

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ  
FİZİK BÖLÜMÜ**

**KALAKS(N)AREN YAPILARININ ESR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

**Proje No: 2011BSP004**

Yrd.Doç.Dr. Keziban USTA

Eylül-2012  
DENİZLİ

## BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ ONAY SAYFASI

YRD. Doç. Dr. Keziban USTA yürütücülüğünde hazırlanan 2011BSP004 nolu ve “KALAKS(N)AREN YAPILARININ ESR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ” başlıklı **Başlangıç Seviye Projesi** Kesin Sonuç Raporu Pamukkale Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’nun ....../....../2012 tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Latif ELÇİ  
Koordinatör  
...../...../2012

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Keziban USTA ve Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr Özlem Özen KARAKUŞ tarafından gerçekleştirilen Başlangıç Seviye projesidir. Gerçekleştirilen bu proje Yrd. Doç.Dr. Keziban USTA yönetiminde, Yrd.Doç.Dr Özlem Özen KARAKUŞ` un yardımcılığında başlangıç seviye projesi olarak Bilimsel Araştırma Birimi' ne sunulmuş ve BAP tarafından 2011BSP004 no' lu proje olarak desteklenmiştir. Projede çalışmalarında desteğinden dolayı Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürü bir borç biliriz.

## ÖZET

Bu çalışmada kaliksarenin tek kristal ve türevlerinin ise polikristal formlarını sentezlendi. Elde edilen örnekleri gama ışınlarına maruz bırakıldı ve yapılarda meydana gelen değişiklikler ESR yöntemiyle incelendi. Işınlanan örneklerin 120K ile 450K sıcaklık aralığında ESR spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumların analizine göre, kaliksaren türevlerinin daha kararsız bir yapıda oldukları anlaşıldı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Spektroskopik yarıлма faktörü, Aşırı ince yapı sabiti, ESR, Radikal, Kaliksaren, Sıcaklık.

## ABSTRACT

In this study, single crystal form of calixarene and forms of its derivatives were synthesized. The samples were exposed to gamma rays and changes in the structures of the samples were analyzed by ESR method. The spectra of irradiated samples were recorded between 120K and 450K. According to analysis of the obtained results, it was understood that the derivatives of Calixarenes were more unstable than calixaren

**Keyword:** Spectroscopic splitting factor, Hyperfine Coupling constant, ESR, Radical, Calixarenes, Temperature,

## **İÇİNDEKİLER**

<b>ÖZET .....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ.....</b>	<b>8</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>9</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>10</b>
<b>TABLOLAR DİZİNİ.....</b>	<b>13</b>
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>14</b>
<b>2. ESR SPEKTROSKOPİSİ .....</b>	<b>18</b>
2.1. ESR Spektroskopi Yönteminin Tarihçesi .....	18
2.2. Elektron Spin ve Yörünge Manyetik Momenti .....	19
2.3. Manyetik Rezonans.....	25
2.4. Spin Hamiltoniyeni .....	26
2.5. Zeeman Etkileşmeleri .....	27
2.6. g- Faktörü .....	29
2.7. Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri .....	33
<b>3. ESR SPEKTROMETRESİ.....</b>	<b>39</b>
3.1. Mikrodalga Köprüsü .....	40
3.2. Kavite .....	43
3.3. Sinyal Kanalı .....	47
3.4. Manyetik Alan Kontrolörü .....	49
<b>4. IŞINLAMA VE IŞINLAMANIN ETKİSİ.....</b>	<b>51</b>
<b>5. KALİKSARENLER .....</b>	<b>52</b>
5.1 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları .....	54
5.1.1 Enzim taklitçi kaliksarenler .....	54
5.1.2. Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler .....	55

5.1.3. Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler .....	57
5.1.4. Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler.....	58
5.1.5. Kromotografik Faz olarak Kullanılan Kaliksarenler.....	59
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>61</b>
6.1. 25,27-diacetyloxy-26,28-dihydroxy-5,17-(4-nitrophenylazo)calix[4]arene .....	61
(C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) Tek Kristalinin İncelenmesi.....	61
6.2. Calix[4]arene ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren'in İncelenmesi ....	67
<b>7. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>73</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>74</b>

## SİMGELER DİZİNİ

$I$	Elektrik akım şiddeti
$\vec{\mu}$	Manyetik moment
$\mu_B$	Bohr manyetonu
$\beta_n$	Çekirdek manyetonu
$E$	Enerji
$g$	Spektroskopik yarıma faktörü
$\vec{L}$	Yörünge açısal momentum vektörü
$\vec{S}$	Spin açısal momentum vektörü
$\vec{J}$	Toplam açısal momentum vektörü
$\hat{H}$	Spin Hamiltonyen operatörü
$\vec{H}$	Sabit manyetik alan
$\vec{B}$	Sabit manyetik indüksiyon, Manyetik akı yoğunluğu
$\vec{H}_r$	Rezonansa sebep olan manyetik alan
$\gamma$	Jiromanyetik oran
$\vec{\tau}$	Manyetik alan içindeki manyetik dipole etkiyen tork
$a_n$	İzotropik aşırı ince yarıma sabiti
$\vec{\mu}_L$	Yörünge manyetik momenti
$\vec{\mu}_S$	Spin manyetik momenti
$\vec{\mu}_J$	Toplam manyetik moment
$\vec{\mu}_N$	Çekirdeğin manyetik momenti
$\vec{\mu}_F$	Atomun toplam manyetik momenti
$m_p$	Protonun kütlesi
$m_e$	Elektronun kütlesi
$e$	Elektronun yükü
$\nu$	Mikrodalga frekansı
$A$	Aşırı ince yapı terimi



