

T.C.
ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS (EPR) SPEKTROSKOPİSİ
KULLANILARAK ORGANİK MADDELERDE OLUŞTURULAN SERBEST
RADİKALLERİN İNCELENMESİ

YASEMİN İŞLEK

Aralık 2016

T.C.
ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS (EPR) SPEKTROSKOPİSİ
KULLANILARAK ORGANİK MADDELERDE OLUŞTURULAN SERBEST
RADİKALLERİN İNCELENMESİ

YASEMİN İŞLEK

Doktora Tezi

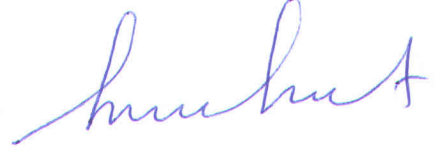
Danışman

Doç. Dr. Adil CANIMOĞLU

Aralık 2016

Yasemin İŞLEK tarafından **Doç. Dr. Adil CANIMOĞLU** danışmanlığında hazırlanan **“Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi Kullanılarak Organik Maddelerde Oluşturulan Serbest Radikallerin İncelenmesi ”** adlı bu çalışma jürimiz tarafından **Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı’nda** Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

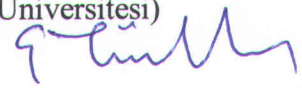
Başkan : Prof. Dr. Kasım KURT (Mersin Üniversitesi)



Üye : Prof. Dr. Emin ÇADIRLI (Ömer Halisdemir Üniversitesi)



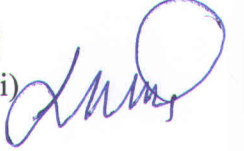
Üye : Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN (Necmettin Erbakan Üniversitesi)



Üye : Doç. Dr. Adil CANIMOĞLU (Ömer Halisdemir Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Selva BÜYÜKAKKAŞ (Ömer Halisdemir Üniversitesi)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Yasemin İŞLEK

ÖZET

ELEKTRON PARAMANYETİK REZONANS (EPR) SPEKTROSKOPİSİ KULLANILARAK ORGANİK MADDELERDE OLUŞTURULAN SERBEST RADİKALLERİN İNCELENMESİ

İŞLEK, Yasemin

Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman

: Doç. Dr. Adil CANIMOĞLU

Aralık 2016, 113 sayfa

Bu tez çalışmasında tıpta önem arzeden ve pek çok ilacın etken maddesini oluşturan bazı organik maddelerin hem toz formları hem de bunlardan elde edilen tek kristaller Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemiyle incelenmiştir. Toz maddeler ile yapılan çalışmalarda farklı mikrodalga frekanslarına sahip X-band (9.7 GHz), Q-band (34 GHz) ve W-band (94 GHz) tipleri kullanılarak yapıda oluşabilecek radikal tipleri öngörülmüştür. $^{60}\text{Co}-\gamma$ ile ışınlanan ve antioksidan özellik taşıyan 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde $R - \dot{C}HCH_2$ radikalinin oluştuğu tespit edilmiştir. X-ışınları ile ışınlanan ve bir pirazolon türevi olan 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde $R - \dot{N}$ ve $R - \dot{S}$ olarak adlandırılan iki farklı radikalın oluştuğu görülmüştür. $^{60}\text{Co}-\gamma$ ile ışınlanan methyl 4-methyl benzoate tek kristali ile yapılan çalışmalar neticesinde ise tek kristalde $R - \dot{C}H_4CH_3$ radikalinin oluştuğu tespit edilmiştir. X-ışınları ile ışınlanan cholesteryl chloroformate tek kristali ile sıcaklık çalışmaları yürütülmüş, 20K gibi çok düşük sıcaklıklarda EPR spektrumlarındaki değişim incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: EPR, serbest radikal, tek kristal, spektroskopik yarılm faktörü, aşırı ince yapı etkileşme sabiti

SUMMARY

INVESTIGATION OF FREE RADICALS FORMED IN ORGANIC SUBSTANCES USING ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR)

İŞLEK, Yasemin

Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Associate Professor Dr. Adil CANIMOĞLU

December 2016, 113 pages

In this thesis, both powder forms and the crystals obtained from some organic compounds having an important place in medicine and also forming the active substance of many drugs have been investigated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) method. X-band (9.7GHz), Q-band (34GHz) and W-band (94GHz) types with different microwave frequencies were used in the studies with powder materials and the types of radicals that could occur in the structure were predicted. The EPR studies carried with 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one single crystal irradiated with $^{60}\text{Co-}\gamma$ rays and having antioxidant properties, it has been determined that $R - \dot{\text{C}}\text{HCH}_2$ radical. The studies with 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone single crystal exposed to X-rays and being a derivative of pyrazolone have shown that two different types of radicals, called $R - \dot{\text{N}}$ ve $R - \dot{\text{S}}$. In the studies conducted with 4-methyl benzoate single crystal exposed to $^{60}\text{Co-}\gamma$ rays, it has been determined that $R - \dot{\text{C}}\text{H}_4\text{CH}_3$ radical has been formed in the structure. The temperature studies performed with cholesteryl chloroformate single crystal exposed to X-rays, it has been investigated that the changes in the EPR spectra at very low temperatures, such as 20K.

Keywords: EPR, free radical, single crystal, spectroscopic splitting factor, hyperfine coupling constant

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, gama ve X-ışınlarına maruz bırakılan bazı organik moleküllerin toz formları ve bunlardan üretilen tek kristallerin yapısında oluşan radikaller Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Toz maddeler ile yapılan çalışmalarda mikrodalga frekansları birbirinden farklı X-band (9.7 GHz), Q- band (34 GHz) ve W-band (94 GHz) tipleri kullanılmış ve farklı güç değerlerinde EPR spektrumları alınmıştır. Tek kristaller ile yapılan çalışmalarda ise birbirine dik üç eksen için 0° - 180° aralığında belirli adımlarla spektrumlar alınmış ve yapıda oluşan radikallerin EPR parametrelerinin manyetik alan ile kristalin eksenleri arasındaki açıya bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Bu sayede örneklerin izotropik ve anizotropik olma durumları değerlendirilmiştir. Ayrıca ışınlama neticesinde tek kristallerde oluşan radikallerin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek amacıyla sıcaklık çalışması yapılmıştır. Tüm bu yapılan çalışmalar neticesinde ışınlama sonucunda yapıda oluşan paramanyetik merkezler hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Bu çalışmaya FEB2012/21 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımın yürütülmesinde bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam sayın Doç. Dr. Adil Canımoğlu'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneysel çalışmalarım boyunca laboratuvarlarını kullanmama izin veren ve yardımlarını esirgemeyen Gent Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Henk Vrielinck, Prof. Dr. Freddy Callens, EPR&ENDOR bölümü teknisyeni Dr. Gauthier Vanheleyn'e ve Antwerpen Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Etienne Goovaerts'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Son olarak, üzerimde çok büyük emekleri olan ve her koşulda desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Eşim Cemil'e ve kızım Ecem Duru'ya...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xvii
KISALTMA VE SİMGELER	xviii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
BÖLÜM III GENEL BİLGİLER.....	9
3.1 Spektroskopi	9
3.2 Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans.....	9
3.3 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Tekniği ve Temel Kavramlar.....	10
3.3.1 Açıl momentum ve manyetik dipol momentler	11
3.3.2 Rezonans kavramı.....	13
3.3.2.1 EPR 'de rezonans koşulu.....	14
3.3.3 Enerjinin soğrulması	16
3.4 Genel Hamiltoniyen Terimi	19
3.4.1 Zeeman etkileşimleri	20
3.4.2 Aşırı inceyapı etkileşimleri	23
3.4.2.1 Anizotropik aşırı ince yapı etkileşimleri(Dipolar etkileşimler).....	23
3.4.2.2 İzotropik aşırı ince yapı etkileşimleri(Fermi etkileşmesi)	25
3.5 g-faktörü.....	26

3.6 EPR geçişlerinde Şiddet oranları ve radikallerin belirlenmesi.....	28
BÖLÜM IV MATERYAL VE METOD	34
4.1 EPR Spektrometresi.....	34
4.1.1 EPR sisteminin temel elemanları.....	35
4.1.1.1 Mikrodalga köprüsü.....	35
4.1.1.2 Kavite	37
4.1.1.3 Mıknatıs sistemi	38
4.1.1.4 Manyetik alan kontrol edici	38
4.2. Sıcaklık ünitesi.....	39
4.3 Işınlamanın örnek üzerindeki etkileri	39
4.4 Deneysel yöntemler	40
4.4.1 Numune hazırlanması	40
4.4.1.1 Toz maddelerle yapılan çalışmalarda numune hazırlanması	40
4.4.1.2 Tek kristallerin elde edilmesi.....	40
4.4.2 Numune ışınlanması	41
4.4.3 Spektrumların alınması.....	41
4.4.3.1 Toz maddelerle yapılan çalışmalar esnasında spektrumların alınması.....	41
4.4.3.2 Tek kristallerle yapılan çalışmalar esnasında spektrumların alınması.....	42
BÖLÜM V BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
5.1 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O) (MPPO) Maddesinin EPR alışmaları	44
5.1.1 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one (MPPO) toz maddesinin EPR alışması.....	45
5.1.2 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one (MPPO) tek kristalinin EPR alışması.....	49

5.2 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄ S) (SMP) Maddesinin EPR Çalışmaları	63
5.2.1 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (SMP) toz maddesinin EPR çalışması.....	64
5.2.2 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (SMP) tek kristalinin EPR çalışması.....	67
5.3 Methyl 4-Methyl Benzoate (C ₉ H ₁₀ O ₂) Tek Kristalinin EPR Çalışmaları	79
5.4 Cholesteryl chloroformate (C ₂₈ H ₄₅ ClO ₂) Maddesinin EPR Çalışmaları	90
5.4.1 Cholesteryl chloroformate toz maddesinin EPR çalışması.....	91
5.4.2 Cholesteryl chloroformate tek kristalinin EPR çalışması	94
BÖLÜM VI SONUÇLAR	98
KAYNAKLAR	101
ÖZ GEÇMİŞ	112
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. $\Delta m_l = 1, 0, -1$ değerleri için $p \rightarrow s$ izinli geçişlerinde yayılan enerji ve geçiş frekansları	22
Çizelge 3.2. Bazı çekirdekler için spin sayıları	22
Çizelge 3.3. Çekirdek spini 1/2 olan durumlar için Pascal üçgeni	29
Çizelge 4.1. EPR spektrometrelerinin bandı, mikrodalga frekansı ve rezonans alanı ...	34
Çizelge 4.2. X-band, Q-band ve W-band EPR ölçümlerinde kullanılan kuvarz tüp boyutları.....	41
Çizelge 5.1. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{C}HCH_2$ radikaline ait EPR parametreleri.....	59
Çizelge 5.2. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	60
Çizelge 5.3. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_2} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	61
Çizelge 5.4. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	62
Çizelge 5.5. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait EPR parametreleri	73
Çizelge 5.6. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait a_N değerinin manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri .	74
Çizelge 5.7. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri	76
Çizelge 5.8. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{S}$ radikaline ait EPR parametreleri	77

Çizelge 5.9. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{S}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x,y,z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri	78
Çizelge 5.10. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{C}H_4CH_3$ radikaline ait EPR parametreleri.....	86
Çizelge 5.11. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_4} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	87
Çizelge 5.12. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_3} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	88
Çizelge 5.13. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki ..	11
Şekil 3.2. Bir atomun enerjisi (a) soğurması (b) salması	14
Şekil 3.3. Spin kuantum sayısı 1/2 olan serbest bir elektron için EPR geçişleri	16
Şekil 3.4. Spin kuantum sayısı 1/2 olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelimleri	17
Şekil 3.5. s ve p seviyelerinin normal Zeeman yarılımları ve $p \rightarrow s$ geçişleri	21
Şekil 3.6. Serbest elektronun $\vec{B}$ alan içindeki spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri.	26
Şekil 3.7. DPPH örneğinin EPR spektrumu	28
Şekil 3.8. $\dot{C}H$ radikalinin simülasyon spektrumu	30
Şekil 3.9. $\dot{C}H_2$ radikalinin simülasyon spektrumu.....	31
Şekil 3.10. $\dot{C}H_2CH$ radikalinin simülasyon spektrumu ($a = 40G$ ve $a_1 = 20G$)	32
Şekil 4.1. Mikrodalga köprüsü (A)Kaynak (B)Zayıflatıcı (C)Çember (D)Kavite (E)Algılayıcı diyod (F)Referans kolu (G)Spektrum çıkışı.....	35
Şekil 4.2. Sıcaklık ünitesinin blok diyagramı	39
Şekil 4.3. Kristalin manyetik alan içinde dik düzlemlerde yönlendirilmesi	42
Şekil 5.1. $C_{10}H_{10}N_2O$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi	45
Şekil 5.2. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları (a)5.667mW (b)0.02256mW	46
Şekil 5.3. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 21.1 mW güç değerinde X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu	47
Şekil 5.4. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0.0216 mW güç değerinde X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu	47

Şekil 5.5. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0.0175 mW güç değerinde W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	48
Şekil 5.6. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0.001105 mW güç değerinde W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	48
Şekil 5.7. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	51
Şekil 5.8. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 90° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	52
Şekil 5.9. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	53
Şekil 5.10. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 60° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	54
Şekil 5.11. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 200K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	55
Şekil 5.12. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 350K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 60° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	56
Şekil 5.13. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 150-350K sıcaklık aralığında z-ekseni manyetik alanla 0° açı yaparken alınan EPR spektrumu.....	57
Şekil 5.14. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 150° açı yaparken Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumu.....	58
Şekil 5.15. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi.....	60

Şekil 5.16. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_2} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi	61
Şekil 5.17. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi.....	62
Şekil 5.18. $C_{10}H_{10}N_2O_4S$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi	63
Şekil 5.19. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları (a)22.44 mW (b) 0.02244mW	65
Şekil 5.20. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, X-band, Q-band ve W-band kullanılarak alınan EPR spektrumları	66
Şekil 5.21. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0° - 180° aralığında alınan EPR açisal değişim spektrumu (a)x-ekseni etrafındaki değişim (b)y-ekseni etrafındaki değişim (c)z-ekseni etrafındaki değişim.....	69
Şekil 5.22. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 112° açı yaparken alınan EPR spektrumu.....	70
Şekil 5.23. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 108° açı yaparken alınan EPR spektrumu.....	71
Şekil 5.24. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 96° açı yaparken alınan EPR spektrumu.....	71
Şekil 5.25. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristal çalışmasında üç eksen boyunca elde edilen tüm spektrumların birbirine eklenmesi sonucu oluşan EPR spektrumu	72
Şekil 5.26. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikale ait a_N değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi.....	75

Şekil 5.27. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi.....	77
Şekil 5.28. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{S}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi.....	79
Şekil 5.29. $C_9H_{10}O_2$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi	80
Şekil 5.30. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında x -ekseni manyetik alanla 180° açı yaparken alınan EPR spektrumu	81
Şekil 5.31. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında y -ekseni manyetik alanla 140° açı yaparken alınan EPR spektrumu	82
Şekil 5.32. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında z -ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken alınan EPR spektrumu	83
Şekil 5.33. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 125-400K sıcaklık aralığında z -ekseni manyetik alanla 90° açı yaparken alınan EPR spektrumu.....	84
Şekil 5.34. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında a) x -ekseni manyetik alanla 0° açı yaparken alınan EPR spektrumu b) Spektrumun simülasyon grafiği.....	85
Şekil 5.35. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_4} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi	87
Şekil 5.36. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_3} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi	88
Şekil 5.37. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi	89
Şekil 5.38. $C_{28}H_{45}ClO_2$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi	90
Şekil 5.39. Cholesteryl chloroformate toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, 0.021mW değerinde, X-band ve Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları	92

Şekil 5.40. Cholesteryl chloroformate toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu	93
Şekil 5.41. Cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 10° açı yaparken alınan EPR spektrumu	95
Şekil 5.42. Cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası 77K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 10° açı yaparken alınan EPR spektrumu	96
Şekil 5.43. Cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası 20K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 10° açı yaparken alınan EPR spektrumu	97



FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 4.1. (a) BRUKER ELEXSYS E500 marka Q- band EPR spektrometresi (b)ELEXSYS E680 marka W-band EPR spektrometresi	35
Fotoğraf 4.2. (a)Magnetler arasına yerleştirilmiş kavite (b)BRUKER ELEXSYS E500 marka Q-band EPR spektrometre kavitesi.	37
Fotoğraf 5.1. $C_{10}H_{10}N_2O$ tek kristalinin mikroskop altında çekilmiş resmi.	49
Fotoğraf 5.2. $C_{10}H_{10}N_2O_4S$ tek kristalinin mikroskop altında çekilmiş resmi.....	67
Fotoğraf 5.3. $C_{28}H_{45}ClO_2$ tek kristalinin mikroskop altında çekilmiş resmi.	94

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
a	Aşırı ince yapı etkileşme sabiti
$\mathcal{H}$	Hamiltoniyen
E	Enerji
h	Planck sabiti
ν	Frekans
i	Elektrik akımı
e	Elektronun yükü
m_e	Elektronun kütlesi
m_p	Protonun kütlesi
g	Spektroskopik yarılma faktörü
β	Bohr manyetonu
β_N	Çekirdek manyetonu
γ	Jiromanyetik oran
$\vec{S}$	Elektronun spin açısal momentumu
$\vec{L}$	Elektronun yörünge açısal momentumu
$\vec{J}$	Elektronun toplam açısal momentumu
$\vec{I}$	Çekirdeğin spin açısal momentumu
$\vec{\mu}$	Manyetik moment
$\vec{\mu}_s$	Elektronun spin manyetik moment
$\vec{\mu}_l$	Elektronun yörünge manyetik moment
$\vec{\mu}_J$	Elektronun toplam manyetik moment
$\vec{\mu}_I$	Çekirdeğin manyetik moment
U	Potansiyel enerji
Ψ	Dalga fonksiyonu

Kısaltmalar**Açıklama**

ESR

Elektron Spin Rezonans

EPR

Elektron Paramanyetik Rezonans

NMR

Nükleer Manyetik Rezonans

MPPO

3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one

SMP

1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone

DPPH

2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl



BÖLÜM I

GİRİŞ

Son yıllarda dış faktörler olarak adlandırdığımız başta radyasyon, stres ve genetiği bozulmuş gıdaların tüketiminin artmasıyla vücutta serbest radikal olarak adlandırılan zararlı bileşiklerin oluşumu artmıştır. Serbest radikaller; son yörüngelerinde çiftlenmemiş elektron taşıyan, kimyasal olarak aktif ve zararlı moleküllerdir. Bu radikaller; vücutta normal metabolik işleyiş neticesinde doğal yollarla veya dış faktörlerin etkisiyle oluşabilmektedir. Ayrıca tüm hücre bileşenleri ile etkileşebilen özelliği gösterdiğinden dolayı yararlı biyomoleküllerin fonksiyonlarını yitirmesini sağlayarak hücrelerde ve dokularda zarara yol açmaktadırlar. Serbest radikallerin zararlı etkilerinden korunmak için hücreler bunları nötralize eden antioksidanlar üretmektedir. Antioksidanlar serbest radikallerin etkilerini yok edici sistemlerdir (Aydın, 2011). Antioksidanlar oluşan bu radikalleri toplayıp kararlı hale getirerek, serbest radikal üreten kimyasal reaksiyonları durdurarak, reaksiyon hızını azaltarak biyolojik moleküllerdeki hasarı onarıp bunların etkilerini yok edebilmektedirler. Radyasyon, stres, sigara, UV ışınlar, kimyasal maddeler, bozulmuş gıdalar ve ilaçlar gibi kaynaklar neticesinde vücutta oluşan radikaller kanser, hipertansiyon, astım, diyabet gibi pek çok hastalığı beraberinde getirmektedir. Vücutta doğal olarak bulunan antioksidanlar ve dışarıdan alınan antioksidanlar sayesinde bu hastalıkların tedavisi yapılarak oluşan radikaller zararsız hale getirilebilmektedir (Kasapçopur Özel ve Birdane, 2014).

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) atomik veya moleküler yörüngelerde bulunan çiftlenmemiş bir elektronun spin momentinin manyetik alanla etkileşmesi ilkesine dayanır. EPR tekniği kullanılarak kimyasal tepkimeler neticesinde yada ışınlama yolu ile organik veya inorganik maddelerde oluşan serbest radikaller tanımlanabilir. Radikallerin oluşma mekanizmaları ve yapıda oluşan radikale ait parametrelerin belirlenmesi neticesinde çiftlenmemiş elektronla etkileşen manyetik çekirdeğin sayısı, çeşidi, enerji seviyeleri ve moleküller arası etkileşmeler hakkında bilgi sahibi olunmaktadır.

Bu çalışmada, gama ve X-ışınlarına maruz bırakılan bazı organik moleküllerin yapısında oluşan radikallerin Elektron Paramanyetik Rezonans yöntemiyle incelenmesi yapılmıştır. Tıpta büyük önem arzeden ve antioksidan özelliği taşıyan '3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one (C₁₀H₁₀N₂O)' ve bu maddeyle benzer kimyasal

yapıya sahip olan ‘1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone ($C_{10}H_{10}N_2O_4S$)’ maddeleri, ‘methyl 4-methyl benzoate ($C_9H_{10}O_2$)’ ve ‘cholesteryl chloroformate ($C_{28}H_{45}ClO_2$)’ maddeleri EPR tekniği kullanılarak çalışmalar yapacağımız maddeler olarak seçilmiştir. Çalışmalar boyunca belirlenen maddelerin hem toz halleri hem de toz maddelerden üretilen tek kristallerin EPR çalışmaları yürütülmüştür. Toz maddeler ile yapılan çalışmalarda mikrodalga frekansları birbirinden farklı X-band (9.7 GHz), Q-band (34 GHz) ve W-band (94 GHz) tipleri kullanılarak bu çalışmalar gerçekleştirilmiş ve farklı güç değerlerinde EPR spektrumları alınmıştır. Farklı güç değerlerinde çalışılarak tek kristal ile yapılacak eksen çalışmalarında spektrumların en iyi sonuç verdiği ve ayırt edilebilir olduğu güç değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Tek kristaller ile yapılan çalışmalar neticesinde de ışınlama sonrası yapıda oluşan radikaller tespit edilmiştir. Tek kristaller ile yapılan çalışmalarda öncelikle eksen takımı seçilerek birbirine dik üç eksen belirlenmiş ve ganyonometre kullanılarak her bir eksen 0° - 180° aralığında döndürülmüştür. Bu sayede yapıda oluşan radikallerin EPR parametrelerinin manyetik alan ile kristalin eksenleri arasındaki açıya bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Bu sayede örneklerin izotropik ve anizotropik olma durumları değerlendirilmiştir. Bunun yanısıra kristallerde ışınlama neticesinde oluşan radikallerin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek ve düşük sıcaklıkta radikalleri daha kararlı hale getirerek tespit edilmesini kolaylaştırmak amacıyla sıcaklık çalışması yapılmıştır. Tüm bu yapılan çalışmalar neticesinde ışınlama sonucunda yapıda oluşan paramanyetik merkezler hakkında bilgi sahibi olunmuş ve elde edilen EPR spektrumları yorumlanarak EPR parametreleri hesaplanmıştır.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

EPR konusunda literatürde yapılan çalışmalar araştırılmış ve çalıştığımız konuya en yakın olanların bir kısmı seçilerek bu bölümde verilmiştir.

Aşık vd. (2008), EPR yöntemini kullanarak N-hydroxysuccinimide tek kristalinde ışınlama sonrası oluşan radikalleri belirlemişlerdir. Araştırmacılar etanol içerisinde çözdükleri N-hydroxysuccinimide toz maddesini oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakarak tek kristalleri elde ettiler. Daha sonra elde edilen tek kristallerden uygun büyüklükte olanları seçerek ^{60}Co kaynağında oda sıcaklığında ışınladılar ve ışınlanan tek kristalin EPR spektrumlarını 150-300K sıcaklık aralığında X-band EPR spektrometresini kullanarak kristalin farklı eksenleri için aldılar. Bu çalışma sonucunda araştırmacılar γ ışınına maruz bırakılan N-hydroxysuccinimide tek kristali içerisinde iki tip radikal oluştuğu sonucuna vardılar ve bu radikallere ait spektroskopik yarıлма faktörü (g) ve aşırı ince yapı sabiti (a) değerlerini hesapladılar.

Yıldırım vd. (2009), γ ışınına maruz bırakılan sodyum tiyosülfat pentahidrat tek kristalini EPR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar laboratuvar ortamında oda sıcaklığında elde ettikleri tek kristali ^{60}Co kaynağı kullanarak 20 kGy doz oranında ışınladılar ve daha sonra ışınlanan tek kristalin EPR spektrumlarını aldılar. EPR spektrumlarını incelediklerinde gözlenen yarılmaların S_2O^- , SO_2^- , S_2O_2^- , SO_3^- ve S_2O_3^- türlerinden kaynaklı olduğu sonucuna vardılar. Sodyum tiyosülfat pentahidrat tek kristali monoklinik yapıdadır. Araştırmacılar yaptıkları bu çalışma neticesinde her bir radikalin monoklinik örgü içinde manyetiksel olarak farklı bölgeler gösterdiği sonucuna vardılar. Bunun yanı sıra araştırmacılar EPR spektrumlarını inceleyerek farklı iki bölgeye sahip olan S_2O^- ve S_2O_2^- radikallerini tespit ederek herbiri için g değerlerini hesapladılar.

Kripal vd. (2010a), Cu^{2+} katkılı sodyum amonyum sülfat dihidrat maddesi üzerine ESR çalışması yapmışlardır. Araştırmacılar hazırladıkları kristali üç eksen etrafında döndürdüler ve 10° adımlarla X-band ESR spektrometresini kullanarak ESR ölçümlerini aldılar. Yaptıkları çalışma neticesinde Cu^{2+} için manyetiksel olarak eşit olmayan iki bölge gözlediler. $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ ve $\text{Cu}^{2+}(\text{II})$ bölgeleri için Spin-Hamiltonyen parametrelerini hesapladılar.

Boobalan ve Sambasiva Rao (2010) elde ettikleri tek kristalin radikalik özelliklerini EPR yöntemiyle incelemişlerdir. Bu çalışmayı oda sıcaklığında X-band EPR spektrometresini kullanarak yapmışlardır. Araştırmacılar birbirine dik üç eksen boyunca aldıkları EPR spektrumlarından katkı iyonlarının iki çeşidinden kaynaklanan otuzdan fazla yarılmaya olduğunu gözlemlediler.

Bu çalışmaya benzer bir diğer çalışma Aras vd. (2012) tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar γ ışınına maruz bırakılan dimethyl-1,3-cyclohexanedione ($C_8H_{12}O_2$) tek kristalini EPR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar toz halindeki dimethyl-1,3-cyclohexanedione maddesini oda sıcaklığında etil asetat içerisinde çözdüler ve yavaş buharlaşma tekniğini kullanarak tek kristalleri elde ettiler. Daha sonra elde edilen tek kristalleri ^{60}Co kaynağı ile ışınlamışlar ve ışınlanan tek kristalin EPR spektrumlarını 120-300K sıcaklık aralığında X-band EPR spektrometresini kullanarak kristalin farklı eksenleri için almışlardır. Bu çalışma sonucunda araştırmacılar ışınlanan molekülde iki farklı radikalın oluştuğunu tespit ettiler (R1 ve R2). Yapıda R1 ve R2 olarak adlandırdıkları radikallere ait ortalama g değerleri ve aşırı ince yapı sabitlerini sırasıyla $a_{Ha}=6.84G$, $a_{Hb}=3.60G$, $g= 2.0040$ ve $a_H=28G$, $g= 2.0040$ olarak hesapladılar.

Gustafsson vd. (2013), EPR yöntemini kullanarak SO_3^- radikalleri üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Araştırmacılar potasyum dithionat ($K_2S_2O_6$) toz maddesini uygun çözücü gruplarıyla çözerek buharlaşmaya bıraktılar ve bu sayede tek kristalleri elde ettiler. Elde ettikleri tek kristalleri X-ışını kaynağı kullanarak 295K 'de 15 kGy doz oranında ışınladılar. Işınlanan tek kristalin oda sıcaklığında birbirine dik üç eksen etrafında 0° - 180° aralığında 10° adımlarla X-band ve Q-band EPR spektrometrelerini kullanarak EPR çalışmalarını yürüttüler. Bunun neticesinde yapıda iki çeşit SO_3^- radikalinin oluştuğu sonucuna vardılar. Araştırmacılar bunun yanısıra ana sinyalin düşük alan tarafında üçüncü bir radikal türünün de (SO_2^- radikal iyonları) oluştuğunu tespit ederek yapıda oluşan radikallerin aşırı ince yapı etkileşme terimi (a) ve spektroskopik yarılmaya faktörü (g) değerlerini hesapladılar.

Aras vd. (2014a), γ ışınına maruz bırakılan triphenylphosphinselenid ($C_{18}H_{15}PSe$) tek kristalini EPR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar toz halindeki triphenylphosphinselenid maddesini oda sıcaklığında etil asetat içerisinde çözdüler ve buharlaşma tekniğini kullanarak tek kristalleri elde ettiler. Daha sonra elde edilen tek

kristallerden uygun büyüklükte olanları seçerek doz oranı 0.980 kGy/h olan ^{60}Co kaynağı ile oda sıcaklığında 72 saat ışınladılar ve ışınlanan tek kristalin EPR spektrumlarını 120-400K sıcaklık aralığında X-band EPR spektrometresini kullanarak kristalin farklı eksenleri için aldılar. Araştırmacılar yaptıkları çalışma neticesinde kristalde sadece tek bir radikalın oluştuğu sonucuna vardılar. Son olarak belirlenen radikale ait EPR parametrelerini hesapladılar.

Misra vd. (2014), %0.1-10 oranında Fe^{3+} ile katılanmış ZnO nanopartiküllerin iki çeşidini EPR yöntemini kullanarak incelediler. Araştırmacılar çalıştıkları örnekleri kimyasal hidroliz yöntemini kullanarak hazırladılar. Bu örneklerin 77K'de X-band ve 10K, 80K ve 295K'de Q-band EPR spektrometrelerini kullanarak EPR çalışmalarını yürüttüler. Bu örnekler içinde farklı bölgelerde bulunan demir iyonları için simülasyon çalışmaları yaparak Spin-Hamiltonyen parametrelerini hesapladılar.

Kaczmarek vd. (2014), Czochralski metodu kullanarak hazırladıkları $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ (%0.02mol) tek kristalini 3-300K sıcaklık aralığında EPR ve fotoluminesans yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları EPR analizleri sonucunda kristal içinde oktohedral simetriye sahip Cr^{3+} merkezli iki farklı radikali tespit ettiler ve PL ölçümleriyle de bunu doğrulamışlardır. Son olarak araştırmacılar bu radikaller için Spin-Hamiltonyen parametrelerini hesapladılar.

Çalışkan vd. (2014), isonipecotic acid (piperidine-4-carboxylic acid) tek kristalini EPR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar su-ethanol çözeltisi içinde çözdükleri isonipecotic acid toz maddesini oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakmışlar ve elde ettikleri tek kristalleri ^{60}Co kaynağı ile oda sıcaklığında 270 kGy doz oranında ışınlamışlardır. Daha sonra ışınlanan tek kristalin 115-300K sıcaklık aralığında kristalin üç eksen için 10° adımlarla EPR spektrumlarını aldılar ve bu spektrumların analizini yaparak yapı içerisinde oluşan radikali tespit ettiler. Araştırmacılar son olarak belirledikleri radikale ait EPR parametrelerini hesapladılar.

Karabulut ve Yıldırım (2016) yapmış oldukları çalışmada DL-methionine sulfone tek kristalini oda sıcaklığında γ -ışını ile ışınlamışlar ve daha sonra yapıda oluşan hasar merkezini EPR yöntemiyle incelemişlerdir. Araştırmacılar ışınlama neticesinde yapıda iki farklı radikalın olduğunu tespit ederek bu radikallere ait EPR parametrelerini hesapladılar. Literatür detaylı olarak incelendiğinde farklı toz maddeler ve tek kristaller ile yapılan çalışmaların olduğu görülmüştür (Aras vd., 2006a; Aras vd., 2006b; Singh

vd., 2008; Aşık, 2008; Bozkurt vd., 2008; Hoffmann vd., 2010; Kripal ve Maurya, 2010 ; Skrzypek vd., 2010; Skrzypek vd., 2011; Pandey ve Kripal, 2011; Usta vd., 2011a; Usta vd., 2011b; Vrielinck vd., 2012; Sayın vd., 2012; Vanhaelewyn vd., 2014; Misra ve Michaels, 2015, Chao-Ying vd., 2015).

Krzyminiewski vd. (1995), cholest-4-en-3-one tek kristalini EPR ve ENDOR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar toz halindeki cholest-4-en-3-one maddesini oda sıcaklığında aseton içerisinde çözdüler. Daha sonra buharlaşma tekniğini kullanarak tek kristalleri elde ettiler. Elde ettikleri kristali 68K'de X-ışını kaynağını kullanarak 15-60 kGy doz oranında ışınladılar. Işınlanan tek kristalin EPR spektrumlarını 68-300K sıcaklık aralığında X-band EPR spektrometresini kullanarak aldılar. Bunun yanısıra aynı sıcaklık aralığında ENDOR çalışması yaptılar. Araştırmacılar yaptıkları çalışma neticesinde yapıda iki tip radikalın oluştuğu sonucuna vardılar.

Bu çalışmaya benzer bir diğer çalışma ise Çalışkan vd. (2004) ve Yiğit vd. (2003), tarafından yapılmıştır. Çalışkan vd. (2004) kolesterol benzoat tek kristalini Yiğit vd. (2003) ise kolesterol asetat ve kolesterol kloroformat tek kristalini EPR yöntemini kullanarak incelediler. Araştırmacılar ^{60}Co kaynağını kullanarak ışınladıkları tek kristalleri sırasıyla 123-300K ve 120-300K sıcaklık aralığında kristallerin farklı eksenleri için EPR spektrumlarını aldılar ve gerekli analizleri yaparak yapıda oluşan radikalleri belirlediler. Araştırmacılar son olarak belirledikleri radikallere ait olan Spin-Hamiltonyen parametrelerini hesapladılar.

Sayın vd. (2011), yapmış oldukları çalışmada γ ışınına maruz bırakılan kolesterol klorür tek kristalini EPR yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmalarında cholesteryl chloride tek kristalini oda sıcaklığında ^{60}Co kaynağı ile ışınladılar ve daha sonra 123-450 K sıcaklık aralığında kristalin birbirine dik üç eksen için EPR spektrumlarını aldılar. Işınlama neticesinde tek kristalde $\dot{\text{C}}\text{H}_\alpha\text{CH}_{2\beta}\text{CH}_{2\gamma}$ radikalının oluştuğu sonucuna vardılar. Son olarak belirledikleri radikale ait spektroskopik yarılm faktörü (g) ve aşırı ince yapı sabitlerinin (a) ortalama değerlerini hesapladılar.

Aras vd. (2014b), etil asetat içerisinde çözdükleri kolesterol metil karbonat toz maddesini oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakarak tek kristalleri elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen tek kristallerden uygun büyüklükte olanları seçerek doz hızı 0.980 kGy/h olan ^{60}Co kaynağında oda sıcaklığında 72 saat ışınladılar. Araştırmacılar

ışınlanan tek kristalin EPR spektrumlarını 125-300K sıcaklık aralığında X-band EPR spektrometresini kullanarak kristalin birbirine dik üç eksenini için aldılar. Araştırmacılar yaptıkları bu çalışma neticesinde yapıda $\dot{C}H_3CH_2CH$ radikalini oluştuğunu belirlediler. Deneysel olarak elde ettikleri EPR spektrumlarının simülasyonlarını yaparak yaptıkları deneysel çalışmaları doğruladılar. Son yıllarda kolestrol türevleri üzerine pek çok çalışma yürütülmüştür (Lu vd., 2004; Vizio vd., 2008; Huang vd., 2010; Maslov vd., 2010; Butovich, 2010; Bowden vd., 2011; Das ve De, 2011; Souza vd., 2011).

Saibara vd. (2003), antioksidan özelliği taşıyan 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one (MCI-186) maddesinin koruyucu etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, bu antioksidan maddenin erkek farelere verilen bitki öldürücü zehrin üzerinde nasıl koruyucu rol oynadığını araştırdılar. Zehir farelere ağız yoluyla verilirken, MCI-186 maddesi 6. Günde sadece %8 oranında verilmiştir. Bunu takip eden 6. Günde antioksidan madde %42 ve 14. Günde %38 oranında verilmeye devam edilmiştir. Bu çalışmayla MCI-186 maddesinin fareleri direkt olarak tedavi ettiği görülmüş ve bu maddenin koruyucu etkisi kanıtlanmıştır .

Nakagawa vd. (2006), yapmış oldukları çalışmada 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone maddesinin türevlerini sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezledikleri pirazolon türevlerinin oksidasyon potansiyellerini hesaplamışlar ve EPR spin yakalama metodunu kullanarak hidroksil radikal süpürücü aktivitelerini değerlendirmişlerdir. Antioksidan maddeler özellikle tıp alanında önem arz ettiklerinden dolayı 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one maddesi ve türevleri ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır (Okatani vd., 2003; Tsuji vd., 2005; Kono vd., 2006; Lin vd., 2007; Takayasu vd., 2007; Miyamoto vd., 2008; Hu vd., 2011; Jadeja vd., 2012; Isaad, 2013; Kadam vd., 2014).

Tanaka vd. (2011), N-alkoxyaminyll radikallerinin EPR parametrelerini belirlemişler ve daha sonra DFT metodunu kullanarak deneysel çalışmalarla elde edilen sonuçları teorik modellemelerle doğrulamışlardır. Aminoxyl radikalleri çok iyi bilinen kararlı organik radikaller olmasına rağmen, N-alkoxyaminyll radikalleri teorik çalışma alanında nadir olarak çalışılan radikallerdir. Araştırmacılar; izotropik ^{14}N 'ün aşırı ince yapı sabitlerini (a_N), g faktörlerini teorik olarak hesapladılar.

Gomzi (2011) yapmış olduğu çalışmada, gama ışını ile radyasyona maruz bırakılan 2-thiothy-mine tek kristalini EPR yöntemi kullanarak incelemiştir. 77 K 'de aldığı EPR

spektrumunu yorumladığında yapıda iki farklı tip radikal olduğunu tespit etmiş ve her bir radikal için g değerini hesaplamıştır. Daha sonra iki farklı teorik modelden faydalananak g değerlerini hesaplayarak deneysel sonuçlarla karşılaştırmıştır.

Diğer bir çalışma ise Karakaş vd. (2011) ve Sayın vd. (2012) tarafından yapılmıştır. Karakaş vd. (2011) (2-hydroxyethyl) triphenylphosphonium chloride tek kristalini Sayın vd. (2012) ise alpha-benzoinoxime (ABO) tek kristalini EPR ve DFT yöntemlerini kullanarak incelemiştir. Araştırmacılar ^{60}Co kaynağını kullanarak ışınladıkları tek kristallerin EPR spektrumlarını sırasıyla oda sıcaklığında ve 120-440K sıcaklık aralığında kristallerin birbirine dik üç eksenini için aldılar. Gerekli analizleri yaparak kristal yapıda oluşan radikalleri belirlediler. Araştırmacılar belirledikleri radikallere ait olan Spin-Hamiltonyen parametrelerini hesapladılar. Daha sonra tek kristallerin sahip olduğu XRD sonuçlarından da faydalananak yapıda oluşabilecek olası radikalleri modellediler ve DFT yöntemini kullanarak modellenen radikallere ait EPR parametrelerini hesapladılar. Bu konu ile ilgili benzer çalışmalar yapılmıştır (Ono vd., 1997; Wang ve Zhang, 2003; Tarpan vd., 2010; Jerzykiewicz vd., 2010; Dereli vd., 2011; Mahmoud vd., 2011; De Cooman vd., 2013; Zhou ve Nelson, 2014; Doorslaer vd., 2016; Taşdemir vd., 2016).

