                | 2,008045                   | 2,010157                | 2,010157                   | 2,008812                | 2,008812                   |
| 80                     | 2,008310                | 2,008309                   | 2,010112                | 2,010112                   | 2,008643                | 2,008643                   |
| 90                     | 2,008562                | 2,008562                   | 2,010035                | 2,010035                   | 2,008629                | 2,008629                   |
| 100                    | 2,008774                | 2,008775                   | 2,009936                | 2,009936                   | 2,008773                | 2,008773                   |
| 110                    | 2,008920                | 2,008921                   | 2,009826                | 2,009826                   | 2,009057                | 2,009057                   |
| 120                    | 2,008982                | 2,008984                   | 2,009720                | 2,009720                   | 2,009446                | 2,009446                   |
| 130                    | 2,008954                | 2,008956                   | 2,009629                | 2,009629                   | 2,009894                | 2,009894                   |
| 140                    | 2,008838                | 2,008839                   | 2,009565                | 2,009565                   | 2,010347                | 2,010347                   |
| 150                    | 2,008648                | 2,008649                   | 2,009535                | 2,009535                   | 2,010750                | 2,010750                   |
| 160                    | 2,008408                | 2,008407                   | 2,009543                | 2,009544                   | 2,011055                | 2,011055                   |
| 170                    | 2,008146                | 2,008144                   | 2,009589                | 2,009589                   | 2,011224                | 2,011224                   |
| 180                    | 2,007894                | 2,007891                   | 2,009666                | 2,009666                   | 2,011237                | 2,011237                   |

İminoksi radikalinin *R1* ve *R2* konformasyon izomerine ait  $g(\theta)$  ve  $A(\theta)$  eğrileri en küçük kareler yöntemi kullanılarak çizdirilmiştir. Spektroskopik yarıлма sabiti  $g$  nin değerinin doğruluğu *DPPH* standart örneğinin değeri olan  $g = 2,0036$  ile kıyaslanarak tespit edilmiştir. Şekil 7.28 de *R1* ve *R2* izomerindeki  $^{14}\text{N}$  yarıłmasının  $A_N(\theta)$  eğrileri, Şekil 7.29 da *R2* izomerindeki hidrojen yarıłmasının  $A_H(\theta)$  eğrisi ve Şekil 7.30 da ise *R1* ve *R2* izomerine ait  $g(\theta)$  eğrileri görölmektedir. Burada  $\theta^\circ$  açısı manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıdır.





Şekil 7.29 TPO tek kristalinde tespit edilen iminoksi radikalinde R2 izomeri için  $(A_H)_{R2} - \theta^\circ$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır



## 7.5. CHOLESTERYL CHLORIDE Tek Kristallerinin ESR ile İncelenmesi

Kolesterol, hayvanların vücut dokularındaki hücre zarlarında bulunan ve kan plazmasında taşınan bir sterol, yani bir steroid ve alkol birleşimidir. Daha düşük miktarlarda bitkilerde de bulunur. İlk defa 1754 de safra taşlarında kolesterol bulunduğu için bu maddenin ismi Yunanca *chole-* (safra) ve *steros* (katı) sözcükleri ile kimyadaki *-ol* ekinden türetilmiştir.

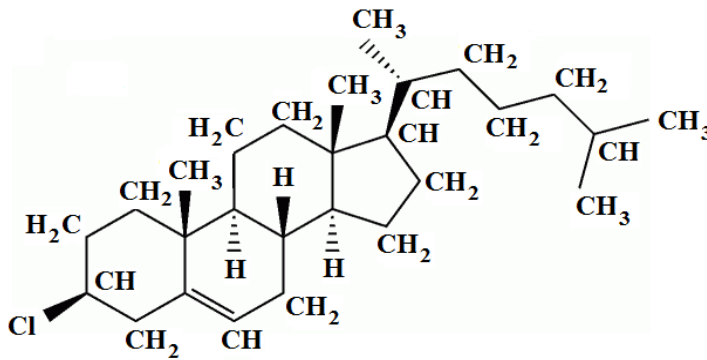
Kolesterol hücre zarlarının (*membranlarının*) inşası ve bakımı için gereklidir. Kolesterol, yağların sindirimine yarayan safranın sentezlenmesinde kullanılır. Ayrıca aralarında yağda çözünen vitaminlerin (*A, D, E ve K vitaminleri* gibi) metabolizmasında rolü önemlidir. Aldosteron, testosteron, östrojen ve projesteron gibi steroid hormonlarının ve kortizolün sentezlerinde yer alır. Başka araştırmalar kolesterolün sinir hücrelerinin diğer sinir hücrelerine veya diğer hücrelere mesaj iletmesine olanak tanıyan özelleşmiş bağlantı noktalarında (*sinaps*) ve bağışıklık sistemi hücrelerinin işlevlerinde rol oynadığını gösterir. Hücre zarlarının yapısına etkisi sonucunda hücre sinyal iletimine ve hücre zarlarındaki iyon ve proton geçirgenliğine de etki eder. Kolesterol kanda normalden fazla bulunursa damarlarda birikerek damar sertleşmesine (*ateroskleroz*) yol açar. Bazen de safra pigmentleri (safra rengini veren boya maddeleri) ile birleşerek safra taşlarının oluşumunda rol oynar. Bir *kolesteril ester*, kolesterolün bir asit ile tepkiyerek oluşturduğu bir esterdir. Kolesterolün esterleşmesi onun hücre içinde depolanmasını ve kanda taşınmasını sağlar. Çok miktarda kolesterolün depolanması veya taşınması gerektiği zaman kolesterol, yağ asitleri ile esterleşerek yağ esteri haline gelir. Kolesterolün esterleşmesi sayesinde kolesterol hücre zarlarına çözünmek (ve hücre zarının yapısını bozmak) yerine, sitoplazmada, kolesteril esterlerden oluşmuş yağ damlacıkları halinde birikir.

Kolesterol ve onun esterleri biyolojik mekanizmalarda çok önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle kolesterol ve onun esterleri üzerine çok sayıda deneysel çalışma vardır (Goheen ve ark. 1977, Bush ve Levin 1980, Faiman ve Larsson 1976, Di Vizio ve ark. 2008, Ikonen 2008) Biyolojik açıdan önemli olan bu maddelerin manyetik

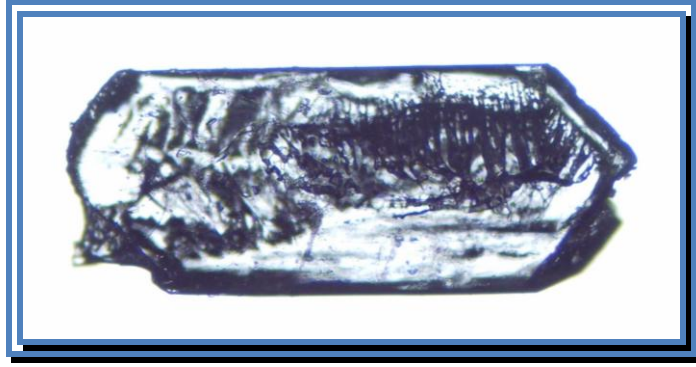
özelliklerinin tespit edilmesi de çok önemlidir. Bu amaçla yapılmış birçok *ESR* çalışması mevcuttur (Rexroad ve Gordy 1959, Hellinger 1969, Krzyminiewski ve ark. 1982, Krzyminiewski ve ark. 1983, Hafez ve ark. 1985, Szyzewski ve ark. 1986, Krzyminiewski ve ark. 1987, Krzyminiewski ve ark. 1990, Szyzewski ve Möbius 1994, Szyzewski 1996, Szyzewski ve ark. 1998, Szyzewski ve ark. 2005). Bu maddeler üzerine *ENDOR* çalışmaları da yapılmıştır (Henriksen ve Sagstuen 1985). Örneğin cholesteryl acetate, cholesteryl chloroformate ve cholesteryl benzote bileşiklerinde oluşan radyasyon hasarı *ESR* tekniği ile çalışılmış ve yapılarında kararlı yapıda *sigma* radikalleri oluştuğu tespit edilmiştir (Yiğit ve ark. 2003, Çalışkan ve ark. 2004).

Kolesteril esterlerinin insan yaşamındaki önemi bu maddelerde oluşan radikalik yapıların tespit edilmesini ve bu radikallerin özelliklerinin ortaya konmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu nedenle bir kolesterol esteri olan **cholesteryl chloride** bileşiği *TAEK SANAEM* de yer alan  $^{60}\text{Co}-\gamma$  kaynağıyla ışınlanarak *ESR* tekniği ile çalışılmıştır.

Kimyasal yapısı aşağıdaki gibi olan ve *3-chlorocholest-5-ene* veya *3 $\beta$ -chlorocholest-5-ene* olarak da isimlendirilen cholesteryl chloride saç boyalarında, makyaj malzemelerinde ve bazı diğer kozmetik uygulamalarında kullanılmaktadır.



Cholesteryl chloride ( $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{Cl}$ ) maddesi toz halde Merck şirketinden satın alınmış ve *etanol-kloroform* çözeltisinde yavaş buharlaşmayla kristallendirilmiştir. Elde edilen tek kristalin Olympus *BX51* ışık mikroskobu ve Olympus *DP12* dijital kamera kullanılarak çekilen resmi Resim 7.5 de görülmektedir.