## KISALTMALAR DİZİNİ

ESR	Elektron Spin Rezonans
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MD	Mikrodalga
ENDOR	Elektron Nükleer Çift Rezonans

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1.1 . *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri
- Şekil 1.2 . *p-ter*-Bütikaliks[n]arenlerin model yapıları
- Şekil 2.1. Elektronun dolandığı akım ilmeğinde oluşan manyetik dipol moment ve yörünge açısal momentumu
- Şekil 2.2. Manyetik dipol momentler ile manyetik alan arasındaki etkileşim.
- Şekil 2.3. Manyetik momentin sabit manyetik alan etrafındaki presesyon hareketi.
- Şekil 2.4 Manyetik dipol momentlerin manyetik alana göre yönelimleri.
- Şekil 2.5 Serbest elektron için Zeeman yarılması.
- Şekil 2.6.  $\vec{H}$  manyetik alanı içindeki serbest bir elektronun (a) spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri, (b) momentum vektörlerine karşılık gelen manyetik moment vektörleri.
- Şekil 2.7. Elektronun, atomun çekirdeğinin sahip olduğu manyetik alanlar tarafından manyetik olarak perdelenmesi.
- Şekil 2.8.  $\vec{H}$  sabit manyetik alanında, belirli bir yönelime sahip olan  $\vec{\mu}_e$  ve  $\vec{\mu}_N$  manyetik dipolar momentlerinin etkileşmesi.
- Şekil 2.9. Çekirdeğin sahip olduğu lokal manyetik alan ile elektron arasındaki manyetik etkileşme.
- Şekil 2.10. Çekirdek spin magnetinin manyetik alanı ile serbest elektronun etkileşmesi sonucu meydana gelen ESR sinyalindeki aşırı ince yapı yarılması.
- Şekil 3.1. TAEK Sarayköy laboratuvarındaki ESR spektrometresi
- Şekil 3.2. ESR spektrometresinin genel hatları.
- Şekil 3.3. Mikrodalga köprüsünün blok diyagramı
- Şekil 3.4. Elektromanyetik Dalgalar Spektrumu.
- Şekil 3.5. ESR spektrometre kavitesi
- Şekil 3.6. Magnetler arasına yerleştirilmiş kavite.
- Şekil 3.7. Rezonansa gelmiş kaviteden yansıyan mikrodalga sinyali.
- Şekil 3.8. (a) Dikdörtgen kavite, (b) kavite içindeki elektrik alan dolanımı, (c) kavite içindeki magnetik alan dolanımı.
- Şekil 3.9. Standart bir kavite içindeki elektrik ve manyetik alan vektörleri.

- Şekil 3.10. Kavite ile Dalga kılavuzu arasındaki ilişki
- Şekil 3.11. Alan modülasyonu ve faza duyarlılığın tespiti
- Şekil 3.12. ESR Spektrometresinden elde edilen spektrumlar.
- Şekil 3.13. ESR sinyalinin modülasyon genliğine bağlı olarak bozulması.
- Şekil 3.14. Zaman sabitinden dolayı ESR sinyalindeki bozunma.
- Şekil 5.1. Bakalitin yapısı
- Şekil 5.2 . Resol ve novalakların kısmi yapısı
- Şekil 5.3. Kaliks[4]aren 'in çizgi ve top model yapısı
- Şekil 5.4. Çeşitli kaliks[n]arenler
- Şekil 5.5. Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi
- Şekil 5.6 . Kaliksaren enzim taklitçileri
- Şekil 5.7. Kaliksarenlerin kompleks oluşturması
- Şekil 5.8 . *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks
- Şekil 5.9 . Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler
- Şekil 5.10 . Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler
- Şekil 5.11. *p-tert*-Bütilyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi
- Şekil 5.12. Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren
- Şekil 5.13 . Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]resorsinaren
- Şekil 5.14. *p-ter*-Butikaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)
- Şekil 5.15. Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler
- Şekil 6.1. Işınlanmış  $C_{10}H_{13}N_3O_2$  tek kristalinden manyetik alan yz-düzleminde ve kristalin x-ekseni ile (a)  $0^\circ$ , (b)  $150^\circ$  açı yaparken 230K sıcaklıkta alınan ESR spektrumları.
- Şekil 6.2. Kaliksarenin molekül yapısı (a), radikalik yapısı (b)
- Şekil 6.3 Kaliksaren tek kristalinin x-ekseninden kaydedilen spektrum (a) ve onun simülasyonu (b)
- Şekil 6.4 Kaliksaren tek kristalinin y-ekseninden kaydedilen spektrum (a) ve onun simülasyonu (b)
- Şekil 6.5 Işınlanan kaliksaren için g ve aşırı ince yapı parametrelerinin açıya bağlı değişimleri.
- Şekil 6.6 ESR çizgi genişliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi (a) 230K, (b), 250K, (c), 350K.