BÖLÜM III

GENEL BİLGİLER

3.1 Spektroskopi

Spektroskopi, elektromanyetik dalgaların manyetik alan bileşenleri ile manyetik dipol momentlerinin ve elektrik alan bileşenleri ile elektriksel dipol momentlerinin etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Başka bir ifade ile spektroskopi; molekül, iyon ve çekirdeklerin kuantumlaşmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Bir örnekte bulunan atom veya moleküllerin bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında oluşan enerji farkının belirlenmesi ile maddenin yapısı aydınlatılabilir. Deneysel olarak yalnızca frekans ölçümünü içerir. Çünkü olası geçişlere karşı gelen iki düzey arasındaki enerji farkı, incelenmekte olan atom ya da çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan ışımının frekansı ile orantılıdır. Yani;

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (3.1)$$

dir. Burada, h Planck sabiti, ν madde tarafından soğurulan ya da salınan elektromanyetik radyasyon frekansıdır. (3.1) bağıntısı ile belirlenen frekans deneysel olarak ölçülebilirse, bu frekans değerinden faydalanarak atom ve moleküller hakkında bilgiler elde edilebilir (Apaydın, 1991).

3.2 Spektroskopi Olarak Manyetik Rezonans

Bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların spin momentlerinin manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi ‘Manyetik Rezonans’ olarak adlandırılır. Manyetik rezonans, elektronların spin momentleri ile manyetik alanın etkileşmesini inceliyorsa Elektron Spin Rezonans (ESR) diğer bir adıyla Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), çekirdeğin spin momentleri ile manyetik alanın etkileşmesini inceliyorsa Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) adını alır.

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları; çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Başlangıçta fizik, kimya gibi temel bilimlerde kullanılan ve incelenen maddenin yapısını aydınlatmada büyük önem taşıyan bu yöntem günümüzde özellikle tıp alanında yaygın olarak kullanılan bir araç haline gelmiştir.

Manyetik rezonans bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman;

- a) Rezonans çizgi genişliği,
- b) Rezonans çizgi şiddeti,
- c) Rezonans çizgi yarılmaları,
- d) Rezonans çizgi kayması,
- e) Rezonans çizgi şekli,
- f) Durulma zamanları

gibi fiziksel nicelikleri ölçebilir (Apaydın, 1991).

3.3 Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Tekniği ve Temel Kavramlar

Elektron Paramanyetik Rezonans metodu ilk olarak 1945 yılında Zavoisky tarafından ortaya konulmuştur (Zavoisky,1945). EPR tekniği kullanılarak organik ve inorganik moleküllerin yapısı aydınlatılabilir, biyolojik örnekler üzerine yapılan çalışmalarla antioksidan etkileri araştırılabilmektedir (Saibara vd., 2003; Vanhaelewyn vd., 2014; Aras vd., 2014; Kadam vd., 2014). Bunun yanında kimyasal tepkimeler ya da ışınlama yolu ile kimyasal bileşiklerde oluşturulan serbest radikallerin tanımlanmasında ve yapıya ilişkin özelliklerin belirlenmesinde EPR tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır (Apaydın, 1991).

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR); atomik veya moleküler yörüngelerde bulunan çiftlenmemiş bir elektronun spin momentinin manyetik alan ile etkileşmesi ilkesine dayanır. Manyetik momente sahip olan madde manyetik alan içine konulduğu zaman bir etkileşme enerjisi doğar. Bu etkileşme sonucu elektronların sahip olduğu spinler yukarı veya aşağı doğru yönelirler. Aşağı doğru yönelen spinlere elektromanyetik radyasyon vererek yukarı doğru çevirebiliriz. Üst duruma çıkan bu spinler taban duruma dönerken aldıkları enerjiyi salarlar. EPR cihazı bu salınan enerjiyi algılayarak bize spektrum olarak verir. Elektronların yada çekirdeklerin farklı elektronik yapılarına göre farklı uyarılmış düzeyleri bulunduğu için bu düzeyler arasındaki geçişlere karşılık gelen spektrum çizgileri elektromanyetik spektrumun oldukça farklı bölgelerine karşılık gelir. EPR geçişleri elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşmektedir. EPR tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarda uygulanacak sinyalin frekansının mikrodalga bölgesinde olması gerekmektedir.

3.3.1 Açısal momentum ve manyetik dipol momentler

Açısal momentum klasik fizikte sürekli değerler alan ve yönü parçacığın dönme düzlemine dik olan bir büyüklüktür. Kuantum mekaniğinde ise açısal momentum ancak belirli değerler alabilen vektörel bir büyüklüktür.

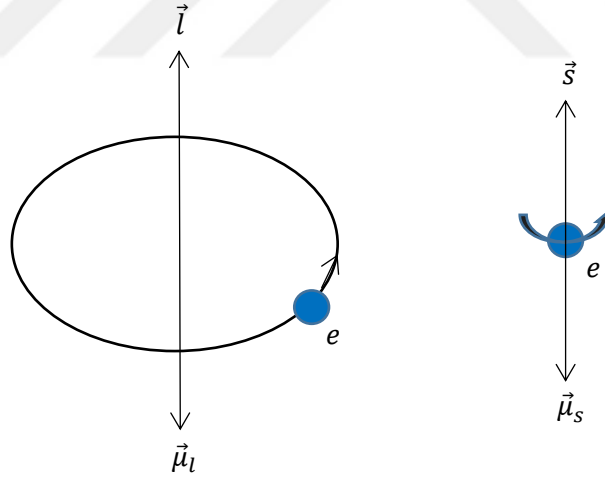
Klasik mekanikte açısal momentum;

$$\vec{L} = mvr\hat{n} \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada m parçacığın kütlesi, v hızı ve r döndüğü yörüngenin yarıçapıdır. Kapalı bir yörünge etrafında dolanan bir elektron yükünden dolayı bir akım oluşturur. Bu akım:

$$i = \frac{qv}{2\pi r} \quad (3.3)$$

ifadesiyle bulunur. Klasik mekanik teoriye göre, oluşan bu akımdan dolayı dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik dipol moment oluşur.



Şekil 3.1. Bir elektronun açısal momentumu ile manyetik momenti arasındaki ilişki

Oluşan manyetik dipol moment:

$$\vec{\mu} = iA\hat{n} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada, A parçacığın dolandığı kapalı yörüngenin alanıdır ve büyüklüğü aşağıdaki gibidir:

$$A = \pi r^2 \quad (3.5)$$

Bu ifadeleri düzenlemek suretiyle,

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} mvr \hat{n} \quad (3.6)$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

$$\vec{L} = mvr \hat{n} \quad (3.7)$$

ifadesi parçacığın açısal momentumudur. Açısal momentum ve manyetik dipol momenti dönme eksenini doğrultusuna paralel ve dönme düzlemine diktir. Bu durumda $-e$ yüküne sahip m kütleli parçacık, xy düzleminde yüzey alanı A olan bir yörüngede hareket ederse, oluşan manyetik dipol moment z doğrultusunda,

$$\mu_z = \frac{q}{2m} L_z \quad (3.8)$$

büyüklüğüne sahip olacaktır. Parçacığın açısal momentumu ile manyetik momenti arasında jromanyetik oran olarak adlandırılan bir katsayı vardır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\gamma = \frac{q}{2m} \quad (3.9)$$

Buna göre manyetik moment ile açısal momentum birbirine;

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (3.10)$$

ifadesi ile bağlıdır.

Elektronlar bir atomun çekirdeği etrafında yörüngede dolarken aynı zamanda kendi eksenini etrafında dönerek spin hareketi yaparlar. Dolayısıyla elektronlar yörüngesel açısal momentumlarının yanısıra spin açısal momentuma da sahiptirler. Her açısal momentuma bir dipol moment eşlik edeceğinden spin hareketinden doğan spin açısal momentumuna bir manyetik moment karşı gelir. Elektronların iç yapısındaki yük

dağılımının şekli bilinmediği için spin dipol momentini hesaplamak kolay değildir. Yörüngesel dipol moment tanımından yararlanarak,

$$\mu_z = -g_s \frac{e}{2m_e} S_z \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada g elektron için spektroskopik yarıma faktörü olarak adlandırılır. g çarpanı serbest elektron için $g_s = 2,0023$ değerini alır.

Bu ifadeleri kullanarak elektron ve çekirdek için spin manyetik moment ifadelerini genelleştirsek;

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_s \frac{\beta_e}{\hbar} \vec{S} \quad (3.12)$$

$$\vec{\mu}_N = g \frac{e}{2m_p} \vec{I} = g_N \frac{\beta_N}{\hbar} \vec{I} \quad (3.13)$$

bağıntılarını elde ederiz. Burada $\vec{S}$ ve $\vec{I}$ sırasıyla elektronun ve çekirdeğin spin açısal momentum vektörleri; g_s ve g_N elektron ve çekirdek için yarıma faktörleri; β_e ve β_N ise;

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2741 \times 10^{-24} (J/T)$$

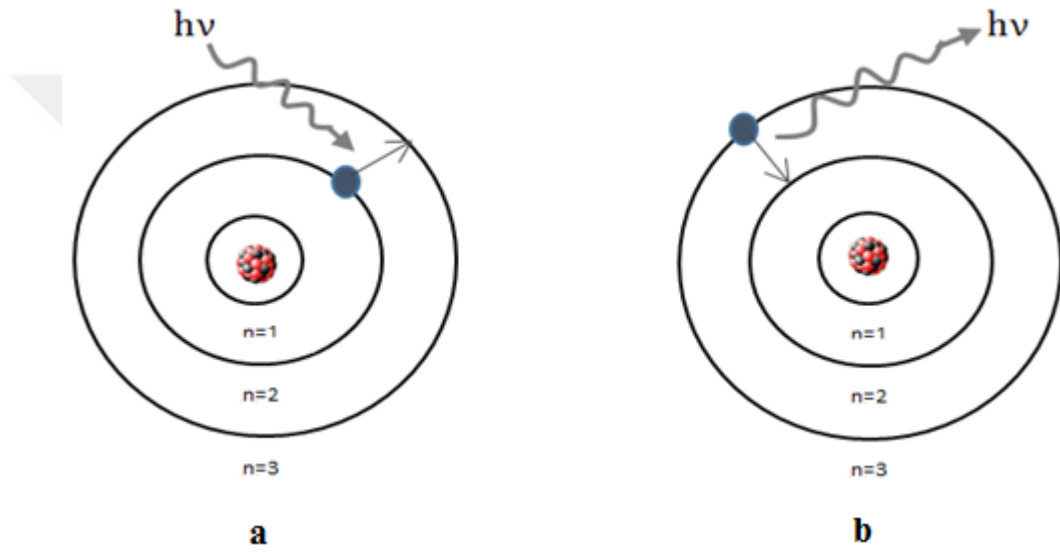
$$\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,0509 \times 10^{-27} (J/T)$$

değerlerine sahip olup, Elektron Bohr manyetronunu (β_e) ve Çekirdeğin Nükleer manyetronunu (β_N) olarak ifade edilir.

3.3.2 Rezonans kavramı

Rezonans kavramının kökeni klasik mekanikten gelir. Klasik mekanikte rezonans olayına örnek olarak sarkaç hareketi verilebilir. İki basit sarkaç düşey olarak yan yana asılıp sarkaçlardan bir tanesini düşey olarak θ kadar çekip bıraktığımızda diğer sarkaca

çarpar ve enerjisini aktarır. İki sarkacın frekansları eşit olduğu anda aralarındaki enerji alışverişi maksimum olur ki bu olay klasik fizikte ‘rezonans olayı’ olarak adlandırılır. Kuantum mekaniğinde ise rezonansa örnek olarak ışık ile maddenin etkileşmesi verilebilir. Atomların doğal frekansları geçiş frekansları olarak bilinir ve gelen elektromanyetik ışığın frekansı da ayarlanabilir. Bu durumda elektromanyetik alanın frekansı, atomun doğal frekansına ayarlandığı zaman ya elektromanyetik alandan atoma enerji aktarılır ya da başlangıçta uyarılmış durumda olan atomdan elektromanyetik alana enerji aktarılır. Bunlar sırasıyla ‘enerji soğurması’ ve ‘enerji salınması’ olarak adlandırılır (Apaydın, 1991).



Şekil 3.2. Bir atomun enerji (a) soğurması (b) salması

3.3.2.1 EPR 'de rezonans koşulu

Manyetik momenti $\vec{\mu}$ olan bir parçacık, $\vec{B}$ manyetik alanı içerisine konulduğu zaman parçacığın dipol momenti ile manyetik alan etkileşir. Bu etkileşme enerjisi;

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.14)$$

şeklinde verilir.

Spin kuantum sayısı $s=1/2$ olan serbest bir elektronu ele alalım ve üzerine z doğrultusunda bir manyetik alan uygulayalım. Bu durumda etkileşme enerjisi;

$$E = -\mu_z B_z \quad (3.15)$$

şeklinde olacaktır. μ_z için daha önce bulunan değer yerine koyulursa;

$$E = g \frac{\mu_B}{\hbar} B_z S_z \quad (3.16)$$

ifadesi elde edilir. Elektron için $s=1/2$ ve $m_s = \pm 1/2$ olmak üzere iki değer alacağı için bu değere karşılık gelen enerji değerleri;

$$E_\alpha = \frac{g\mu_B B_z}{2} \quad (3.17)$$

$$E_\beta = -\frac{g\mu_B B_z}{2} \quad (3.18)$$

şeklinde olur.

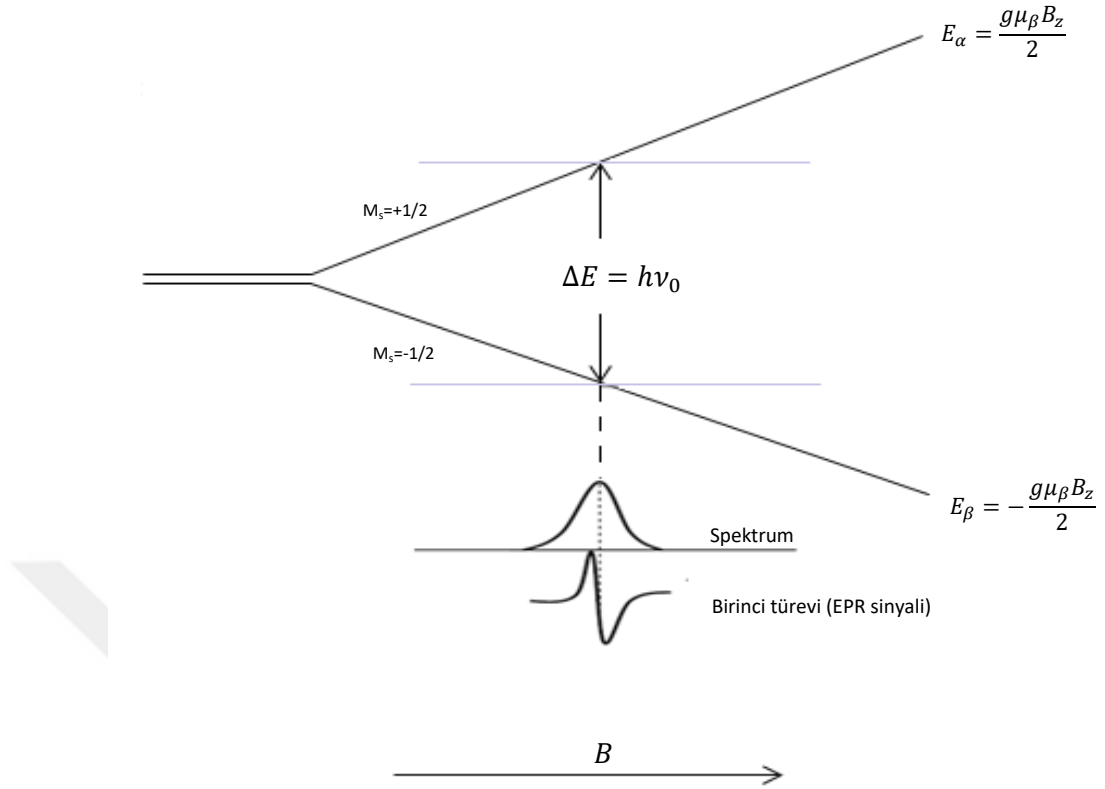
Manyetik alan $B_z = B_0$ değerinde iken iki seviye arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\mu_B B_0 \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. Manyetik alandan dolayı bir manyetik dipol moment yön değiştirdiğinde bu enerjiyi salar yada soğurur. Bu enerjinin frekansı Planck-Einstein formülünden:

$$\Delta E = h\nu \quad (3.20)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 3.3. Spin kuantum sayısı 1/2 olan serbest bir elektron için EPR geçişleri

Bu durumda;

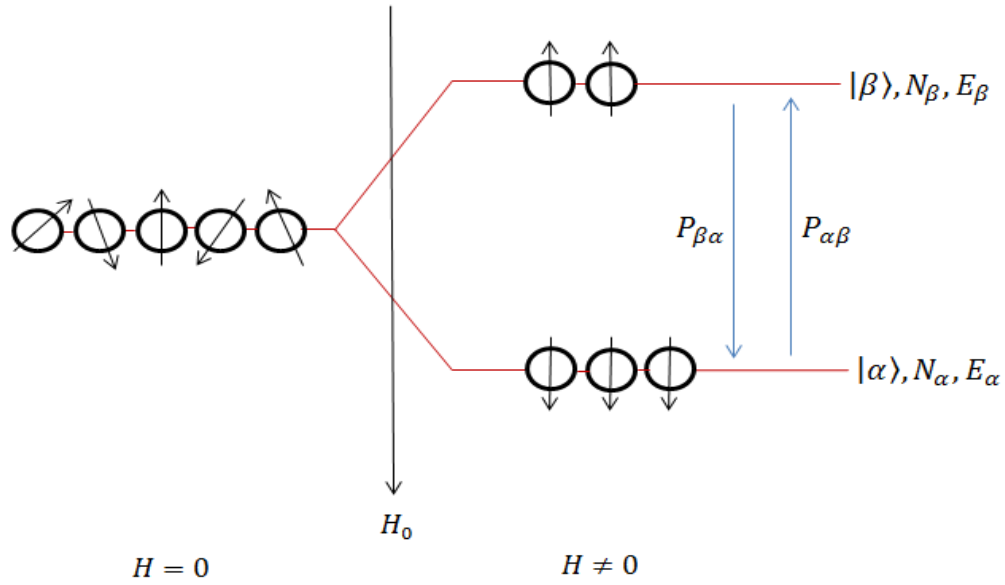
$$h\nu_0 = g\mu_B B_0 \quad (3.21)$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlik EPR’de rezonans koşuludur. Burada ν_0 rezonans frekansı, B_0 rezonans alanı olarak adlandırılır (Atherton, 1973).

3.3.3 Enerjinin soğurulması

Manyetik alan yokluğunda elektronların spin manyetik momentleri rastgele yönelimler alır. Sisteme dış manyetik alan uygulandığında elektronların manyetik momentleri manyetik alan doğrultusunda manyetik alana paralel veya antiparalel yönelmeye başlarlar.

Spin kuantum sayısı $s=1/2$ olan bir sistemi göz önüne alalım. Bu sistemi bir dış manyetik alan içine yerleştirdiğimizde spinler şekil 3.4’de görüldüğü gibi yönelimler kazanacaklardır.



Şekil 3.4. Spin kuantum sayısı 1/2 olan bir sistemde spinlerin manyetik alana göre yönelimleri

H_0 şiddetine sahip manyetik alana paralel olan $|\alpha\rangle$ düzeyine karşılık gelen enerji E_α , spin sayısı ise N_α olsun. Benzer şekilde manyetik alana anti paralel olan $|\beta\rangle$ düzeyine karşılık gelen enerji E_β , spin sayısı ise N_β olsun.

Isıl denge kurulduğu zaman spinlerin sayısı Maxwell-Boltzmann yasası ile belirlenir ve aşağıdaki şekildedir:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{e^{-E_\alpha/kT}}{e^{-E_\beta/kT}} = e^{(E_\beta - E_\alpha)/kT} = e^{\Delta E/kT} \quad (3.22)$$

Bu ifadeyi yaklaşık olarak Taylor serisine açıp gerekli düzenlemeleri yaparsak:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} \cong 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (3.23)$$

olarak bulunur ve normal sıcaklıklarda $\Delta E \ll kT$ olduğu için iki enerji düzeyi arasındaki spin farkı çok küçüktür.

Bu sisteme doğal frekansı ile uyumlu olacak frekansa sahip bir manyetik alan uygulandığında; $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ enerji düzeyleri arasında geçişler oluşur. Bu durumda $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \quad (3.24)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \quad (3.25)$$

şeklinde değişimler oluşacaktır. Burada $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ sırasıyla $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında oluşan geçiş olasılıklarıdır. Yukarıda verilen denklem (3.24) ve (3.25) bağıntıları ‘Spin Değişim Denklemleri’ olarak adlandırılır. Bu denklemlere göre; dt zamanı içinde $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden diğerine giden spin sayısının farkına eşittir.

Sistemdeki toplam spin sayısı;

$$N = N_\alpha + N_\beta \quad (3.26)$$

ve düzeyler arasındaki spin farkı;

$$n = N_\alpha - N_\beta \quad (3.27)$$

olarak verilir. Bu iki ifadeyi düzenlemek suretiyle;

$$N_\alpha = (N + n)/2 \quad (3.28)$$

$$N_\beta = (N - n)/2 \quad (3.29)$$

bağıntıları elde edilir.

Diğer taraftan iki düzey arasında oluşan geçiş olasılıkları birbirine eşit olacağından;

$$P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (3.30)$$

ifadesi yazılabilir. Bu bağıntılar denklem (3.24) ve (3.25) de yerine yazılırsa,

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (3.31)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimini vermektedir.

Bu diferansiyel denklemi çözerek,

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (3.32)$$

Bağıntısı elde edilir. Burada, $n(0)$; $t=0$ ’da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki spin farkıdır.

Geçiş olasılığı P olan tek bir spinin soğuracağı enerji $P\Delta E$ 'dir. $|\alpha\rangle$ düzeyinde N_α tane spin olduğu için bu düzeydeki tüm spinler $N_\alpha P\Delta E$ kadar enerji soğururlar. Bu durumda birim zamanda soğurulan net enerji,

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha P\Delta E - N_\beta P\Delta E \quad (3.33)$$

şeklinde olacaktır. Yukarıdaki ifadeyi düzenlersek,

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E P n \quad (3.34)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem (3.32) kullanılarak bu ifade aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E P n(0) e^{-2Pt} \quad (3.35)$$

Buradan anlaşılacağı gibi soğurulan enerjinin zamana göre değişimi düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır ve üstel fonksiyon şeklindedir. Yani başlangıçta düzeyler arasındaki spin farkı $n(0)$ olan bir sisteme manyetik alan uygulandığında bu fark zamanla sıfıra gider ve buna bağlı olarak soğurulan enerjideki değişim sıfıra gider. Sonuç olarak bir süre sonra sistem dış etkenden net bir enerji soğurmaz ve rezonans olayı durur. Sonuç olarak, manyetik rezonansa spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasındaki spin farkının sıfırdan farklı olması gerekir (Apaydın, 1991).

3.4 Genel Hamiltoniyen Terimi

Bir atom için en genel spin hamiltoniyen formu:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) + \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} + a \vec{\mu}_J \cdot \vec{\mu}_I - \vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0 - \vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 - \dots \quad (3.36)$$

şeklinde yazılabilir.

Spin hamiltoniyenin birçok terimi vardır. Yukarıda ifade edilen terimler bunlardan birkaç tanesidir. Bu hamiltoniyende ilk iki terim kinetik ve potansiyel enerji terimleridir. Üçüncü terim; spin-yörünge (ince-yapı) etkileşme terimi, dördüncü terim; çekirdek elektron dipol dipol (aşırı ince yapı) etkileşme terimidir. Beşinci ve altıncı terimler ise sırasıyla elektron Zeeman ve çekirdek Zeeman terimleridir.

EPR spektroskopisinde bir spektrumu belirleyen etkileşmelerin en önemlileri ‘elektron Zeeman’ , ‘çekirdek Zeeman’ ve ‘aşırı ince yapı’ etkileşmeleridir. Bu terimler ile ilgili bilgiler aşağıda kısaca verilmiştir.

3.4.1 Zeeman etkileşmeleri

Zeeman etkileşmeleri ikiye ayrılır. Elektronun yörünge veya spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi olayına ‘elektron Zeeman olayı’, çekirdeğin spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi olayına ‘çekirdek Zeeman olayı’ olarak adlandırılır.

Manyetik alan ile elektronun sadece yörünge manyetik dipol momentini etkileşiyorsa bu olaya ‘normal Zeeman olayı’, elektronun hem yörünge manyetik dipol momentini hem de spin manyetik momentini etkileşiyorsa bu olaya ‘anormal Zeeman olayı’ denir. Normal Zeeman olayında dış manyetik alanla yörünge dipol momentin etkileşme enerjisi,

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} \quad (3.37)$$

olarak verilir. Burada uygulanan $\vec{B}$ dış manyetik alanı z yönünde ve $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ olduğunu düşünerek gerekli düzenlemeleri yaptığımızda,

$$\Delta E_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} L_z B_0 \quad (3.38)$$

ifadesi elde edilir. Burada enerjinin beklenen değerini alırsak sonuç olarak,

$$\Delta E_z = m_l \mu_B B_0 \quad (3.39)$$

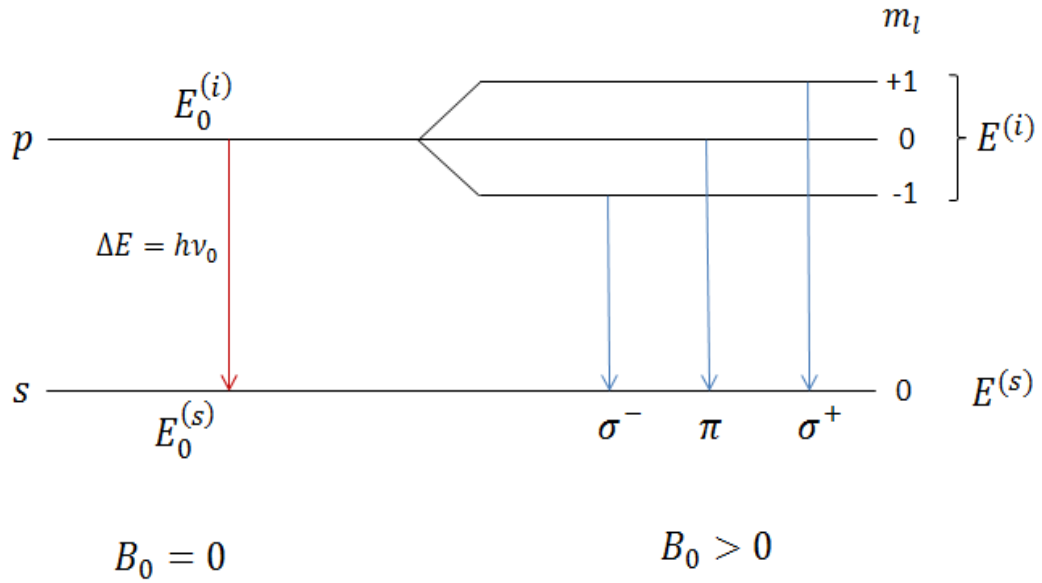
bağıntısını elde ederiz.

Manyetik alan olmadığı durumda enerji değeri E_0 ise manyetik alan içindeki toplam enerji,

$$E = E_0 + \Delta E_z = E_0 + m_l \mu_B B_0 \quad (3.40)$$

olacaktır.

Normal Zeeman olayını daha iyi kavrayabilmek için s ve p seviyelerinin normal Zeeman yarılmalarını ve $p \rightarrow s$ geçişlerini inceleyelim:



Şekil 3.5. s ve p seviyelerinin normal Zeeman yarılmaları ve $p \rightarrow s$ geçişleri

Manyetik alan yokken s ve p seviyeleri arasında seçim kuralını sağlayan izinli geçişin olduğunu kabul edersek bu durumda zeeman enerjisi,

$$\Delta E = E_0^{(s)} - E_0^{(i)} = h\nu_0 \quad (3.41)$$

şeklinde olacaktır. Burada ν_0 manyetik alan yokken oluşan geçiş frekansıdır. Sisteme bir dış manyetik alan uygulandığında yarılmış durumlar arasındaki izinli geçişler seçim kuralını sağlayacak şekilde gerçekleşecektir. Bu durumda oluşan Zeeman enerjisi,

$$E^{(i)} = E_0^{(i)} + \Delta E_z^{(i)} = E_0^{(i)} + m_l^{(i)} \mu_B B_0 \quad (3.42)$$

$$E^{(s)} = E_0^{(s)} + \Delta E_z^{(s)} = E_0^{(s)} + m_l^{(s)} \mu_B B_0 \quad (3.43)$$

olup bu enerjilerin farkı:

$$E^{(i)} - E^{(s)} = E_0^{(i)} - E_0^{(s)} + (m_l^{(i)} - m_l^{(s)}) \mu_B B_0 \quad (3.44)$$

olur. Benzer şekilde frekans hesaplandığında,

$$\nu = \nu_0 + \frac{\Delta m_l \mu_B B_0}{h} \quad (3.45)$$

ifadesi elde edilir. Çizelge 3.1’de $\Delta m_l = 1, 0, -1$ değerleri için $p \rightarrow s$ izinli geçişlerinde (bu geçişler σ^+, π, σ^- olarak adlandırılır) yayılan enerji ve geçiş frekansları verilmiştir (Aygün ve Zengin, 2009).

Çizelge 3.1. $\Delta m_l = 1, 0, -1$ değerleri için $p \rightarrow s$ izinli geçişlerinde yayılan enerji ve geçiş frekansları

Δm_l	Çizgi adı	Enerji (ΔE)	Geçiş frekansı (ν)
1	σ^+	$\Delta E_0 + \mu_B B$	$\nu_0 + \frac{\mu_B B}{h}$
0	π	ΔE_0	ν_0
-1	σ^-	$\Delta E_0 - \mu_B B$	$\nu_0 - \frac{\mu_B B}{h}$

Çekirdek Zeeman olayı ise her durumda gerçekleşmez. Çekirdeğin manyetik alanla etkileşebilmesi için çekirdeğin bir manyetik dipol momente sahip olması gerekir. Yani çekirdeğin manyetik dipol momentinin sıfırdan farklı olması gerekir. Bu değer çekirdeğin yapısıyla ilgilidir. Bazı çekirdekler için bu değerler çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bazı çekirdekler için spin sayıları

Çekirdek	Spin(I)
^1H	$\frac{1}{2}$
^2H	1
^{12}C	0
^{14}N	1
^{35}Cl	$\frac{3}{2}$

Çekirdek Zeeman olayında çekirdeğin spininden kaynaklanan manyetik moment ile manyetik alanın etkileşme enerjisi:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} \quad (3.46)$$

olarak ifade edilir. Elektron Zeeman etkileşmeleri için yapılan hesaplamaların tümü çekirdek Zeeman etkileşmesi için yapılarak benzer şekilde enerjiye gelen katkı hesaplanabilir.

3.4.2 Aşırı inceyapı etkileşmeleri

Paramanyetik örneklerin EPR spektrumları birkaç yüz Gauss genişliğinde bir alana yayılırlar. Böyle spektrumlar paramanyetik örnekteki elektron ve çekirdek spinleri arasındaki manyetik etkileşme sonucu oluşur. Elektronun çevresindeki spini sıfırdan farklı çekirdeklerle etkileşerek birden fazla çizgi vermesi ‘aşırı inceyapı etkileşmesi’ olarak adlandırılır. 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 sadece dış manyetik alan etkisinde değil, aynı zamanda çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın etkisinde de kalacaktır. Bu durumda elektrona etki eden toplam manyetik alan,

$$\vec{H}_{etkin} = \vec{H}_d + \vec{H}_c \quad (3.47)$$

olacaktır. Burada $\vec{H}_d$ dış manyetik alan, ve $\vec{H}_c$ ise çekirdeğin oluşturduğu alandır.

Manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlar; dipolar aşırı ince yapı etkileşmeleri ve Fermi Kontakt aşırı ince yapı etkileşmeleridir. Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmeleri bu iki etkileşmenin toplamıdır. Bu kavramları kısaca açıklayalım:

3.4.2.1 Anizotropik aşırı ince yapı etkileşmeleri (Dipolar etkileşmeler)

Çiftlenmemiş bir elektron ile çekirdek spini arasındaki dipol-dipol etkileşmeleri sonucu yönelime bağlı olarak ortaya çıkan etkileşmeye anizotropik aşırı ince yapı etkileşmesi (dipolar etkileşme) adı verilir.

İki spin sistemi arasındaki dipol-dipol etkileşimi incelemek için $\vec{H}_0$ manyetik alanı içinde manyetik momentleri sırasıyla $\vec{\mu}_1$ ve $\vec{\mu}_2$ olan iki dipolü gözönüne alalım. Klasik elektromanyetik teoriye göre; bu manyetik dipollerden biri diğerinin bulunduğu nokta etrafında bir manyetik alan oluşturur. Bu iki dipol arasındaki etkileşme hamiltonyeni;

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \quad (3.48)$$

olarak ifade edilir. Burada r iki dipol arasındaki uzaklıktır.

$\vec{\mu}_1 = g_N \beta_N \vec{I}$ ve $\vec{\mu}_2 = -g_e \beta_e \vec{S}$, $r \neq 0$ durumunda;

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\{ \frac{3}{r^5} (\vec{I} \cdot \vec{r}) (\vec{S} \cdot \vec{r}) - \frac{1}{r^3} (\vec{I} \cdot \vec{S}) \right\} \quad (3.49)$$

şeklinde elde edilir. Bu hamiltonyeni açıp matris biçiminde düzenlersek;

$$\mathcal{H} = g_N \beta_N g_e \beta_e [I_x \quad I_y \quad I_z] \begin{bmatrix} \frac{3x^2 - r^2}{r^5} & \frac{3xy}{r^5} & \frac{3xz}{r^5} \\ \frac{3xy}{r^5} & \frac{3y^2 - r^2}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} \\ \frac{3xz}{r^5} & \frac{3yz}{r^5} & \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

$$\mathcal{H} = \vec{I} \cdot \vec{\bar{A}}^0 \cdot \vec{S} \quad (3.51)$$

Burada $\vec{\bar{A}}^0$; dipolar çiftlenim tensörü veya anizotropik aşırı ince yapı tensörü olarak adlandırılır. Tensörün köşegen elemanları;

$$A_{ii}^0 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\langle \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z \quad (3.52)$$

Tensörün köşegen olmayan elemanları,

$$A_{ij}^0 = g_N \beta_N g_e \beta_e \left\langle \frac{3ij}{r^5} \right\rangle, \quad i = x, y, z \quad (3.53)$$

$\vec{\bar{A}}^0$ tensörü gerçek, simetrik ve izi (köşegen elemanlarının toplamı) sıfırdır. Bu durum bize etkileşmenin yöneline bağlı olduğunu gösterir.

3.4.2.2 İzotropik aşırı ince yapı etkileşmeleri (Fermi etkileşmesi)

Çiftlenmemiş bir elektron ile çekirdek spini arasındaki yönelimden bağımsız olarak ortaya çıkan etkileşmeye izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi (Fermi etkileşmesi) adı verilir. Bir elektronlu sistemler için izotropik etkileşme enerjisi,

$$E_{izotropik} = -\frac{8\pi}{3}\mu_N\mu_e|\Psi(0)|^2 \quad (3.54)$$

şeklinde verilir. Burada $|\Psi(0)|^2$ elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığıdır. Çekirdek ve elektronun manyetik dipol momentleri sırasıyla,

$$\vec{\mu}_1 = g_N\beta_N\vec{I} \text{ ve } \vec{\mu}_2 = -g_e\beta_e\vec{S}$$

olarak yazıldığında spin hamiltoniyen işlemcisi,

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3}g_e g_N\beta_e\beta_N|\Psi(0)|^2\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (3.55)$$

Burada sabitler a ile gösterilirse,

$$a = \frac{8\pi}{3}g_e g_N\beta_e\beta_N|\Psi(0)|^2 \quad (3.56)$$

Bu durumda hamiltoniyen,

$$\mathcal{H} = a\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (3.57)$$

şeklinde olacaktır. Burada a, izotropik etkileşme (Fermi etkileşme) sabitidir ve elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı $|\Psi(0)|^2$ ile orantılıdır.

Bir sistemdeki toplam aşırı ince yapı etkileşmesi dipolar etkileşme ve Fermi etkileşmesinin toplamıdır. Bu durumda toplam aşırı ince yapı etkileşmesi;

$$\mathcal{H} = \vec{S}\cdot\vec{\vec{A}}^0\cdot\vec{I} + a\vec{S}\cdot\vec{I} \quad (3.58)$$

$$\mathcal{H} = \vec{S}\cdot\vec{\vec{A}}\cdot\vec{I} \quad (3.59)$$

şeklinde elde edilir. Bu durumda toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörü,

$$\vec{\vec{A}} = a\vec{\vec{U}} + \vec{\vec{A}}^0 \quad (3.60)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\vec{\vec{U}}$ birim tensördür (Sayın, 2010).

3.5 g-faktörü

Spektroskopik yarıлма faktörü olarak bilinen g-faktörü; enerji seviyeleri, moleküler arasındaki etkileşme, yerel simetri, moleküler dağılım, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

Atom içinde bulunan ve diğer kristal yapılar tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmeyen serbest bir elektronu göz önüne alalım. Bu ortam içerisinde spin ve yörüngesel açısal momentumu ile toplam açısal momentum arasında bir bağlaşım oluşur. Buna 'Russel-Sounders' adı verilir.

Bu durumda toplam yörünge ve spin açısal momentumları sırasıyla,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (3.61)$$

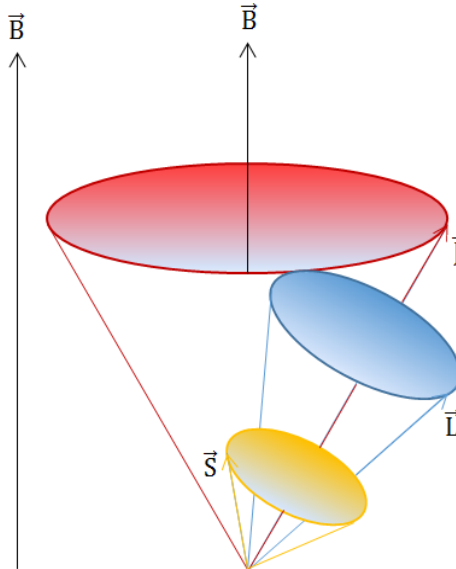
$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (3.62)$$

şeklinde ifade edilir. Toplam açısal momentum ise,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3.63)$$

olacaktır. Bu durumda manyetik moment:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \vec{\mu}_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (3.64)$$



Şekil 3.6. Serbest elektronun $\vec{B}$ alan içindeki spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri

Yukarıdaki ifadede manyetik momentler:

$$\vec{\mu}_L = -g_l \beta \vec{L} = -\beta \vec{L} \quad ; \quad g_l = 1 \quad (3.65)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_s \beta \vec{S} = -2\beta \vec{S} \quad ; \quad g_s = 2 \quad (3.66)$$

$$\vec{\mu}_J = -g_J \beta \vec{J} \quad (3.67)$$

denklem (3.64)'de yerine yazılırsa:

$$g_J = \frac{|\vec{L}| \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{S}, \vec{J})}{|\vec{J}|} \quad (3.68)$$

denklemini elde edilir.