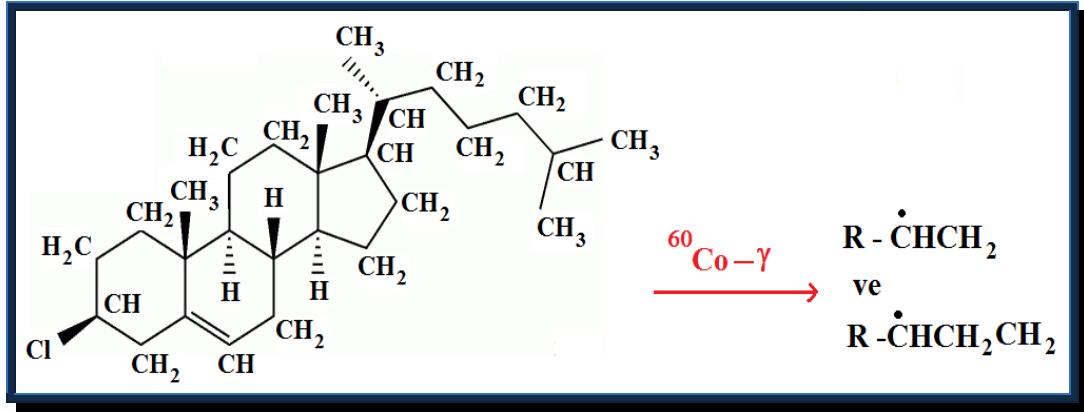
**Resim 7.5** Cholesteryl chloride tek kristalinin resmi

Cholesteryl chloride kristalleri birim hücrede iki molekül içerir,  $P2_1$  *monoklinik* uzay grubundadır. Birim hücre parametreleri  $a = 10.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.61 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 131^\circ \pm 1^\circ$  olarak hesaplanmıştır (Vani ve Vijayan 1979).

Cholesteryl chloride tek kristalleri oda sıcaklığında doz hızı  $0,99 \text{ kGray/saat}$  olan ve *TAEK SANAEM* de bulunan  $^{60}\text{Co}-\gamma \text{ Cell Px-}\gamma \text{-30}$  “*ISSLODOVATEL*” kaynağında yaklaşık 96 saat ışınlanmıştır. *ESR* spektrumları Bruker *EMX081* model X-band *ESR* spektrometresi kullanılarak  $100\text{kHz}$  modülasyon frekansında alınmıştır. Yüksek ve düşük sıcaklık ölçümleri  $123\text{-}450\text{K}$  sıcaklık aralığında Bruker sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak yapılmıştır.

Işınlanmış cholesteryl chloride tek kristalinin *ESR* spektrumları birbirine dik  $x,y,z$  ekseninde  $10$  ar derecelik açı aralıklarla alınmıştır.  $123\text{-}450\text{K}$  sıcaklık aralığında yapılan sıcaklık çalışmasında spektrumların sıcaklıktan bağımsız olduğu fakat manyetik alanın yönelimine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Tek kristalin eksen çalışması  $123\text{K}$  de yapılmıştır. Maddenin kimyasal yapısı ve alınan *ESR* spektrumları incelendiğinde cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan radikalin  $R-\dot{C}HCH_2$  olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca  $z$  ekseninde radikalin  $R-\dot{C}HCH_2CH_2$  biçiminde davrandığı anlaşılmıştır. Çiftlenimsiz elektron delokalizedir ve hesaplanan *ESR* parametreleri anizotropiktir.

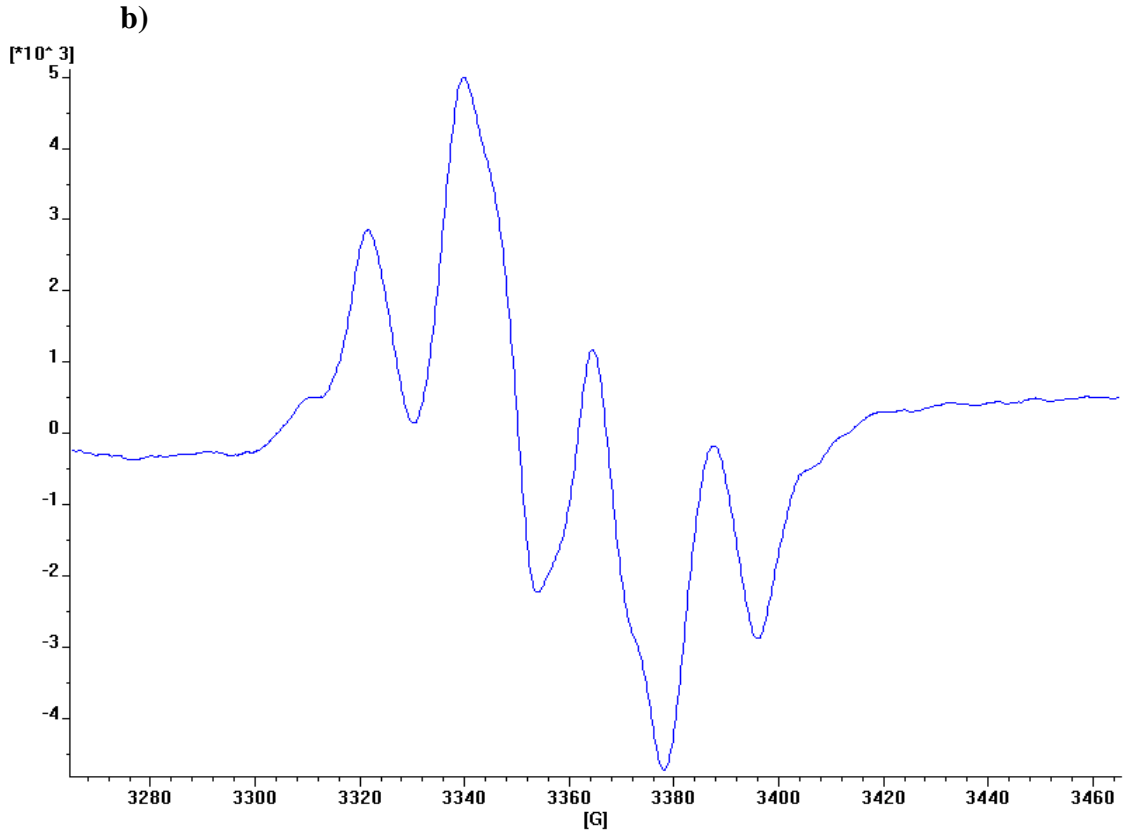
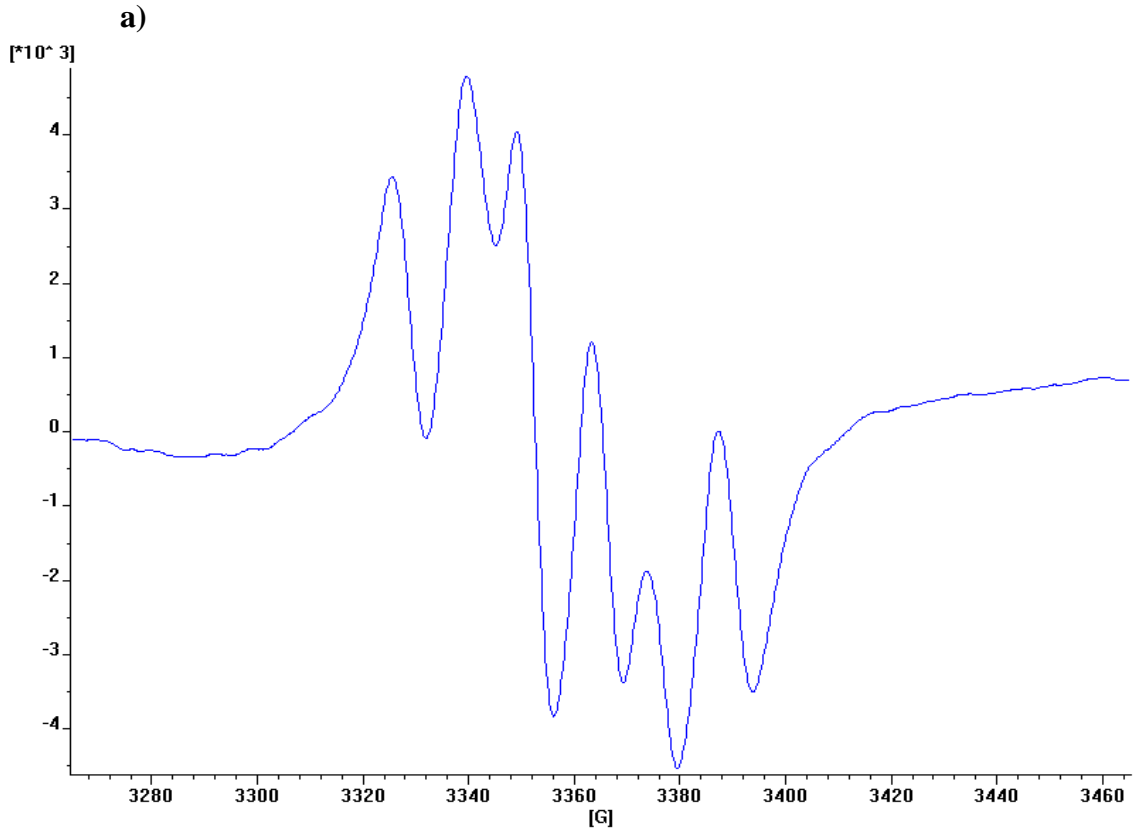




Şekil 7.31 Cholesteryl chloride tek kristalinde ışınlama yoluyla oluşan radikallerin gösterimi

Şekil 7.32a ve Şekil 7.32b de verilen *ESR* spektrumları sırasıyla 1:1:2:2:1:1 ve 1:3:3:1 şiddet oranlarında piklere sahiptir. Şekil 7.32a da  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$  radikalindeki  $\alpha$  ve  $\beta$  protonlarından kaynaklanan toplam 6 pik vardır. Burada önce  $\text{C}_\alpha$  karbonuna bağlı  $\text{H}_\alpha$  protonu (1:1) şiddet oranında ikiliye (*doublet*) yarımış daha sonra  $\text{C}_\beta$  karbonuna bağlı  $\text{H}_\beta$  protonları (1:1) yarılımlarının her birini (1:2:1) şiddet oranında üçlüye (*triplet*) yarımıştır.