Burada,

$$\cos(\vec{L}, \vec{J}) = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2LJ} \quad (3.69)$$

$$\cos(\vec{S}, \vec{J}) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2SJ} \quad (3.70)$$

$$L^2 = l(l + 1) \quad (3.71)$$

$$S^2 = s(s + 1) \quad (3.72)$$

$$J^2 = j(j + 1) \quad (3.73)$$

ifadeleri kullanılarak g_J değeri:

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (3.74)$$

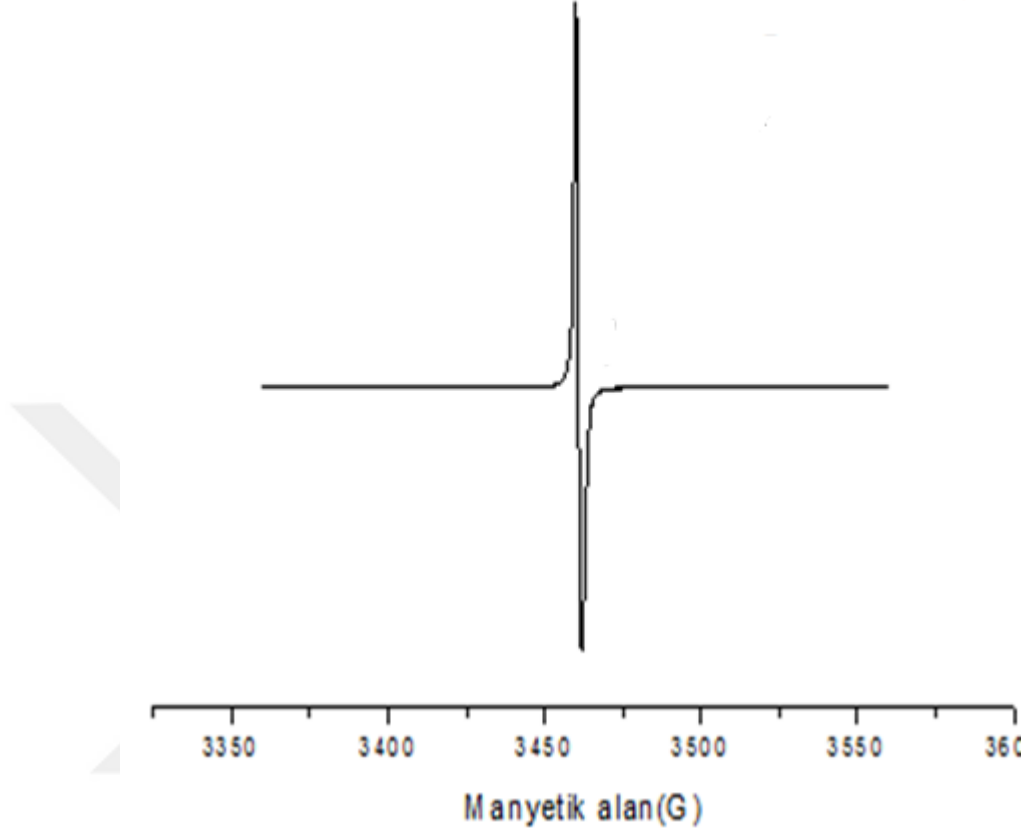
olarak elde edilir (Köksal, 2010).

Farklı çevrelere sahip serbest elektronların g değerleri farklılık göstermektedir. EPR'de rezonans koşulu:

$$h\nu = g\beta B \quad (3.75)$$

ifadesi ile verilir. Frekansın sabit ve manyetik alanın değiştiği bir spektrometre kullanılarak alınan EPR spektrumunda sinyalin rezonansa geldiği manyetik alan değeri ölçülerek bu değeri kullanmak suretiyle g -faktörü hesaplanabilir. Organik maddelerde oluşan radikallerde çiftlenmemiş elektronların orbital yörünge açısal momentumları sıfırdır. Bu yüzden g değeri serbest elektron için bilinen $g_s = 2.0023$ değerine yakın

değerler alır. Şekil 3.7’de EPR spektrumlarını kalibre etmek için yaygın olarak kullanılan ve $g = 2.0036$ değerine sahip olan DPPH örneğinin EPR spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.7. DPPH örneğinin EPR spektrumu

3.6 EPR geçişlerinde şiddet oranları ve radikallerin belirlenmesi

EPR tekniğinde elektromıknatıslar kullanılarak sabit manyetik alan üretilmektedir. Numune sabit manyetik alan içine yerleştirildiğinde uygulanan bu manyetik alan neticesinde çiftlenmemiş elektronların bu alanla etkileşmesi sonucu atomun enerji seviyeleri ayrılır. Daha sonra frekansı mikrodalga aralığında bu sabit manyetik alana dik doğrultuda olacak şekilde bir manyetik alan üretilir ve numuneye uygulanır. Bu sayede EPR geçişleri sağlanır. Bu geçişler ancak $\Delta m_l = 0$, $\Delta m_s = \pm 1$ olduğu durumlarda gerçekleşir ki bu kurala ‘geçiş kuralı’ adı verilir.

EPR geçişlerinde çizgi sayısı $2n+1$ ifadesi kullanılarak hesaplanır. Burada n :çekirdek sayısıdır. ekirdeğın sayısını biliyorsak pratikte bu ifadeyi kullanarak EPR’ de oluşacak spektrum sayısını ve şiddet oranlarını hesaplayabiliriz. Çekirdek spini $1/2$ olan durumlar için izelge 3.3’de görüldüğü gibi Pascal üçgenini kullanarak şiddet oranlarını bulabiliriz.

Çizelge 3.3. Çekirdek spini $1/2$ olan durumlar için Pascal üçgeni

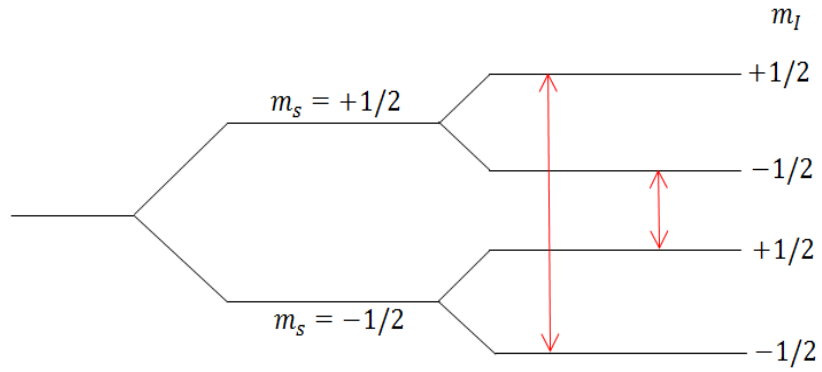
				1								
			1		1							
		1		2		1						
	1		3		3		1					
		1	4		6		4	1				
	1	5	10		10	5		1				
		1	6	15	20	15	6	1				
			1	7	21	35	35	21	7	1		
				1	8	28	56	70	56	28	8	1

Bilindiğı üzere EPR tekniğinde spektrumlar çiftlenmemiş elektron ile toplam manyetik momenti sıfırdan farklı olan çekirdek grupları arasında oluşan etkileşme sonucu oluşur. Eğer çiftlenmemiş elektronun etkileştiğı grupta n tane manyetik momenti $I=1/2$ olan çekirdek varsa bu durumda toplam manyetik moment;

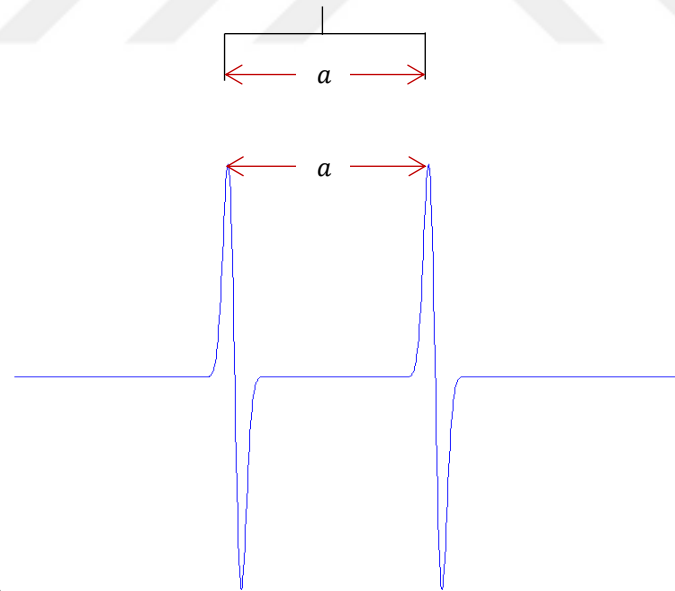
$$\Sigma m_I = nI = n/2 \quad (3.76)$$

olacaktır. Bu durumda aşırı ince yapı etkileşmesi $(n+1)$ olacaktır.

Spin kuantum sayısı $1/2$ ve aşırı ince yapı etkileşme sabiti a olan tek çekirdek için ($\Sigma I = 1/2$) EPR geçişlerini inceleyelim:

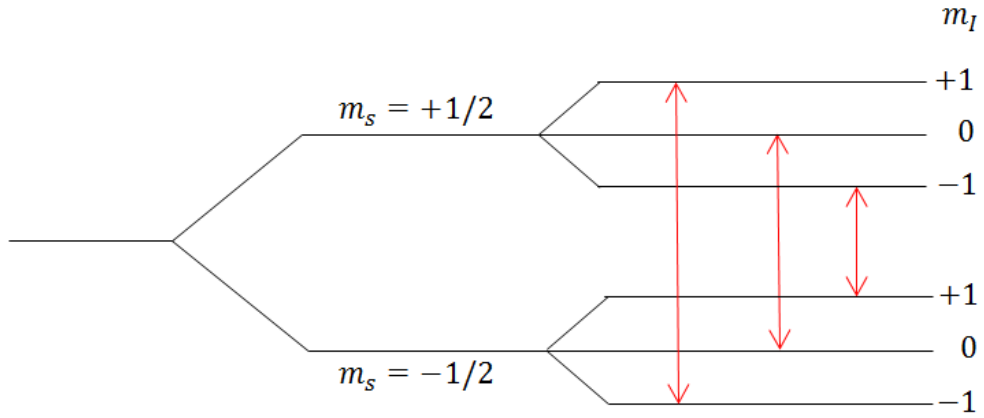


Örneğin $\dot{C}H$ radikalinde 1 tane hidrojen çekirdeği vardır ve toplam manyetik moment değeri ($\Sigma I = 1/2$) dir. Bu durumda çizgi sayısı 2'dir ve şiddet dağılımı 1:1 şeklinde olacaktır.

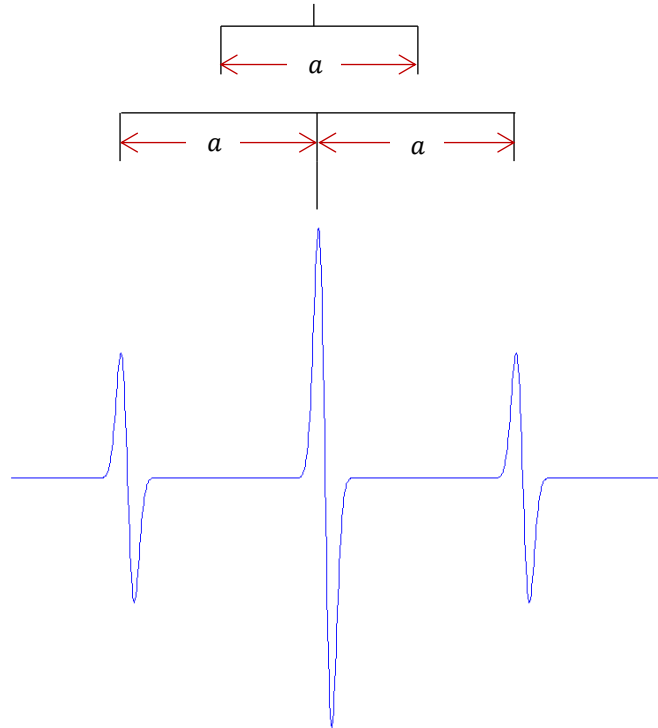


Şekil 3.8. $\dot{C}H$ radikalinin simülasyon spektrumu

Spin kuantum sayısı $1/2$ ve aşırı ince yapı etkileşme sabiti a olan iki özdeş çekirdek için ($\Sigma I = 1$) EPR geçişlerini inceleyelim:

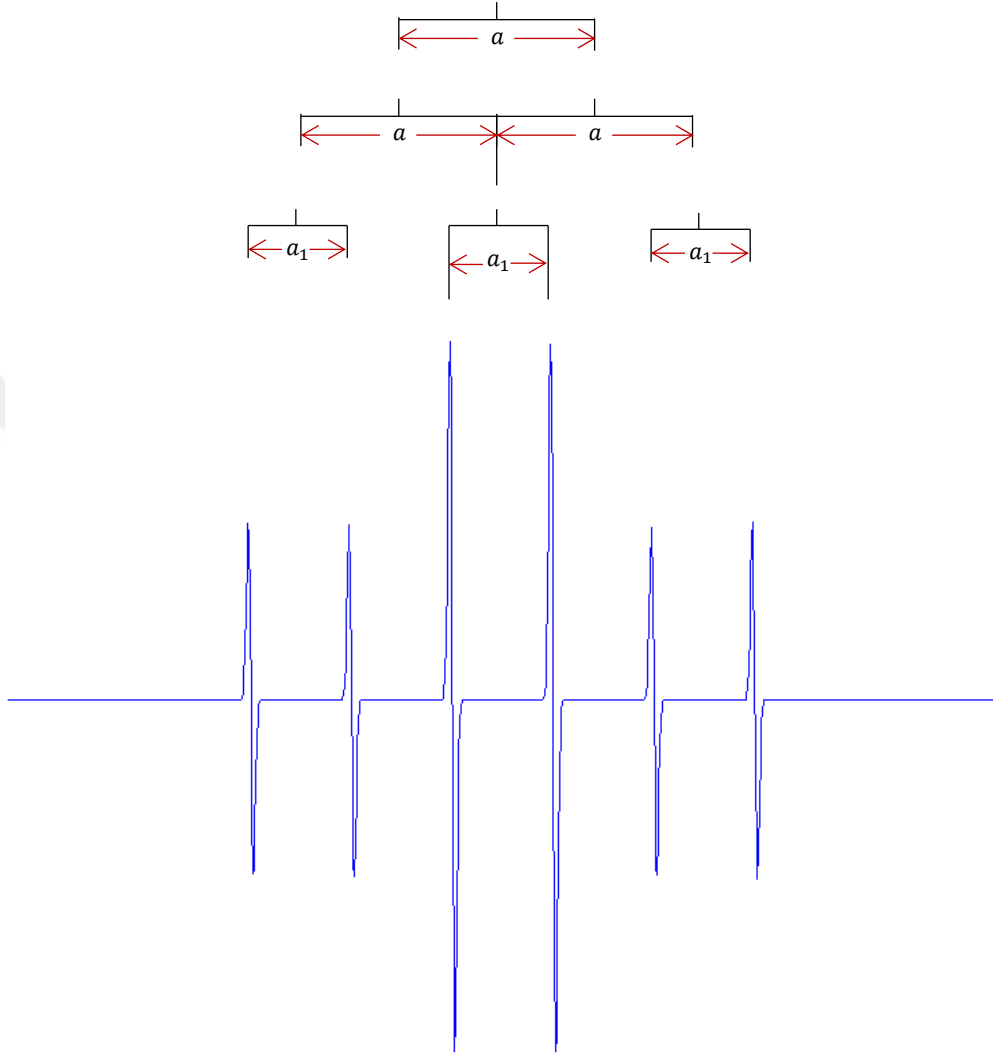


Örneğin $\dot{C}H_2$ radikalinde 2 tane hidrojen çekirdeği vardır ve toplam manyetik moment değeri ($\Sigma I = 1$) dir. Bu durumda çizgi sayısı 3'dir ve şiddet dağılımı 1:2:1 şeklinde olacaktır.



Şekil 3.9. $\dot{C}H_2$ radikalinin simülasyon spektrumu

Spin kuantum sayısı $1/2$, aşırı ince yapı etkileşme sabiti a olan iki özdeş çekirdek ve spin kuantum sayısı $1/2$, aşırı ince yapı etkileşme sabiti a_1 olan tek çekirdeği göz önüne alalım. $a > a_1$ ise bu durumda çizgi şiddet dağılımının nasıl olacağını inceleyelim:



Şekil 3.10. $\dot{C}H_2CH$ radikalinin simülasyon spektrumu ($a=40G$ ve $a_1=20G$)

Çizilen bu spektrumlar ideal durumlar için geçerlidir. Örnek içindeki çeşitli etkileşmelerden dolayı geçiş manyetik alan değerinde tek bir çizgi yerine birbirine çok yakın çizgiler oluşabilir. Bu yüzden çizgi genişliği birbirine çok yakın spektrumları çözümlemek oldukça zordur. Bu sebepten EPR spektrumu alınan bir örnekte radikali belirlemek için öncelikle yapıya ait kimyasal formül dikkatlice incelenir. Daha sonra spektrumlarda oluşan yarılmaların çizgi şiddeti, şiddet dağılımları gözönüne alınarak her bir spektrum tek tek analiz edilir ve radikal belirlenir. Son olarak belirlenen bu

radikale ait aşırı ince yapı etkileşme sabiti (a) ve spektroskopik yarıлма faktörü (g) değerleri hesaplanır. Aşırı ince yapı etkileşmesi; çiftlenmemiş elektronla etkileşen manyetik çekirdeğin sayısı ve çeşidi hakkında bilgi verir. g -faktörü ise enerji seviyeleri, moleküller arasındaki etkileşme, moleküler dağılım, yerel simetri, komşu atomların yeri ve yapısı hakkında detaylı bilgi sağlar. Spektrumlarda ölçülen a ve g değerleri manyetik alan ile kristalin eksenleri arasındaki açığa bağlı olarak değişmiyorsa bu tür örnekler ‘izotropik’, değişiyorsa ‘anizotropik’ özellik taşımaktadır.



BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOD

4.1 EPR Spektrometresi

EPR spektrometresi $h\nu = g\beta H$ ifadesi ile verilen rezonans koşulunu sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Bu ifadeden görüldüğü gibi burada mikrodalga frekansı (ν) ve manyetik alan (H) olmak üzere iki değişken vardır. Teknik olarak her iki değişkeni değiştirmek oldukça zordur. Bu yüzden yapılan deneyler esnasında sadece bir tanesi değiştirilmektedir. Mikrodalga frekansını sürekli değiştirmek oldukça zorken manyetik alan değerinin hassas ve düzgün bir şekilde değiştirilmesi mümkündür. Bu nedenlerden dolayı EPR ölçümleri alınırken deney süresince mikrodalga frekansı sabit tutularak manyetik alan değiştirilir ve rezonans sağlanarak geçişler gözlemlenir. EPR spektrometreleri belirli band aralıklarında dizayn edilir. Çizelge 4.1’de EPR çalışmalarında kullanılan mikrodalga frekans band genişliği ve rezonans alanı değerleri ve fotoğraf 4.1 ’de ise EPR spektrometresinin genel görünümü verilmiştir.

Çizelge 4.1. EPR spektrometrelerinin bandı, mikrodalga frekansı ve rezonans alanı

Mikrodalga bandı	Mikrodalga frekansı (GHz)	Rezonans alanı (G)
L	1,10	392
S	3,00	1070
X	9,75	3480
K	24,00	8574
Q	35,00	12000
W	94,00	34000



a

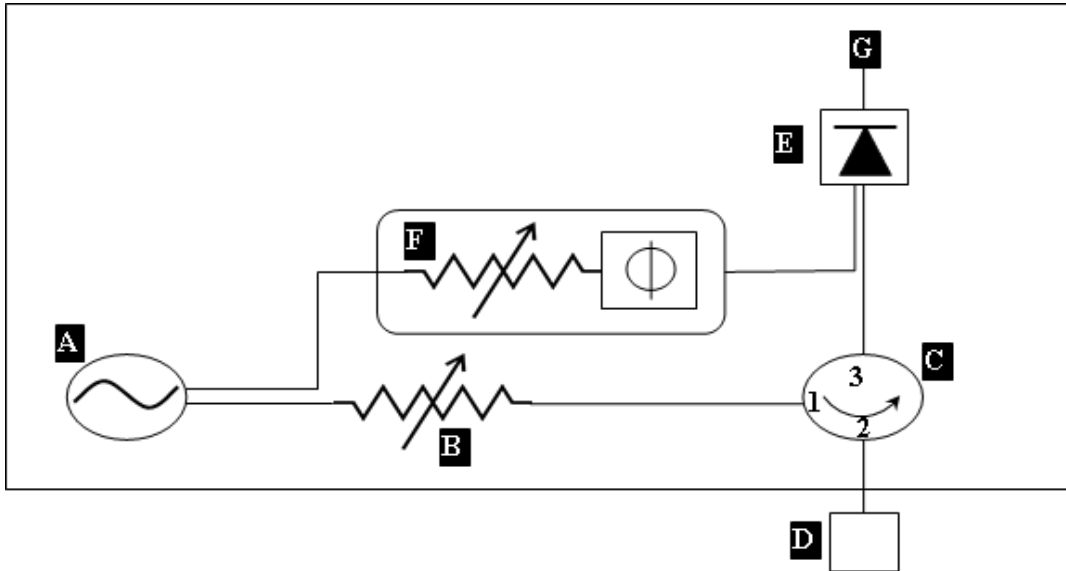
b

Fotoğraf 4.1. (a) BRUKER ELEXSYS E500 marka Q-band EPR spektrometresi
(b) ELEXSYS E680 marka W-band EPR spektrometresi

4.1.1 EPR sisteminin temel elemanları

4.1.1.1 Mikrodalga köprüsü

Şekil 4.1’de mikrodalga köprüsünün blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.1. Mikrodalga köprüsü (A) Kaynak (B) Zayıflatıcı (C) Çember (D) Kavite
(E) Algılayıcı diyod (F) Referans kolu (G) Spektrum çıkışı

Mikrodalga köprüsü mikrodalga kaynağı ve dedektörü içerisinde barındıran sistemdir. A noktası mikrodalga kaynağıdır. Mikrodalga kaynağının çıkış gücü genellikle değişmez. B noktası ise zayıflatıcı olarak adlandırılır. Çizgi şiddeti açısından güç seviyesinin değişimi oldukça önemlidir. Zayıflatıcı mikrodalga ışın akışını engelleyen bir alettir ve zayıflatıcı mikrodalga gücü, tam olarak kontrol edilebilir. EPR spektrometrelerinin çoğu yansıtıcı spektrometrelerdir ve bu spektrometreler örnek bulunan kaviteden yani D noktasından yansıyan ışının miktarındaki değişikliği ölçer. C noktası ise düzenleyici çember olarak adlandırılır ve kaynaktan gelen ışınların direk olarak algılayıcıya geçmesini engeller. Çember içinde 1 noktasında klystrondan üretilen mikrodalga'nın direk olarak algılayıcıya ulaşması engellenir ve sonrasında 2 yolu ile kaviteye ulaşan mikrodalga örnek tarafından yansıtılarak mikrodalga kaynağına dönmeden doğrudan algılayıcıya ulaşır. Yansıyan mikrodalgaların algılanabilmesi için E noktasında görüldüğü gibi Schottky bariyer diyodu kullanılır. Bu diyot mikrodalga gücünü elektriksel akıma çevirir. Düşük güç seviyesinde (1mW'dan küçük) diyot akımı mikrodalga gücüyle orantılıdır ve kare yasası dedektörü (elektriksel güç akımın karesi ile doğru orantılıdır) olarak adlandırılır. Yüksek güç seviyesinde (1mW'dan büyük) ise diyot akımı mikrodalga gücünün karesi ile orantılıdır ve lineer dedektör olarak adlandırılır. Sinyal şiddetinin ölçülürken daha iyi sonuç alabilmek için diyot lineer bölgede çalıştırılmalıdır ve bu koşullar diyot akımının yaklaşık 200 mA akımı ile çalıştığı şartlarda sağlanır. Bu seviyedeki dedektör işlemlerini sağlayabilmek için F noktasında gösterilen referans kolu kullanılır.

Bu kısım mikrodalga vasıtasıyla dedektöre ilave bir güç sağlar. Bunun yanı sıra bu kısım içinde, mikrodalga gücün azaltılması gerektiği durumlarda kullanılmak üzere azaltıcı birim bulunur. Bu azaltıcı birim ile diyodun en uygun performansta çalışması sağlanmış olunur. Referans koldan çıkan mikrodalga, diyot dedektör devresine gider. Örnekten yansıdıktan sonra diyot devresine gelen mikrodalga ile referans kol devresinden gelen mikrodalga arasında bir faz farkı oluşması gerekmektedir. Diyot önce numune üzerine uğramadan gelen ve genliği büyük mikrodalgayı algılar daha sonra ise numuneden yansıyarak gelen düşük genlikli sinyali algılar. En sonunda aradaki farka göre soğrulan enerjiyi hesaplar ve EPR sinyalini oluşturur.

Algılayıcı diyotlar aşırı mikrodalga gücünden zarar görerek zamanla alınganlıklarını kaybedebilirler. Bu durumu engellemek için mikrodalga köprüsü içinde koruma devresi bulunmaktadır. Bu devrenin görevi diyottan geçen akımı kontrol etmektir. Diyottan

geçen akım 400 mA 'i aştığı anda koruyu devre mikrodalga güç seviyesini azaltarak diyotu korur ve bu sayede muhtemel kaza riskleri azalmış olur (Aras, 2004; Usta, 2010). EPR sistemlerinde kaynak olarak genellikle klystron kullanılır. Klystron, düşük güçte ve dar bir frekans aralığında kararlı bir mikrodalga üreten elektron tüpüdür. Çalışma prensibi, belirli bir potansiyel altında hızlandırılan elektronların mikrodalga bölgesindeki bir frekansta elektromanyetik dalga yayınlaması ilkesine dayanır. Klystrondan üretilen mikrodalga değişik geometrik şekillerde ve iyi iletken metal ve alaşımlardan yapılmış dalga kılavuzu yardımı ile örnek üzerine gönderilir. Bunun yanısıra klystrondan gelen mikrodalgaın kaviteye yönelmesini ve kavitedeki örnek ile etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalgaın kristal dedektöre doğru yönelmesini sağlayan eleman Sihirli T olarak adlandırılır.

4.1.1.2 Kavite

Kavite, fotoğraf 4.2'de görüldüğü gibi üzerinde çalışılacak olan örneğin içine konulduğu dikdörtgen yada silindir şeklinde elektromagnetlerin kutupları arasında yer alan metal bir kutudur.



a



b

Fotoğraf 4.2. (a) Magnetler arasına yerleştirilmiş kavite (b) BRUKER ELEXXSYS E500 marka Q-band EPR spektrometre kavitesi

Kavite belirli bir frekansta mikrodalga enerjisini depolayabilir ve bu enerji Q kalite faktörü ile karakterize edilir. Q kalite faktörü;

$$Q = 2\pi \frac{\text{Depolanan enerji}}{\text{Enerji kaybı}}$$

ile verilir.

Kavite içindeki mikrodalga, kavitenin duvarlarında elektrik akımı oluşmasına neden olurki bunun neticesinde kavitenin duvarlarında ısınma gerçekleşir. Bu durum enerji kaybına yol açar. Kavite içinde depolanan mikrodalga elektromanyetik dalgadır. Bu nedenle hem elektrik alana hemde manyetik alana sahiptir. Kavitenin merkezinde mikrodalganın sahip olduğu elektrik alan manyetik alana göre büyüklük olarak çok küçük değerdedir. Kavite içersine örnek yerleştirilirken manyetik alanın maksimum olduğu noktaya konulur ki bu sayede sinyal şiddeti maksimum değerine ulaşır. Mikrodalga ile kavite arasındaki bağlantı iris adı verilen bir boşluk sayesinde gerçekleşmektedir. İris, örnek üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılır. İris vidası olarak adlandırılan vida sayesinde irisin ebatı değiştirilerek bu işlemler gerçekleşir (Aşık, 2003).

4.1.1.3 Mıknatıs sistemi

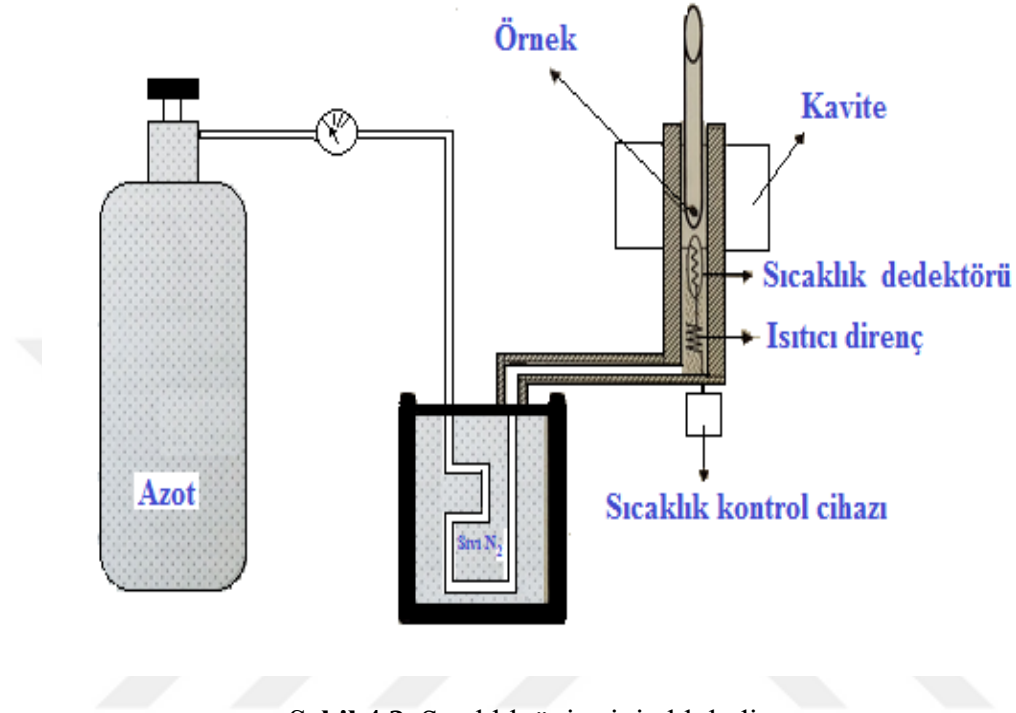
EPR sistemlerinde magnetik alan kararlı olmak zorundadır. EPR sistemlerinde kullanılan mıknatıs sistemi, kutupları arasında olabildiğince homojen, düzgün ve karalı manyetik alan üreten ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmış elektromıknatıslardan oluşur (Bahadır, 2005).

4.1.1.4 Manyetik alan kontrol edici

EPR çalışmaları esnasında manyetik alanın kontrollü bir şekilde taranmasını sağlar. Manyetik alan kontrol edici iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi; manyetik alan değerini ve alan tarama zamanını ayarlar. İkinci kısım ise gerekli zaman değerlerine ulaşmak için magnetlere gelen akımı ayarlar. Manyetik alan değerlerinin ve manyetik alan taramasının zamanlaması kontrol edicideki mikroişlemci ile sağlanır.

4.2 Sıcaklık ünitesi

Sıcaklık ünitesi; EPR spektrometresinin hiçbir kısmını etkilemeden sadece kavite içindeki örneğin sıcaklığını istenen sıcaklığa getirmek için kullanılan ünedir. Şekil 4.2’de sıcaklık ünitesinin blok diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.2. Sıcaklık ünitesinin blok diyagramı

Sıcaklık kontrol ünitesi düzgün gaz akışı ilkesine göre çalışır. Yüksek saflıktaki azot gazı, ısıya yalıtılmış bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan bir iletken boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına yani 77K’e kadar soğutulur. Soğutulan bu azot gazı kavite içine gönderilmeden önce ısıtıcı dirence gelir. Burada gazın sıcaklığı istenilen sıcaklığa getirilerek kaviteye gönderilir.

4.3 Işınlamanın örnek üzerindeki etkileri

Işınlama yüksek enerjili parçacıkların ya da ışınların madde üzerine uygulanmasıdır. Yüksek enerjili parçacıklar madde içerisinden geçerken enerjilerini yavaş yavaş kaybederler ve kaybedilen bu enerji ya örgü konumlarındaki atomların yerlerinden kaymasına sebep olur yada atomun çevresindeki elektronlardan bir veya birkaç tanesinin yörüngeden uzaklaştırarak atomu iyonlaştırır. Bu sayede yapıda çiftlenmemiş elektronlar yani radikaller oluşur. EPR yöntemini kullanarak çalışma yapmak için incelenecek olan örneklerin, belirli özellikleri taşıması gerekir. Yani örnek ile elektromanyetik dalga arasındaki etkileşmeyi sağlayacak manyetik momentlerin olması

gerekir. Bu ise örneğin radikal olması ile sağlanır. Yapısı gereği bazı maddeler kendiliğinden bu özelliği gösterir. Yani doğal olarak radikaldirler. Bazıları ise çiftlenmemiş elektrona sahip olmadıkları yani radikal özellik taşımadıkları için çeşitli yöntemlerle radikal hale getirilir. Işınlama da bu yöntemlerden biridir.

4.4 Deneyisel yöntemler

4.4.1 Numune hazırlanması

4.4.1.1 Toz maddelerle yapılan çalışmalarda numune hazırlanması

Toz kristal çeşitli yönlerde yönelmiş küçük kristallerden oluşmaktadır. Bu durumda radikal manyetik alanda çeşitli yönlerde yönlendiği için EPR spektrumu zarf halinde gözlemlenir.

Deneyisel çalışmalarımız boyunca kullanılan toz örnekler ticari olarak temin edilmiştir. Temin edilen toz örnekler ışınlanarak paramanyetik hale getirilmiş ve daha sonra kuvartz tüpe konularak kaviteye yerleştirilerek EPR spektrumları alınmıştır.

4.4.1.2 Tek kristallerin elde edilmesi

EPR çalışmaları boyunca üzerinde çalışma yapılacak olan maddeler ya sentez yoluyla ya da ticari olarak satın alınarak temin edilir. Temin edilen maddelerin çözücü grubu belirlenir ve uygun çözücüler kullanılarak maddeler oda sıcaklığında çözülür. Daha sonra yavaş buharlaşma tekniği kullanılarak, çözücünün tam buharlaşması beklenir ve buharlaşma gerçekleştiğinde tek kristaller elde edilir.

Deneyisel çalışmalarımız boyunca ticari olarak temin edilen toz örneklerin bir kısmı Gent Üniversitesi Fizik Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bir kısmı ise Ömer Halisdemir Üniversitesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarında uygun çözücü grupları belirlenerek çözüldükten sonra tek kristaller elde edilmiştir. Elde edilen tek kristaller ışınlanarak paramanyetik hale getirilmiştir. Hazırlanan kristallerin eksen takımları belirlendikten sonra, teflon çubuğun ucuna paramanyetik özellik taşımayan bir tutkalla yapıştırılır ve daha sonra kaviteye yerleştirilerek EPR spektrumları alınmıştır.

4.4.2 Numune ışınlaması

Eğer numune çiftlenmemiş elektrona sahip değilse yani paramanyetik özellik göstermiyorsa; numune bir radyasyon kaynağında ışınlanarak (X-ışınları, gama ışınları, mikrodalga) “paramanyetik” hale getirilir.

Deneyisel çalışmalarımız esnasında çalışılan toz örnekler Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümünde bulunan doz oranı dakikada 1.3 kGy olan Philips tungsten anot X-ışını cihazı kullanılarak ışınlanmıştır. Bunun yanında elde edilen tek kristallerden bir kısmı benzer şekilde Gent Üniversitesinde ışınlanırken diğer kısmı ise Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde bulunan doz hızı 0.980 kGy/saat olan ^{60}Co - γ kaynağında ışınlanmıştır.

4.4.3 Spektrumların alınması

4.4.3.1 Toz maddelerle yapılan çalışmalar esnasında spektrumların alınması

Işınlanan toz örneklerin spektrumları Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan Bruker ESP300E marka X-band (9.7 GHz), BRUKER ELEXSYS E500 marka Q-band (34 GHz) ve Antwerpen Üniversitesi Fizik Bölümü Yoğun Madde Fiziği Bölümünde bulunan Bruker ElexSys E680 marka W-band (94 GHz) EPR spektrometreleri kullanılarak alındı. Spektrumu alınacak toz örnek kuvarz tüp içine konularak kaviteye yerleştirildi. Çizelge 4.2’de X-band, Q-band ve W-band EPR ölçümlerinde kullanılan kuvarz tüp boyutları verilmiştir.

Çizelge 4.2. X-band, Q-band ve W-band EPR ölçümlerinde kullanılan kuvarz tüp boyutları

Band Tipi	Kuvarz tüpün çapı (mm)	Kuvarz tüpün uzunluğu (cm)
X-band	4.0	18.0
Q-band	1.6	6.0
W-band	0.6	2.5

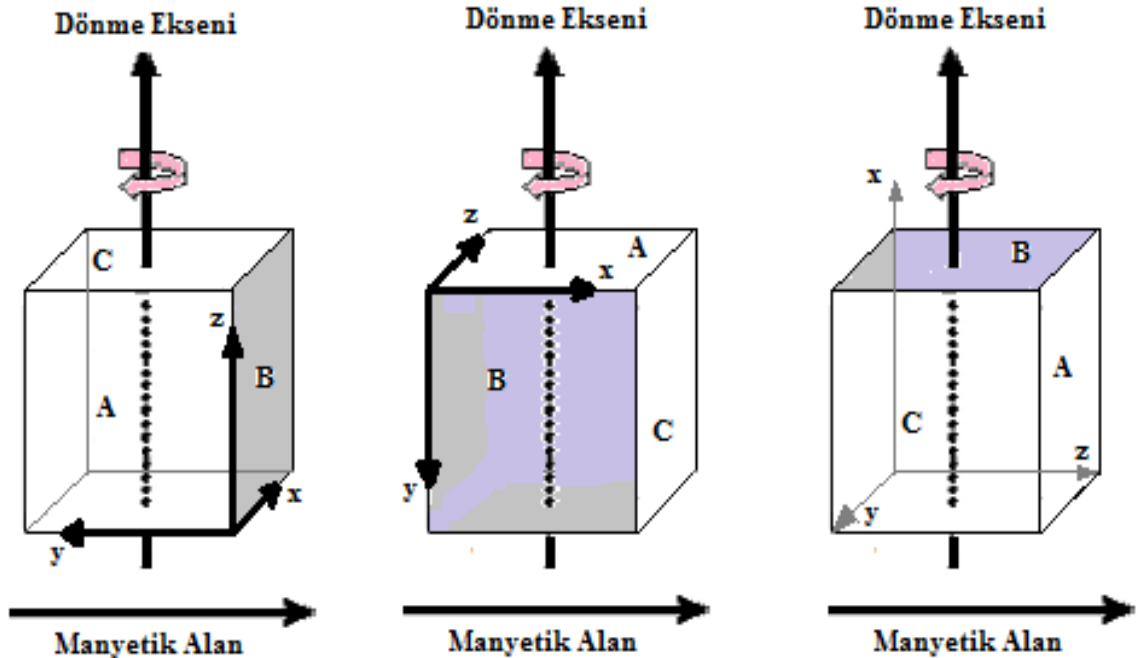
Tüm toz örnekler için başlangıçta Q-band EPR spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında güç çalışmaları yapıldı. Daha sonra belirlenen güç değerlerinde X-band ve W-band EPR spektrometreleri kullanılarak EPR spektrumları alındı. Bu üç farklı band

aralığında yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak yorumlandı.

4.4.3.2 Tek kristallerle yapılan çalışmalar esnasında spektrumların alınması

Tek kristal ile yapılan çalışmalarda EPR spektrumları alınmadan önce deneysel eksen takımı belirlenmelidir. Bu işlem şu şekilde yapılır. İncelenen tek kristalin atom ve molekül yapısının şekillenimi detaylı olarak bilinmiyorsa kristal üzerinde xy, yz ve xz olmak üzere birbirine dik olan üç düzlem belirlenir. Bu işlem yapıldıktan sonra x, y ve z laboratuvar koordinat sistemlerine uygun şekilde sırasıyla yerleştirilerek alan taramalı spektrometrede belirli açı aralığı için ölçümler alınır. Bu sırada EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerleri belirlenir. Ölçümler alınırken xy, yz ve xz deneysel eksen takımları dikkate alınmalıdır. Bu sayede kristal x, y ve z eksenleri çevresinde ayrı ayrı döndürülerek manyetik alanın farklı yönelimlerdeki EPR spektrumları gözlenir (Merdan, 2005).

Şekil 4.3’de a, b, c yüzeylerine sahip tek kristalin manyetik alan içinde dik düzlemlerde yönlendirilmesi gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kristalin manyetik alan içinde dik düzlemlerde yönlendirilmesi

Işınlanan tek kristalin deneysel eksen takımı belirlendikten sonra birbirine dik üç ekseninde 0° - 180° açıları arasında belirli aralıklarla çevrilerek EPR spektrumları alınır. Spektrumlardan elde edilen veriler ve üzerine çalışma yapılan maddelerin kimyasal yapısı gözönüne alınarak ışınlama neticesinde tek kristalde oluşan radikaller tespit edilir ve bu radikallere ait EPR parametreleri hesaplanır.

Deneysel çalışma boyunca ışınlanan tek kristallerin bir kısmının EPR spektrumları Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan BRUKER ELEXSYS E500 marka Q-band (34 GHz) EPR spektrometresi kullanılarak, bir kısmının spektrumları ise TAEK SANAEM Teknoloji Bölümü Malzeme Araştırma Elektron Spin Rezonans (ESR) Laboratuvarında bulunan Bruker EMX 081 marka X-band spektrometresi kullanılarak alındı. Spektrumlar detaylı analiz edilerek ışınlama neticesinde her bir tek kristalde oluşan radikaller belirlendi ve bu radikallere ait EPR parametreleri hesaplandı. Bazı tek kristaller için *Bruker EPRWIN Simfonia* simülasyon programı kullanılarak simülasyon spektrumları çizdirildi ve bu spektrumlar ile deneysel olarak alınan spektrumların uyumlu olduğu gözlemlendi. Son olarak ışınlama neticesinde tek kristalde oluşan radikale ait EPR parametreleri hesaplandı. Bu hesaplamalar yapılırken öncelikle radikallere ait aşırı ince yapı sabitleri (a) ve spektroskopik yarıлма faktörü (g) deneysel verileri hesaplandı. Daha sonra bu deneysel veriler kullanılarak en küçük kareler yöntemiyle hesaplama yapıldı. Teorik ve deneysel olarak elde edilen bu değerler karşılaştırıldı. Bunlara ait doğrultu kosinüsleri bilgisayar programı yardımıyla hesaplandı.

BÖLÜM V

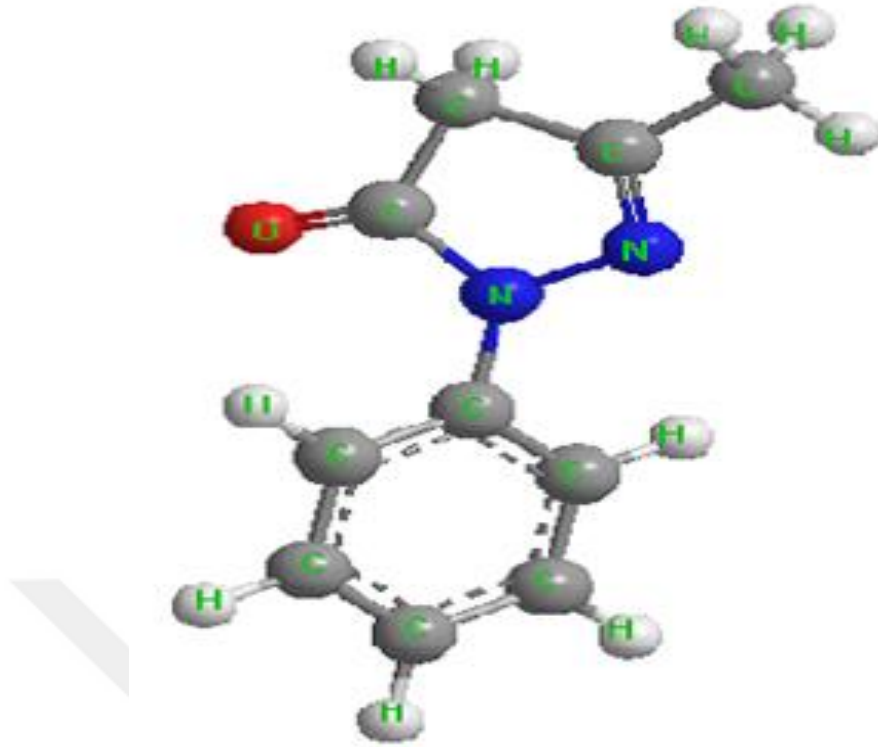
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde pirazolon grubu olarak belirlenen ‘3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one’ ($C_{10}H_{10}N_2O$), ‘1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone’ ($C_{10}H_{10}N_2O_4S$), ‘cholesteryl chloroformate’ ($C_{28}H_{45}ClO_2$) toz örnekleri ve bunlardan elde edilen tek kristaller ve methyl 4-methyl benzoate ($C_9H_{10}O_2$) tek kristali ile yapılan EPR çalışmaları anlatılmış; bu çalışmalar sonucu alınan EPR spektrumlarının detaylı analizi verilmiştir. Bu örneklerin gama ve X-ışını kaynağı kullanılarak ışınlaması neticesinde yapılarında oluşan serbest radikaller belirlenmiş ve oluşan bu paramanyetik merkezlerin spektroskopik parametreleri hesaplanarak yapı aydınlatılmıştır.

5.1 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one ($C_{10}H_{10}N_2O$) (MPPO) Maddesinin EPR Çalışmaları

Pirazolonlar birçok ilacın etken maddesini oluşturmakta olup bu madde ile ilgili ilk çalışmalar 1883 yılında Knorr tarafından yapılmıştır (Knorr, 1883). Daha sonraki yıllarda yapılan pek çok çalışma pirozolonlar ve türevlerinin analjezik, antifungal, ve antioksidan gibi farmakolojik açıdan önemli aktiviteler sergilediğini göstermiştir. (Brogden, 1986; Himly vd., 2003; Ragavan vd., 2009; Ghorab vd., 2014) Bu gibi önemli biyolojik ve farmolojik özelliklerinden dolayı pirazolon ve türevleri ilaç sanayinde etkin rol oynamaktadır. (Kowalski vd., 1998; Gürsoy vd., 2000; Özdemir vd., 2007).

Molekül ağırlığı 174,2 g/mol olan MPPO maddesi toz halinde Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak satın alınmıştır. ‘ChemOffice Professional’ programı kullanılarak çizilen MPPO molekülünün yapısı Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



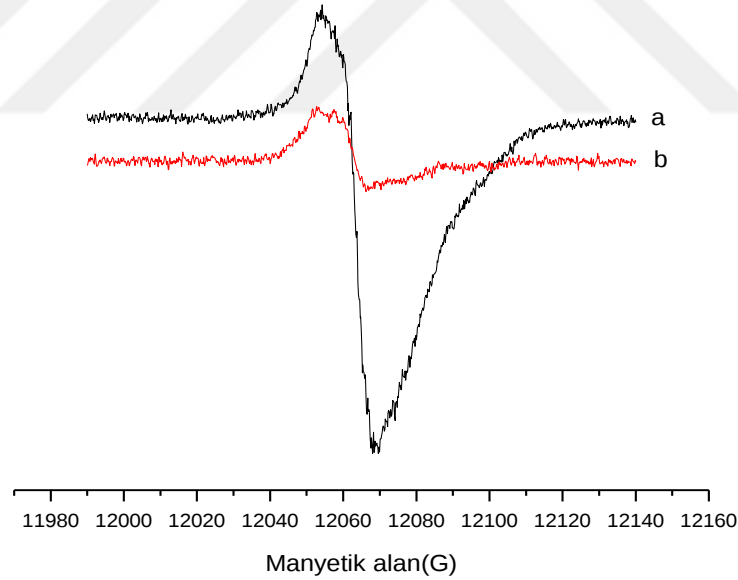
Şekil 5.1. $C_{10}H_{10}N_2O$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi

5.1.1 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one (MPPO) toz maddesinin EPR çalışması

Toz halindeki MPPO maddesi Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümünde bulunan doz oranı dakikada 1.3 kGy olan Philips tungsten anode X-ray cihazı kullanılarak ışınlandı. Başlangıçta 30 dakika süreyle ışınlandı fakat bu sürede güçlü bir EPR sinyali vermediğinden dolayı ışınlama süresi arttırılarak 120 dakika olarak belirlendi. Bu sayede MPPO toz örneği 156kGy doz soğurmuş oldu. Işınlanan örneğin farklı güç değerlerinde oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı. EPR spektrumları alınırken Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümünde EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan Bruker ESP300E marka X-band (9.7 GHz), Bruker ELEXSYS E500 marka Q-band (34 GHz) ve Antwerpen Üniversitesi Yoğun Madde Fiziği Bölümünde bulunan Bruker ELEXSYS E680 marka W-band (94 GHz) EPR spektrometreleri kullanıldı. X-band ve Q-band ölçümleri alınırken tüm spektrumlar modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 1G olduğu durumda, W-band ölçümlerinde ise modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon frekansı 2G olduğu durumda tarandı. EPR ölçümleri alınırken manyetik alan değerleri Bruker ER035 marka gaussmetre kullanılarak ölçüldü. X-band

kullanılarak alınan EPR ölçümlerinde mikrodalga frekans değerleri HP 535013 marka mikrodalga frekans sayacı kullanılarak ölçüldü ve alınan spektrumlar DPPH ($g=2.0036$) kullanılarak normalize edildi. Benzer şekilde Q-band kullanılarak alınan EPR ölçümlerinde mikrodalga frekans değerleri Pendulum CNT-90XL marka mikrodalga frekans sayacı kullanılarak ölçüldü ve alınan spektrumlar I_3 ($g=2.0004$) kullanılarak normalize edildi.

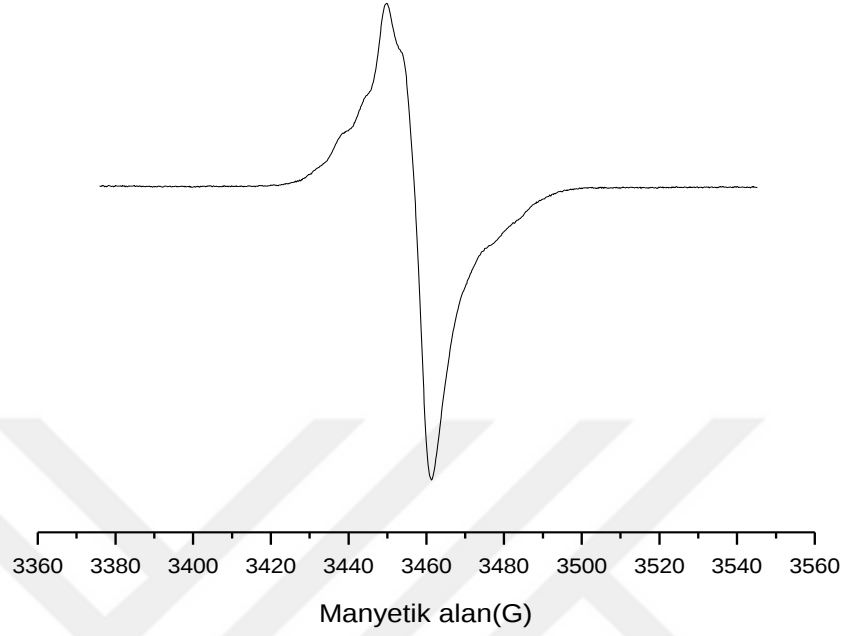
Işınlanan MPPO toz maddesi için başlangıçta Q-band EPR spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında güç çalışmaları yapıldı. Bunun için 0.02256mW'dan başlayarak güç değeri belirli aralıklarla arttırılmak suretiyle 5.667mW'a kadar farklı 13tane güç değerinde EPR spektrumları alındı. Şekil 5.2'de MPPO toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, düşük ve yüksek güç değerlerinde Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları görülmektedir. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi düşük ve yüksek güç değerlerinde spektrumlar benzerlik göstermektedir ve azalan güç değeriyle birlikte sinyal şiddeti azalmaktadır.



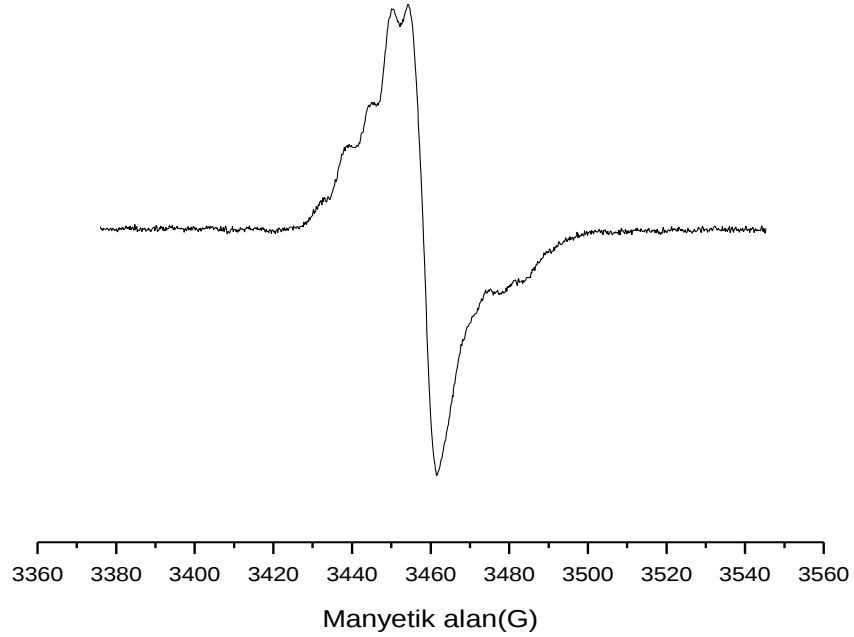
Şekil 5.2. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları
(a) 5.667mW (b) 0.02256mW

Daha sonra düşük ve yüksek olmak üzere iki tane güç değeri referans alındı ve bu değerlerde X-band ve W-band EPR spektrometreleri kullanılarak EPR spektrumları

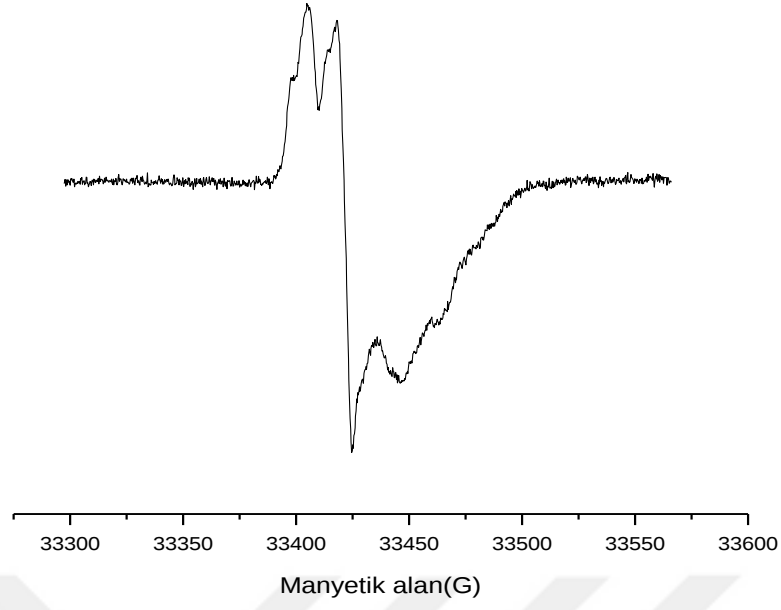
alındı. Şekil 5.3 ve 5.4’de X-band , şekil 5.5 ve 5.6’da W-band EPR spektrometresi kullanılarak farklı güç değerlerinde alınan EPR spektrumları görülmektedir.



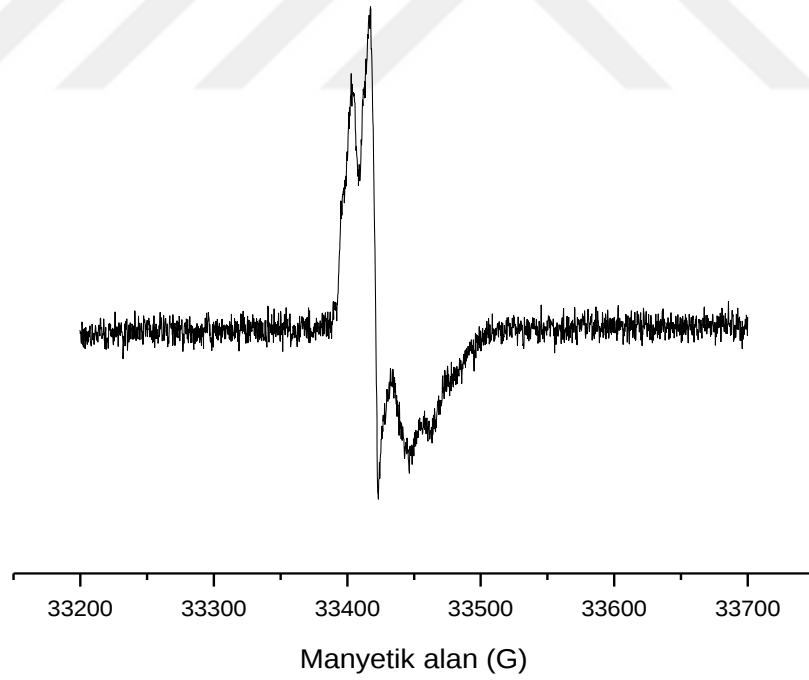
Şekil 5.3. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 21.1 mW güç değerinde X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



Şekil 5.4. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0.0216 mW güç değerinde X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



Şekil 5.5. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0.0175mW güç değerinde W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu

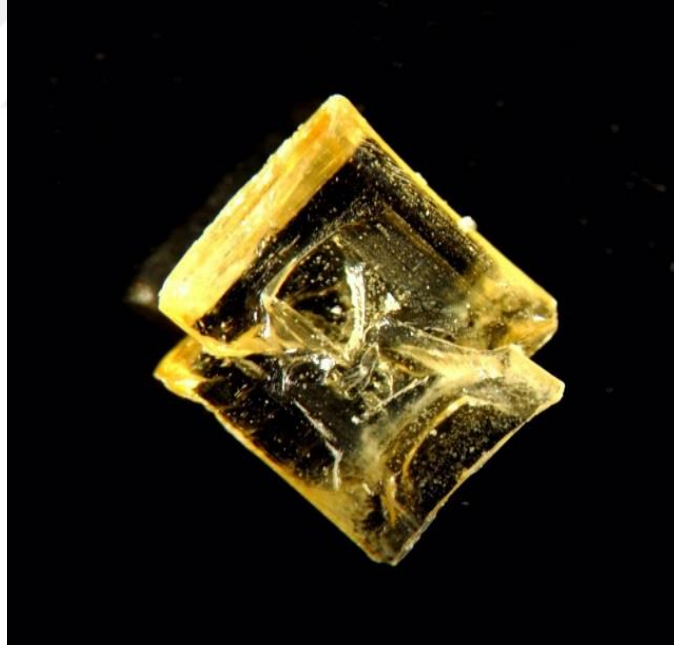


Şekil 5.6. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0.001105 mW güç değerinde W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde X-band ve Q-band EPR spektrometreleri kullanılarak alınan ölçümlerdeki spektrumlar benzerlik göstermektedir. Artan mikrodalga frekansı ile W-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan spektrumlardan da görüleceği üzere zarflar bir miktar açılmış ve yarılmalara netleşmiştir. Bunun yanı sıra güç değeri azaltıldığında spektrumlardaki gürültü şiddeti de artmıştır. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one maddesinde ışınlama sonrası oluşan radikalimizi ve bu radikale ait ERP parametrelerini belirlemek ve yapıyı aydınlatabilmek için toz madde kristallendirilip sonrasında EPR çalışmalarına devam edilmiştir.

5.1.2 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one (MPPO) tek kristalinin EPR çalışması

Toz halindeki $C_{10}H_{10}N_2O$ maddesi oda sıcaklığında metanol eklenerek çözüldü. Daha sonra yavaş buharlaşma tekniği kullanılarak, çözücünün tam buharlaşması sağlandı. Yavaş buharlaşma neticesinde tek kristaller elde edildi. Elde edilen tek kristalin Olympus marka SZ61 model Stereomikroskop altında Nikon D90 fotoğraf makinesiyle 20 kat büyütülerek çekilen resmi Fotoğraf 5.1’de görülmektedir.



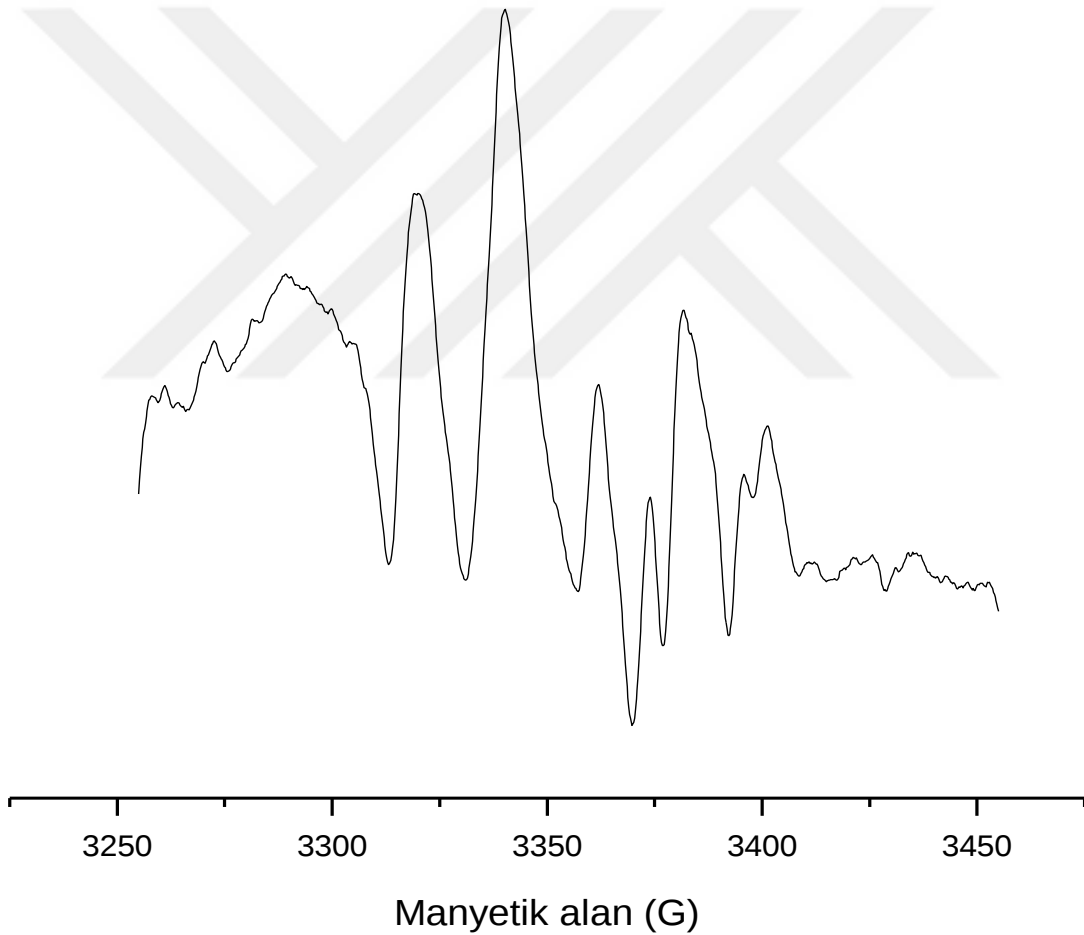
Fotoğraf 5.1. $C_{10}H_{10}N_2O$ tek kristalinin mikroskop altında çekilmiş resmi

Elde edilen tek kristallerden uygun büyüklükte olanlar seçilerek X-band ve Q-band EPR spektrometrelerini yapacağımız çalışmalar için sınıflandırıldı. X-band EPR spektrometresi kullanılarak yapılacak EPR çalışmaları için seçilen kristaller Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde bulunan doz hızı 0.980 kGy/saat olan ^{60}Co - γ kaynağında 72 saat süreyle ışınlanmıştır. Bu durumda tek kristalimiz 70.56 kGy doz soğurmuş oldu. Işınlanan tek kristalin EPR spektrumları TAEK SANAEM Teknoloji Bölümü Malzeme Araştırma Elektron Spin Rezonans (ESR) Laboratuvarında bulunan Bruker EMX 081 marka X-band spektrometresi kullanılarak alındı. Spektrumlar alınmadan önce deneysel eksen takımı belirlendi. Daha sonra $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ tek kristali teflon çubuğun ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırıldı ve kaviteye yerleştirildi. EPR spektrumu alınırken öncelikle güç taraması yapıldı. En belirgin ve düzgün spektrum 4mW değerinde tespit edildi ve bu sebepten tüm spektrumlar bu güç değerinde, modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 4G olduğu durumda birbirine dik üç eksen etrafında 0° - 180° aralığında 30° adımlarla çevrilerek 298K sıcaklığında tarandı. Bunun yanı sıra $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ tek kristalinin verdiği spektrumun sıcaklığa bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla 150-350K aralığındaki sıcaklıkta belirli aralıklarla z-ekseni etrafında çevrilerek spektrumları alındı. Bu işlem yapılırken sıcaklık kontrol ünitesi kullanıldı. Alınan spektrumlar DPPH ($g=2.0036$) kullanılarak normalize edildi.

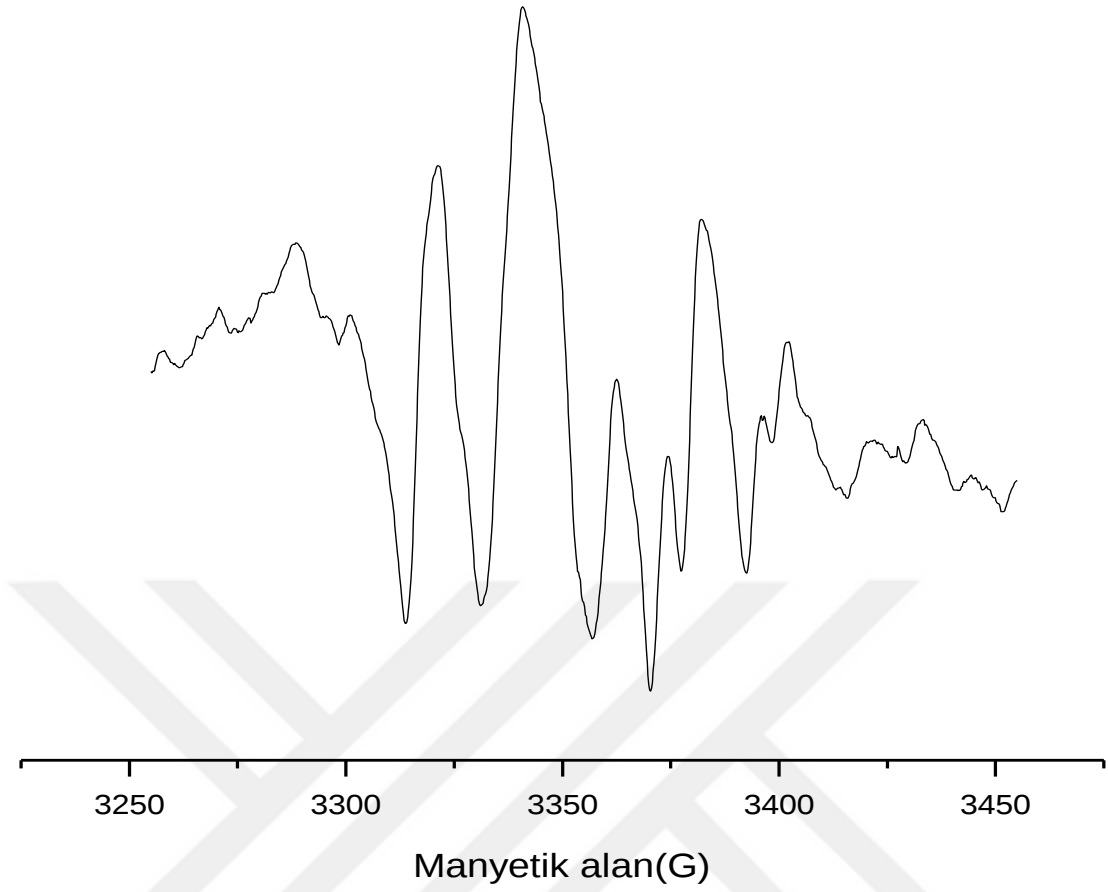
Q-band EPR spektrometresi kullanılarak yapılacak EPR çalışmaları için seçilen kristaller Gent Üniversitesi Katihal Fiziği Bölümünde bulunan doz oranı dakikada 1.3 kGy olan Philips tungsten anode X-ray cihazı kullanılarak 120 dakika ışınlandı. Bu durumda tek kristalimiz 156 kGy doz soğurmuş oldu. Bu kristale ait EPR çalışmaları Gent Üniversitesi Katihal Fiziği Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan BRUKER ELEXSYS E500 marka Q-band (34 GHz) EPR spektrometresi kullanılarak tamamlandı. Benzer şekilde spektrumlar alınmadan önce deneysel eksen takımı belirlendi ve $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ tek kristali teflon çubuğun ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırıldı ve kaviteye yerleştirildi. Tüm spektrumlar modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 1G olduğu durumda tarandı. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ tek kristali birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralıkta 5° adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı. EPR ölçümleri alınırken manyetik alan değerleri Bruker ER035 marka gaussmetre, mikrodalga frekans değerleri Pendulum CNT-90XL

marka mikrodalga frekans sayacı kullanılarak ölçüldü. Alınan spektrumlar I_3 ($g=2.0004$) kullanılarak normalize edildi.

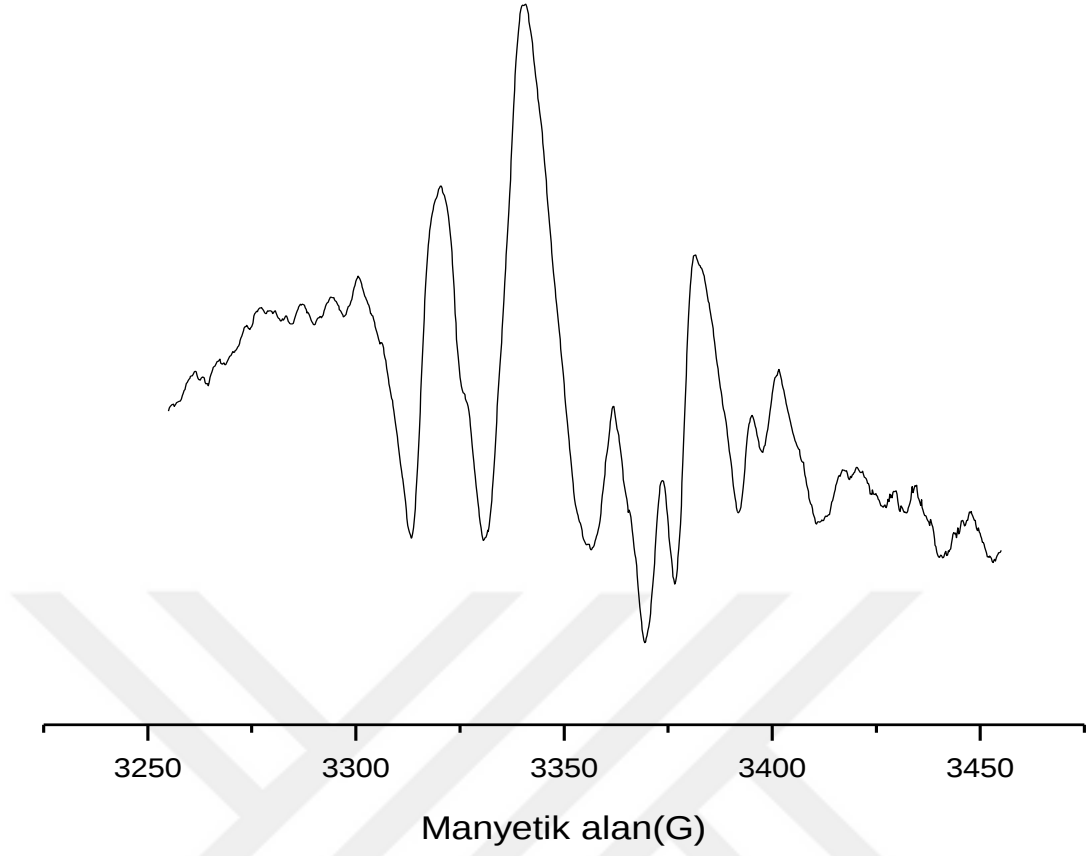
MPPO tek kristalinin 150-350K aralığındaki sıcaklıkta X-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumları incelendiğinde spektrumların değişen manyetik alanla değiştiği yani ışınlama neticesinde yapıda oluşan radikalin anizotropik olduğu sonucuna varılmıştır. Yapıda oluşan radikalin EPR spektrumlarındaki sinyal şiddetlerinde ve çizgi genişliklerinde değişimler olmuştur. Şekil 5.7’den şekil 5.12’ye kadar olan spektrumlarda 150-350K sıcaklık aralığında bazı açılar değerlerinde X-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumları görülmektedir.



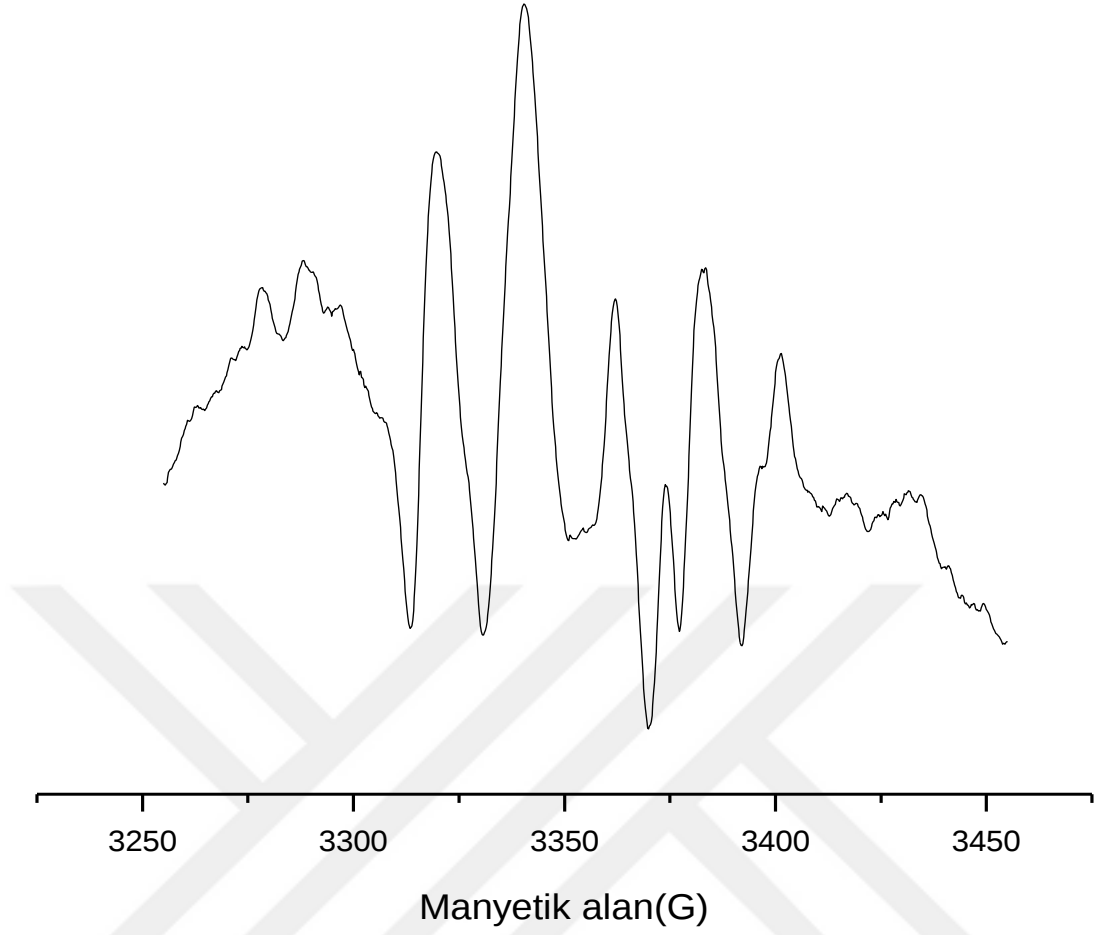
Şekil 5.7. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



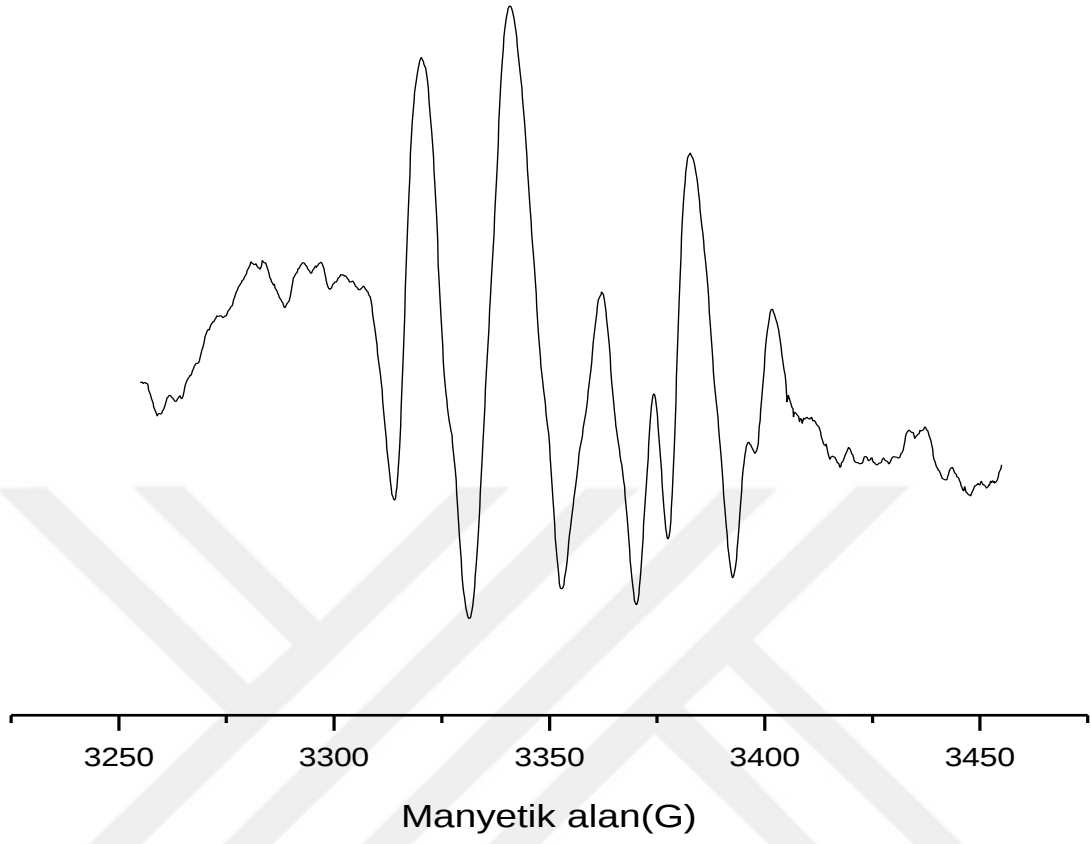
Şekil 5.8. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 90° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