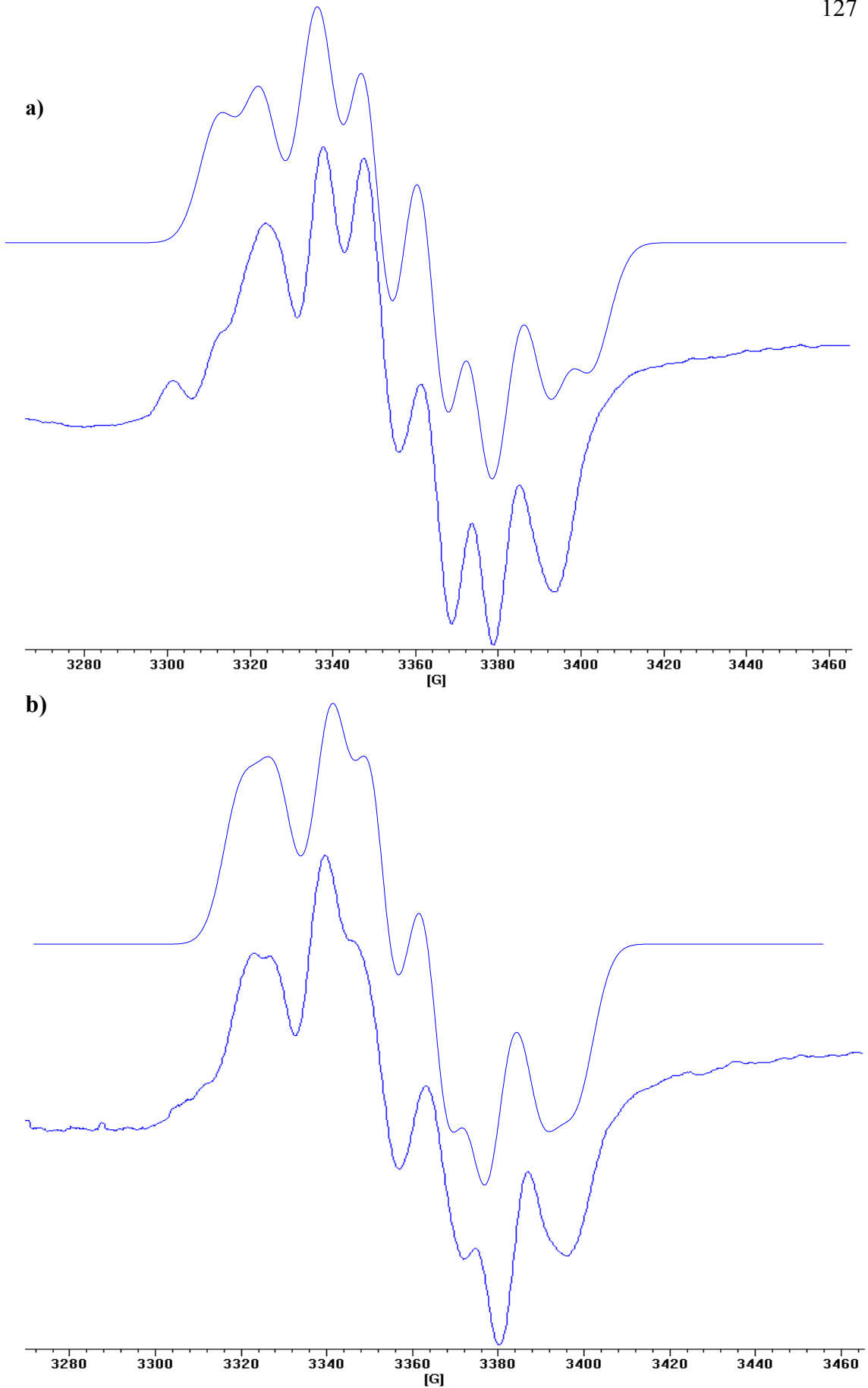
Ayrıca  $\alpha$  ve  $\beta$  proton yarılımlarına ek olarak  $z$  ekseninde alınan *ESR* spektrumlarında  $\gamma$  proton yarılımları gözlenmiş ve  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$  formundaki radikal  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2$  formunda ortaya çıkmıştır.  $z$  ekseninde 10 ar derece açı aralıklarıyla alınan spektrumlarda  $\gamma$  proton yarılımlarının 7-9 *G* aralığında değerler aldığı tespit edilmiştir. Deneysel spektrumlar *Bruker WinSim Simfonia* simülasyon programı kullanılarak simüle edilmiştir. Şekil 7.33a ve Şekil 7.33b de sırasıyla 123K sıcaklığında  $H//z$  ve manyetik alan  $z$  eksenine ile  $50^\circ$  açı yaparken alınan deneysel *ESR* spektrumları (altta) ve bu spektrumların simülasyonları (üstte) verilmiştir. Her iki spektrumda da radikal  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2$  biçimindedir.



Şekil 7.32 Cholesteryl chloride tek kristalinin ESR spektrumları

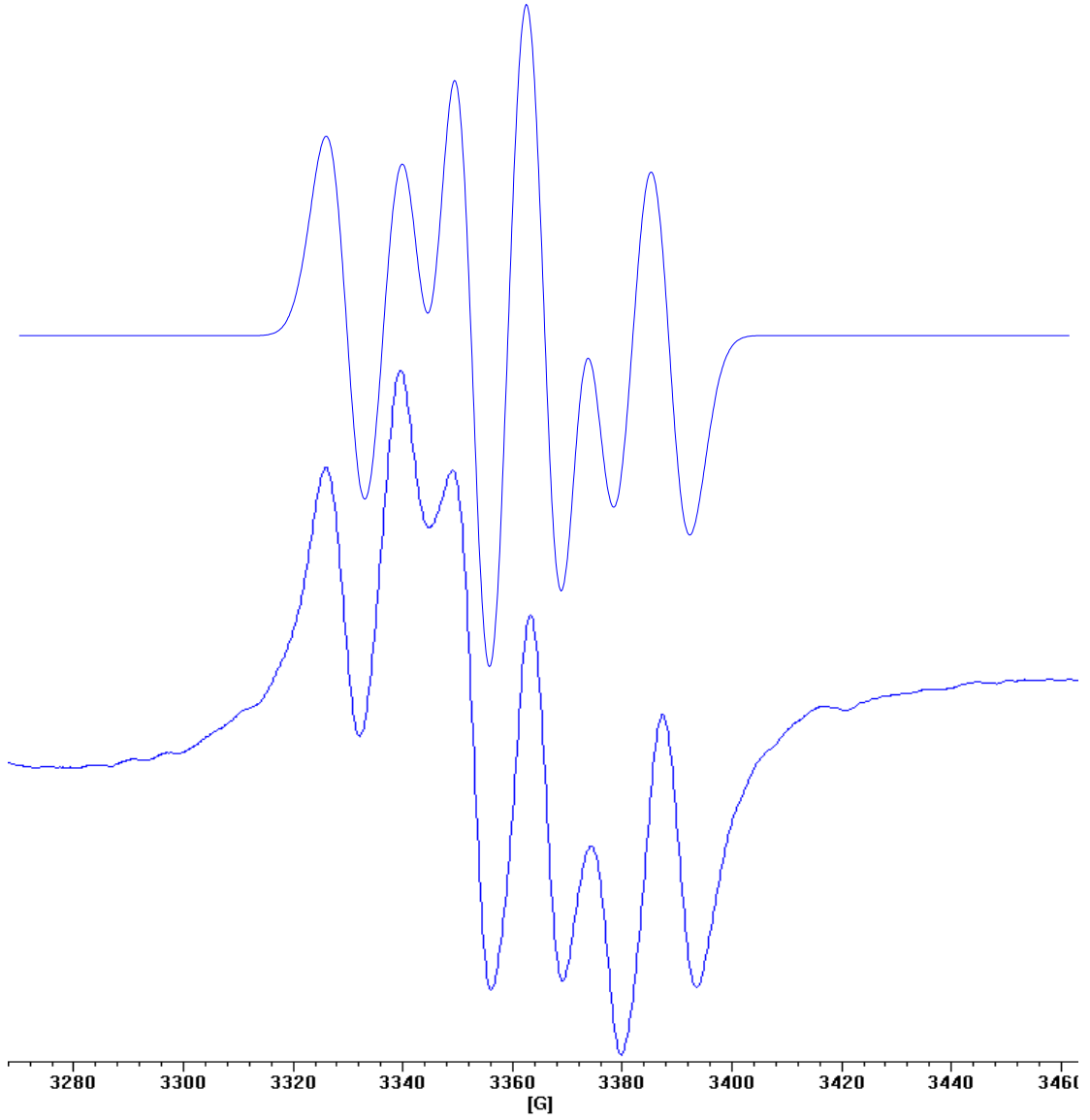
(a) manyetik alan  $y$  eksenine ile  $40^\circ$  açı yapıyor

(b) manyetik alan  $x$  eksenine ile  $110^\circ$  açı yapıyor



**Şekil 7.33** Cholesteryl chloride tek kristalinin  $123K$  de  $ESR$  spektrumu(alta) ve spektrumun simülasyonu(üstte) **(a)**  $H//z$  **(b)**  $H$  ile  $z$  eksenini arasındaki açı  $50^\circ$

Şekil 7.34 de ise  $R-\dot{C}HCH_2$  radikaline ait  $123K$  sıcaklığında manyetik alan  $y$  eksenine ile  $50^\circ$  açı yaparken alınmış *ESR* spektrumu (altta) ve bu spektrumun simülasyonu verilmiştir.



**Şekil 7.34** Cholesteryl chloride tek kristalinin  $123K$  de manyetik alan ile  $y$  eksenine arasındaki açı  $50^\circ$  iken alınmış altta *ESR* spektrumu ve üstte spektrumun simülasyonu

Şekil 7.33 ve Şekil 7.34 de verilen simülasyonlara ait *ESR* parametreleri Tablo 7.19 da yer almaktadır.