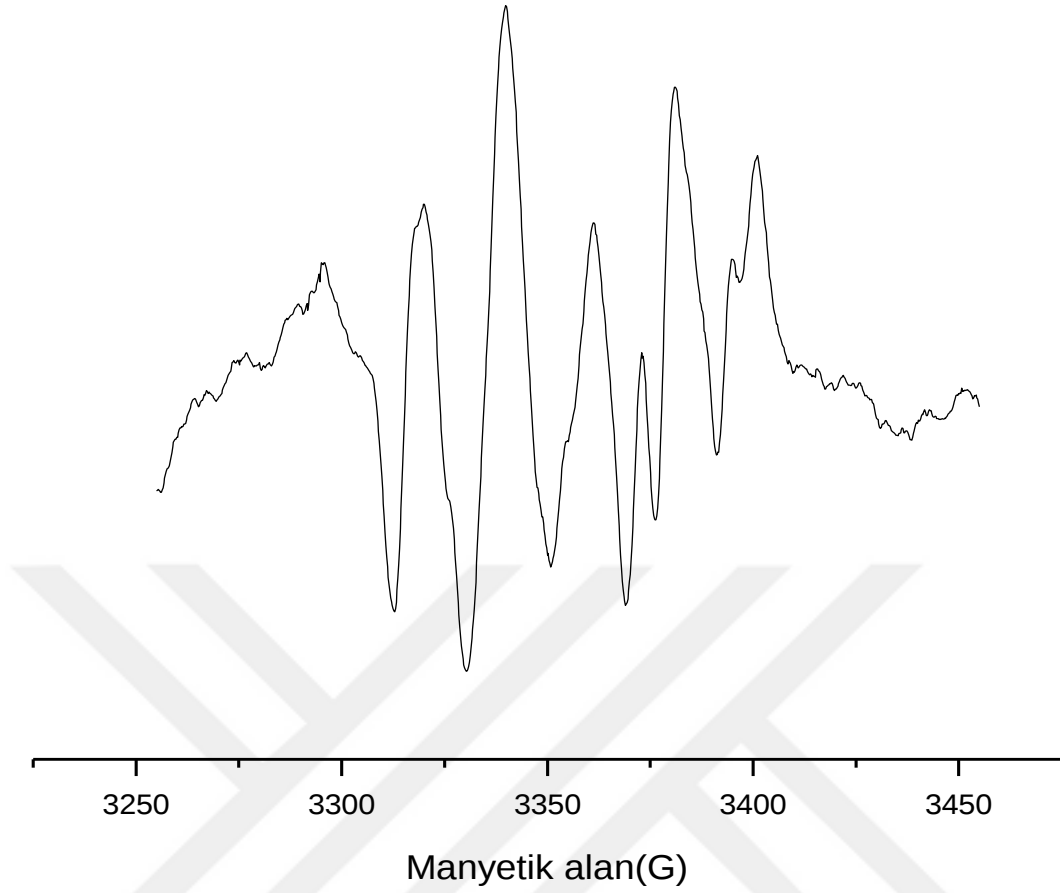
Şekil 5.9. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



Şekil 5.10. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 298K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 60° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



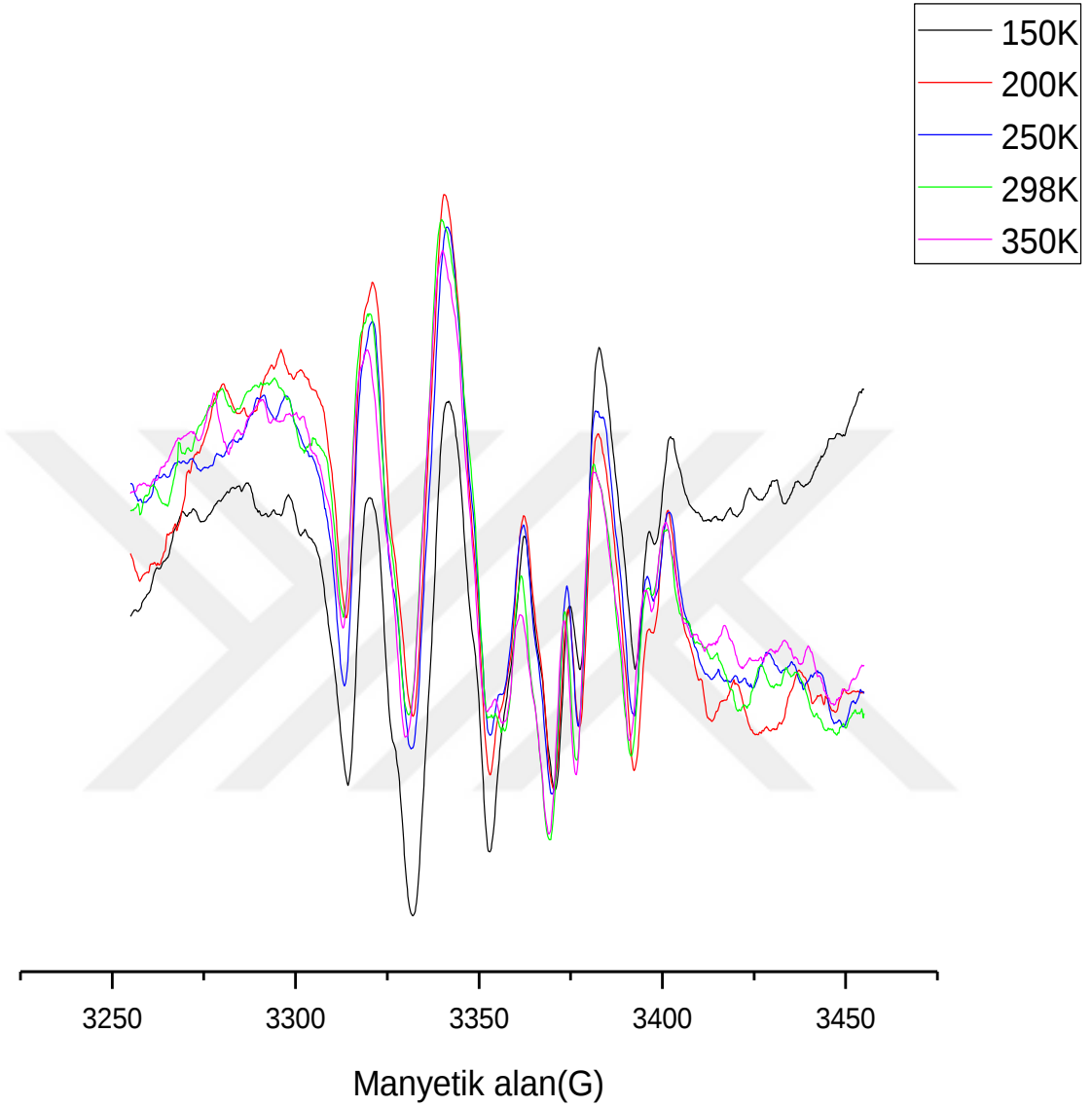
Şekil 5.11. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 200K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu



Şekil 5.12. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 350K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 60° açı yaparken X-band kullanılarak alınan EPR spektrumu

$C_{10}H_{10}N_2O$ tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla 150-350K aralığındaki sıcaklıkta belirli aralıklarla z-ekseni etrafında çevrilerek alınan EPR spektrumları incelendiğinde spektrumların sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

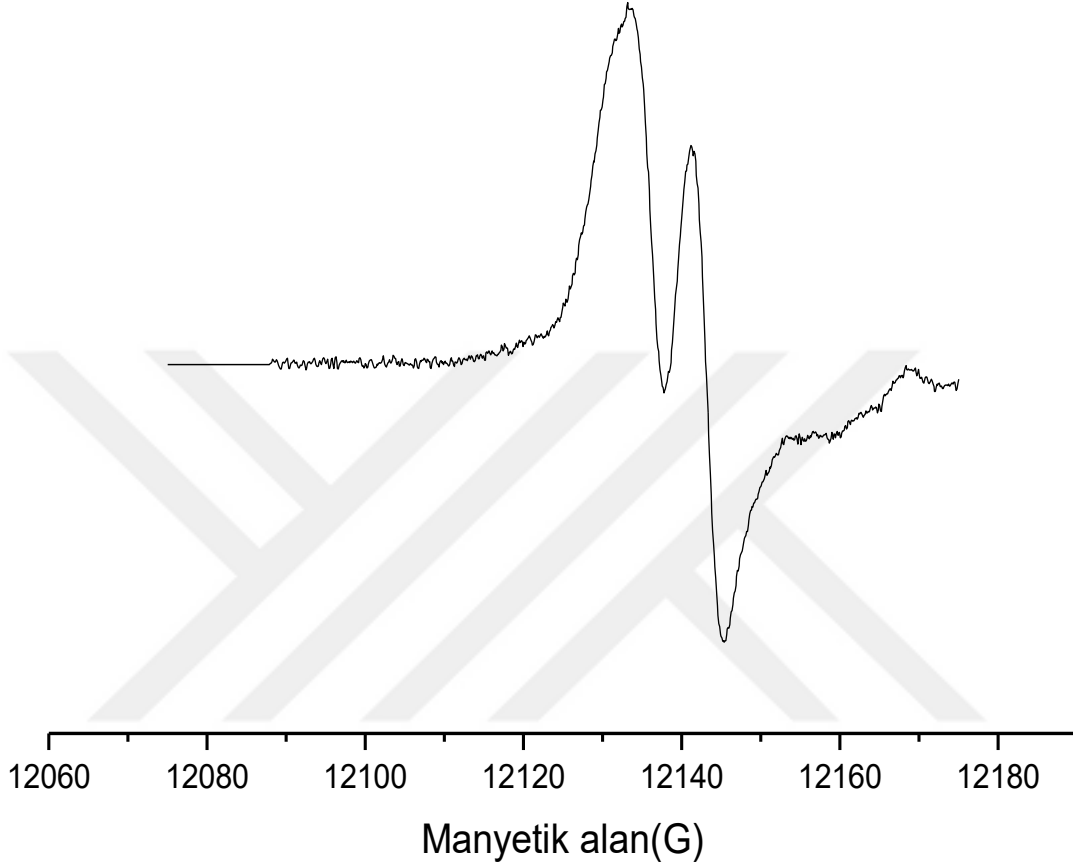
Şekil 5.13’de 150-350K sıcaklık aralığında altı farklı sıcaklık değerinde z eksenini manyetik alanla 0° açı yaparken alınan EPR spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.13. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası 150-350K sıcaklık aralığında z-ekseni manyetik alanla 0° açı yaparken alınan EPR spektrumları

EPR spektrumları değerlendirildiğinde başlangıçta $C_\alpha H_\alpha$ dan dolayı 1:1 şiddet oranında bir yarımla olduğu daha sonra $C_\beta H_{2\beta}$ yani iki protondan dolayı her birinin tekrar 1:2:1 şiddetinde yarıldığı görülmektedir. Sonuç olarak spektrumun şiddet oranının 1:2:1:1:2:1 şeklinde olduğu gözlenmiştir. Maddenin kimyasal yapısı da gözönüne alındığında

MPPO tek kristalinde ışınlama neticesinde oluşan radikalın $\dot{C}HCH_2$ olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanında Q-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan spektrumların bazılarında 1:1 şiddet oranlarına sahip sinyallerin olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.14. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 150° açı yaparken Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumu

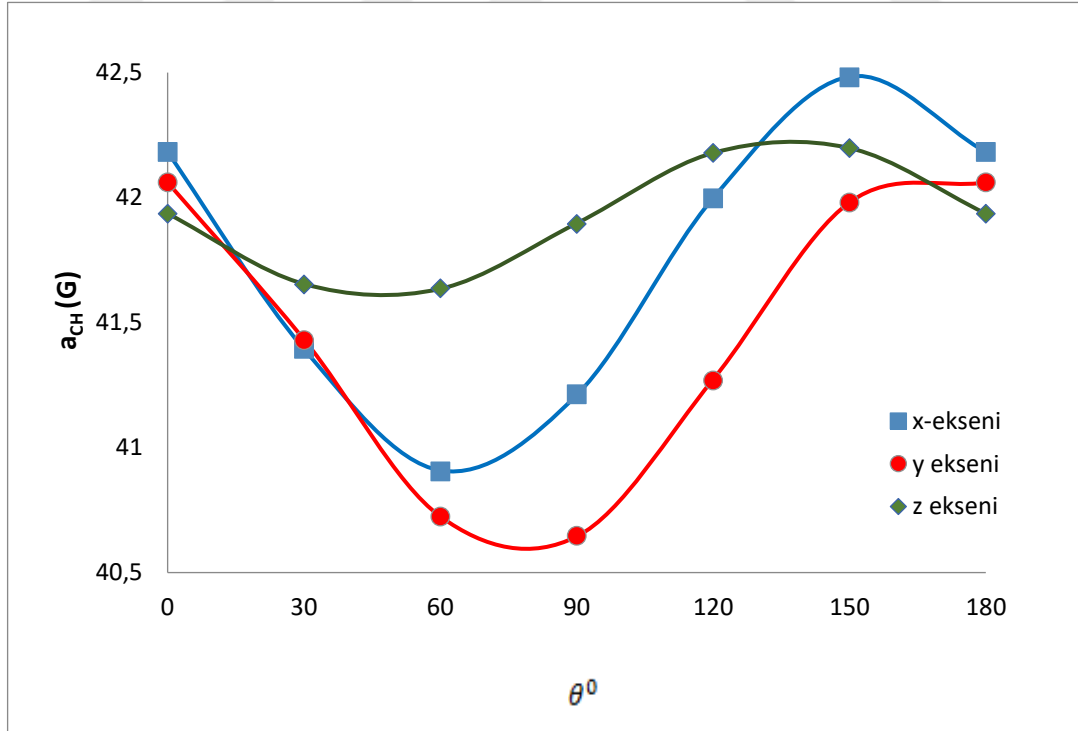
X-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan spektrumlar üzerinde yapılan analizler sonucunda MPPO tek kristalinde ışınlama sonucu oluşan radikalin EPR parametreleri hesaplanmış ve çizelge 5.1’de verilmiştir. Bunun yanısıra radikale ait aşırı ince yapı sabiti (a) ve spektroskopik yarıлма faktörü (g) değerinin θ açısına bağlı x, y, z eksenlerinde ölçülen ve hesaplanan değeri bulunmuştur. Bu değeri sırasıyla çizelge 5.2, çizelge 5.3 ve çizelge 5.4’de verilmiştir. Radikale ait a ve g değeri lerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değışimleri de sırasıyla şekil 5.15, şekil 5.16 ve şekil 5.17 ’da verilmiştir.

Çizelge 5.1. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen $\dot{C}HCH_2$ radikaline ait EPR parametreleri

Radikal	EPR Parametreleri	Doğrultu Kosinüsleri		
$a_{CH} (G)$	$a_{xx}=42,39$	0,50315	-0,85406	0,13192
	$a_{yy}=41,79$	0,47469	0,14557	-0,86802
	$a_{zz}=40,76$	0,72214	0,49937	0,47866
	$a_{av}=41,65$			
$a_{CH_2} (G)$	$a_{xx}=20,27$	0,69722	-0,61939	0,36087
	$a_{yy}=20,03$	0,17476	0,63509	0,75240-
	$a_{zz}=19,10$	0,69522	-0,46152	0,55105
	$a_{av}=19,80$			
g	$g_{xx}=2,00691$	0,57059	-0,73194	0,37239
	$g_{yy}=2,00432$	0,55890	0,01386	-0,82911
	$g_{zz}=2,00350$	0,60170	0,68122	0,41699
	$g_{av}=2,00491$			

Çizelge 5.2. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

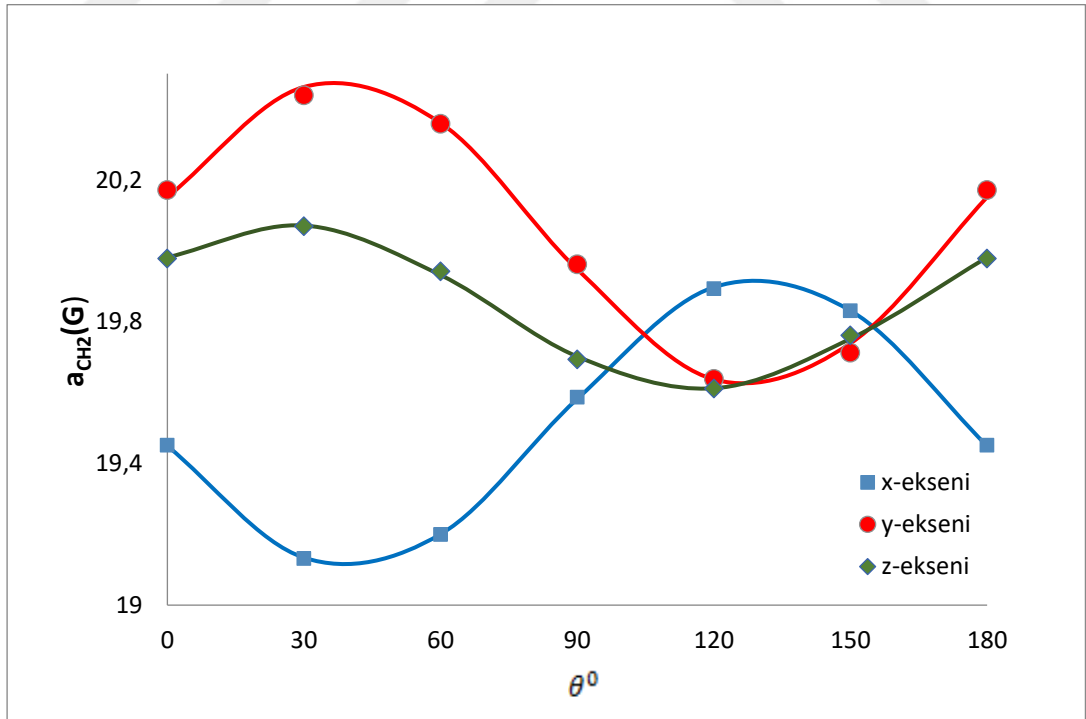
Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	42,183	42,182	42,062	42,0606	41,936	41,9361
30	41,395	41,3943	41,43	41,4326	41,653	41,6546
60	40,905	40,9085	40,724	40,7245	41,638	41,6351
90	41,214	41,2103	40,648	40,6444	41,895	41,8971
120	41,997	41,998	41,269	41,2725	42,179	42,1786
150	42,482	42,4838	41,981	41,9806	42,199	42,1981
180	42,183	42,182	42,062	42,0606	41,936	41,9361



Şekil 5.15. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

Çizelge 5.3. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_2} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

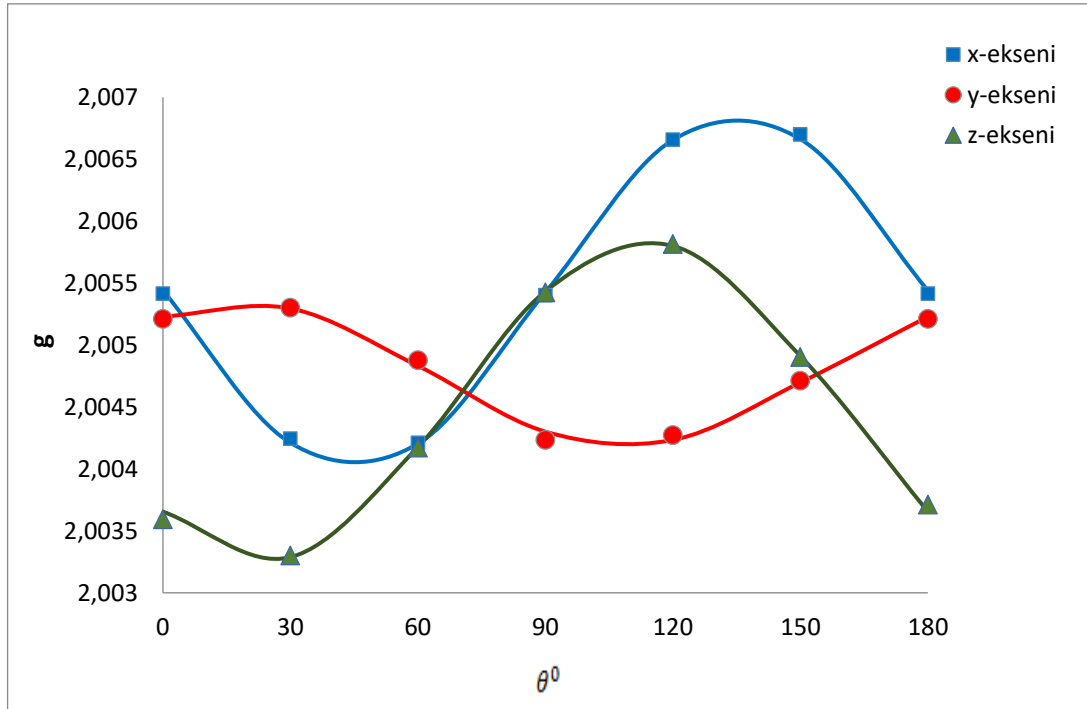
Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	19,451	19,4492	20,171	20,1517	19,978	19,9816
30	19,131	19,1339	20,439	20,4625	20,069	20,0714
60	19,199	19,2003	20,358	20,3606	19,942	19,9315
90	19,587	19,582	19,962	19,9479	19,693	19,7017
120	19,893	19,8973	19,638	19,6371	19,611	19,612
150	19,831	19,8309	19,712	19,739	19,761	19,7519
180	19,451	19,4492	20,171	20,1517	19,978	19,9816



Şekil 5.16. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_2} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

Çizelge 5.4. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

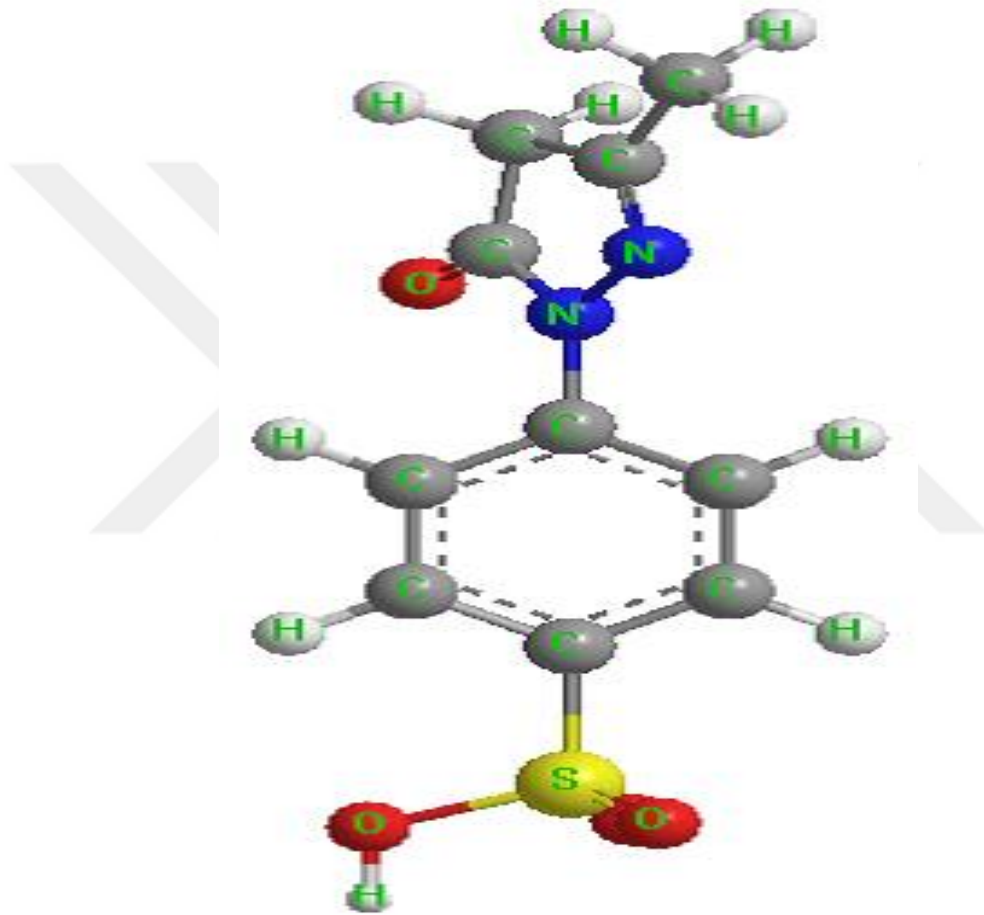
Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	2,005414	2,00544	2,005211	2,005229	2,003592	2,003655
30	2,004243	2,004211	2,005302	2,005295	2,003302	2,003288
60	2,004211	2,004204	2,004876	2,004832	2,004172	2,004177
90	2,005402	2,005426	2,004235	2,004301	2,005424	2,005433
120	2,006658	2,006655	2,004272	2,004234	2,005816	2,0058
150	2,006698	2,006662	2,004711	2,004698	2,004903	2,004911
180	2,005414	2,00544	2,005211	2,005229	2,003711	2,003655



Şekil 5.17. 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

5.2 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (C₁₀H₁₀N₂O₄S) (SMP) Maddesinin EPR Çalışmaları

Pirazolon grupları içerisinde yer alan ve MPPO maddesi ile benzer kimyasal yapıya sahip, molekül ağırlığı 254,26 g/mol olan SMP maddesi toz halinde Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak satın alınmıştır. Şekil 5.18’de ‘ChemOffice Professional’ programı kullanılarak çizilen SMP molekülünün yapısı görülmektedir.

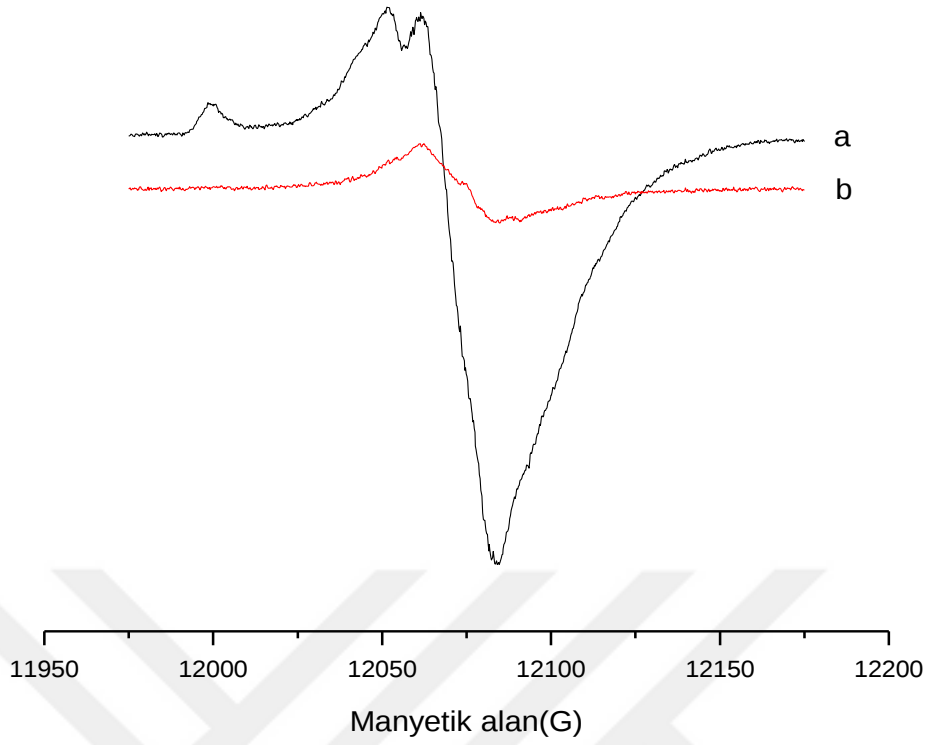


Şekil 5.18. C₁₀H₁₀N₂O₄S molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi

5.2.1 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (SMP) toz maddesinin EPR çalışması

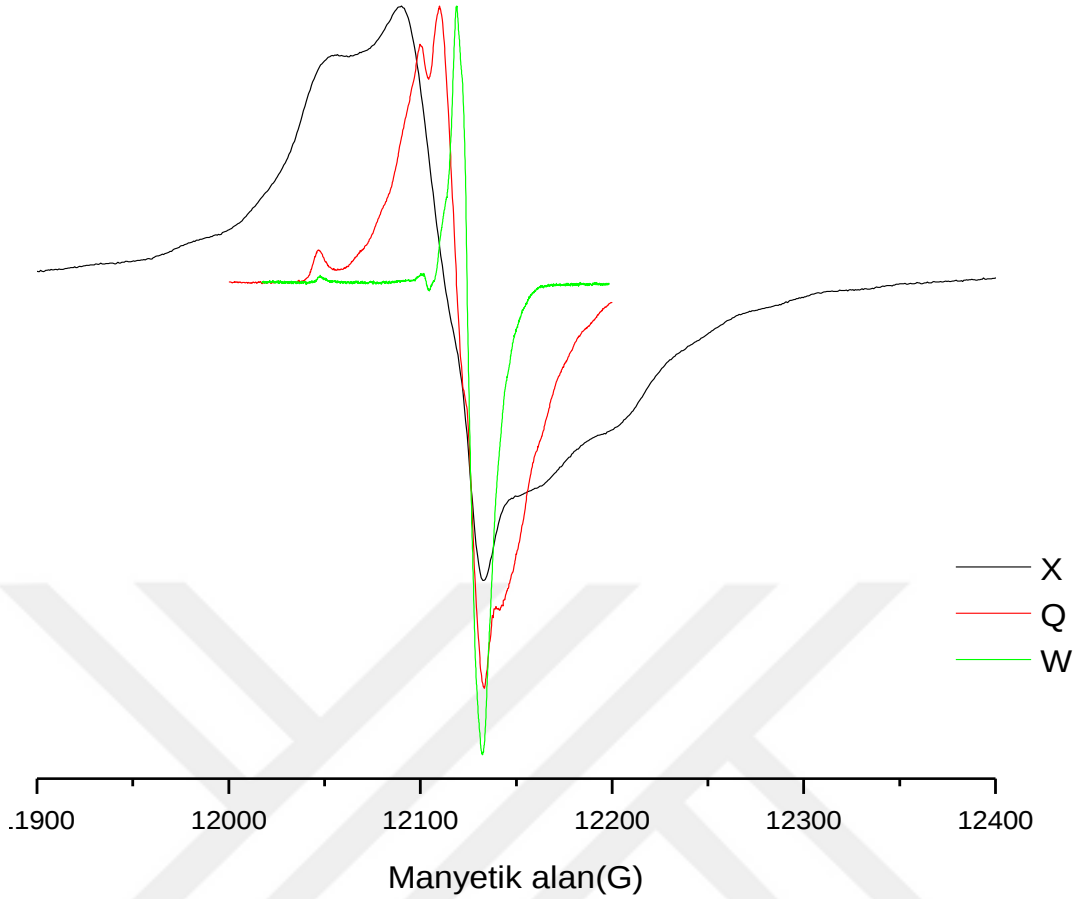
Toz halindeki SMP maddesi Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümünde bulunan doz oranı dakikada 1.3 kGy olan Philips tungsten anode X-ray cihazı kullanılarak 120 dakika süreyle ışınladı. Işınlanan toz örneğin EPR spektrumları alınırken Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan Bruker ESP300E marka X-band (9.7 GHz), Bruker ELEXSYS E500 marka Q-band (34 GHz) ve Antwerpen Üniversitesi Yoğun Madde Fiziği Bölümünde bulunan Bruker ELEXSYS E680 marka W-band (94 GHz) EPR spektrometreleri kullanıldı. Spektrumu alınacak toz örnek kuvarz tüp içine konularak kaviteye yerleştirildi ve EPR spektrumları alındı. Bu işlem boyunca tüm spektrumlar modülasyon frekansı ve modülasyon genliği sırasıyla 100 kHz ve 1G olacak şekilde tarama yapıldı. EPR ölçümleri alınırken mikrodalga frekans sayacı olarak 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz maddesi ölçümlerinde kullanılan cihazlar kullanıldı. X-band ve Q-band EPR ölçümleri neticesinde alınan spektrumlar sırasıyla DPPH ($g=2.0036$) ve I_3 ($g=2.0004$) kullanılarak normalize edildi.

X-ışını kaynağı kullanılarak ışınlama yapıldıktan sonra SMP toz örneğinde paramanyetik merkezin oluştuğu görüldü. Mikrodalga'nın hangi güç değerinde geçişlerin en fazla olduğunu, spektrumlarda oluşan yarılmaların en iyi gözlemlendiği güç değerini tespit etmek amacıyla Q-band EPR spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında güç çalışmaları yapıldı. Bu işlem yapılırken 16 farklı güç değerinde EPR spektrumları alındı. SMP toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, düşük ve yüksek güç değerlerinde Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları Şekil 5.19'de görülmektedir. MPPO pirozolonda olduğu gibi azalan güç değeriyle birlikte sinyal şiddeti azalmaktadır.



Şekil 5.19. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları
(a) 22.44 mW (b) 0.02244mW

Ayrıca 22.44 mW değerinde alınan spektrumda görüldüğü gibi asıl yarılmadan farklı extra bir yarılmada olduğu yani yapıda iki farklı tip radikalin oluşabileceği sonucuna varılmıştır. Daha sonra mikrodalga frekansı farklı bandlar (X-band, Q-band ve W-band) kullanılarak alınan EPR ölçümlerinin aynı manyetik alan değerinde grafikleri çizilerek detaylı karşılaştırmaları yapılmıştır. Şekil 5.20’de 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone toz maddesinin oda sıcaklığında yaklaşık 0.7mW değerinde (X ve Q band için); X-band, Q-band ve W-band kullanılarak alınan EPR spektrumları görülmektedir.

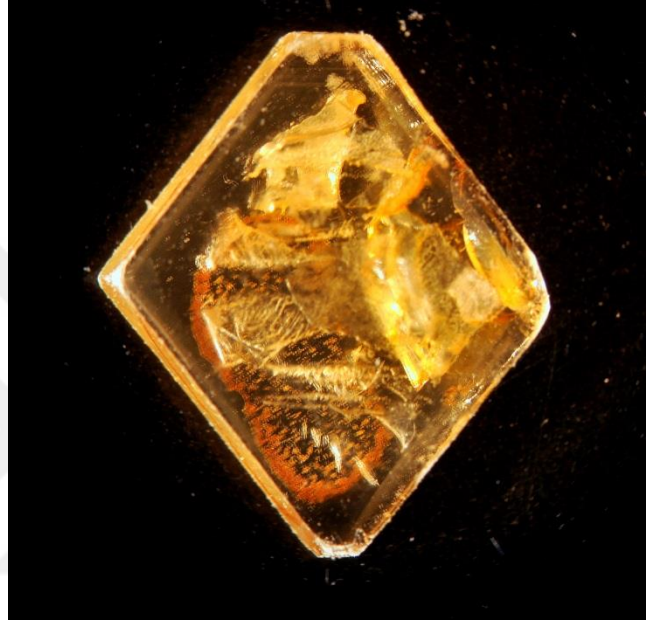


Şekil 5.20. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, X-band, Q-band ve W-band kullanılarak alınan EPR spektrumları

Şekil 5.20’de X-band, Q-band ve W-band kullanılarak alınan EPR ölçümlerinin aynı manyetik alan değerinde çizilen grafiği görülmektedir. Burada spektrum Q-band frekansına göre normalize edilmiştir. Bu işlem yapılırken X-band ve W-band manyetik alan eksenleri ölçme frekansı değerine bölünüp 34 GHz ile çarpılmıştır. Bu şekilde sabit bir g değerinde $\left(g = \frac{h\nu}{\beta B_{res}}\right)$ meydana gelen yarılmalar aynı pozisyona getirilmektedir. Bu işlem yapıldıktan sonra Q-band ve W-band spektrumlarında ilave iki yarıma olduğu gözlemlenmiştir. Bu da bizi yine yapıda iki farklı radikalın oluştuğu sonucuna götürmüştür. SMP maddesinde ışınlama sonrası oluşan paramanyetik merkezleri belirlemek amacıyla SMP tek kristali ile EPR çalışmaları yapılmıştır.

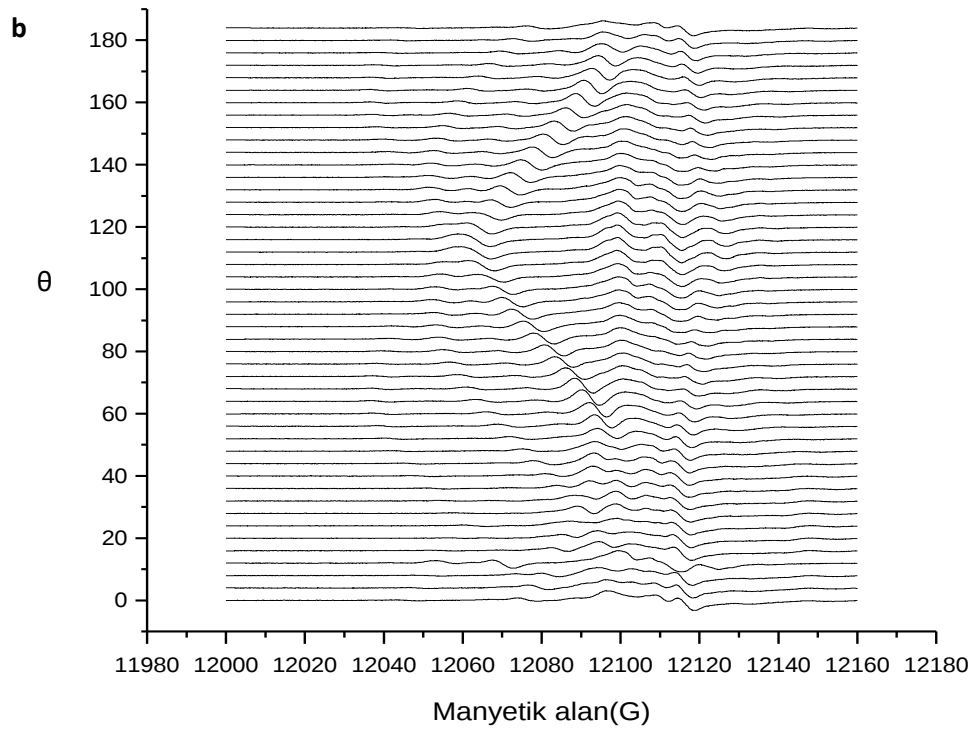
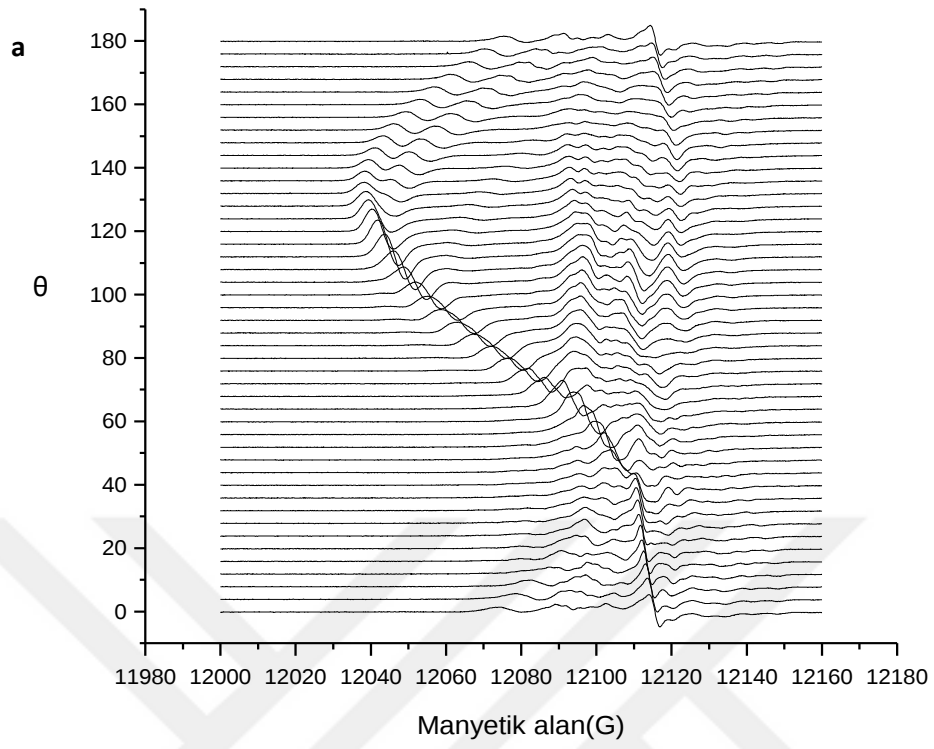
5.2.2 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (SMP) tek kristalinin EPR çalışması

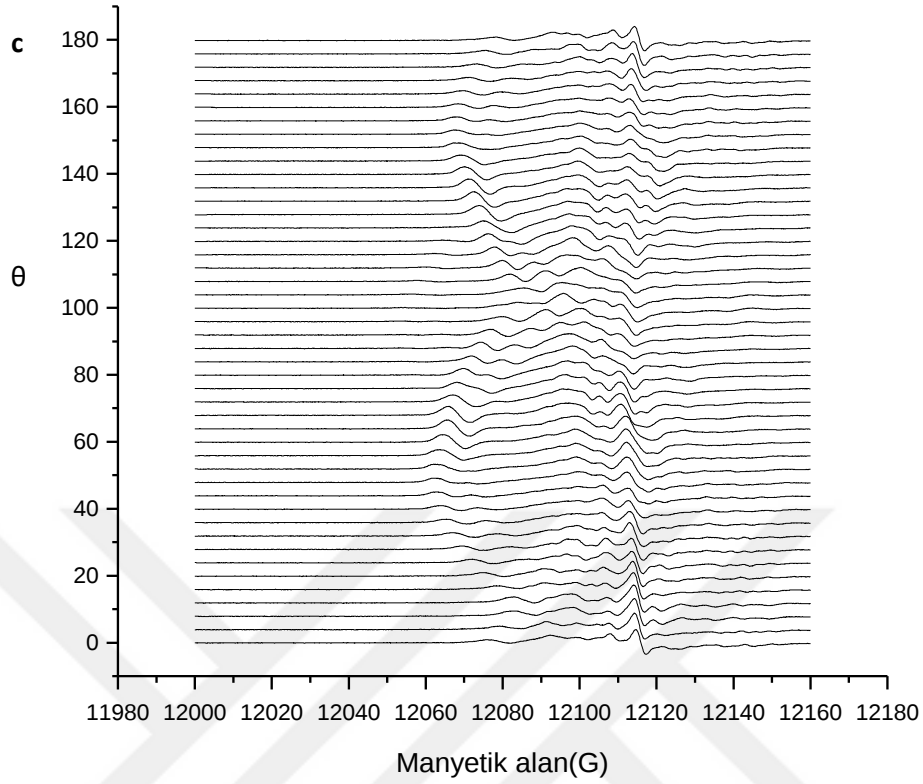
Toz halindeki SMP maddesi laboratuvar ortamında metanol ve saf su çözücü karışımı içinde çözülmüş ve 23°C’de yavaş buharlaşmaya bırakılmıştır. Çözücü tam olarak buharlaştıktan sonra, tek kristaller elde edildi. Elde edilen tek kristalin Olympus marka SZ61 model Stereomikroskop altında Nikon D90 fotoğraf makinesiyle 20 kat büyültülerek çekilen resmi Fotoğraf 5.2’de görülmektedir.