**Table 7.19** Şekil 7.33 ve Şekil 7.34 de yer alan simülasyonların *ESR* parametreleri

|                           | <b>Şekil 7.33a</b>  | <b>Şekil 7.33b</b>  | <b>Şekil 7.34</b>                              |
|---------------------------|---|---|--|
| radikal tipi              | $R - \dot{C}HCH_2CH_2$  | $R - \dot{C}HCH_2CH_2$  | $R - \dot{C}HCH_2$                             |
| aşırı ince yapı sabitleri | $a_{H\alpha} = 15G$<br>$a_{H2\beta} = 24G$<br>$a_{H2\gamma} = 9G$ | $a_{H\alpha} = 14.7G$<br>$a_{H2\beta} = 23.7G$<br>$a_{H2\gamma} = 7G$ | $a_{H\alpha} = 13.6G$<br>$a_{H2\beta} = 23.8G$ |

Işınlanmış cholesteryl chloride tek kristalinde tespit edilen  $R - \dot{C}HCH_2$  ve  $R - \dot{C}HCH_2CH_2$  radikallerine ait hesaplanan *ESR* parametreleri Tablo 7.20 de verildiği gibidir.

**Table 7.20** Cholesteryl chloride tek kristalinde tespit edilen  $R - \dot{C}HCH_2$  ve  $R - \dot{C}HCH_2CH_2$  radikallerinin *ESR* parametreleri

|                                       | <b>Asal Değerler</b>   | <b>Doğrultu Kosinüsleri</b>   |
|---------------------------------------|--|---|
| $A_{CH_\alpha} (G)$                   | $A_{xx} = 18,78$<br>$A_{yy} = 18,05$<br>$A_{zz} = 13,62$<br>$a_{av} = 16,82$             | $\begin{pmatrix} 0,878284801 & 0,125757179 & 0,461303523 \\ -0,007221285 & 0,968170649 & -0,250186826 \\ -0,478083321 & 0,216404083 & 0,851237694 \end{pmatrix}$    |
| $A_{CH_{2\beta}} (G)$                 | $A_{xx} = 23,63$<br>$A_{yy} = 24,19$<br>$A_{zz} = 23,01$<br>$a_{av} = 23,94$             | $\begin{pmatrix} 0,516182499 & -0,0853467800 & 0,071751942 \\ 0,301180644 & 0,259302357 & 0,917634190 \\ -0,801776682 & -0,452056414 & 0,390895320 \end{pmatrix}$   |
| $g$                                   | $g_{xx} = 2,004360$<br>$g_{yy} = 2,003541$<br>$g_{zz} = 2,001765$<br>$g_{av} = 2,003222$ | $\begin{pmatrix} 0,024981146 & 0,907048422 & -0,420284549 \\ -0,0709534498 & -0,280073409 & -0,646621746 \\ -0,704227761 & 0,314359738 & 0,636585592 \end{pmatrix}$ |
| $R - \dot{C}HCH_2CH_2$ radikali için, |  | $a_{CH_{2\gamma}} (G) \cong 7 - 9G$   |

**Tablo 7.21**  $R - \dot{C}H_{\alpha}CH_{2\beta}$  radikaline ait  $A_{H\alpha}$  (G) değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^{\circ}$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı ( $\theta^{\circ}$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|--------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                        | 16,54                   | 16,48                      | 18,95                   | 18,88                      | 15,10                   | 15,12                      |
| 10                       | 16,84                   | 16,87                      | 18,20                   | 18,03                      | 15,30                   | 15,34                      |
| 20                       | 17,40                   | 17,44                      | 16,84                   | 16,98                      | 15,60                   | 15,63                      |
| 30                       | 18,00                   | 18,11                      | 15,92                   | 15,85                      | 16,00                   | 15,94                      |
| 40                       | 18,95                   | 18,81                      | 14,74                   | 14,78                      | 16,30                   | 16,26                      |
| 50                       | 19,48                   | 19,45                      | 14,78                   | 13,91                      | 16,50                   | 16,52                      |
| 60                       | 20,00                   | 19,96                      | 13,25                   | 13,32                      | 16,70                   | 16,72                      |
| 70                       | 20,30                   | 20,27                      | 13,05                   | 13,11                      | 16,80                   | 16,81                      |
| 80                       | 20,35                   | 20,34                      | 13,35                   | 13,28                      | 16,80                   | 16,79                      |
| 90                       | 20,15                   | 20,18                      | 14,02                   | 13,83                      | 16,70                   | 16,67                      |
| 100                      | 19,75                   | 19,79                      | 14,65                   | 14,68                      | 16,40                   | 16,45                      |
| 110                      | 19,15                   | 19,22                      | 15,79                   | 15,73                      | 16,20                   | 16,16                      |
| 120                      | 18,42                   | 18,55                      | 16,84                   | 16,85                      | 15,80                   | 15,84                      |
| 130                      | 17,89                   | 17,85                      | 17,89                   | 17,92                      | 15,50                   | 15,53                      |
| 140                      | 17,37                   | 17,21                      | 18,72                   | 18,80                      | 15,30                   | 15,26                      |
| 150                      | 16,84                   | 16,70                      | 19,25                   | 19,38                      | 15,10                   | 15,07                      |
| 160                      | 16,32                   | 16,39                      | 19,55                   | 19,60                      | 15,00                   | 14,98                      |
| 170                      | 16,25                   | 16,31                      | 19,47                   | 19,42                      | 15,00                   | 14,99                      |
| 180                      | 16,40                   | 16,48                      | 18,95                   | 18,88                      | 15,10                   | 15,12                      |

**Tablo 7.22**  $R - \dot{C}H_{\alpha}CH_{2\beta}$  radikaline ait  $A_{H2\beta}$  (G) değerinin manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^{\circ}$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

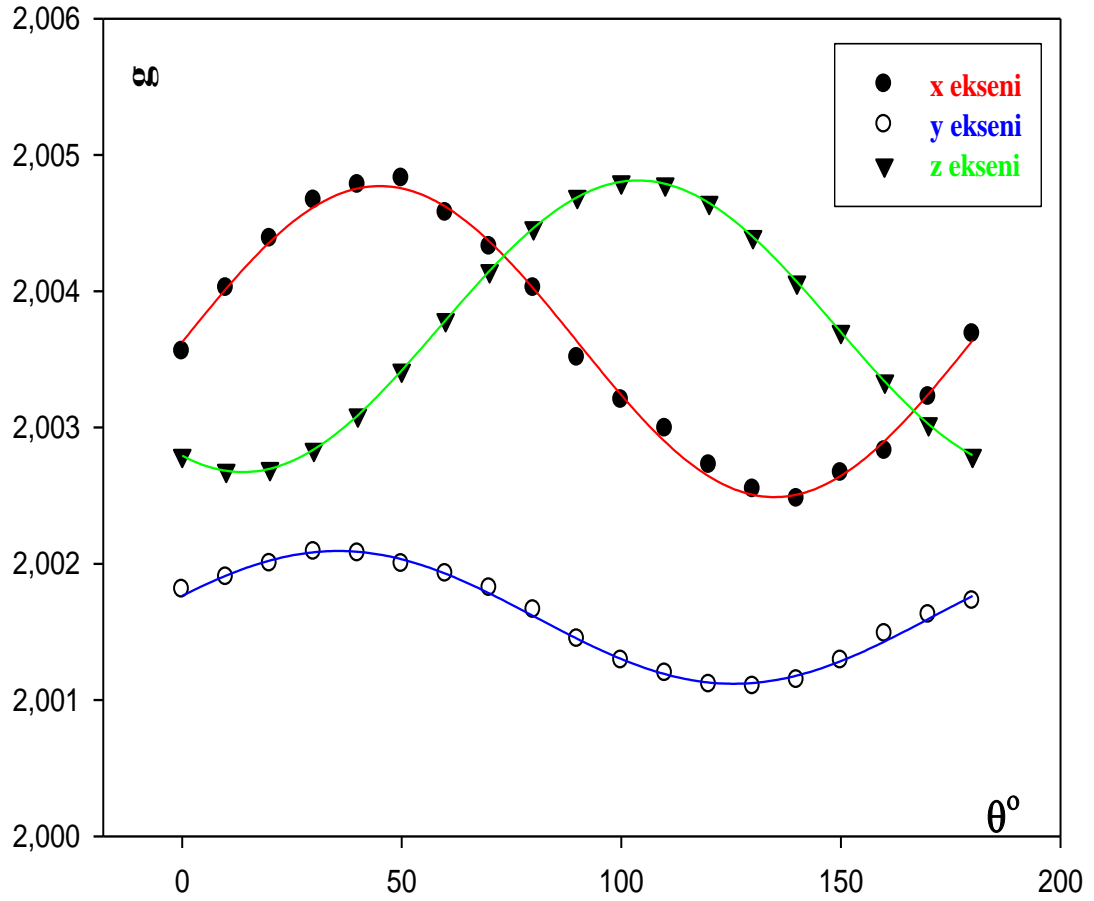
| Açı ( $\theta^{\circ}$ ) | Ölçülen Değer (x eksen) | Hesaplanan Değer (x eksen) | Ölçülen Değer (y eksen) | Hesaplanan Değer (y eksen) | Ölçülen Değer (z eksen) | Hesaplanan Değer (z eksen) |
|--------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 0                        | 23,68                   | 23,66                      | 23,68                   | 23,68                      | 24,05                   | 24,06                      |
| 10                       | 23,47                   | 23,44                      | 23,63                   | 23,63                      | 24,08                   | 24,09                      |
| 20                       | 23,16                   | 23,16                      | 23,58                   | 23,60                      | 24,15                   | 24,16                      |
| 30                       | 22,84                   | 22,87                      | 23,63                   | 23,63                      | 24,30                   | 24,27                      |
| 40                       | 22,63                   | 22,60                      | 23,68                   | 23,69                      | 24,40                   | 24,40                      |
| 50                       | 22,32                   | 22,38                      | 23,80                   | 23,78                      | 24,55                   | 24,55                      |
| 60                       | 22,21                   | 22,24                      | 23,89                   | 23,89                      | 24,70                   | 24,68                      |
| 70                       | 22,21                   | 22,19                      | 24,00                   | 24,01                      | 24,80                   | 24,80                      |
| 80                       | 22,32                   | 22,25                      | 24,11                   | 24,12                      | 24,85                   | 24,87                      |
| 90                       | 22,42                   | 22,40                      | 24,21                   | 24,21                      | 24,90                   | 24,90                      |
| 100                      | 22,63                   | 22,62                      | 24,26                   | 24,27                      | 24,85                   | 24,88                      |
| 110                      | 22,84                   | 22,90                      | 24,32                   | 24,29                      | 24,80                   | 24,81                      |
| 120                      | 23,16                   | 23,19                      | 24,26                   | 24,27                      | 24,70                   | 24,69                      |
| 130                      | 23,47                   | 23,46                      | 24,21                   | 24,21                      | 24,60                   | 24,56                      |
| 140                      | 23,68                   | 23,68                      | 24,11                   | 24,12                      | 24,40                   | 24,41                      |
| 150                      | 23,80                   | 23,82                      | 24,00                   | 24,01                      | 24,30                   | 24,28                      |
| 160                      | 23,89                   | 23,87                      | 23,89                   | 23,89                      | 24,15                   | 24,16                      |
| 170                      | 23,79                   | 23,81                      | 23,80                   | 23,78                      | 24,08                   | 24,09                      |
| 180                      | 23,68                   | 23,66                      | 23,68                   | 23,69                      | 24,05                   | 24,06                      |