Fotoğraf 5.2. $C_{10}H_{10}N_2O_4S$ tek kristalinin mikroskop altında çekilmiş resmi.

Elde edilen tek kristallerden uygun olan bir tanesi seçilmiş ve bu kristal Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümünde bulunan doz oranı dakikada 1.3 kGy olan Philips tungsten anode X-ray cihazı kullanılarak 120 dakika süreyle 156 kGy doz oranında ışınlanmıştır. Işınlanan tek kristalin EPR spektrumları Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan BRUKER ELEXSYS E500 marka Q-band (34 GHz) EPR spektrometresi kullanılarak alındı. Başlangıçta kristalin deneysel eksen takımı belirlendi ve sonrasında teflon çubuğun ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırıldı ve kaviteye yerleştirildi. Tüm spektrumlar alınırken, modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 1G olduğu değerde tarandı. Bunun yanında manyetik alan ile kristal eksenler arasındaki açı değiştirildiğinde spektrumdaki değişimi gözlemlemek amacıyla kristalin birbirine dik üç eksen etrafında 0°-180° aralıkta 4° adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alındı.

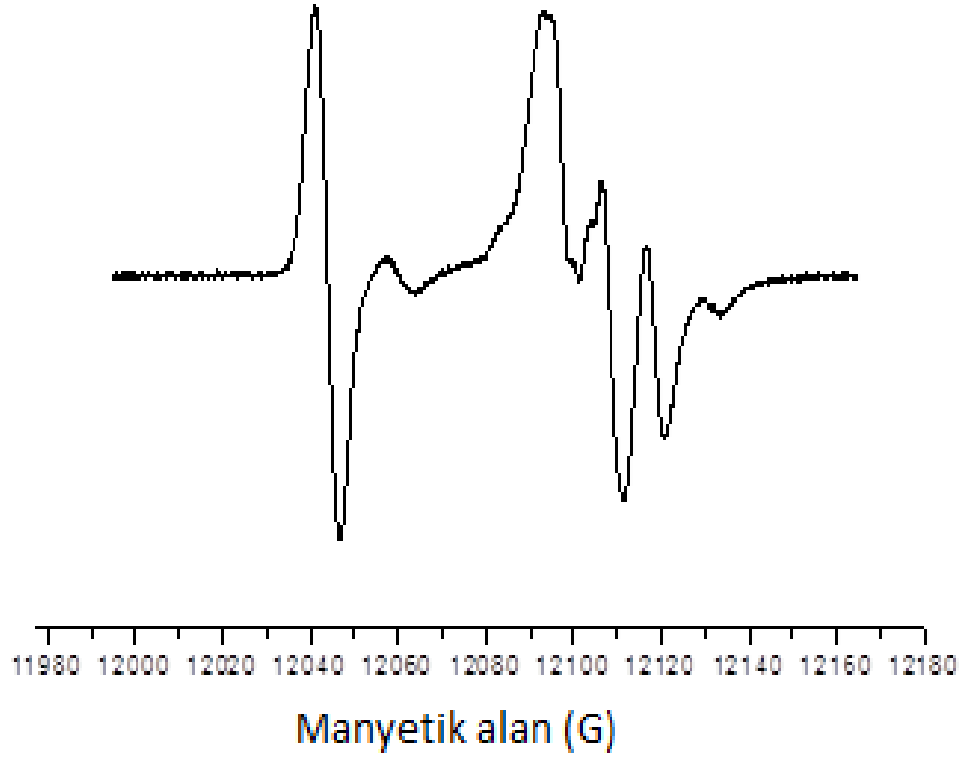




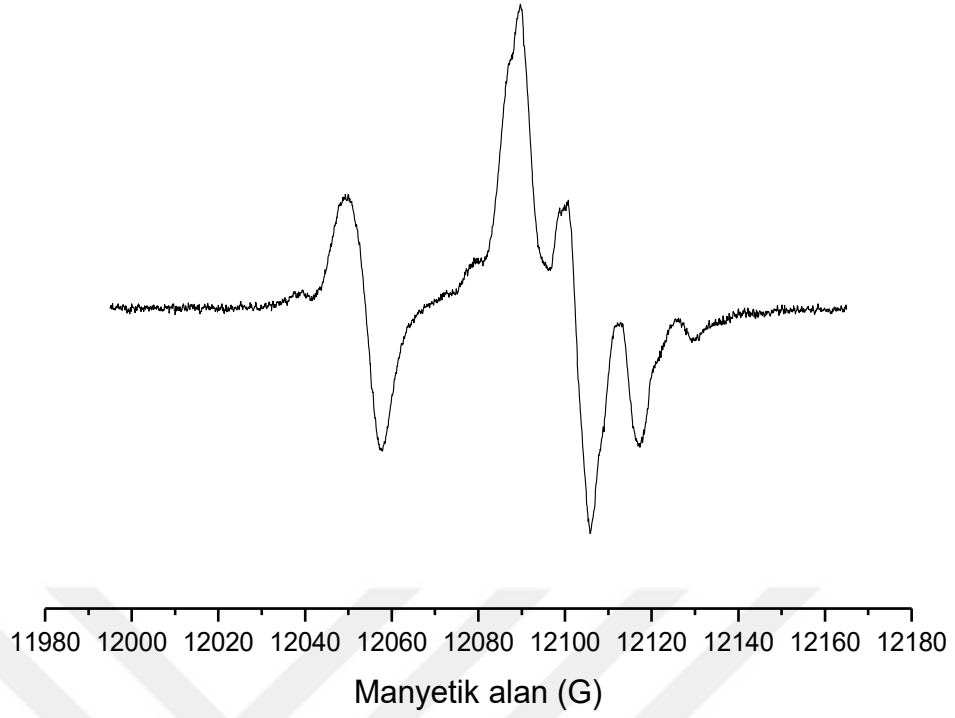
Şekil 5.21. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında 0° - 180° aralığında alınan EPR açısal değişim spektrumu
(a) x-ekseni etrafındaki değişim (b) y-ekseni etrafındaki değişim
(c) z-ekseni etrafındaki değişim

Şekil 5.21’de görüldüğü gibi manyetik alan ile kristal düzlemler arasındaki açı değiştiğinde spektrumlar değişmektedir. Yani ışınlama sonrasında yapıda oluşan radikal anizotropik özellik taşımaktadır. Tek kristalin her bir ekseninde 4° aralıklarla döndürülerek 0° - 180° aralığında alınan EPR spektrumları tek tek incelendiğinde azotton dolayı 1:1:1 yarılmalarının olduğu net bir şekilde gözlenmiştir. Bunun yanısıra spektrumlarda sinyal şiddeti diğerlerinden çok fazla olan bir yarılmının olduğu görülmüştür. Bazı spektrumlarda bu yarıлма 1:1:1 yarılmalarının içerisinde yer aldığı, bazılarında ise azotton kaynaklı oluşan yarılmalardan bağımsız bir şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Her iki durumda da rezonansa geldiği manyetik alan değerleri birbirinden farklı buna bağlı olarak g-faktörü birbirinden farklı iki farklı tip radikalın olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan analizler neticesinde spektrumlardaki 1:1:1 yarılmısından kaynaklı olan radikal N-merkezli radikal, diğeri ise S-merkezli radikaldir.

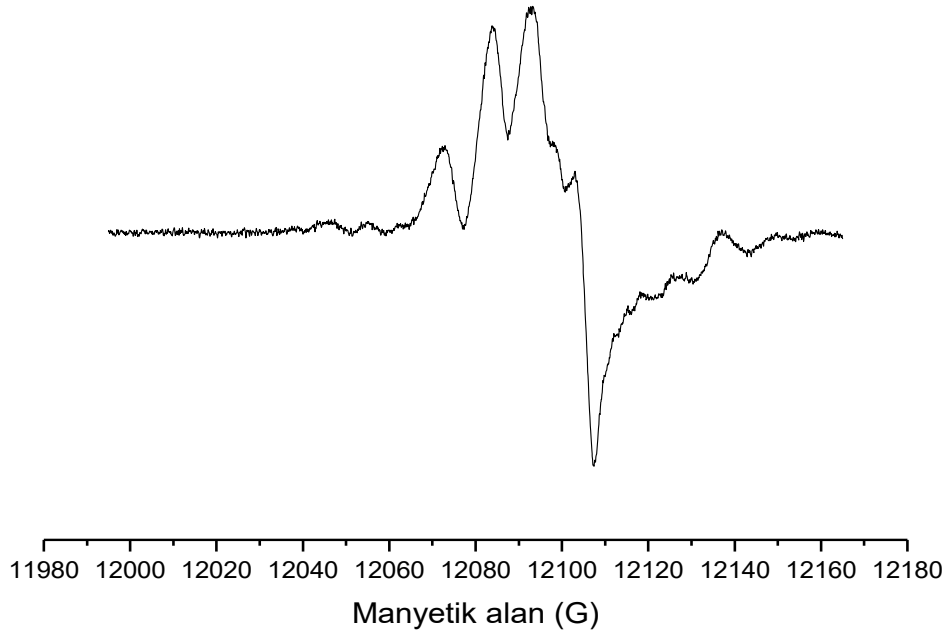
Şekil 5.22, şekil 5.23 ve şekil 5.24’de oda sıcaklığında sırasıyla x-ekseni manyetik alanla 112° , y-ekseni manyetik alanla 108° ve z-ekseni manyetik alanla 96° açı yaparken alınan EPR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.22. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 112° açı yaparken alınan EPR spektrumu

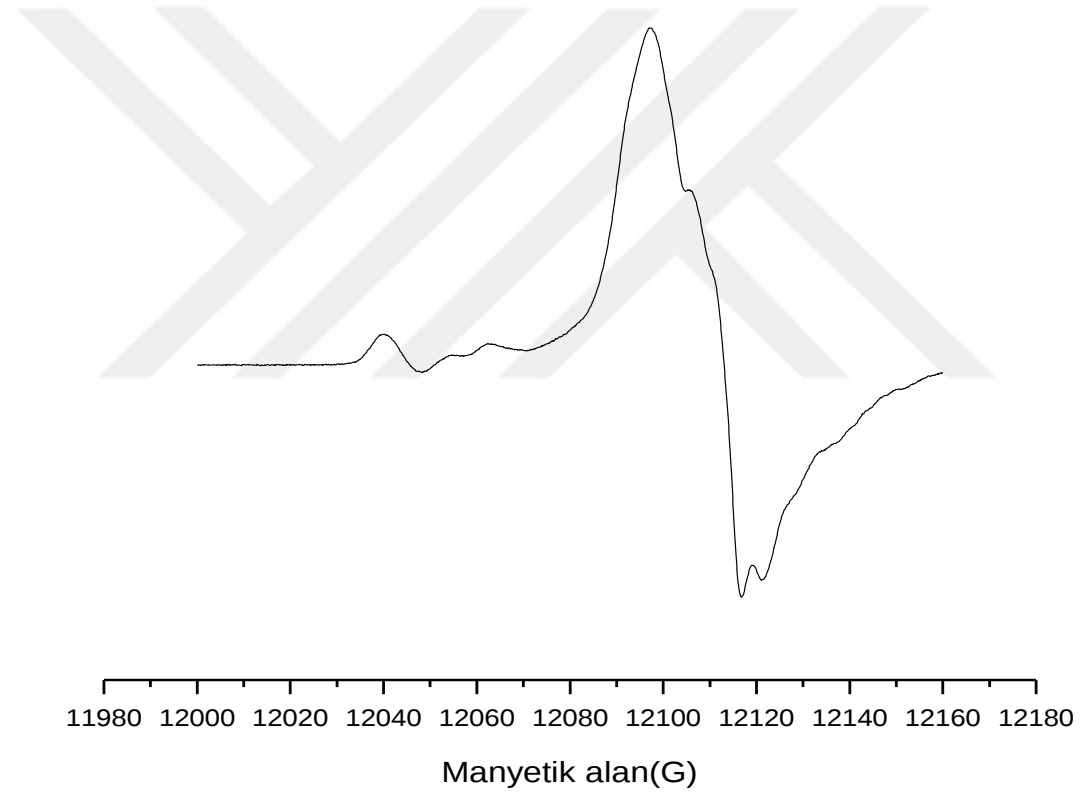


Şekil 5.23. 1-(4-Sulfohenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 108° açı yaparken alınan EPR spektrumu



Şekil 5.24. 1-(4-Sulfohenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 96° açı yaparken alınan EPR spektrumu

Aynı maddeye ait hem toz örnek hem tek kristal EPR çalışmaları neticesinde tek kristal kullanılarak alınan EPR spektrumları toplandığında maddenin toz formda yapılan EPR çalışmaları neticesinde alınan EPR spektrumları elde edilmektedir. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin oda sıcaklığında, birbirine dik olan üç eksen için alınan EPR spektrumları birbirine eklendiğinde aynı maddeye ait toz örneğin spektrumuyla birebir örtüştüğü gözlenmiştir. Şekil 5.25’de 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinin oda sıcaklığında, birbirine dik olan üç eksen için Q-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumları birbirine eklendiğinde elde edilen EPR spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.23. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristal çalışmasında üç eksen boyunca elde edilen tüm spektrumların birbirine eklenmesi sonucu oluşan EPR spektrumu

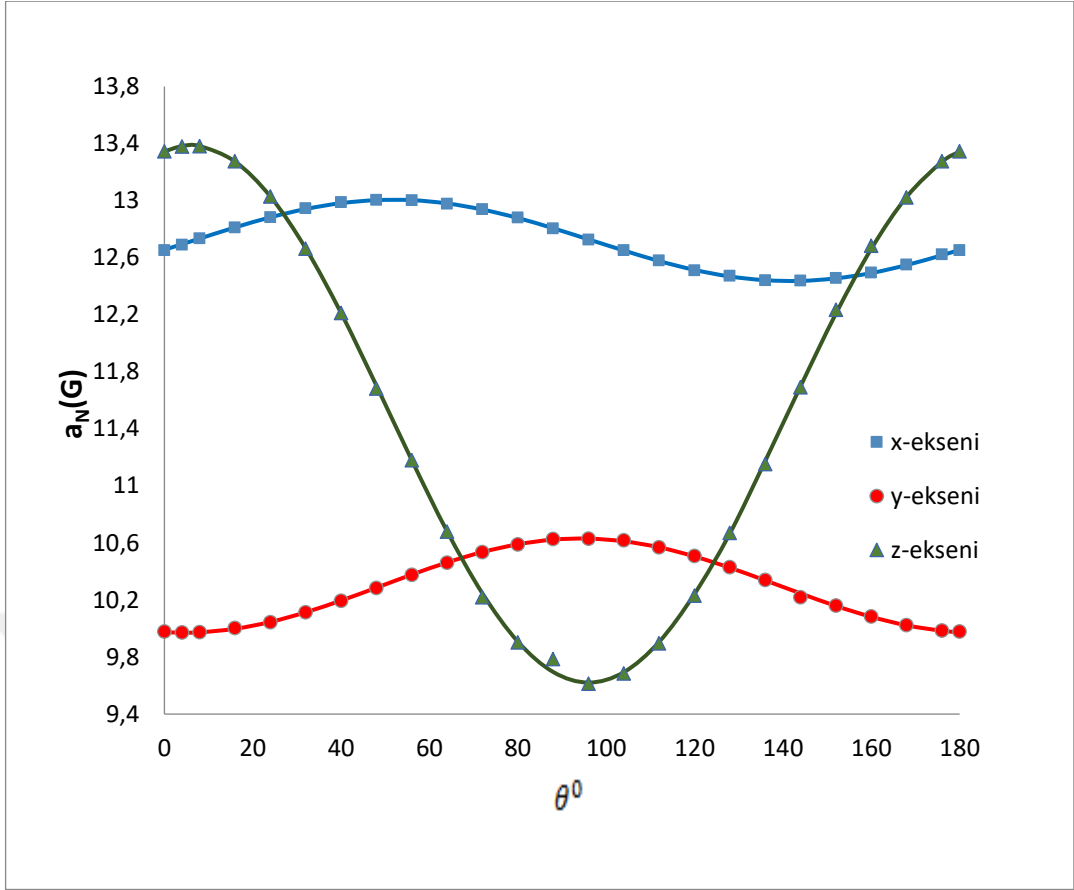
Yapılan tüm analizler değerlendirildiğinde kristalde elde edilen EPR parametrelerinin eksen sistemine ve kristal eksenleri ile manyetik alan arasındaki açıya bağlı olarak değiştiği, bunun neticesinde de ışınlama sonrası tek kristalde oluşan radikalin anizotropik olduğu sonucuna varılmıştır. Yapı içerisinde ışınlama neticesinde oluşan $R - \dot{N}$ ve $R - \dot{S}$ paramanyetik merkezlerine ait EPR parametreleri sırasıyla çizelge 5.5 ve çizelge 5.8’de verilmiştir. Yapıda oluşan radikal merkezlerine ait aşırı ince yapı sabiti (a) ve spektroskopik yarıлма faktörü (g) değerinin θ açısına bağlı x, y, z eksenlerinde ölçülen ve hesaplanan değerleri bulunmuştur. Bu değerler çizelge 5.6, çizelge 5.7 ve çizelge 5.9’de verilmiştir. Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28’de de $R - \dot{N}$ ve $R - \dot{S}$ radikallerinin aşırı inceyapı sabiti(a) ve spektroskopik yarıлма faktörü (g) değerlerinin θ açısına göre birbirine dik üç eksendeki değişimleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait EPR parametreleri

Radikal	EPR Parametreleri	Doğrultu Kosinüsleri		
$a_N (G)$	$a_{xx}=13,11$	0,01047	-0,1175	-0,99301
	$a_{yy}=11,68$	0,98932	0,14558	-0,00680
	$a_{zz}= 9,73$	0,14537	-0,98233	0,11782
	$a_{av}= 11,50$			
g	$g_{xx}=2,00536$	0,41505	-0,60955	0,67540
	$g_{yy}=2,00434$	0,27655	0,79177	0,54462
	$g_{zz}=2,00398$	-0,86674	-0,03926	0,49720
	$g_{av}=2,00456$			

Çizelge 5.6. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait a_N değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

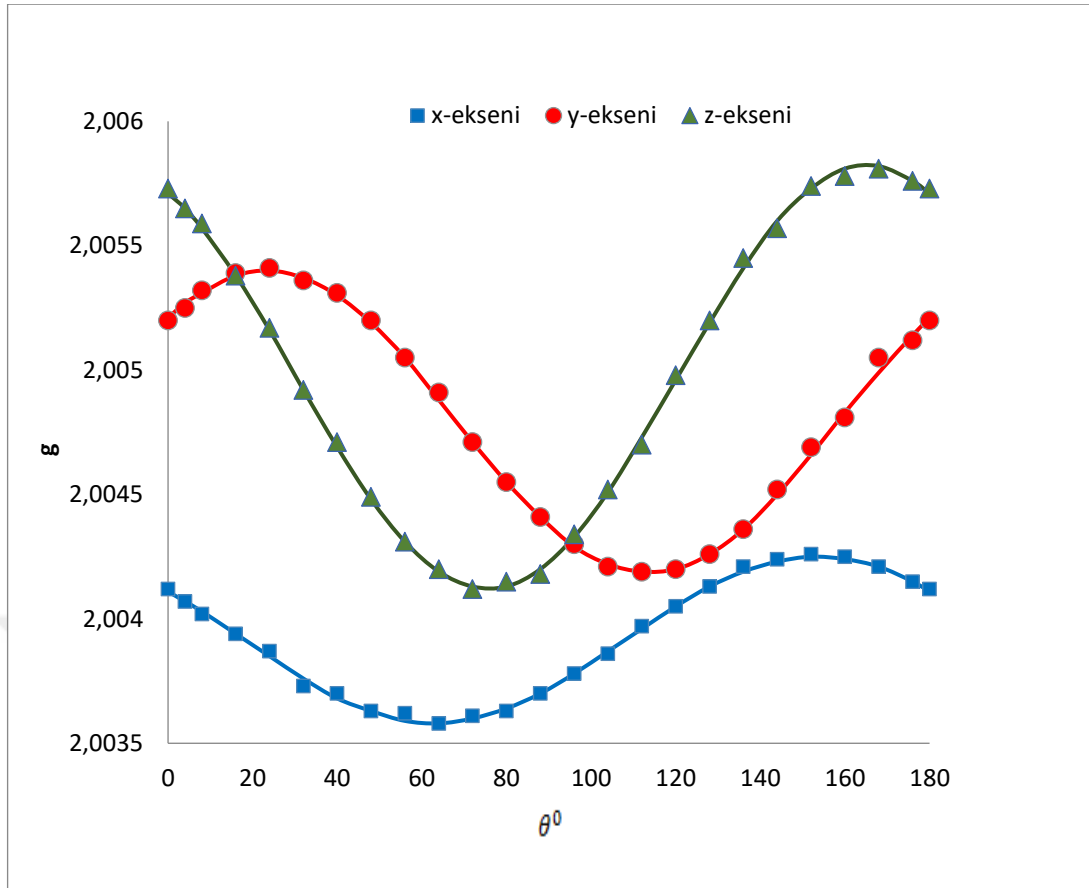
Açı (0°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	12,651	12,655	9,978	9,974	13,346	13,345
4	12,689	12,694	9,971	9,971	13,38	13,382
8	12,736	12,734	9,975	9,973	13,382	13,382
16	12,811	12,812	10,004	9,998	13,275	13,273
24	12,882	12,883	10,044	10,046	13,03	13,028
32	12,945	12,941	10,113	10,114	12,664	12,664
40	12,989	12,982	10,195	10,196	12,212	12,211
48	13,004	13,003	10,285	10,286	11,682	11,702
56	13,001	13,003	10,376	10,378	11,18	11,179
64	12,977	12,98	10,461	10,463	10,679	10,68
72	12,939	12,937	10,535	10,536	10,219	10,245
80	12,881	12,878	10,59	10,59	9,903	9,908
88	12,805	12,806	10,628	10,623	9,785	9,695
96	12,725	12,728	10,629	10,63	9,613	9,621
104	12,652	12,65	10,619	10,611	9,685	9,694
112	12,58	12,576	10,57	10,569	9,896	9,907
120	12,511	12,514	10,508	10,505	10,23	10,243
128	12,472	12,468	10,43	10,426	10,671	10,677
136	12,441	12,442	10,34	10,337	11,152	11,175
144	12,438	12,437	10,22	10,246	11,691	11,699
152	12,456	12,455	10,161	10,158	12,234	12,208
160	12,495	12,492	10,085	10,082	12,683	12,662
168	12,55	12,548	10,024	10,022	13,022	13,026
176	12,623	12,617	9,986	9,984	13,275	13,272
180	12,651	12,655	9,978	9,974	13,346	13,345



Şekil 5.26. 1-(4-Sulfofenil)-3-metil-5-pirazolon tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait a_N değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

Çizelge 5.7. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

Açı (0°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	2,00412	2,00411	2,0052	2,00521	2,00573	2,00571
4	2,00407	2,00407	2,00525	2,00527	2,00565	2,00565
8	2,00402	2,00403	2,00532	2,00531	2,00559	2,00557
16	2,00394	2,00394	2,00539	2,00538	2,00538	2,00538
24	2,00387	2,00385	2,00541	2,0054	2,00517	2,00516
32	2,00373	2,00376	2,00536	2,00537	2,00492	2,00492
40	2,0037	2,00368	2,00531	2,0053	2,00471	2,00469
48	2,00363	2,00363	2,0052	2,00519	2,00449	2,00448
56	2,00362	2,00359	2,00505	2,00505	2,00431	2,00431
64	2,00358	2,00358	2,00491	2,00488	2,0042	2,00419
72	2,00361	2,0036	2,00471	2,00471	2,00412	2,00413
80	2,00363	2,00364	2,00455	2,00455	2,00415	2,00413
88	2,0037	2,0037	2,00441	2,00441	2,00418	2,0042
96	2,00378	2,00378	2,0043	2,00429	2,00434	2,00433
104	2,00386	2,00387	2,00421	2,00422	2,00452	2,00451
112	2,00397	2,00396	2,00419	2,00419	2,0047	2,00473
120	2,00405	2,00405	2,0042	2,0042	2,00498	2,00496
128	2,00413	2,00413	2,00426	2,00426	2,0052	2,00519
136	2,00421	2,00419	2,00436	2,00436	2,00545	2,00541
144	2,00424	2,00423	2,00452	2,0045	2,00557	2,0056
152	2,00426	2,00425	2,00469	2,00466	2,00574	2,00573
160	2,00425	2,00424	2,00481	2,00483	2,00578	2,00581
168	2,00421	2,00421	2,00505	2,00499	2,00581	2,00582
176	2,00415	2,00415	2,00512	2,00514	2,00576	2,00576
180	2,00412	2,00411	2,0052	2,00521	2,00573	2,00571



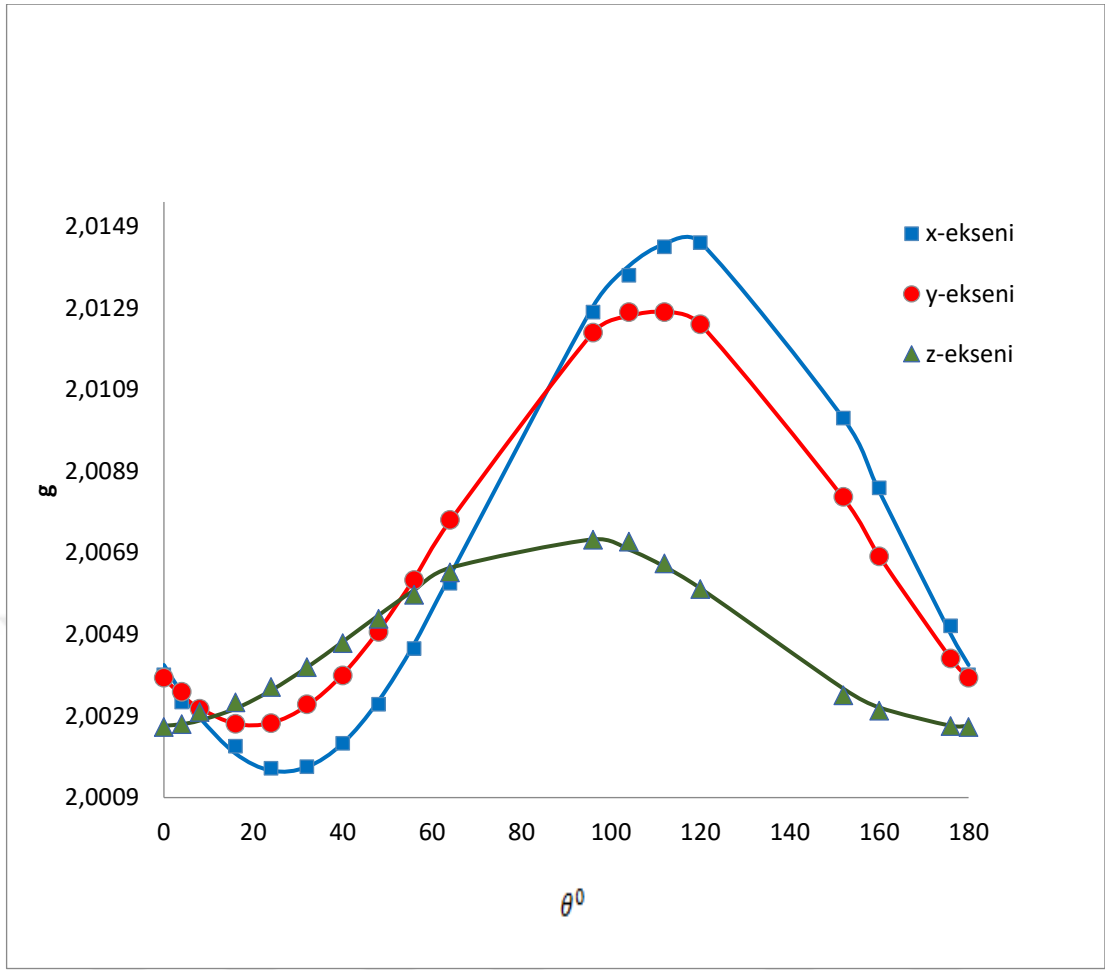
Şekil 5.27. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{N}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

Çizelge 5.8. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{S}$ radikaline ait EPR parametreleri

Radikal	EPR Parametreleri	Doğrultu Kosinüsleri		
g	$g_{xx}=2,01330$	0,75063	-0,51374	-0,41546
	$g_{yy}=2,00672$	-0,13262	0,49885	-0,85647
	$g_{zz}=2,00079$	-0,64727	-0,69800	0,30631
	$g_{av}=2,00694$			

Çizelge 5.9. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{S}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

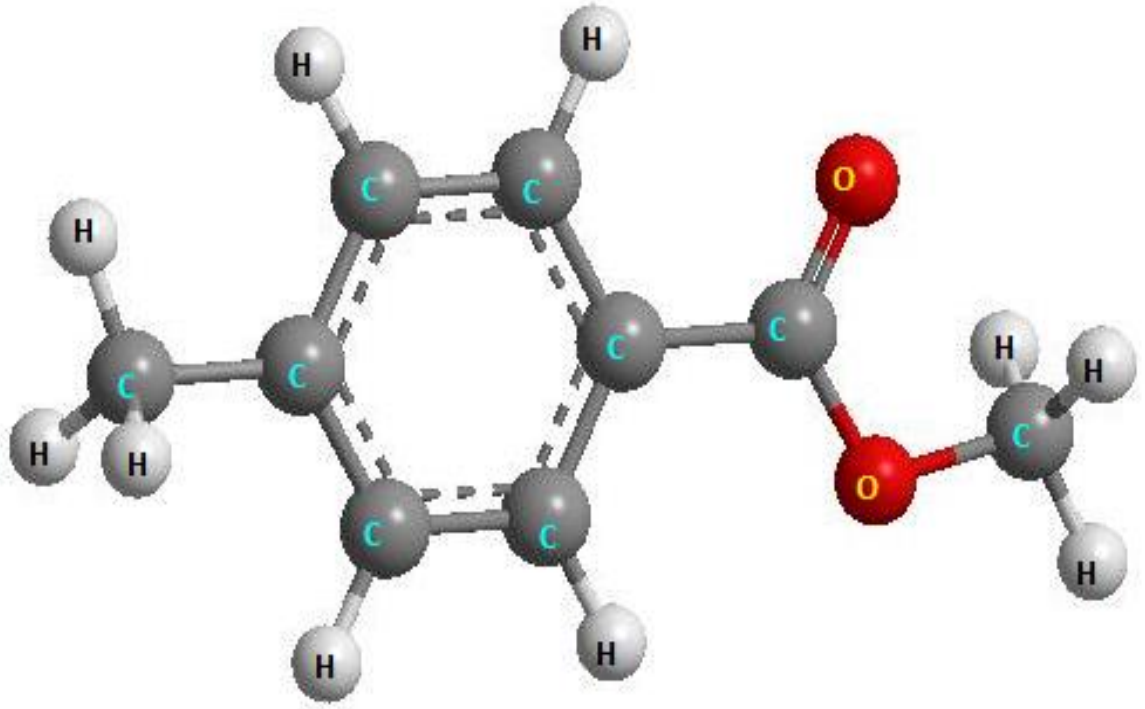
Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	2,00391	2,00415	2,00384	2,00382	2,00263	2,00266
4	2,00324	2,00346	2,00349	2,00341	2,0027	2,0027
8	2,00301	2,00286	2,00308	2,00309	2,003	2,00279
16	2,00216	2,00198	2,00271	2,00271	2,00323	2,00308
24	2,00162	2,00156	2,00272	2,00273	2,00361	2,00353
32	2,00166	2,00165	2,00319	2,00315	2,0041	2,00409
40	2,00223	2,00223	2,00389	2,00392	2,004682	2,00472
48	2,00319	2,00327	2,00496	2,00499	2,005281	2,005368
56	2,00455	2,00467	2,00623	2,00627	2,005873	2,005988
64	2,00615	2,00634	2,00771	2,00768	2,006417	2,00653
96	2,0128	2,01294	2,0123	2,0123	2,00722	2,00723
104	2,0137	2,01393	2,0128	2,0127	2,00717	2,00698
112	2,0144	2,01447	2,0128	2,0128	2,00664	2,00656
120	2,0145	2,01451	2,0125	2,0125	2,00601	2,00603
152	2,0102	2,01019	2,00827	2,00824	2,00341	2,00357
160	2,00849	2,00841	2,00681	2,00682	2,00303	2,00311
176	2,00511	2,00491	2,00431	2,00431	2,00265	2,00266
180	2,00391	2,00415	2,00384	2,00382	2,00263	2,00266



Şekil 5.28. 1-(4-Sulfofenil)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{S}$ radikaline ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

5.3 Methyl 4-Methyl Benzoate ($C_9H_{10}O_2$) Tek Kristalinin EPR Çalışmaları

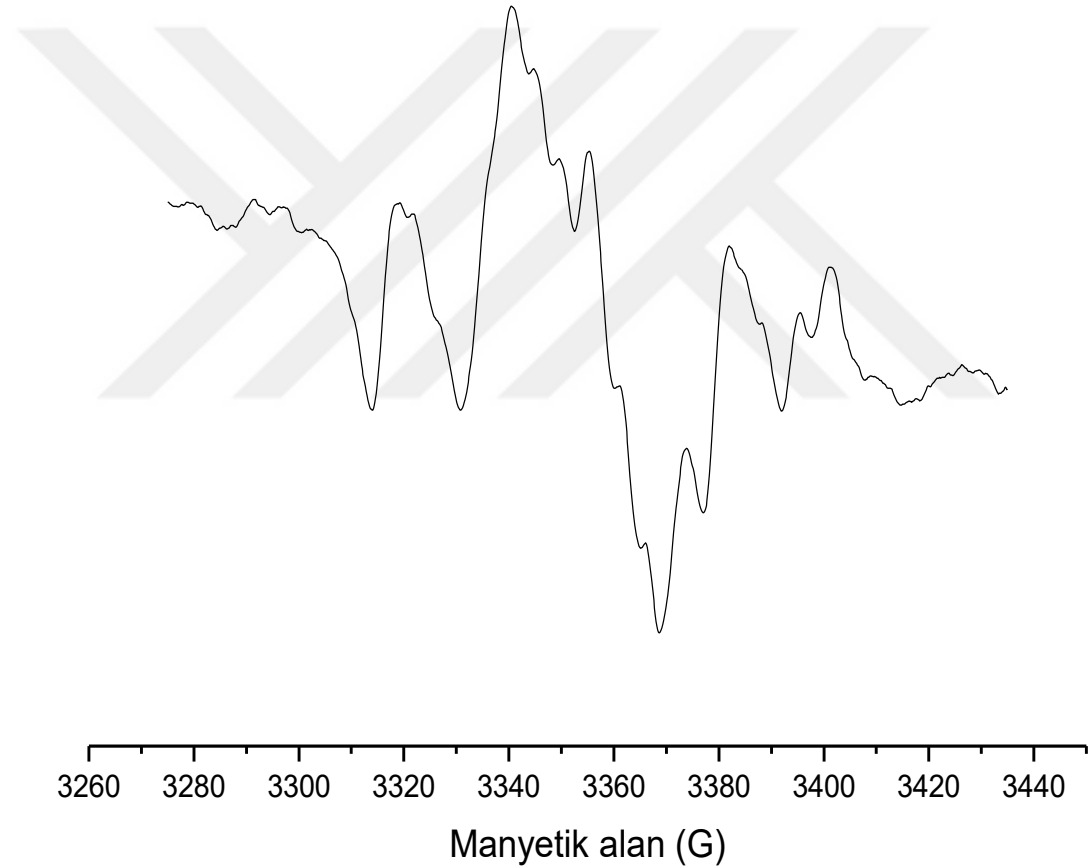
Benzoik asit içeren bileşikler canlı yaşamında önemli bir rol oynamaktadır. Benzoik asit türevleri, antimikrobik, antifungal, antioksidan ve anti-kanser gibi farmakolojik ve biyolojik faaliyetlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir (Crimmin vd., 1989; Tully vd., 1991; Chen vd., 1994 ; Natella vd., 1999; Holla vd., 2000; Laddi vd., 2002; Souldozi and Ramazani , 2007; Akgun vd., 2009). Saeed vd. (2008), tarafından methyl 4-methyl benzoate tek kristali ile yapılan XRD çalışması neticesinde $C_9H_{10}O_2$ tek kristalinin monoklinik yapıya sahip olduğu sonucuna varılmış ve birim hücre parametreleri de sırasıyla $a = 5.9134 (11) \text{ \AA}$, $b = 7.6048(14) \text{ \AA}$, $c = 17.484 (3) \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. ‘ChemOffice Professional’ programı kullanılarak çizilen $C_9H_{10}O_2$ molekülünün yapısı Şekil 5.29’da gösterilmiştir.



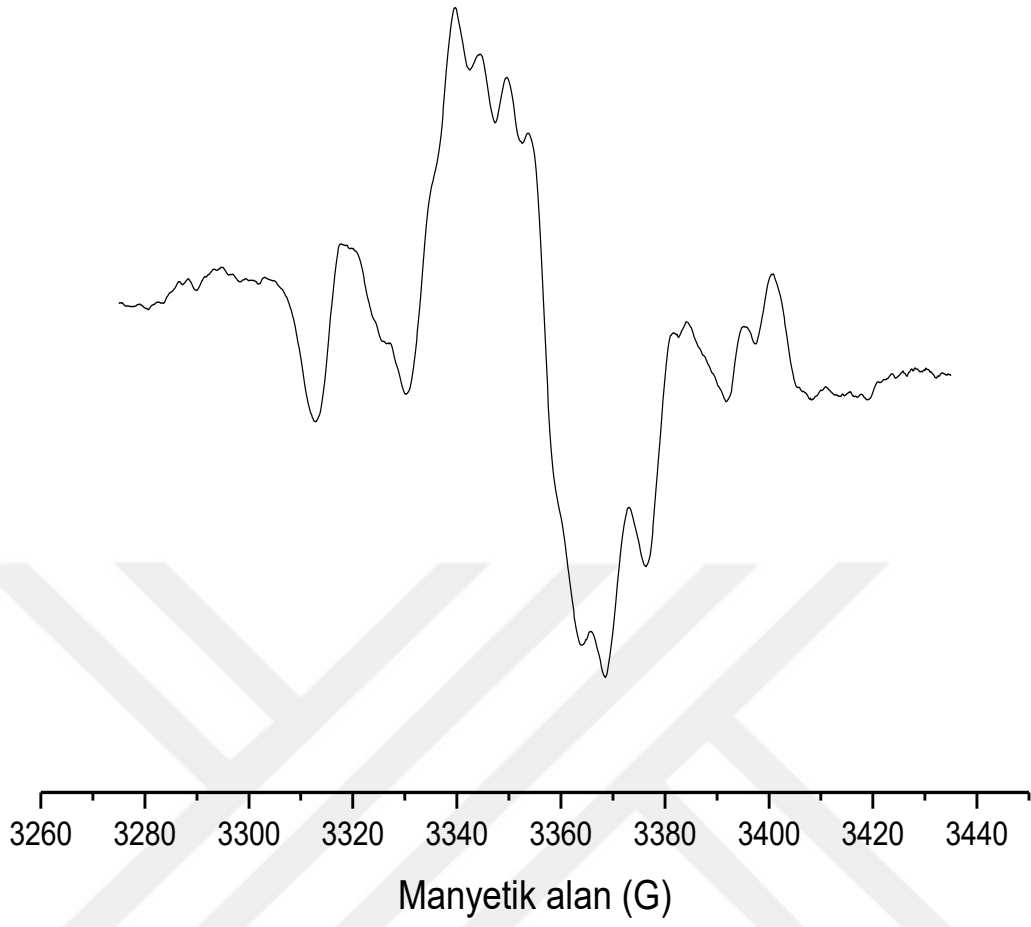
Şekil 5.29. $C_9H_{10}O_2$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi

Toz halindeki $C_9H_{10}O_2$ maddesi oda sıcaklığında saf su eklenerek çözüldü. Daha sonra yavaş buharlaşma tekniği kullanılarak, çözücünün tam buharlaşması sağlandı. Buharlaşma neticesinde tek kristaller elde edildi. Elde edilen tek kristallerden uygun büyüklükte olanlar seçildi. Seçilen tek kristal Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) Sarayköy Nükleer araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM) Gıda Işınlama ve Sterilizasyon Bölümünde bulunan doz hızı 0.981 kGy/saat olan ^{60}Co - γ kaynağında 72 saat süreyle ışınladı. Bu durumda tek kristalimiz 71 kGy doz soğurmuş oldu. Işınlanan tek kristalin EPR spektrumları TAEK SANAEM Teknoloji Bölümü Malzeme Araştırma Elektron Spin Rezonans (ESR) Laboratuvarında bulunan Bruker EMX 081 marka X-band spektrometresi kullanılarak alındı. Spektrumlar alınmadan önce deneysel eksen takımını belirlendi. Daha sonra $C_9H_{10}O_2$ tek kristali teflon çubuğun ucuna paramanyetik olmayan bir tutkalla yapıştırıldı ve kaviteye yerleştirildi ve 125-400K sıcaklık aralığında EPR spektrumlarına bakıldı. Bu işlem yapılırken sıcaklık kontrol ünitesi kullanıldı. En belirgin ve düzgün spektrum 300K değerinde tespit edildi ve EPR spektrumları bu sıcaklık değerinde birbirine dik üç eksen etrafında 0° - 180° aralığında 10° adımlarla çevrilerek tarandı. Tüm spektrumlar modülasyon frekansı 100 kHz ve modülasyon genliği 4G olduğu durumda 2 mW güç değerinde alındı. Alınan spektrumlar DPPH ($g=2.0036$) kullanılarak normalize edildi.

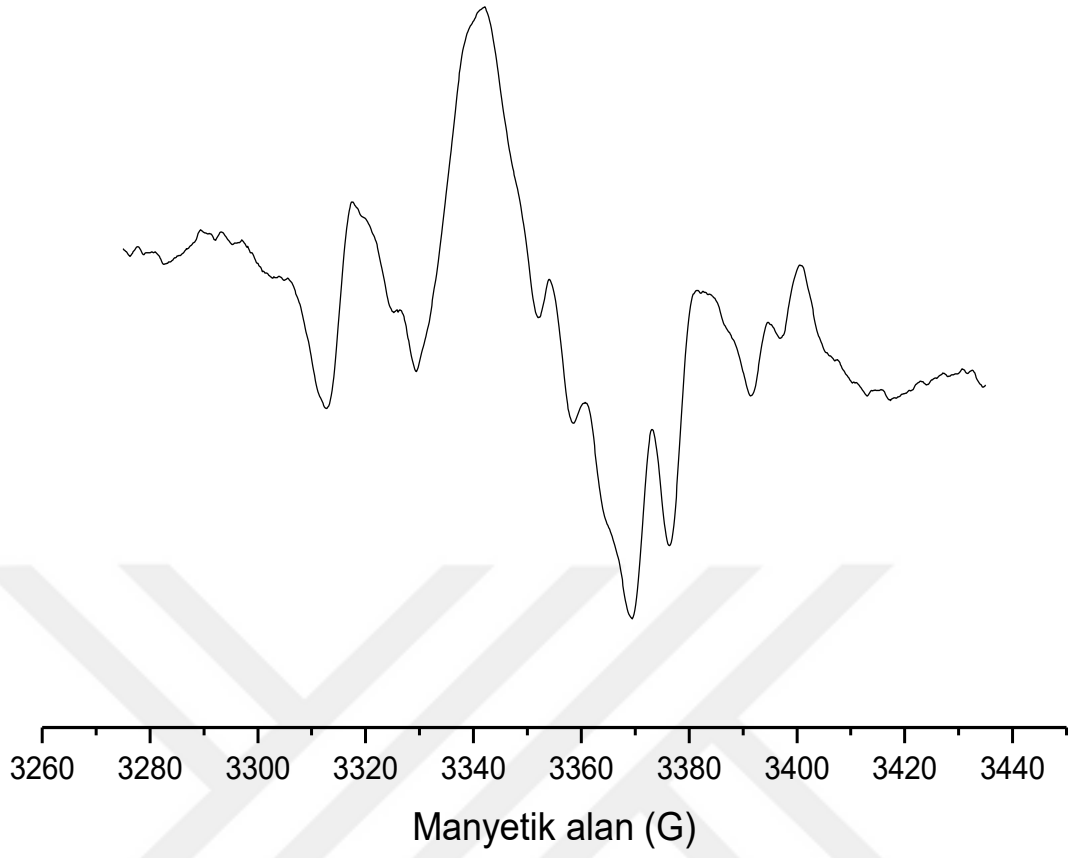
Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin 300K sıcaklığında birbirine dik üç eksen boyunca yapılan EPR çalışmaları sonucunda alınan spektrumlar incelendiğinde manyetik alan değiştiğinde spektrumların değiştiği gözlemlendi. Işınlama yapılmadan önce tek kristalde herhangi bir radikal oluşmamıştır. $^{60}\text{Co-}\gamma$ kaynağı kullanılarak ışınlama yapıldığında tek kristalde radikal belirlenmiştir. EPR spektrumlarındaki sinyal şiddeti, çizgi genişliklerindeki değişimler ve değişen manyetik alanla spektrumların değişmesi yapıda oluşan bu radikalın anizotropik özellik taşıdığını bize göstermiştir. Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32’de 300K sıcaklığında x, y ve z eksenlerinde bazı açılar değerlerinde alınan EPR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.30. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında x-ekseni manyetik alanla 180° açı yaparken alınan EPR spektrumu

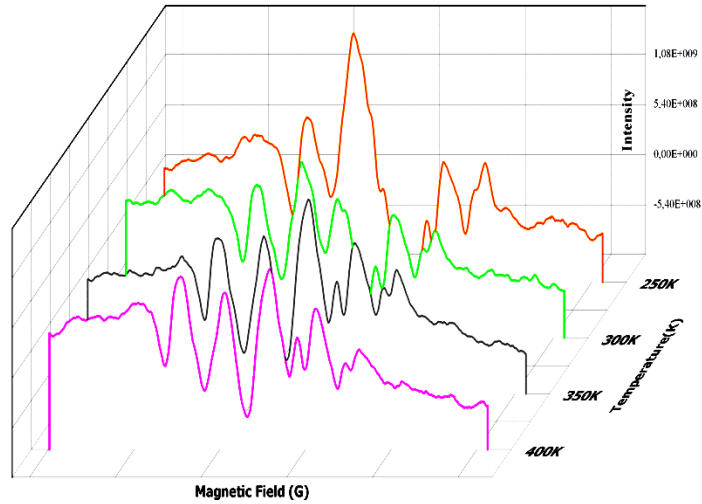
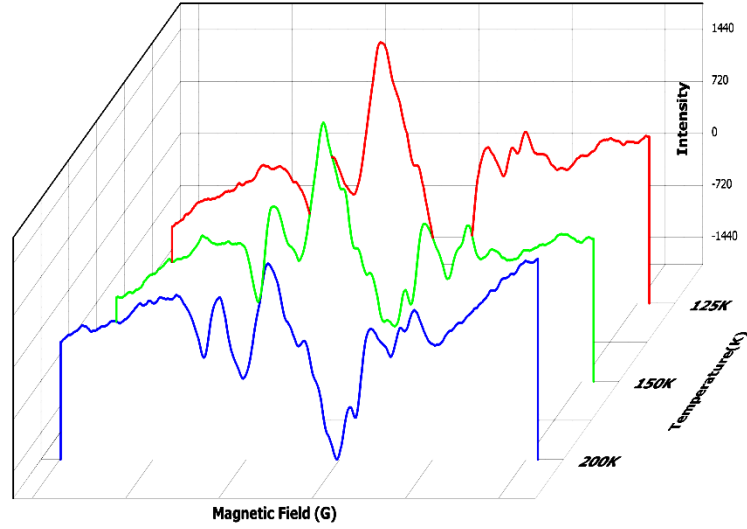


Şekil 5.31. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 140° açı yaparken alınan EPR spektrumu



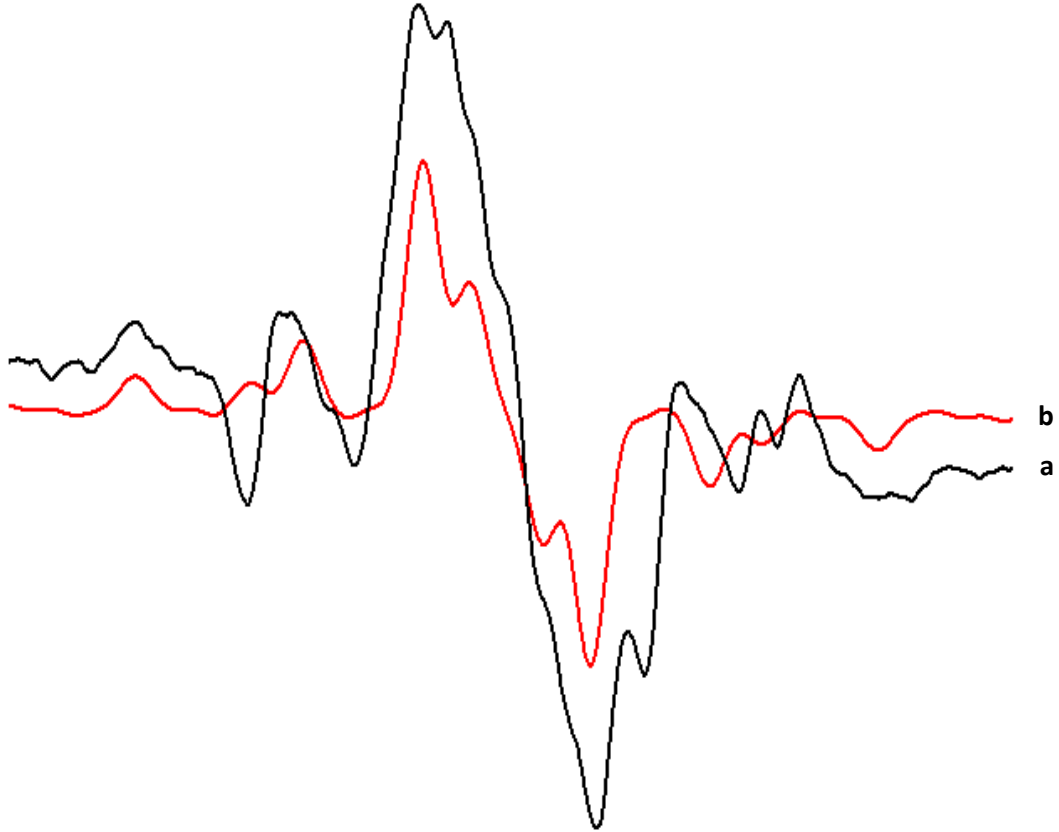
Şekil 5.32. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında z-ekseni manyetik alanla 30° açı yaparken alınan EPR spektrumu

$C_9H_{10}O_2$ tek kristalinin EPR spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla 125-400K sıcaklık aralığında belirli aralıklarla çevrilerek alınan EPR spektrumları incelendiğinde spektrumlardaki sinyal şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Şekil 5.33’de 125-400K sıcaklık aralığında z-ekseni manyetik alanla 90° açı yaparken alınan EPR spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.33. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 125-400K sıcaklık aralığında z-ekseni manyetik alanla 90° açı yaparken alınan EPR spektrumları

Deneyssel çalışma boyunca alınan tüm EPR spektrumları değerlendirildiğinde ışınlama neticesinde yapıda sadece tek bir radikalin olduğu görülmüştür. $(2nI + 1)$ formülüne göre başlangıçta spektrumlar CH_4 'den dolayı 1:4:6:4:1 şiddet oranında yarılmış daha sonra her biri kendi içinde tekrar 1:3:3:1 şiddet oranında yarılmıştır. Maddenin kimyasal yapısı da gözönüne alındığında methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde ışınlama sonucunda $\dot{C}H_4CH_3$ radikalinin olduğu sonucuna varılmıştır. Son olarak *Bruker EPRWIN Simfonia* simülasyon programı kullanılarak deneyssel olarak elde edilen spektrumlara bağlı olarak simülasyon çalışması yapılmıştır. Şekil 5.34'de methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin 300K sıcaklık aralığında x-ekseni manyetik alanla 0° açı yaparken ışınlama sonrası alınan EPR spektrumu ve simülasyon spektrumu görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi deneyssel olarak elde edilen spektrumlar ile simülasyonla elde edilen spektrum tam bir uyum içindedir.



Şekil 5.34. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinin ışınlama sonrası 300K sıcaklığında
a) x-ekseni manyetik alanla 0° açı yaparken alınan EPR spektrumu
b) Spektrumun simülasyon grafiği

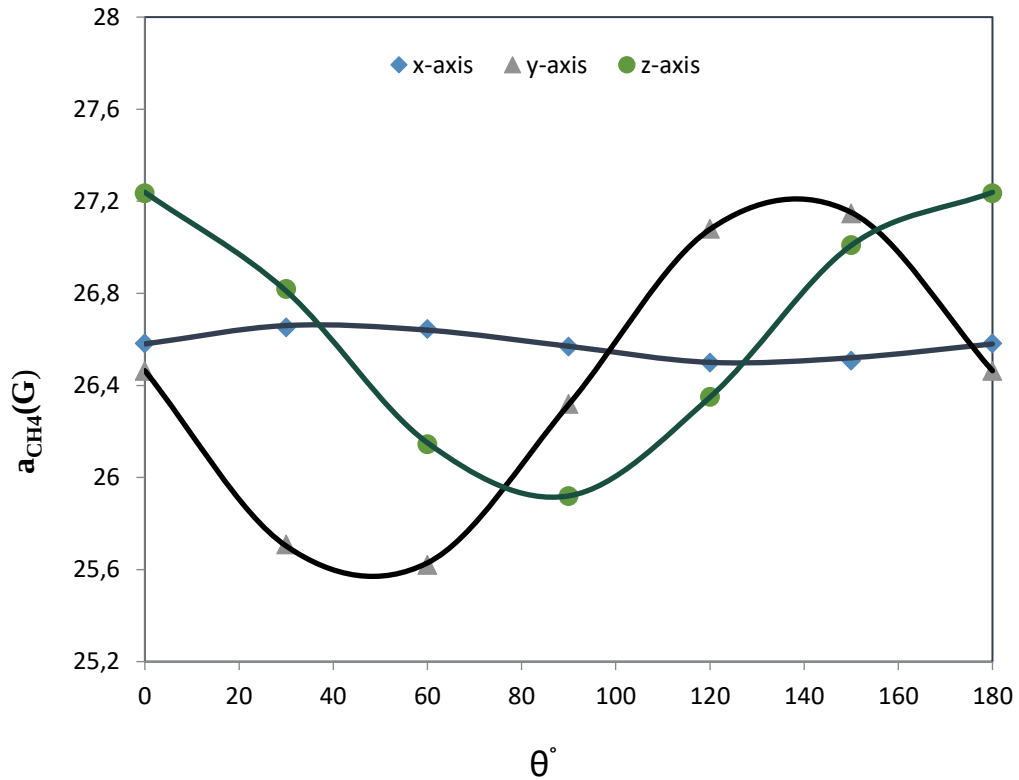
Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde ışınlama neticesinde yapıda oluşan radikale ait aşırı ince yapı sabiti (a), spektroskopik yarılma faktörü (g) değeri ve yön kosinüsleri hesaplanmış ve çizelge 5.10’da verilmiştir. Çizelge 5.11, çizelge 5.12, çizelge 5.13’de ise sırasıyla radikallerin aşırı ince yapı sabiti (a) ve spektroskopik yarılma faktörü (g) değerinin θ açısına bağlı x, y, z eksenlerinde ölçülen ve hesaplanan değerleri verilmiştir. Aşırı ince yapı sabiti (a) ve spektroskopik yarılma faktörü (g) değerlerinin açısal değişimleri şekil 5.35, şekil 5.36 ve şekil 5.37’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.10. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen $R - \dot{C}H_4CH_3$ radikaline ait EPR parametreleri

Radikal	EPR Parametreleri	Doğrultu Kosinüsleri		
$a_{CH_4} (G)$	$a_{xx}=27,55$	0,60418	0,10292	-0,79016
	$a_{yy}=26,17$	-0,06851	0,99466	0,07717
	$a_{zz}=25,80$	0,79389	0,00751	0,60801
	$a_{av}=26,51$			
$a_{CH_3} (G)$	$a_{xx}=5,82$	0,80442	0,32115	0,49975
	$a_{yy}=5,54$	-0,29493	0,94617	-0,13328
	$a_{zz}=5,25$	-0,51566	-0,04017	0,85584
	$a_{av}=5,54$			
g	$g_{xx}=2,01443$	0,57684	0,19958	-0,79209
	$g_{yy}=2,01209$	-0,75933	0,48846	-0,42990
	$g_{zz}=2,01082$	0,30110	0,84945	0,43332
	$g_{av}=2,01244$			

Çizelge 5.11. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_4} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

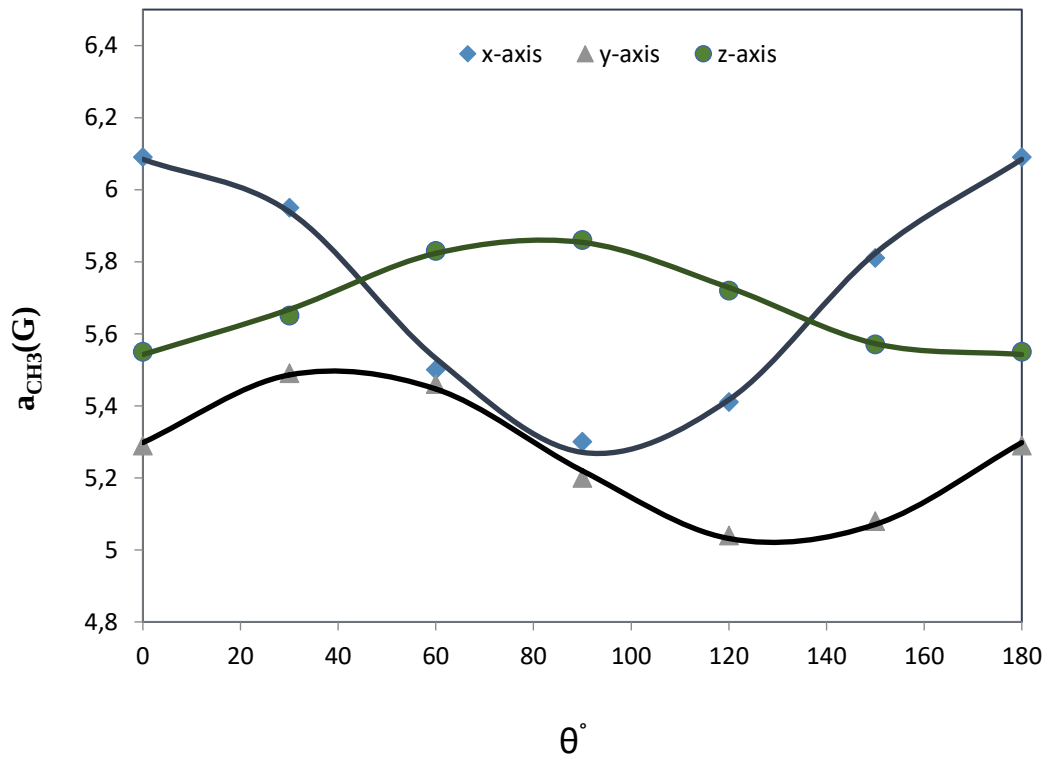
Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	26,583	26,58	26,463	26,46	27,235	27,23
30	26,652	26,66	25,710	25,70	26,820	26,81
60	26,645	26,64	25,621	25,62	26,145	26,15
90	26,568	26,57	26,320	26,31	25,921	25,91
120	26,501	26,5	27,080	27,07	26,350	26,34
150	26,507	26,52	27,148	27,15	27,010	27,00
180	26,583	26,58	26,463	26,46	27,235	27,23



Şekil 5.35. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_4} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

Çizelge 5.12. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_3} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

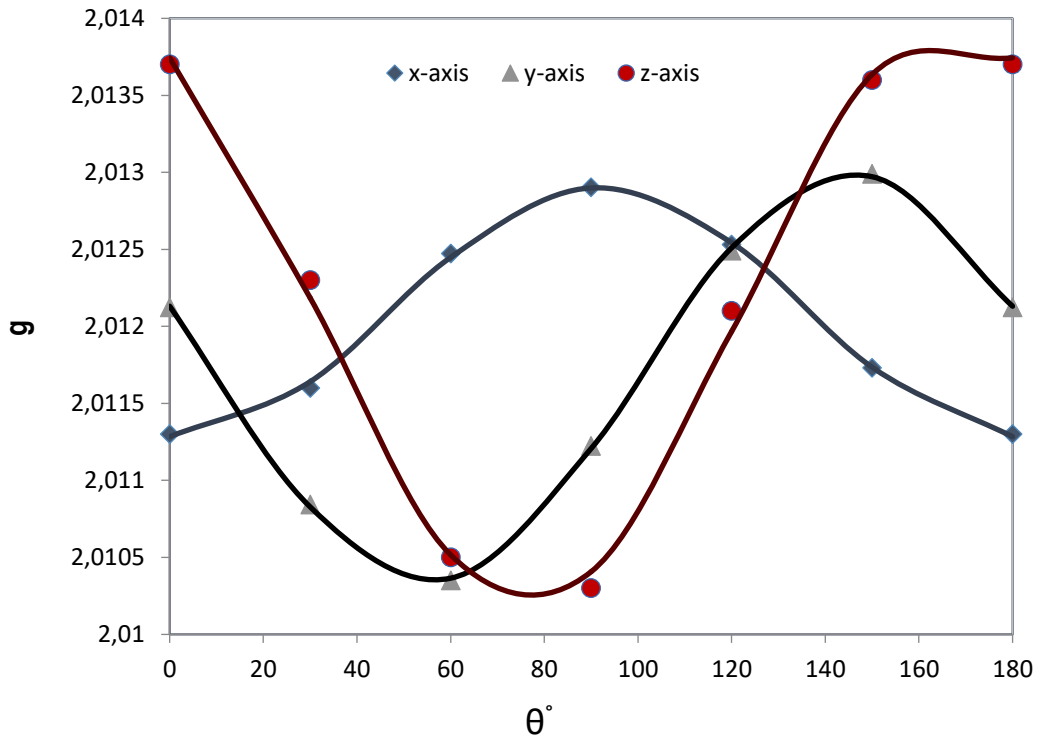
Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	6,09	6,084	5,29	5, 778	5,55	5,542
30	5,95	5,938	5,49	5, 741	5,65	5,667
60	5,50	5,531	5,46	5, 667	5,83	5,823
90	5,30	5,270	5,20	5,219	5,86	5,853
120	5,41	5, 667	5,04	5,0316	5,72	5,728
150	5,81	5, 519	5,08	5, 741	5,57	5,572
180	6,09	6,084	5,29	5,297	5,55	5,542



Şekil 5.36. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait a_{CH_3} değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

Çizelge 5.13. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişiminin ölçülen ve hesaplanan değerleri

Açı (θ°)	Ölçülen Değer (x-ekseni)	Hesaplanan Değer (x-ekseni)	Ölçülen Değer (y-ekseni)	Hesaplanan Değer (y-ekseni)	Ölçülen Değer (z-ekseni)	Hesaplanan Değer (z-ekseni)
0	2,0113	2,011284	2,012123	2,012131	2,0137	2,013744
30	2,0116	2,011641	2,010843	2,010828	2,0123	2,012185
60	2,012472	2,012448	2,01035	2,010365	2,0105	2,010517
90	2,012902	2,012899	2,011224	2,011207	2,0103	2,010407
120	2,012531	2,012543	2,012491	2,01251	2,0121	2,011967
150	2,01173	2,011735	2,012991	2,012972	2,0136	2,013635
180	2,0113	2,011284	2,012123	2,012131	2,0137	2,013744

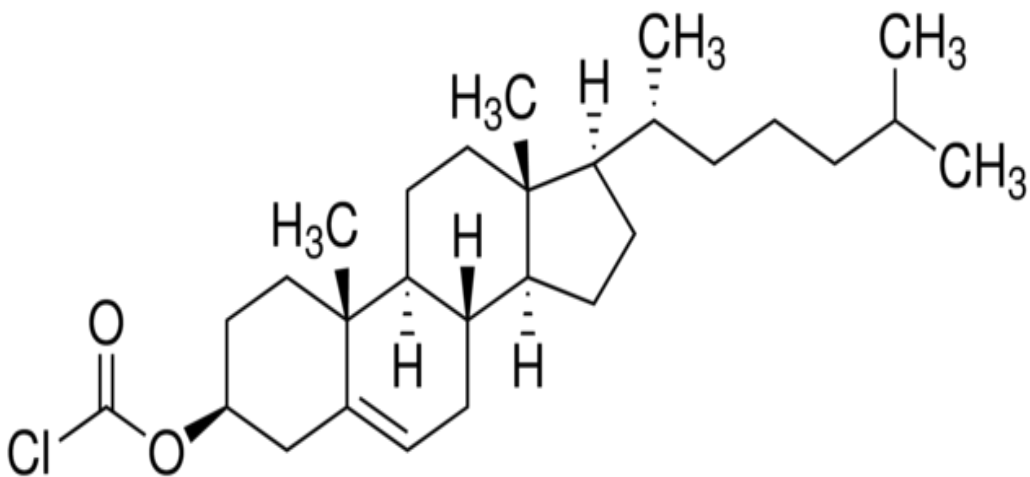


Şekil 5.37. Methyl 4-methyl benzoate tek kristalinde tespit edilen radikale ait g değerinin manyetik alanla x, y, z eksenleri arasındaki θ° açısına bağlı değişimi

5.4 Cholesteryl chloroformate ($C_{28}H_{45}ClO_2$) Maddesinin EPR Çalışmaları

Kolesterol canlıların kan plazmalarında taşınan ve hücre zarlarında bulunan ana bir bileşendir. Kolesterol uygun zar geçirgenliğini ve akışkanlığını sağlamasından dolayı memeli hücre zarları için gerekli olan önemli yapısal bileşenlerden biridir. Kolesterol; safra asitleri, steroid hormonları ve çeşitli yağda çözünen vitaminlerin yapımı için önem taşımaktadır (Zhao ve Feng, 2006; Sayın vd., 2011). Bunun yanısıra kolesterol ve türevleri çeşitli biyolojik mekanizmalar için önem arz etmektedir. Bu sebeple bu moleküller üzerine pek çok deneysel çalışma yürütülmüştür (Lu vd., 2004; Vizio vd., 2008; Huang vd., 2010; Butovich, 2010; Maslov vd., 2010; Souza vd., 2011; Bowden vd., 2011; Das ve De, 2011). Son yıllarda bu moleküller üzerine yapılan deneysel çalışmalar içinde gama ışınlarına maruz kalan kolesterol esterleri ile yapılan EPR çalışmaları da yer almaktadır. Cholesteryl acetate ve cholesteryl chloroformate (Yiğit vd., 2003), cholesteryl benzoate (Çalışkan vd., 2004), cholesteryl chloride (Sayın vd., 2011) ve cholesteryl methyl carbonate (Aras vd., 2014) gibi kolesterol esterleri ile ilgili EPR çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde ışınlama sonrası yapıda oluşan radikal tespit edilmektedir. Bu yüzden hayatımızda önem arzeden kolesterol ve türevleri ile yapılan EPR çalışmaları önemli deneysel teknikler arasında yer almaktadır.

Molekül ağırlığı 449,11 g/mol olan cholesteryl chloroformate maddesi toz halinde Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak satın alınmıştır. Şekil 5.38’de cholesteryl chloroformate molekülünün yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



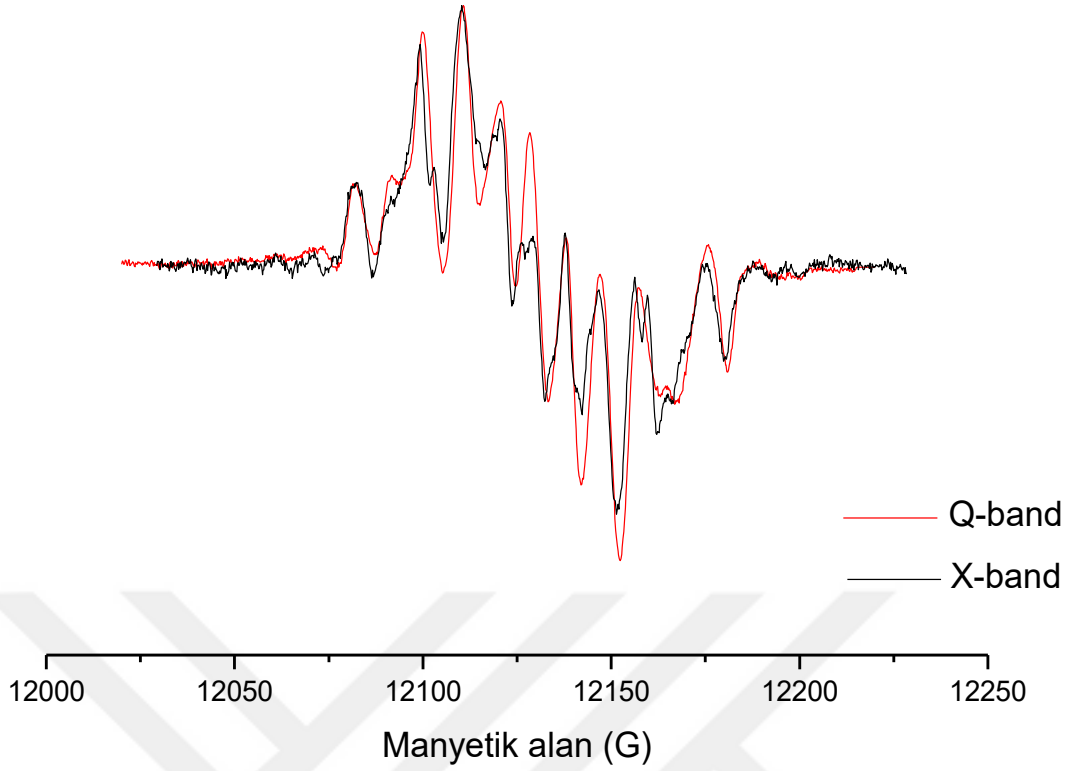
Şekil 5.38. $C_{28}H_{45}ClO_2$ molekülünün yapısının şematik olarak gösterimi

5.4.1 Cholesteryl chloroformate toz maddesinin EPR çalışması

Toz halindeki cholesteryl chloroformate maddesi Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümünde bulunan doz oranı dakikada 1.3 kGy olan Philips tungsten anode X-ışını cihazı kullanılarak 30 dakika süreyle ışınladı ve böylece toz madde 39 kGy doz soğurmuş oldu. Işınlanan toz örneğin başlangıçta X-band ve Q-band EPR spektrometreleri kullanılarak oda sıcaklığında farklı güç değerlerinde EPR ölçümleri alındı. Daha sonra mikrodalga frekansına bağlı olarak spektrumdaki değişimleri gözlemlemek amacıyla W-band EPR spektrometresi kullanılarak ölçümler tekrarlandı.

EPR spektrumları alınırken Gent Üniversitesi Katıhal Fiziği Bölümü EPR&ENDOR Laboratuvarında bulunan Bruker ESP300E marka X-band (9.7 GHz), Bruker ELEXSYS E500 marka Q-band(34 GHz) ve Antwerpen Üniversitesi Yoğun Madde Fiziği Bölümünde bulunan Bruker ELEXSYS E680 marka W-band (94 GHz) EPR spektrometreleri kullanıldı. EPR ölçümleri alınırken manyetik alan değerleri Bruker ER035 marka gaussmetre kullanılarak ölçüldü. X-band kullanılarak alınan EPR ölçümlerinde mikrodalga frekans değerleri HP 535013 marka mikrodalga frekans sayacı kullanılarak ölçüldü ve alınan spektrumlar DPPH ($g=2.0036$) kullanılarak normalize edildi. Benzer şekilde Q-band kullanılarak alınan EPR ölçümlerinde mikrodalga frekans değerleri Pendulum CNT-90XL marka mikrodalga frekans sayacı kullanılarak ölçüldü ve alınan spektrumlar I_3 ($g=2.0004$) kullanılarak normalize edildi.

Şekil 5.39’de cholesteryl chloroformate toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, düşük güç değerinde (0.021mW), X-band ve Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.39. Cholesteryl chloroformate toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, 0.021mW değerinde, X-band ve Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları

Şekilde görüldüğü gibi X-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumu ile aynı güç değerinde Q-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumu üstüste çakıştırıldıklarında spektrumlar birebir örtüşmektedirler. Bu durum da bizi spektrum içinde oluşan yapının aşırı inceyapı etkileşmelerinden kaynaklı olduğu sonucuna götürmektedir. Yani X-band ve Q-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan ölçümler neticesinde oluşan sinyale ait g parametresi eşit olacaktır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak ışınlama sonrası cholesteryl chloroformate içerisinde oluşan radikallerin g değerlerini aşağıdaki şekilde hesaplayabiliriz:

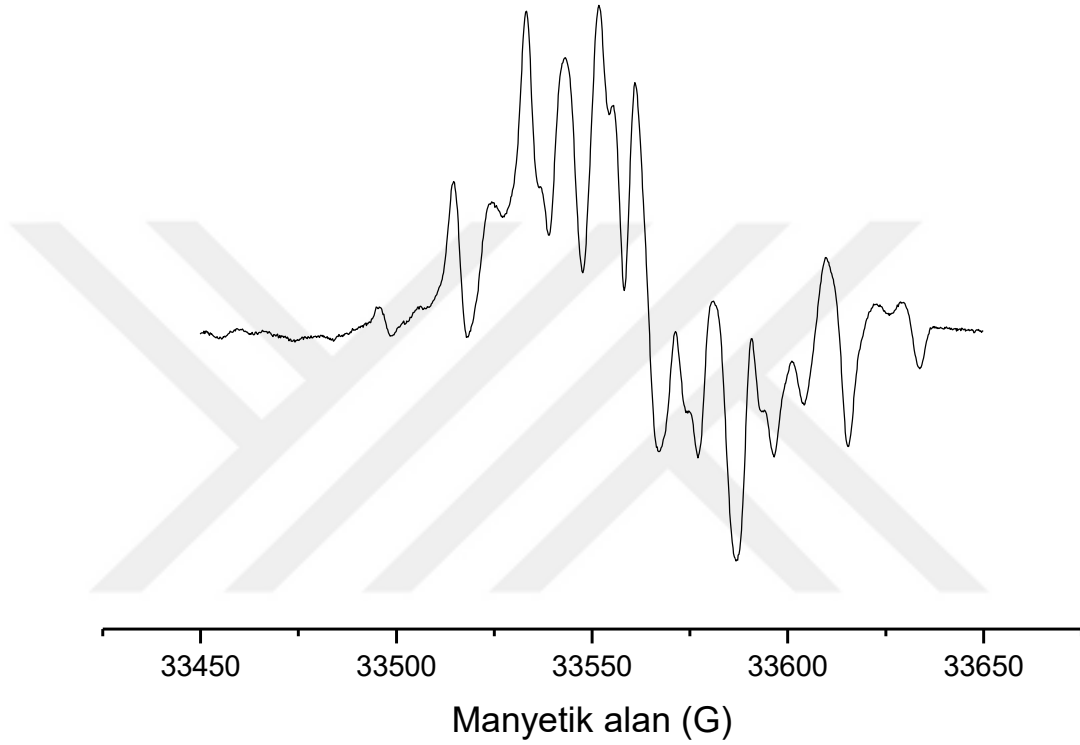
$$h\Delta\nu = g\mu_B\Delta B$$

$$g = \frac{h(\nu_Q - \nu_X)}{\mu_B(B_{res}^Q - B_{res}^X)} = 2.0025$$

Bulunan bu g değeri serbest elektronun g değerine yaklaşık olarak eşittir.

Bunun yanında, oda sıcaklığında ışınlanan cholesteryl chloroformate toz örneğinin EPR spektrumu birkaç saat içinde sönüme uğramış ve buradaki radikalin kararlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 5.40'de ise cholesteryl chloroformate toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, düşük güç değerinde W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.40. Cholesteryl chloroformate toz örneğinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu

Şekilde görüldüğü gibi W-band kullanılarak alınan EPR spektrumu yakın güç değerinde X-band ve Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumu ile benzerlik göstermekte ve artan mikrodalga frekansı ile birlikte yarılmalar daha net görülmektedir.

Yapılan tüm çalışmalar neticesinde (özellikle Q-band çalışmaları) ışınlama sonrası yapı içerisinde 9 adet çizgiye sahip aşırı ince yapı etkileşmesinden kaynaklı tek bir radikalin oluştuğu sonucuna varılmıştır.