**Tablo 7.23**  $R - \dot{C}H_{\alpha}CH_{2\beta}$  radikaline ait  $g$  değerinin manyetik alanla  $x, y, z$  eksenleri arasındaki açıya ( $\theta^{\circ}$ ) bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

| Açı<br>( $\theta^{\circ}$ ) | Ölçülen<br>Değer<br>( $x$ eksen) | Hesaplanan<br>Değer<br>( $x$ eksen) | Ölçülen<br>Değer<br>( $y$ eksen) | Hesaplanan<br>Değer<br>( $y$ eksen) | Ölçülen<br>Değer<br>( $z$ eksen) | Hesaplanan<br>Değer<br>( $z$ eksen) |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 0                           | 2,003556                         | 2,003634                            | 2,001810                         | 2,001764                            | 2,002794                         | 2,002796                            |
| 10                          | 2,004021                         | 2,004024                            | 2,001900                         | 2,001912                            | 2,002683                         | 2,002683                            |
| 20                          | 2,004383                         | 2,004346                            | 2,002000                         | 2,002023                            | 2,002697                         | 2,002698                            |
| 30                          | 2,004665                         | 2,004620                            | 2,002085                         | 2,002084                            | 2,002838                         | 2,002839                            |
| 40                          | 2,004778                         | 2,004754                            | 2,002075                         | 2,002088                            | 2,003089                         | 2,003089                            |
| 50                          | 2,004825                         | 2,004753                            | 2,001998                         | 2,002033                            | 2,003419                         | 2,003418                            |
| 60                          | 2,004573                         | 2,004616                            | 2,001925                         | 2,001927                            | 2,003790                         | 2,003786                            |
| 70                          | 2,004325                         | 2,004361                            | 2,001820                         | 2,001782                            | 2,004149                         | 2,004149                            |
| 80                          | 2,004021                         | 2,004017                            | 2,001658                         | 2,001616                            | 2,004463                         | 2,004463                            |
| 90                          | 2,003509                         | 2,003627                            | 2,001446                         | 2,001449                            | 2,004693                         | 2,004691                            |
| 100                         | 2,003199                         | 2,003237                            | 2,001289                         | 2,001301                            | 2,004801                         | 2,004803                            |
| 110                         | 2,002989                         | 2,002894                            | 2,001194                         | 2,001189                            | 2,004785                         | 2,004788                            |
| 120                         | 2,002722                         | 2,002641                            | 2,001112                         | 2,001128                            | 2,004649                         | 2,004647                            |
| 130                         | 2,002544                         | 2,002507                            | 2,001098                         | 2,001125                            | 2,004399                         | 2,004397                            |
| 140                         | 2,002474                         | 2,002508                            | 2,001145                         | 2,001180                            | 2,004065                         | 2,004068                            |
| 150                         | 2,002665                         | 2,002645                            | 2,001289                         | 2,001286                            | 2,003702                         | 2,003700                            |
| 160                         | 2,002825                         | 2,002900                            | 2,001485                         | 2,001431                            | 2,003339                         | 2,003337                            |
| 170                         | 2,003221                         | 2,003244                            | 2,001624                         | 2,001597                            | 2,003025                         | 2,003023                            |
| 180                         | 2,003685                         | 2,003634                            | 2,001725                         | 2,001764                            | 2,002794                         | 2,002796                            |

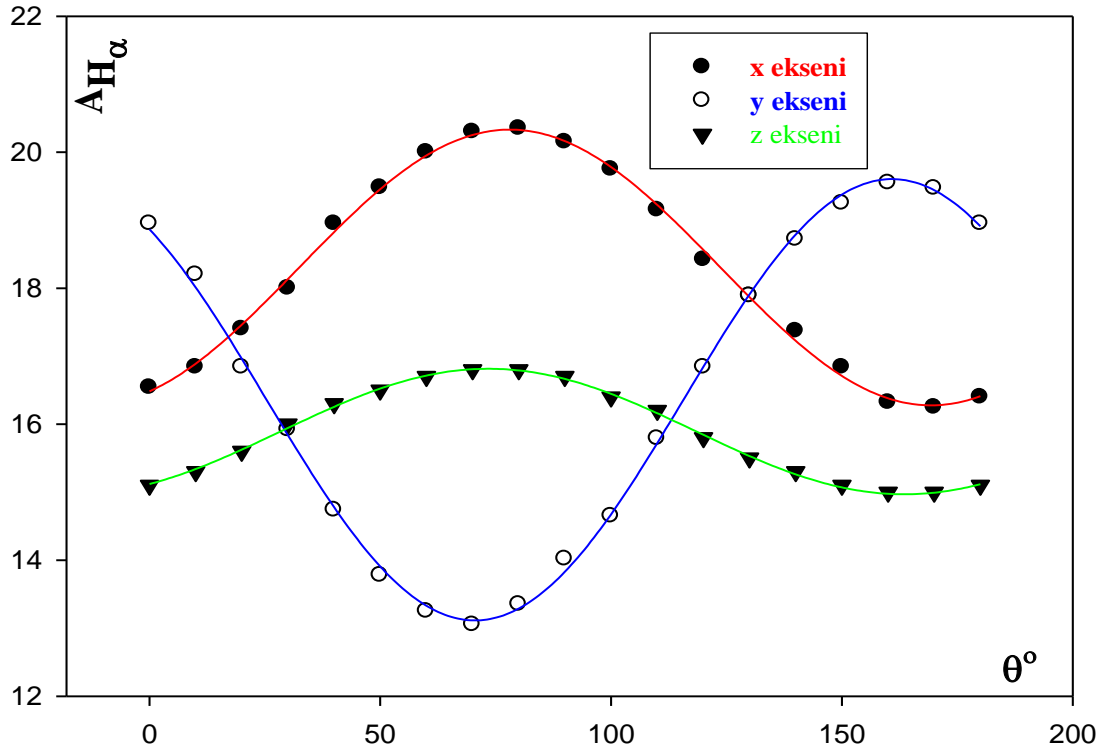
Cholesteryl chloride tek kristallerinde oluşan radikaller ile ilgili hesaplanan değerler literatürde verilen benzer radikallere ait değerlerle uyum içindedir (Yiğit ve ark. 2003, Çalışkan ve ark. 2004, Symons 1959, Fessenden ve Schuler 1963, Birey 2002, Osmanoglu ve ark. 2002, Ayscough ve Thomson 1962, Heller 1962, Bales ve ark. 1969, Smaller ve Matheson 1958, Dixon ve Norman 1964).

Tespit edilen  $R - \dot{C}HCH_2$  radikale ait  $g$ -faktörü *DPPH* örneğinin değeri  $g = 2.0036$  ile kıyaslanarak hesaplanmıştır ve  $g(\theta)$  grafiği Şekil 7.35 de görülmektedir. Ayrıca  $R - \dot{C}HCH_2$  radikalinde protonlara ait aşırı ince yapı etkileşme tensörü  $A(\theta)$  grafikleri Şekil 7.36 ve Şekil 7.37 de verilmiştir.