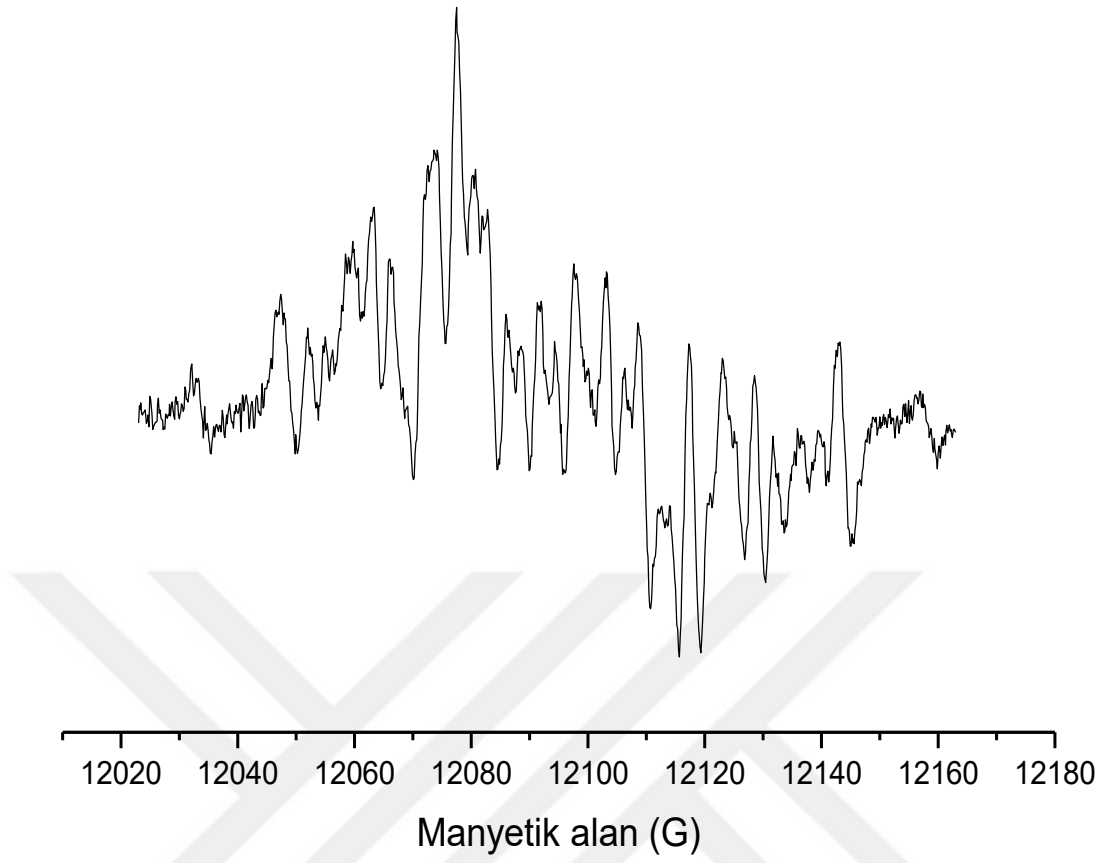
5.4.2 Cholesteryl chloroformate tek kristalinin EPR çalışması

Toz halindeki cholesteryl chloroformate maddesi laboratuvar ortamında oda sıcaklığında metanol ve aseton çözücü karışımı içinde çözülmüştür. Daha sonra yavaş buharlaşma tekniği kullanılarak çözücünün tam buharlaşması sağlanmış ve tek kristaller elde edilmiştir. Elde edilen tek kristalin Olympus marka SZ61 model Stereomikroskop altında Nikon D90 fotoğraf makinesiyle 20 kat büyütülerek çekilen resmi fotoğraf 5.3’de görülmektedir.

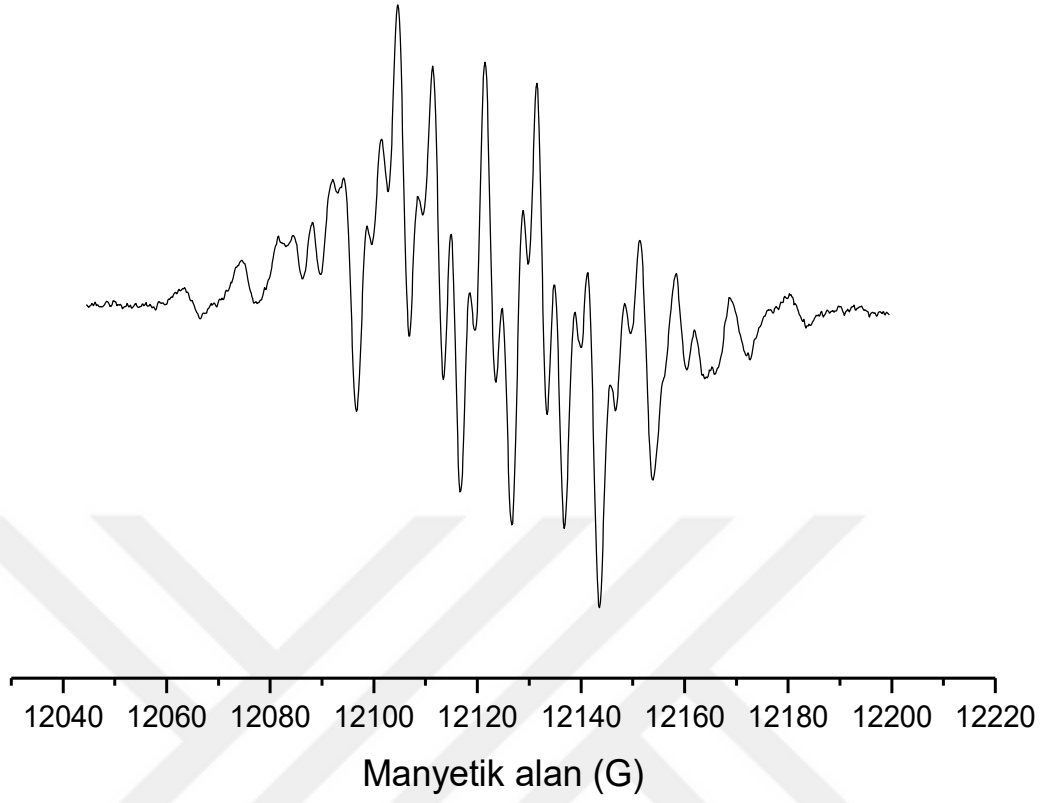


Fotoğraf 5.3. $C_{28}H_{45}ClO_2$ tek kristalinin mikroskop altında çekilmiş resmi

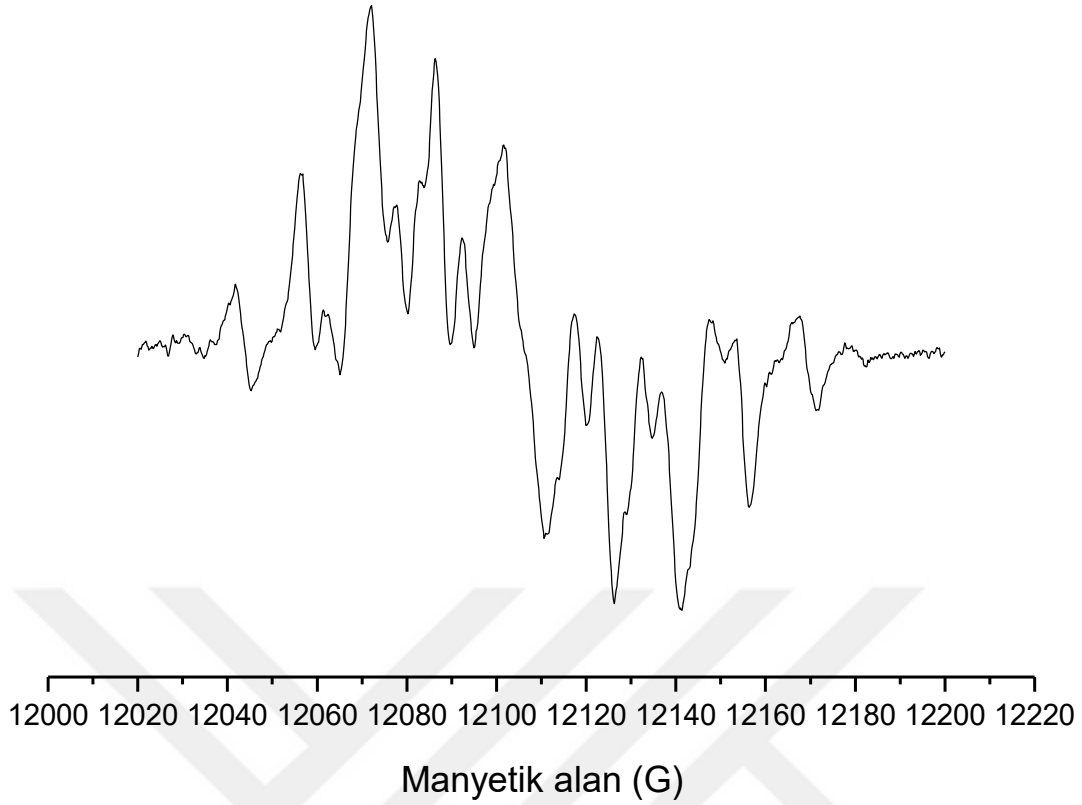
Seçilen tek kristal X-ışını kaynağında 39 kGy doz oranında ışınlanmıştır. Daha sonra tek kristalin oda sıcaklığında, 77K’de ve 20K’de Q-band kullanılarak EPR ölçümleri alınmıştır. Şekil 5.41, 5.42 ve 5.43’da sırasıyla cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında, 77K’de ve 20K’de manyetik alanın y-ekseniyle 10° ’lik açı yaptığı durumda Q-band kullanılarak alınan EPR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.41. Cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası oda sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 10° açı yaparken alınan EPR spektrumu



Şekil 5.42. Cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası 77K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 10° açı yaparken alınan EPR spektrumu



Şekil 5.42. Cholesteryl chloroformate tek kristalinin ışınlama sonrası 20K sıcaklığında y-ekseni manyetik alanla 10° açı yaparken alınan EPR spektrumu

Bu işlem sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak yapıldı. Sıcaklık kontrol ünitesi ilke olarak, yüksek saflıktaki azot gazını, ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan bir iletken boru içinden geçirerek sıvı azot sıcaklığına kadar soğutur. Soğutulan bu azot gazı kavite içine gönderilmeden önce ısıtıcı dirence gelir ve gazın sıcaklığı istenilen sıcaklığa getirilerek kaviteye gönderilir. Burada yapılan çalışmada 77K’de çalışılırken sıvı azot, 20K’de çalışılırken ise sıvı helyum kullanıldı. Spektrumlar incelendiğinde, sıcaklık değişikçe spektrumların değiştiği ve azalan sıcaklıkla birlikte spektrumların daha yalın bir hale geldiği görülmektedir. Bunun yanısıra azalan sıcaklıkla birlikte çizgi sayısının azaldığı görüldü.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR

Bu çalışmada tıpta önem arzeden ve pek çok ilacın etken maddesini oluşturan pirazolonlar ($C_{10}H_{10}N_2O$, $C_{10}H_{10}N_2O_4S$) , farmakolojik ve biyolojik faaliyetlerde geniş bir uygulama alanına sahip olan benzoik asit türevlerinden biri olan methyl 4-methyl benzoate($C_9H_{10}O_2$) ve cholesteryl chloroformate ($C_{28}H_{45}ClO_2$) maddeleri Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemiyle incelendi. Gama ve X-ışınlarına maruz bırakılan bu organik moleküllerin hem toz formları hem de bunlardan elde edilen tek kristaller üzerinde EPR çalışmaları yapıldı. Işınlama yoluyla yapıda oluşan radikaller tespit edilerek bu radikallere ait EPR parametreleri hesaplandı.

3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one toz maddesi ile yapılan X-band, Q-band ve W-band EPR çalışmaları sonucunda yapıda ışınlama sonrası paramanyetik merkezin oluştuğu sonucuna varıldı. 0.02256mW'dan başlayarak güç değeri belirli aralıklarla arttırılmak suretiyle 5.667mW'a kadar farklı 13tane güç değerinde EPR spektrumları alındı. Toz örnek kullanılarak yapılan güç çalışması neticesinde azalan güç değeriyle birlikte spektrumlarda oluşan yarılmaların sinyal şiddetlerinin azaldığı görüldü. Ayrıca mikrodalga frekansı farklı X-band (9,4 GHz), Q-band (34 GHz) ve W-band (94 GHz) EPR spektrometreleri kullanılarak aynı güç değerlerinde EPR ölçümleri alındı. Bunun neticesinde mikrodalga frekansı yüksek olan W-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumlarında oluşan yarılmalardaki zarfların açıldığı ve netleştiği görüldü. Bunun yanı sıra güç değeri azaltıldığında da spektrumlardaki gürültü şiddetinin arttığı gözlemlendi. 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one maddesinde ışınlama sonrası oluşan paramanyetik merkezi belirlemek ve yapıyı aydınlatmak amacıyla toz madde kristallendirildi . ^{60}Co - γ kaynağı kullanılarak ışınlama yolu ile MPPO tek kristalinde $\dot{C}HCH_2$ radikalinin oluştuğu tespit edildi. X-band ve Q-band EPR çalışmaları değerlendirildiğinde kristalde elde edilen EPR parametrelerinin eksen sistemine, sıcaklığa ve kristal eksenleri ile manyetik alan arasındaki açıya bağlı olarak değiştiği yani örneğin anizotropik olduğu sonucuna varıldı. MPPO tek kristalinin 150-350K aralığındaki sıcaklıkta yapılan sıcaklık çalışması sonucunda yüksek ve düşük sıcaklık değerlerinde spektrumların değişimi incelendi. Düşük sıcaklıklara inildikçe spektrumlarda gözlenen yarılmaların sinyal şiddetinin arttığı gözlemlendi. $R - \dot{C}HCH_2$

radikali için belirlenen g-faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri sırasıyla $g_{av} = 2,00491$ ve $(a_{CH})_{av} = 41,65 \text{ G}$ ve $(a_{CH_2})_{av} = 19,90 \text{ G}$ ortalama değerlerine sahiptirler.

Pirazolon türevi olan 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone toz maddesi ile yapılan çalışmalarda farklı mikrodalga frekanslarına sahip X-band (9.7 GHz), Q-band (34 GHz) ve W-band (94 GHz) tipleri kullanıldı. Değişen mikrodalga frekansı ile birlikte yapıda oluşan radikale ait sinyaldeki değişim gözlemlendi ve yapıda oluşabilecek radikal tipleri öngörüldü. Yapılan güç çalışması (0.0224mW- 22.44mW aralığında) neticesinde azalan güç değeriyle birlikte spektrumlarda oluşan yarılmalarda sinyal şiddetlerinin azaldığı ve gürültü şiddetinin arttığı gözlemlendi. X-band, Q-band ve W-band kullanılarak alınan EPR ölçümlerinin aynı manyetik alan değerinde grafiği çizildi. Bunun neticesinde Q-band ve W-band spektrumlarında ilave iki yarılma olduğu gözlemlendi. Bu da bizi yine yapıda iki farklı radikalin oluştuğu sonucuna götürmüştür. 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone maddesinde ışınlama sonrası oluşan paramanyetik merkezleri belirlemek amacıyla tek kristali ile EPR çalışmalarına devam edildi. X-ışınları ile ışınlanan tek kristalin oda sıcaklığında kristalin birbirine dik üç ekseninde 0° - 180° arasında 4° adımlarla Q-band EPR spektrometresi kullanılarak spektrumları alındı. Işınlanan 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone tek kristalinde iki farklı paramanyetik merkezin oluştuğu tespit edildi. $R - \dot{N}$ radikali için $(a_N)_{av} = 11,50 \text{ G}$ ve $g_{av} = 2,00456$; $R - \dot{S}$ radikali için $g_{av} = 2,00694$ olarak hesaplandı. Belirli periyotlarla alınan EPR spektrumları incelendiğinde radikalin uzun süre sönmeye uğramadığı ve kararlı olduğu sonucuna varıldı.

Methyl 4-methyl benzoate tek kristalini ^{60}Co - γ kaynağı kullanılarak ışılandıktan sonra 300K sıcaklık değerinde birbirine dik üç ekseninde 0° - 180° açıları arasında 10° aralıklarla EPR spektrumları alındı. Işınlama ile yapıda $\dot{C}H_4CH_3$ radikalinin oluştuğu belirlendi. $R - \dot{C}H_4CH_3$ radikali için belirlenen g-faktörü ve aşırı ince yapı sabitleri sırasıyla $g_{av} = 2,01244$ ve $(a_{CH_4})_{av} = 26.51 \text{ G}$ ve $(a_{CH_3})_{av} = 5.54 \text{ G}$ ortalama değerlerine sahiptirler. Bunun yanı sıra tek kristalin EPR spektrumlarının sıcaklığa bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla 125-400K sıcaklık aralığında EPR spektrumları alındı ve spektrumlardaki sinyal şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak değiştiği görüldü.

Cholesteryl chloroformate toz maddeleri ile yapılan çalışmalarda da farklı mikrodalga frekanslarına sahip X-band (9.7 GHz), Q-band (34 GHz) ve W-band (94 GHz) tipleri kullanıldı. Değişen mikrodalga frekansı ile birlikte yapıda oluşan radikale ait sinyaldeki değişim gözlemlendi. X-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumu ile aynı güç değerinde Q-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan EPR spektrumu üstüste karşılaştırıldıklarında spektrumlar birebir örtüşmektedir. Bu durum da bizi spektrum içinde oluşan yapının aşırı inceyapılı etkileşmelerinden kaynaklı olduğu sonucuna götürdü. Yani X-band ve Q-band EPR spektrometresi kullanılarak alınan ölçümler neticesinde oluşan sinyale ait g parametresi eşit olacaktır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak ışınlama sonrası toz örnekte 9 adet çizgiye sahip aşırı ince yapı etkileşmesinden kaynaklı tek bir radikalın oluştuğu sonucuna varıldı. Bu radikal serbest elektronun g değerine yaklaşık olarak eşit olan $g = 2,0025$ değerine sahiptir. Son olarak, cholesteryl chloroformate tek kristalli ile sıcaklık çalışması yapıldı. Oda sıcaklığı, 77K ve 20K’de spektrumlar alındı. Spektrumlar incelendiğinde ,sıcaklık değiştikçe spektrumların değiştiği ve azalan sıcaklıkla birlikte spektrumların daha yalın bir hale geldiği görüldü. Bunun yanı sıra azalan sıcaklıkla birlikte çizgi sayısının azaldığı görüldü. Oda sıcaklığında ışınlanan cholesteryl chloroformate toz örneğinin birkaç saat içinde sönmeye uğradı ve buradaki radikalın kararlı olmadığı sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Akgun, H., Berk, B., Erol, D.D., Mercaoglu, G., Bayrak, O.F., Caglayan, B., Dedeagac, A. and Kurnaz, I.A., “Nitric oxide releasing derivatives of [(2-chloroethyl) ureido] benzoic acid esters: potential antineoplastic agents” , *Turk J. Chem.* 33, 107–121, 2009.
- Apaydın, F., Magnetik Rezonans, *Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Ankara, 1991.
- Aras, E., Gama ve UV ışınlarının katılarda oluşturduğu serbest radikal hasarlarının Elektron Spin Rezonans ve simülasyon yöntemiyle incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 42-44, 48, 51-54, 2004.
- Aras, E., Aşık, B., Büyüm, M. and Birey, M., “EPR spectroscopy of γ -irradiated single crystals of 5-methyle-2-nitrophenol”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 161(1), 69–73, 2006a.
- Aras, E., Aşık, B., Eken, M. and Birey, M. “EPR study of γ -irradiated three-furancarboxylic acid ”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 161(6), 373–376, 2006b.
- Aras, E., Usta, A., Erturk, S. and Asik, B., “An EPR study on single crystals of dimethyl-1,3-cyclohexanedione by γ -rays ”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 167(3), 157–162, 2012.
- Aras, E., Karatas, O., Meric, Y., Kh Abbas, H., Birey, M. and Kilic, A., “An electron paramagnetic resonance study on irradiated triphenylphosphinselenid single crystal”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 169(9), 754-758, 2014a.
- Aras, E., İşlek, Y., Karataş, Ö., Abbass, H. Kh., Birey, M. and Kılıç, A., “EPR study of γ -irradiated cholesteryl methyl carbonate ”, *Journal of Molecular Structure* 1076, 333–336, 2014b.
- Aşık, B., Gama ve UV ışınlarının katılarda oluşturduğu serbest radikal hasarlarının Elektron Spin Rezonans ve simülasyon yöntemiyle incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 44, 49-51, 2003.

Aşık, B., Aras, E., Birey, M. and Eken, M., “EPR study of γ -irradiated N-hydroxysuccinimide”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 163(1), 71–77, 2008.

Aşık, B., “Electron paramagnetic resonance of gamma-irradiated single crystals of 3-nitroacetanilide” *Radiation Physics and Chemistry* 77, 697–701, 2008.

Atherton, N. M., Electron Spin Resonance :Theory and Application, *John-Wiley and Sons*, New York, 1973. p.435.

Aydın, H., Bazı baharatların farklı ekstraktlarının antioksidan özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, s. 1-3, 2011.

Aygün, E. ve Zengin, M., Atom ve molekül Fiziği, *Bilim Yayınları*, Ankara.

Bahadır, M., Bazı camısı yapıların EPR tekniği ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, s. 50, 2005.

Boobalan, S. and Sambasiva Rao, P., “Structural elucidation of transition metal complex by single crystal EPR study ”, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 , 963–969, 2010.

Bowden, J. A., Albert, C. J., Barnaby, O.S. and Ford, D.A., “Analysis of cholesteryl esters and diacylglycerols using lithiated adducts and electrospray ionization-tandem mass spectrometry”, *Analytical Biochemistry* 417, 202–210, 2011.

Bozkurt, E., Kartal, İ., Köksal, F. and Karabulut, B., “Electron paramagnetic resonance study of γ -irradiated $[(CH_3)_4N]H_2F_3$ single crystals”, *Radiation Physics and Chemistry* 77, 571–574, 2008.

Brogden, R.N., “Pyrazolone derivatives ”, *Drugs* 32, 60-70, 1986.

Butovich, I. A., “Fatty acid composition of cholesteryl esters of human meibomian gland secretions”, *Steroids* 75, 726–733, 2010.

Calışkan, B. ,Aras, E., Aşık, B.,Büyüm, M. and Birey, M., “EPR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl benzoate”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 159, 1-5, 2004.

Caliskan, B., Caliskan, A.C. and Yerli, R., “Electron paramagnetic resonance study of radiation damage in isonipecotic acid single crystal”, *Journal of Molecular Structure* 1075, 12–16, 2014.

Chao-Ying , L., Ying, H. and Xue-Mei, Z., “Theoretical studies of the local structure and EPR parameters for Cu²⁺ centers in disodium malonate trihydrate single crystal”, *Physica B* 456, 125-128, 2015.

Chen, C., Senanayake, C.H., Bill, T.J., Larsen, R.D., Verhoeven, T.R. and Reider, P.J., “Improved Fischer Indole Reaction for the Preparation of N,N-Dimethyltryptamines: Synthesis of L-695,894, a Potent 5-HT_{1D} Receptor Agonist”, *The Journal of Organic Chemistry* 59, 3738–3741, 1994.

Crimmin, M. J., O’Hanlon , P.J., Rogers, N.H. and Walker, G. “The chemistry of pseudomonic acid. Part 10. Preparation of heterocyclic derivatives ”, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 11,2047-2057, 1989.

Das, P. and De, J., “Crystal structure and microstructure of cholesteryl oleyl carbonate”, *Chemistry and Physics of Lipids* 164 , 33–41, 2011.

De Cooman, H., Tarpan, M.A., Vrielinck, H., Waroquier, M. and Callens, F., “Room Temperature Radiation Products in Trehalose Single Crystals: EMR and DFT Analysis”, *Radiation Research* 179(3), 313-322, 2013.

Dereli, O., Turkkan, E., Özmen, A. and Yuksel, H., “ EPR study of gamma-irradiated amphi-phenylglyoxime single crystals”, *Radiation Physics and Chemistry* 80, 742–749, 2011.

Doorslaer, S.V., Beirinckx, Q., Nys, K., Mangiameli, M.F., Cuypers, B., Callens, F., Vrielinck, H. and González, J.C., “EPR and DFT analysis of biologically relevant chromium(V) complexes with D-glucitol and D-glucose”, *Journal of Inorganic Biochemistry* 162, 216-226, 2016.

Ghorab, M. M., El-Gazzar, M.G. and Alsaied, M.S., “Synthesis, Characterization and Anti-Breast Cancer Activity of New 4-Aminoantipyrine-Based Heterocycles”, *International Journal of Molecular Sciences* 15, 7539-7553, 2014.

Gomzi, V., “DFT study of radicals formed in 2-thiothymine single crystals at 77 K: 1- and 2-molecule models revised”, *Computational and Theoretical Chemistry* 963, 497–502, 2011.

Gustafsson, H., Lund, A., Hole, E.O. and Sagstuen, E., “SO₃^{•-} radicals for EPR dosimetry: X- and Q band EPR study and LET dependency of crystalline potassium dithionate”, *Radiation Measurements* 59, 123-128, 2013.

Gürsoy, A., Demirayak, S., Çapan, G., Erol, K. and Vural, K., “Synthesis and preliminary evaluation of new 5-pyrazolinone derivatives as analgesic agents”, *Eur. J. Med. Chem.* 35, 359-364, 2000.

Himly, M., Jahn-Schmid, B., Pittertschatscher, K., Bohle, B., Grubmayr, K., Ferreira, F., Ebner, H. and Ebner, C.J., “Ig E-mediated immediate-type hypersensitivity to the pyrazolone drug propyphenazone”, *Allergy Clin. Immunol.* 111(4), 882–888, 2003.

Hoffmann, S.K., Goslar, J. and Tadyszak, K., “Electronic structure and dynamics of low symmetry Cu²⁺ complexes in kainite-type crystal KZnClSO₄·3H₂O: EPR and ESE studies”, *Journal of Magnetic Resonance* 205, 293–303, 2010.

Holla, B.S., Gonsalves, R. and Shenoy, S. “Synthesis and antibacterial studies of a new series of 1,2-bis(1,3,4-oxadiazol-2-yl)ethanes and 1,2-bis(4-amino-1,2,4-triazol-3-yl)ethanes”, *Eur. J. Med. Chem.* 35, 267–271, 2000.

Hu, J., Liu, L., Jia, D., Guo, J., Xie, X., Wu, D. and Sheng, R., “Crystal structures and photoisomerization behaviors of five novel pyrazolone derivatives containing furoyl group”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217, 117–124, 2011.

Huang, Z., Feng, M., Su, J., Guo, Y., Liu, T-Y. and Chiew, Y.C., “Influence of supercritical CO₂ pressurization on the phase behavior of mixed cholesteryl esters”, *International Journal of Pharmaceutics* 397, 130–135, 2010.

Isaad, J., “Highly water soluble dyes based on pyrazolone derivatives of carbohydrates”, *Tetrahedron* 69, 2239-2250, 2013.

Jadeja, R.N., Parihar, S., Vyas, K. and Gupta, V.K., "Synthesis and crystal structure of a series of pyrazolone based Schiff base ligands and DNA binding studies of their copper complexes", *Journal of Molecular Structure* 1013, 86–94, 2012.

Jerzykiewicz, M., Cwielag-Piasecka, I., Witwicki, M. and Jezierski, A., "EPR spin trapping and DFT studies on structure of active antioxidants in bioglycerol", *Chemical Physics Letters* 497, 135–141, 2010.

Kaczmarek, S.M., Tsuboi, T., Leniec, A., Nakai, Y., Leniec, G., Berkowski, M. and Huang, W., "Temperature dependence of PL and EPR spectra of $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Cr (0.02mol%) single crystals", *Journal of Crystal Growth* 401, 798–801, 2014.

Kadam, A., Dawane, B., Pawar, M., Shegokar, H., Patil, K., Meshram, R. and Gacche, R., "Development of novel pyrazolone derivatives as inhibitors of aldose reductase: An eco-friendly one-pot synthesis, experimental screening and in silico analysis", *Bioorganic Chemistry* 53, 67–74, 2014.

Karabulut, B and Yıldırım, İ., "EPR study of gamma irradiated DL-methionine sulfone single crystals", *Journal of Molecular Structure* 1102, 186-189, 2016.

Karakaş, E., Türkkan, E., Dereli, Ö., Sayın, Ü. and Tapramaz, R., "EPR study of a gamma-irradiated (2-hydroxyethyl)triphenylphosphonium chloride single crystal", *Radiation Effects and Defects in Solids* 166(12), 942–950, 2011.

Kasapçopur Özel, G.S. ve Birdane, Y.O., "Antioksidanlar", *Kocatepe Veteriner Dergisi* 7(2), 41-52, 2014.

Knorr, L. "Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin", *Ber.* 16, 2597-2599, 1883.

Kono, H., Woods, C.G., Maki, A., Connor, H., Mason, R.P., Rusyn, I. and Fujii, H., "Electron spin resonance and spin trapping technique provide direct evidence that edaravone prevents acute ischemia–reperfusion injury of the liver by limiting free radical-mediated tissue damage", *Free Radical Research* 40(6), 579–588, 2006.

Kowalski, M.L., Woszczek, G., Bienkiewicz, B. and Mis, M., "Association of pyrazolone drug hypersensitivity with HLA-DQ and DR antigens", *Clinical and Experimental Allergy* 28, 1153-1158, 1998.

Köksal F., Köseoğlu R., Spektroskopi ve Lazerlere Giriş, *Nobel Yayın ve Dağıtım*, 1. Baskı, 2010.

Kripal, R., Shukla, S. and Yadav, M.P., “ESR study of Cu²⁺ doped sodium ammonium sulphate dihydrate”, *Physica B* 405, 4000–4005, 2010a.

Kripal, R. and Maurya, M., “EPR and optical absorption studies of vanadyl impurity in lithium hydrogen oxalate single crystal”, *Solid State Communications* 150, 95-100, 2010b.

Krzyminiewski, R., Bernhard, W. and Mercer, K., “Conversion of free radicals upon annealing of X-irradiated single crystal of cholest-4-en-3-one” , *Radiat. Phys. Chem.* 45(6), 883-888, 1995.

Laddi, U.V., Desai, S.R., Bennur, R.S. and Bennur, S.C., “Some new 1, 3, 4-oxadiazoles as antimicrobial agents”, *Ind. J. Heterocycl. Chem.* 11, 319–322, 2002.

Lin, M., Katsumura, Y., Hata, K., Muroya, Y. and Nakagawa, K., “Pulse radiolysis study on free radical scavenger edaravone (3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one)”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 89, 36–43, 2007.

Lu, J.-X., Caporini, M.A. and Lorigan, G.A., “The effects of cholesterol on magnetically aligned phospholipid bilayers: a solid-state NMR and EPR spectroscopy study”, *Journal of Magnetic Resonance* 168, 18–30, 2004.

Mahmoud, L., Gorelsky, S.I., Kaim, W., Sarkar, B. and Crutchley, R.J., “EPR and ¹H NMR spectroscopy and DFT study of pentaammineruthenium(III)phenylcyanamide complexes”, *Inorganica Chimica Acta* 374, 147–151, 2011.

Maslov, M.A., Morozova, N.G., Chizhik, E.I. , Rapoport, D.A., Ryabchikova, E.I., Zenkova, M.A. and Serebrennikova, G.A., “Synthesis and delivery activity of new cationic cholesteryl glucosides”, *Carbohydrate Research* 345 , 2438–2449, 2010.

Merdan, M.A., Paramanyetik merkezlerin ve spektroskopik parametrelerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemiyle belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 66-67 , 2005.

Misra, S.K., Andronenko, S.I., Thurber, A., Punnoose, A. and Nalepa, A., “An X-band and Q-band Fe^{3+} EPR study of nanoparticles of magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 363, 82–87, 2014.

Misra, S.K. and Michaels, A., “High frequency (208 GHz) determination of the cubic spin Zeeman term for the U^{3+} ion in the dilute magnetic semiconductor crystals of $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{Te}$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{U}_x\text{Se}$ at 5K by electron paramagnetic resonance” , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 378, 170–173, 2015.

Miyamoto, R., Shimakawa, S., Suzuki, S., Ogihara, T. and Tamai, H., “Edaravone prevents kainic acid-induced neuronal death”, *Brain Research* 1209, 85 – 91, 2008.

Nakagawa, H., Ohyama, R., Kimata, A., Suzuki, T. and Miyata, N., “Hydroxyl radical scavenging by edaravone derivatives: Efficient scavenging by 3-methyl-1-(pyridin-2-yl)-5-pyrazolone with an intramolecular base”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 16, 5939–5942, 2006.

Natella, F., Nardini, M., Felice, M.D. and Scaccini, C., “Benzoic and Cinnamic Acid Derivatives as Antioxidants: Structure–Activity Relation” *J. Agric. Food Chem.* 47, 1453–1459, 1999.

Okatani, Y., Wakatsuki, A., Enzan, H. and Miyahara, Y., “Edaravone protects against ischemia/reperfusion-induced oxidative damage to mitochondria in rat liver”, *European Journal of Pharmacology* 465 , 163– 170, 2003.

Ono, S., Okazaki, K., Sakurai, M. and Inoue, Y., “Density Functional Study of the Radical Reactions of 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one (MCI-186): Implication for the Biological Function of MCI-186 as a Highly Potent Antioxidative Radical Scavenger”, *J. Phys. Chem. A* 101, 3769-3775, 1997.

Ozdemir, Z., Kandilci, H.B., Gumusel, B., Calis, U. and Bilgin, A.A., “Synthesis and studies on antidepressant and anticonvulsant activities of some 3-(2-furyl)-pyrazoline derivatives”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 42, 373-379, 2007.

Pandey, S. and Kripal, R., “EPR, optical absorption and superposition model study of Fe^{3+} doped strontium nitrate single crystals”, *Journal of Magnetic Resonance* 209, 220–226, 2011.

Ragavan, R.V., Vijayakumar, V. and Kumari, N.S. , “Synthesis of some novel bioactive 4-oxy/thio substituted-1H-pyrazol-5(4H)-ones via efficient cross-Claisen condensation”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 44, 3852-3857, 2009.

Saibara, T., Toda, K., Wakatsuki, A., Ogawa, Y., Ono, M. and Onishi S., “Protective effect of 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one, a free radical scavenger, on acute toxicity of paraquat in mice”, *Toxicology Letters* 143, 51-54, 2003.

Sayın, Ü., Organik, inorganik ve biyoorganik maddelerde Elektron Spin Rezonans (ESR) uygulamaları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s. 28-36, 2010.

Sayın, U., Dereli, Ö. and Türkkan, E., “Effects of gamma irradiation on the single crystal ergosterol: An EPR study” *Journal of Molecular Structure* 1007, 179–184, 2012.

Sayın, U., Yüksel, H. and Birey, M., “Magnetic properties of gamma irradiated single crystals of cholesteryl chloride: An EPR study”, *Radiation Physics and Chemistry* 80, 1203–1207, 2011.

Sayın, Ü., Dereli, Ö., Türkkan, E. and Özmen, A., “Magnetic properties of single crystal alpha-benzoin oxime: An EPR study”, *Radiation Physics and Chemistry* 81, 146–151, 2012.

Singh, V., Chakradhar, R.P.S. , Rao, J.L. and Kim, D., “Characterization, EPR and luminescence studies of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ Phosphors” , *Journal of Luminescence* 128, 394–402, 2008.

Skrzypek, D., Malicka, E., Waskowska, A. and Cichon A., “ Structural and magnetic properties of single-crystalline spinel systems $\text{ZnCr}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ”, *Journal of Crystal Growth* 312, 471–477, 2010.

Skrzypek, D., Malicka, E. and Cichon, A., “ The ESR study of single crystal spinel ZnCr_2Se_4 diluted with Sb and V”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 730–735, 2011.

Souza, S.L., Hallock, K.J., Funari, S.S., Vaz, W.L.C., Hamilton, J. A. and Melo, E., “Study of the miscibility of cholesteryl oleate in a matrix of ceramide, cholesterol and fatty acid” *Chemistry and Physics of Lipids* 164 , 664– 671, 2011.

Souldozi, A. and Ramazani, A., “The reaction of (N-isocyanimino) triphenylphosphorane with benzoic acid derivatives: a novel synthesis of 2-aryl-1, 3, 4-oxadiazole derivatives”, *Tetrahedron Letters* 48, 1549–1551, 2007, 48.

Takayasu, Y., Nakaki, J., Kawasaki, T., Koda, K., Ago, Y., Baba, A. and Matsuda, T., “Edaravone, a Radical Scavenger, Inhibits Mitochondrial Permeability Transition Pore in Rat Brain”, *J Pharmacol Sci* 103, 434 – 437, 2007.

Tanaka, A., Nakashima, K. and Miura, Y., “DFT studies of N-alkoxyaminyl radicals: ESR parameters, UV- vis absorptions and generations”, *Tetrahedron* 67, 2260- 2268, 2011.

Tarpan, A., Pauwels, E., Vrielinck, H., Waroquier, M. and Callens, F., “Electron Magnetic Resonance and Density Functional Theory Study of Room Temperature X-Irradiated β -D-Fructose Single Crystals”, *J. Phys. Chem. A* 114, 12417–12426, 2010.

Taşdemir, H.U., Sayın, Ü., Türkkan, E. and Özmen, A., “EPR investigation of gamma irradiated single crystal guaifenesin: A combined experimental and computational study”, *Radiation Physics and Chemistry* 121, 61-68, 2016.

Tully, W.R., Gardner, C.R., Gillespie, R.J. and Westwood, R., “2-(Oxadiazolyl)- and 2-(thiazolyl)imidazo[1,2-a]pyrimidines as agonists and inverse agonists at benzodiazepine receptors ” *Journal of Medicinal Chemistry* 34 , 2060–2067, 1991.

Tsuji, K., Kwon, A-H., Yoshida, H., Qiu, Z. , Kaibori, M. , Okumura, T. and Kamiyama, Y., “Free radical scavenger (edaravone) prevents endotoxin-induced liver injury after partial hepatectomy in rats” *Journal of Hepatology* 42, 94–101, 2005.

Usta, A., Bazı monomer ve polimer yapıların Elektron Paramanyetik Rezonans tekniği ile incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s. 25-28, 39, 2010.

Usta, A., Ozmen, A. and Birey, M., “An EPR study on irradiated 4-(1,3,5-triazin-2-ylloxy)cyclohexanecarbaldehyde single crystal”, *Journal of Molecular Structure* 986 , 64–67, 2011a.

Usta, A., Cingilli Vural, H., Asik B. and Usta ,K., “Screening of free radical formation in crystals of guanosine by ESR study”, *Journal of Molecular Structure* 1004, 292–295, 2011b.

Vanhaelewyn, G., Vrielinck, H. and Callens, F. “Room temperature Q-band electron magnetic resonance study of radicals in X-ray-irradiated L-threonine single crystals”, *Radiation Protection Dosimetry* 159(1-4), 155-163, 2014.

Vizio, D.D., Solomon, K.R. and Freeman, M., “Cholesterol and cholesterol-rich membranes in prostate cancer: an update”, *Tumori* 94, 633-639, 2008.

Vrielinck, H., Zverev, D., Leblans, P., Tahon, J-P, Matthy, P. and Callens, F. “Electron paramagnetic resonance study of Eu^{2+} centers in melt-grown CsBr single crystals” , *Physical Review B*. 85(14), 1-18, 2012.

Wang L. and Zhang H., “A Theoretical Investigation on DPPH Radical-Scavenging Mechanism of Edaravone”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 13, 3789–3792, 2003.

Yıldırım, İ., Karabulut, B., Bozkurt, E. and Köksal, F. “EPR study of gamma-irradiated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ single crystals”, *Radiation Physics and Chemistry* 78, 165–167, 2009.

Yiğit, B.T.,Özmen, A., Ercan, İ., Eken, M. and Birey, M.,“ESR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl acetate and cholesteryl chloroformate ”, *Radiation Effects & Defects in Solids* 158, 833–837, 2003.

Zavoisky, E., *Phys*, USSR9, 211-245, 1945.

Zhao, L., Feng, S., “Effects of cholesterol component on molecular interactions between paclitaxel and phospholipid within the lipid monolayer at the air–water interface”, *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 314–326, 2006.

Zhou, Y. and Nelson, W.H., “EPR, ENDOR and DFT study of L-lysine.HCl.2H₂O single crystals X-irradiated at 66K”, *Radiation Physics and Chemistry* 79, 479–489, 2010.

Zhou, Y., Nelson, W., “Free radicals in L-arginine HCl. H₂O single crystals X-irradiated at 298K-EPR, ENDOR and DFT studies” , *Radiation Physics and Chemistry* 97, 153–164, 2014.



ÖZ GEÇMİŞ

Yasemin İŞLEK 10.08.1982 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Eskişehir’de tamamladı. 2001 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı ve buradan Fizikçi ünvanı ile mezun oldu. 2007-2010 yılları arasında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ocak 2009’da Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ne araştırma görevlisi olarak atandı ve Ocak 2009-Eylül 2016 tarihleri arasında araştırma görevliliği yaptı. Evli ve bir çocuk annesidir.



TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından bir adet uluslararası hakemli dergide(SCI) makale üretilmiştir. Bu çalışma aşağıda sunulmuştur.

Karataş, Ö., Aras, E., Karadağ, A.H. and İşlek, Y. “Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study of gamma (γ)–irradiated methyl 4-methyl benzoate ($C_9H_{10}O_2$)”, ***Radiation Effects & Defects in Solids*** 171(7-8), 651-657, 2016.