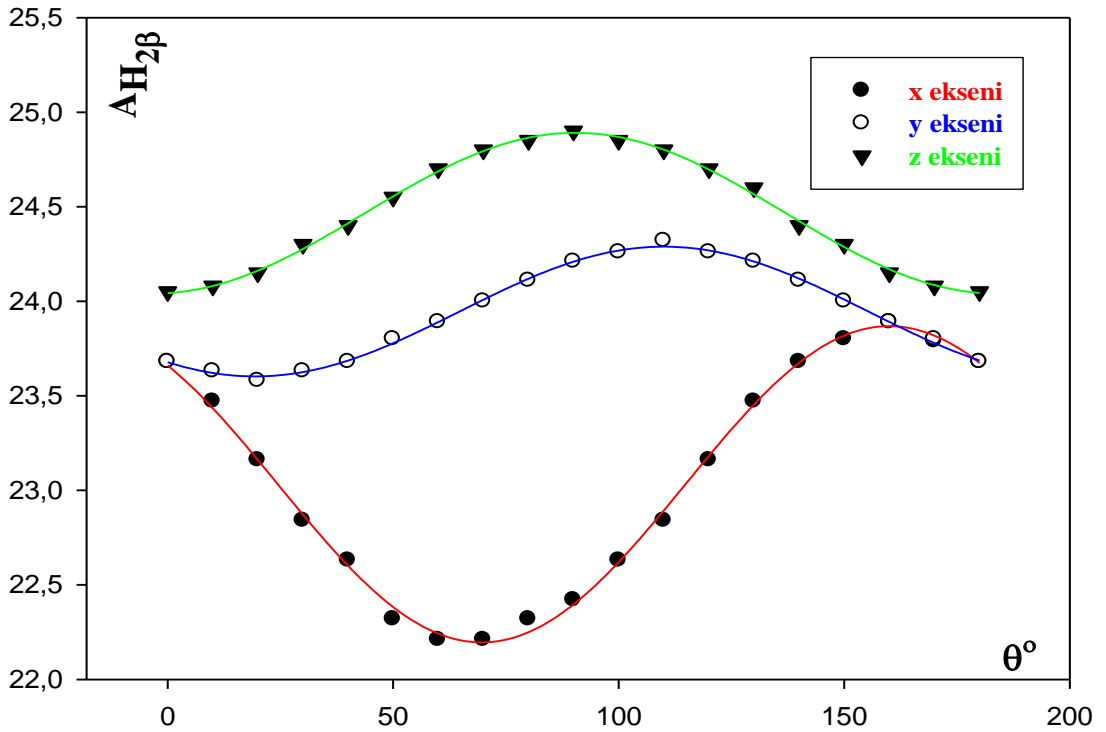


Şekil 7.35 Cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan  $R-\dot{C}HCH_2$  radikalinin  $g(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla  $x,y,z$  eksenleri arasındaki açıdır





Şekil 7.36 Cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan  $R-\dot{C}HCH_2$  radikalinin  $A_{H\alpha}(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır



Şekil 7.37 Cholesteryl chloride tek kristalinde oluşan  $R-\dot{C}HCH_2$  radikalinin  $A_{H2\beta}(\theta)$  grafiği,  $\theta^\circ$  manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki açıdır

## 8. SONUÇ

Bu çalışmada biyolojik öneme sahip 5 farklı bileşiğin temin edilen toz numunelerinde tek kristaller elde edilerek  $^{60}\text{Co} - \gamma$  ışınları ile ışınlanmış ve oluşan radikallerin *ESR* spektrumları *TAEK SANAEM* Teknoloji Bölümü Malzeme Araştırma Birimi *ESR* Laboratuvarında yer alan *X*-band Bruker *EMX-081 ESR* spektrometresi ile kaydedilmiştir.

*ESR* tekniği kullanılarak manyetik özellikleri belirlenen bu maddeler sırasıyla **3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ), **4-phenylsemicarbazide** ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHNH}_2$ ), **2,5-di-tert-butylhydroquinone**  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_2-1,4-(\text{OH})_2$ , **2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone oxime** ( $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$ ) ve **cholesteryl chloride** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{Cl}$ ) maddeleridir.

Bir quinone türevidir olan ışınlanmış **3,5-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone** (*DTBQ*) tek kristalinde  $R - \dot{\text{C}}_{\alpha} \text{H}_{2\alpha} \text{C}_{\beta} \text{H}_{\beta}$  veya  $R - \dot{\text{C}}_{\gamma} \text{H}_{2\gamma} \text{C}_{\sigma} \text{H}_{\sigma}$  radikali olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yalnızca bazı yönelimlerde  $R - \dot{\text{C}}_{\alpha} \text{H}_{3\alpha} \text{C}_{\beta} \text{H}_{3\beta}$  radikaline ait *ESR* piklerine rastlanmıştır.  $R - \dot{\text{C}}_{\alpha} \text{H}_{2\alpha} \text{C}_{\beta} \text{H}_{\beta}$  radikali için belirlenen *g*-faktörü aşırı ince yapı sabitleri sırasıyla  $g = 2,0077$ ,  $(a_{\text{CH}_{2\alpha}})_{av} = 50,07 \text{ G}$ ,  $(a_{\text{CH}_{\beta}})_{av} = 14,39 \text{ G}$  ortalama değerlerine sahip ve anizotropiktir. Ayrıca yalnızca bazı spektrumlarda gözlenen  $R - \dot{\text{C}}_{\alpha} \text{H}_{3\alpha} \text{C}_{\beta} \text{H}_{3\beta}$  radikaline ait *g*-faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri  $g = 2,0074$ ,  $(a_{\text{CH}_{3\alpha}})_{av} \cong (a_{\text{CH}_{3\beta}}) = 7,5 \text{ G}$  değerlerinde ve izotropiktir. Ayrıca tespit edilen radikallere ait *ESR* parametrelerinin  $123-450\text{K}$  sıcaklık aralığında alınan spektrumlar dikkate alınarak sıcaklığa bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

Bir üre türevidir olan **4-phenylsemicarbazide** (*4PSC*) tek kristalinde  $\text{C}_6\text{H}_5 \dot{\text{N}}\text{H}$  biçiminde  $\pi$  radikali olduğu anlaşılmıştır. Oluşan radikalın *ESR* parametreleri bu tez çalışmasında deneysel olarak belirlenmiş başka bir çalışma grubumuz tarafından

da teorik olarak doğrulanmıştır. Deneysel olarak belirlenen *ESR* parametreleri anizotropiktir ve  $g = 2,00431$ ,  $a_{NH}^N = 8,85 G$ ,  $a_{NH}^H = 16,85 G$ ,  $a_{o,p}^H = 6,47 G$  ve  $a_m^H = 2,80 G$  izotropik değerlerine sahiptir. Radikale ait spektrumların her biri *Bruker WinSim Simfonia* simülasyon programı kullanılarak simüle edilmiştir.

Bir antioksidan olan **2,5-di-tert-butyl-hydroquinone (DTBHQ)** tek kristalinde phenyl halkasındaki *OH* hidrojenlerinden birinin kopması nedeniyle hydroquinone anyon radikali olduğu tespit edilmiştir. Hydroquinone anyon radikaline ait *g*-faktörü anizotropiktir ve izotropik değeri  $g_{av} = 2,0096$  olarak hesaplanmıştır. Radikaldeki  $H_\alpha$  protonunun çiftlenimsiz elektronla etkileşimi anizotropiktir ve izotropik değeri  $(a_{H7}^\alpha)_{iso} = 6,3 G$  büyüklüğündedir. Buna ek olarak  $H_\beta$  protonu ve özdeş iki  $H_\gamma$  protonu izotropik bulunmuştur ve sırasıyla  $(a_H^\beta) = 3.5 G$  ve  $(a_H^\gamma) = 2 G$  aşırı ince yapı değerlerine sahiptir.

Yine bir antioksidan olan bir oksim türevi **2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone-oxime (TPO)** tek kristalinde maddenin konformasyonel izomerlerinden gelen iki benzer iminoksi radikali ( $RC = \dot{N}O$ ) olduğu tespit edilmiştir. *R1* ve *R2* olarak isimlendirilen bu konformasyon izomerlerinin *ESR* parametreleri anizotropiktir. Radikallerin *g*-faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri sırasıyla  $(g_{iso})_{R1} = 2,01057$ ,  $(g_{iso})_{R2} = 2,009337$ ,  $[(a_N)_{iso}]_{R1} = 28,09 G$ ,  $[(a_N)_{iso}]_{R2} = 36,34 G$ ,  $[(a_H)_{iso}]_{R2} = 9,15 G$  olarak hesaplanmıştır.

Bir kolesterol esteri olan **cholesteryl chloride** tek kristalinde  $R-\dot{C}HCH_2$  ve  $R-\dot{C}HCH_2CH_2$  radikali olduğu anlaşılmıştır.  $R-\dot{C}HCH_2$  radikali için hesaplanan *ESR* parametreleri anizotropiktir ve  $g_{av} = 2,003222$ ,  $(a_{CH_\alpha})_{av} = 16,82 G$ ,  $(a_{CH_{2\beta}})_{av} = 23,94 G$  izotropik değerlerine sahiptir. Ayrıca  $R-\dot{C}HCH_2CH_2$  radikalinde  $\gamma$  protonu için aşırı ince yapı sabiti  $a_{CH_{2\gamma}}$  nın değeri  $7-9 G$  arasında değişmektedir.

Bu çalışmada ışınlanmış tek kristallerde *ESR* tekniğiyle belirlenen radikallere ait spektroskopik yarıлма faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri deneysel veriler kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle ve doğrultu kosinüsleri bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır. Herbir radikalın sıcaklığa ve manyetik alanla olan yönelimlerine bağılığı tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel olarak gözlenen spektrumlar simülasyon programı kullanılarak çizdirilmiş ve deneysel spektrumlarla simülasyon spektrumlarının uyumu gözlenmiştir.

Bu çalışmanın özellikle biyolojik ve tıbbi öneme sahip maddeler üzerine radyasyon hasarının belirlenmesi yönünde bir önemi vardır. Tespit edilen kararlı radikallerle ilgili *ESR* parametreleri literatüre kazandırılmış ve konu ile ilgili çalışmaların kullanımına sunulmuştur.

**KAYNAKLAR**

- Abragam, A., and Bleaney, B., 1970, Electron Paramagnetic Resonance Of Transition Ions, Celarendor Pres, 910p., Oxword.
- Apaydın, F., 1991, Manyetik rezonans, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 16, 600s, Ankara
- Ashiq, U., Jamal, R. A., Arshad, M. N., Maqsood, Z. T., Khan, I. U., 2009, 4-phenylsemicarbazide. *Acta Cryst., E* 65, o2360
- Atherton, N.M., 1973, Electron Spin Resonance Theory And Applications, John Wiley&Sons Inc., 435p., New York
- Ayscough, P.B. and Thomson, C., 1962, Electron resonance spectra of alkyl radicals in gamma irradiated alkyl halides, *The Faraday Society and Contributors*, 49, 1477-1494
- Bagguley, D.M.S. and Owen, J., 1957, Microwave properties of Solids, *Rept. Prog. Phys.*, 20, 304
- Bales, B.L, Schwartz, R.N. and Hanna, M.W., 1969, ESR studies of radical fragments produced in X-irradiated disodium succinate, *J.Chem.Phys.*, 51, 1974
- Beraldo, H., Gambino, D., 2004. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes, *Mini-Rev Med Chem.*, 4, 31-39.
- Berthet, G., 1956, Paramagnetic electron resonance, *Cahiers Phys.*, 67, 6
- Bethoux, M., Lemaire, H., Rassat, A., 1964, Oxidation des oximes par le tetraacetate de plomb, *Bull. Soc. Chim.Fr.* 1985
- Bleaney, B. and Stevens, K.W.H., 1953, Paramagnetic resonance, *Rept. Prog. Phys.*, 16, 108
- Bloch, F., 1946, Nuclear induction, *Phys. Rev.*, 70, 460-474
- Bloch, F., 1953, The principle of nuclear induction. *Science*, 118:425-430
- Bloch, F., Hansen, W.W., Packard, M., 1946a, Nuclear induction, *Phys Rev*, 69:127
- Bloch, F., Hansen, W.W. and Packard, M., 1946b, The Nuclear induction experiment, *Phys. Rev.*, 70, 474-485

Birey, M., 2002, Electron spin resonance of gamma irradiated single crystals of methyl glycinate hydrochloride, *Z.Naturforsch*, 57a, 36-38

Bowers, K.W., 1966, Electron Spin Resonance Of Radical Ions, *Advances in magnetic resonance*, Vol. 1, J. S. Waugh, Ed., Academic Press, N. Y.,

[www.bruker-biospin.com](http://www.bruker-biospin.com)

Burakevich, J.V., Lore, A.M., and Volpp, G.P., 1971, Phenyl-glyoxime. Separation, characterization and structure of three isomers, *J.Org.Chem.* 36(1):1-4

Bush, S.F., Levin, H., Lewin, I.W., 1980, Cholesteryl-lipid interactions: An infrared and raman spectroscopic study of the carbonyl stretching mode region of 1,2-dipalmitoyl phosphatidylcholine bilayers, *Chem. Phys. Lipids*, 27, 101-111

Carrington, A., and McLachlan, A.D., 1969, Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics, Harper and Row, New York.

Claridge, R. F. C., and Greenway, F. T., 1972. Electron spin resonance study of X-irradiated single crystals of thiosemicarbazide, *J. Magn. Res.*, 8, 316-324.

Cotele, N., Moreau, S., Bernier, J.S., Catteau, J.P., Henichart, J.P., 1991, Antioxidant properties of natural hydroquinones from the marine colonial tunicate *Aplidium californicum*, *Free Radical Biology and Medicine* 11, 63-68.

Cummerow, R.L., Halliday D., Moore, G.E., 1947, Paramagnetic resonance absorption in salts of the iron group, *Phys. Rev.* 72, 1233-1240

Çalışkan, B., Aras, E., Aşık, B., Büyüm, M., Birey, M., 2004, EPR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl benzoate, *Rad.Eff.&Def. in Solids*, 159, 1-5

Dixon, W.T. and Norman, R.O.C. and Buley, A., 1964, Electron spin resonance studies of oxidation. Aliphatic acids and substituted acids, *J.Chem.Soc.*, 3625-3632

Di Vizio, D, Solomon, K.R. and Freeman, M.R., 2008, Cholesterol and cholesterol-rich membranes in prostate cancer:an update., *Tumori* 5, 633-639

Du, X. H., Guo, Hansell, C., Doyle, E., P. S., Caffrey, C. R., Holler, T. P., McKerrow, J. H., and Cohen, F. E., 2002. Synthesis and structure-activity relationship study of potent trypanocidal thiosemicarbazone inhibitors of the trypanosomal cysteine protease cruzain. *J.Med.Chem.* 45, 2695-2707.

Eaton, S.S. and Eaton, G.R., 1978, Interaction of spin labels with transition metals, *Coord.Chem.Rev.* 26, 207

- Ermer, O. and Röbbke, C., 1994, Crystal Structure of 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone: Polar stacking of nonpolar hydrogen-bonded sheets with trigonal symmetry, *Angewandte Chemie International Edition English* 33, 17, 1755-1757
- Faiman, R., Larsson, K.J. and Long, D.A. 1976, A raman spectroscopic study of the effect of hydrocarbon chain length and chain unsaturation on lecithin-cholesterol interaction, *J.Raman Spectroscopy*, 5(1), 3-7.
- Farmer, J.B., Gardner, C.L., Gerry, M.C.L., McDowell, C.A., and Raghunathan, P., 1971, Electron spin resonance of free radicals prepared by the reactions of methylene. deuteriomethyl and formaldiminoxy radicals, *J.Phys.Chem.* 70(16):2448-52
- Fessenden, R.W. and Schuler, R.H., 1963, Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals, *J.Chem.Phys.*, 39(9), 2147-2195
- Fox, W.M., and Symons, M.C.R., 1966, Unstable intermediates part XXXIX. The structure of iminoxy-radicals deduced from their electron spin resonance spectra in rigid media, *J.Chem.Soc.(A)*:1503-7
- Gilbert, B.C., Norman, R.O.C., 1966, Electron spin resonance studies of oxidation. Part V. Reactions of lead tetra-acetate. (IV.) Iminoxy-radicals derived from oximes, *J.Chem.Soc.(B)*: 86-91
- Gilbert, B.C. and Norman, R.O.C., 1967, Electron spin resonance studies. Part XII. Characteristics of the iminoxy-radicals from the 1-halogenofluorenone oximes, *J.Chem.Soc.(B)*: 981-84
- Gilbert, B.C., Norman, R.O.C., 1968, Electron spin resonance studies. Part XV. Iminoxy-radicals from acetophenone oxime and related oximes, *J.Chem.Soc.(B)*: 123-130
- Goheen, S.C., Lis, L.J., Kauffman, J.W., 1977, Structural studies of cholesteryl acetate-phosphatidylcholine complexes, *Chem. Phys. Lipids* , 20(3), 253-262
- Gordy, W., 1948, Microwave spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.*, 20, 668
- Gordy, W., 1980, Theory and applications of electron spin resonance, 624p, A Wiley –Interscience Publication, New York
- Greenbaum, D.C., Mackey, Z., Hansell, E., Doyle, P., Gut, J., Caffrey, C.R., Lehrman, J., Rosenthal, P.J., McKerrow, J.H., Chibale, K., 2004. Synthesis and structure-activity relationships of parasiticidal thiosemicarbazone cysteine protease inhibitors against *Plasmodium falciparum*, *Trypanosoma brucei*, and *Trypanosoma cruzi*, *J.Med.Chem.* 47, 3212-3219.

- Hafez, A.M., Krzyminiewski, R., Szyzewski, A. And Pietrzak, J., 1985, An EPR study of  $\gamma$ -irradiated single crystals of cholesta-4,6-diene-3-one, *J.Mol.Struct.*, 130, 301-307
- Hamrick, P.J., Shields, H. W., and Whisnant, C. C., 1971. Electron spin resonance study of X-irradiated single crystals of semicarbazide, *Radiat. Res.* 48, 234-243.
- Hartmann, P., 1973, Crystal growth an introduction, North Holland Publishing Company, 325, Amsterdam
- Heller, C., 1962, Electron spin resonance and internal rotation of the methyl group in the  $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{COOH})_2$  radical, *J.Chem.Phys.* 36(1), 175-181
- Hellinger, O., 1969, Electron spin resonance of free radicals in X-irradiated cholesterol and 5,6-dihydrocholesterol, *Biophysick*, 6(1), 63-68
- Henriksen, T. and Sagstuen, E., 1985, An ENDOR study of radiation induced molecular damage to progesterone, *J.Magn.Reson.*, 63, 333-342
- Horng, D.N., Chyn, J.P., Shieh, K.J., Chou, J.L. and Wen, Y.S., 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone, 1999, *Acta Cryst.*, C55, 652-653
- Ikonen E., 2008, Cellular cholesterol trafficking and compartmentalization, *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, 9: 125-138.
- Kabbara, A.A., Stephenson, D.G., 1997, Effects of 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone on rat cardiac muscle contractility, *Am J Physiol Heart Circ Physiol.*, 272: H1001-H1010
- Kaim, W., 1987, The transition metal coordination chemistry of anion radicals, *Coord. Chem. Rev.*, 76, 187-235
- Kirste, B., Grothe, K., Kurreck, H., 1988, Electron spin resonance and ENDOR reinvestigation of iminoxyl radicals from 1-halogenofluorenone oximes, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84, 3267-3273
- Krzyminiewski, R., Masiakowski, J., Pietrzak, J. and Szyzewski, A., 1982, EPR study of the stable radical in a  $\gamma$ -irradiated single crystal of progesterone, *J.Magn. Reson.*, 46, 300-305
- Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., Pietrzak, J. and Szyzewski, A., 1983, EPR study of the stable radical in a  $\gamma$ -irradiated cholest-4-en-3-one single crystal, *J.Magn.Reson.*, 51, 308-312
- Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., Szycewski, A. and Pietrzak, J., 1987, Radiation damage in androst-4-en-3, 17-dione molecules: An ESR study of free radicals in single crystals, *J.Mol.Struct.*, 160, 127-133



- Krzyminiewski, R., Pietrzak, J. And Konopka, R., 1990, An ESR study of stable radical in  $\gamma$ -irradiated single crystal of 17  $\alpha$ -hydroxy-progesterone, *J.Mol.Struct.*, 240, 133-140
- Kucukguzel, G., Kocatepe, A., De Clercq, E., Sahi, F. And Gulluce, M., 2006. Synthesis and biological activity of 4-thiazolidinones, thiosemicarbazides derived from diflunisal hydrazide. *Eur. J. Med. Chem.* 41, 353-359.
- Kurita, Y., 1964, Electron spin resonance study of radical pairs trapped in irradiated single crystals of dimethylglyoxime at liquid-nitrogen temperature, *J.Chem.Phys.* 41(12):3926-7
- Kurita, Y., and Kashiwagi, M., 1966, Electron spin resonance study of radical pairs trapped in X-irradiated single crystals of dimethylglyoxime-O, O-d<sub>2</sub>, glyoxime and methylglyoxime at liquid-nitrogen temperature, *J.Chem.Phys.*, 44(5):1727-28
- Leite A. C. L., de Lima R. S., Moreira D. R. D., Cardoso V. D. O., de Brito A. C. G., dos Santos L. M. F., Hernandez M. Z., Kiperstok A.C., de Lima R. S., Soares M. B. P., 2006. Synthesis, docking, and in vitro activity of thiosemicarbazones, aminoacyl-thiosemicarbazides and acyl-thiazolidones against *Trypanosoma cruzi*, *Bioorg. Med. Chem.* 14, 3749-3757.
- Leite, A. C. L., Santos, L. M. F., Barbosa, F. F., Cardoso, M. V. D., Moreira, D. R. M., de Souza, I. A., 2006. Synthesis of aminoacyl thiazolidones as potential antitumour agents, *Biomed. Pharmacother.* 60, 121-126.
- Lin, T.S., 1975, An Electron spin resonance Study of the Diphenyliminoxy Radical. A Photoproduced Radical from Benzophenon Oxime in Benzophenone Crystals, *J.Chem.Phys.* 63(1):384-89
- Lue, J. T. and Yu, H. Y., 1975, Electron spin resonance study of T-irradiated single crystals of carbonylhydrazide. *Chin. J. Phys.* 13, 141-151
- Magdziak, D., Rodriguez, AA., Van De Water, RW., Pettus, TRR., 2002, Regioselective oxidation of phenols to o-quinones with o-iodoxybenzoic acid (IBX), *Org. Lett.* 4 (2): 285-288.
- Mendiara, S.R., Coronel, M.E.J., 2008, EPR equilibration study of the O-H bond dissociation enthalpy in a benzyl phenolic antioxidant, *Applied Magnetic Resonance*, 33, 341-349
- Meyer, T.J., 1978, Optical and thermal electron transfer in metal complexes, *Acc.Chem. Res.*, 11, 94
- Migrdichian, V. 1957. Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds. Reinhold Pub. Corp., NewYork.

- Miyagawa, I., and Gordy, W., 1959, Electron spin resonance in an irradiated single crystal of dimethylglyoxime, *J. Chem. Phys.* 30(6):1590-95
- Morton, J.R., 1964, Electron spin resonance spectra of oriented radicals, *Chem. Rev.* 64:453-71
- Morton, J.R. and Preston, K.F., 1983, EPR spectroscopy of single crystals using a two-circle goniometer, *Journal of Magnetic Resonance*, 52, 457-474
- Muhammed, I., Takamatsu, S., Walker L. A., et al., 2003, Cytotoxic and antioxidant activities of alkylated benzoquinones from *maesa lanceolata*, *Phytother. Res.* 17, 887-891
- Muto, H., and Iwasaki, M., 1973, ESR study of UV-irradiated single crystals of dimethylglyoxime: Pairwise formation of isolated dissimilar iminoxy radicals, *J.Chem.Phys.*, 58(6):2454-59
- Nelson, W.H., 1977. ESR and ENDOR studies of X-irradiated 1-phenyl-3-thiosemicarbazide single crystals, *Molec.Phys.* 33, 833-842.
- Nelson, W.H., Gill, C.D., 1978. E.S.R. and ENDOR studies of X-irradiated 4-phenyl-3-thiosemicarbazide single crystals, *Molec.Phys.* 36, 1779-1788
- Norman, R.O.C., and Gilbert, B.C., 1967, Electron spin resonance studies of oxidation. IX. some interesting properties of iminoxy radicals, *J.Phys.Chem.* 71(1):14-20
- Okubo, T., Nagai, F., Ushiyama, K., Kane, I., 1997, Contribution of oxygen radicals to DNA cleavage by quinone compounds derived from phenolic antioxidants, tert-butylhydroquinone and 2,5-di-tert-butylhydroquinone, *Toxicology Letters* 90, 11-18
- Osmanoğlu, Ş., Başkan, M.H. and Güner, T., 2002, EPR of gamma irradiated single crystals of 2,2-dimethyl succinic acid, *Z. Naturforsch.*, 57a, 909-911
- Özmen, A., 1994, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 149s
- Patole, J., Padhye, S., Padhye S., Newton C. J., Anson C., Powell A. K., 2004. Synthesis, characterization and *in vitro* anticancer activities of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives of salicylaldehyde and their copper complexes against human breast cancer cell line MCF-7, *Indian J. Chem. Sect. A* 43, 1654-1658.
- Pierpont, C.G, Buchanan, R.M., 1981, Transition metal complexes of o-benzoquinone, o-semiquinone, and catecholate ligands, *Coord. Chem. Rev.*, 38,45

- Poole, C.P., 1967, *Electron Spin Resonance-A Comprehensive Treatise On Experimental Techniques*, Wiley Interscience, New York.
- Poole, C.P. and Farach, H.A. 1972, *The Theory Of Magnetic Resonance*, John Wiley and Sons Inc., U.S.A.
- Purcell, E.M., 1953, Research in nuclear magnetism, *Science*, 118:431-436
- Purcell, E.M, Torrey, H.C, Pound, R.V., 1946, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, *Phys Rev*, 69:37
- Ranby, B., Robek, J.F., 1975, *Photodegradation, Photo-Oxidation And Photostabilization Of Polymers*, Wiley, London
- Rexroad, H.N. and Gordy, W., 1959, Electron spin resonance studies of radiation damage to certain lipids, hormones and vitamins, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 45(2), 256-269
- Sayin, U., Türkkän, E., Dereli, Ö., Yüksel, H., Birey, M., 2010, EPR study of gamma-irradiated single crystal 4-phenylsemicarbazide, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 863-869
- Shadyro, O.I., Glushonok, G.K, Glushonok, T.G., Edimechieva, I.P. , Moroz, A.G., Sosnovskaya, A.A., Yurkova, I.L., Polozov, G.I., 2002, Quinones as free-radical fragmentation inhibitors in biologically important molecules, *Free Radical Research*, 36 (8), 859-867
- Singh, R.B., Garg, B. S., Singh, R. P. 1979. Oximes as spectrophotometric reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44.
- Smaller, B. And Matheson, M.S., 1958, Paramagnetic species produced by gamma irradiation of organic compounds, *J.Chem.Phys.*, 28(6), 1169-1178
- Symons, M.C.R., 1959, Proton interaction in aliphatic free radicals, *J.Chem.Soc.*, 48, 277-287
- Symons, M.C.R., 1965, Unstable intermediates XXIX.  $\sigma$  and  $\pi$  radicals, *J. Chem. Soc.*, 2276-7
- Symons, M.C.R., and Atkins, P.W., 1967, *The Structure of Inorganic Radicals*, Elsevier Publishing Com., Amsterdam
- Szyczewski, A., Pietrzak, J. and Möbius, K., 2005, Structure of free radical in  $\gamma$ -irradiated 21-hydroxyprogesterone (deoxycorticosterone) single crystals. ESR/ENDOR and DFT studies, *Acta Physica Polonica A*, 108(1), 119-126
- Szyczewski, A., Krzyminiewski, R., Hafez, A.M., and Pietrzak, J., 1986, EPR study of hydrated testosterone monoclinic and orthorhombic single crystals irradiated at 295K, *Int. J. Radiat. Biol.*, 50, 841-850

- Szyczewski, A. And Möbius, K., 1994, An ENDOR study of the radicals in a  $\gamma$ -irradiated single crystal of  $\alpha$ , 21-dihydroxyprogesterone, *J.Mol.Struct.*, 318, 87-93
- Szyczewski, A., 1996, ESR/ENDOR investigations of  $\gamma$ -irradiated steroid hormone single crystals, *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 1675-1681
- Szyczewski, A., Endeward, B. and Möbius, K., 1998, ENDOR study of  $\gamma$ -irradiated hydrated testosterone orthorhombic single crystals, *Applied Radiation and Isotopes*, 49, 59-65
- Tang, H., Wang, A., Salley, S., Ng, K., 2008, The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel , *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(4), 373-382(10)
- Tapramaz, R., 1991, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 157s, Samsun
- Thomas, J.R., 1964, Electron spin resonance study of iminoxy free radicals, *J.Am.Chem.Soc.* 86:1446-47
- Tolkachev, V.A., Chkheidze, I.I. and Buben , N.Ya., 1962, Electron paramagnetic resonance spectra of phenyl radicals, *Journal of Structural Chemistry*, 3(6), 682-684
- Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E., 1994, Electron Paramagnetic Resonance Elementary Theory and Practical Applications, A Wiley-Interscience Publication,3, Canada.
- Weissman, S.I., Townsend, J., Paul, G.E. and Pake, G.E., 1953, *J.Chem.Phys.*,21, 2227
- Wujec, M., Pitucha, M., Kosikowska, U., Malm, A., 2004. Synthesis and potential antimycotic activity of 4-substituted-3-(thiophene-2-yl-methyl)-Delta<sup>2</sup>-1,2,4-triazoline-5- thiones, *Acta Pharm.* 54, 251-260.
- Vani, G.V., Vijayan, K. (1979), Crystal and molecular structure of isomorphous cholesteryl chloride and cholesteryl bromide, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 51 (3-4), 253-264
- Yamaguchi, L.F., Lago, J.H.G., Tanizaki, T.M., Mascio, P.D., Kato, M.J., 2006, Antioxidant activity of prenylated hydroquinone and benzoic acid derivatives from piper crassinervium *Kunth Phytochemistry* 67 , 1838–1843
- Yiğit, B.T., Özmen, A., Ercan, İ., Eken, M., Birey, M., 2003, ESR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl acetate and cholesteryl chloroformate, *Rad.Eff.&Def. in Solids*, 158, 833-837
- Zavoisky, E., 1945, Spin magnetic resonance in paramagnetic substances, *J.Phys. (USSR)*, 9:245-7