Şekil 6.7 Kaliksaren (A) ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (B) örneklerinden 273K (a) ve 400K (b)'de kaydedilen spektrumlar.

Şekil 6.8 Kaliksaren (A) ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (B) örneklerinin moleküler (a) ve radikal yapıları (b).

Şekil 6.9 Kaliksaren (A) ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (B) örneklerinin deneysel spektrumları (a) ve simülasyonları (b).

## **TABLolar DİZİNİ**

Tablo 6.1 ESR parametrelerinin temel değerleri, doğrultu kosinüsleri ve spin yoğunlukları

Tablo 6.2 Tespit edilen radikal yapılara ait ESR parametreleri

## 1.GİRİŞ

Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) teori ve tekniği, manyetik rezonans teorisi olarak bilinir. Hem ESR hem de NMR, manyetik moment ile iç ve dış manyetik alanların etkileşmesini inceler. Eğer elektronların spin manyetik momentleri ile manyetik alan etkileşiyorsa buna Elektron Spin Rezonans (ESR) veya bir başka deyişle elektron spin ESR; çekirdek spin manyetik momentleri ile manyetik alan etkileşiyorsa o zaman da bu etkileşmeye NMR spektroskopisi denir. Bu spektroskopi yöntemlerinden ayrı olarak hem elektron hem de çekirdek spin manyetik momentlerinin birlikte manyetik alan ile etkileşmesi sonucu oluşan spektroskopik yöntem, elektron nükleer çift rezonans (ENDOR) spektroskopisi denir.

ESR önceleri kendisine kimya (kimyasal reaksiyonların takip edilmesi ve bu reaksiyonlar sırasında oluşan ara ürünlerin tespiti; polimer reaksiyonlarının izlenmesi vb. (Shimada 1992, Faucitano 2003), fizik (yapı içindeki paramanyetik ve renk merkezlerinin, yapı kusurlarının tespiti) (Asik ve ark. 2008), ve jeofizikte (elementer analiz yapılması) (Linga Raju ve ark. 2002) önemli uygulama alanları bulmuştur. Son zamanlarda ise tıp alanında kullanılmaya başlanan bir araç durumunda bulunmaktadır (Salikhov ve ark. 2005). Bunun nedenleri arasında, yapıdaki olumsuzlukların veya yapıda meydana gelen yapısal değişikliklerin çok kısa sürede tespit edilmesini ve bu analizin diğer bazı yöntemlere göre daha ucuz maliyet ile gerçekleştirilebilmesini sayabiliriz. Özellikle 1960'lı yıllardan sonra ESR parametrelerinden olan durulma zamanlarının ölçülmesi ile normal ve hastalıklı ya da yapısal değişiklik oluşmuş örneğin hücre zarında meydana gelen zarın geçirme özelliğine dayalı olan değişikliklerin tespit edilmesinde başarılı sonuçlar alınmıştır (Sok ve ark. 1999, Puskin ve ark. 1982, Górnicki ve ark 2001).

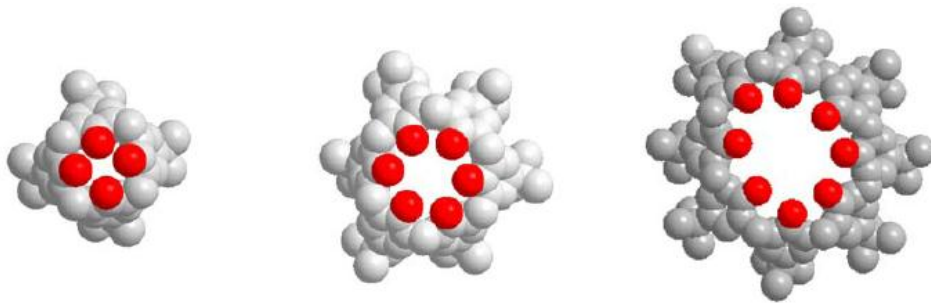
Kaliks[n]arenler, *p-ter*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu, fenolik hidroksil gruplarına göre *orto* köşelerinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak oluşan makrosiklik moleküller olarak tanımlanırlar (Deligöz, 1994). Kaliksarenler tıpta, endüstride ve analitik kimyada uygulama alanı bulabilen, kupa şeklinde tasvir edilen moleküler yapılardır.



Şekil 1.1 : *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Supramoleküler kimyada crown eter ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü nesil bileşiklerden olan kaliksarenler, özellikle Lewis asitleri için olağanüstü bir konakçı moleküllerdir. Kaliksarenlerdeki fenolik hidroksil grupları metal iyonlarını tutacak şekilde yerleşirler. Kaliksarenler konakçı-konuk (host-guest) ilişkilerine çok yatkın olduklarından, enzim taklitçileri, seçici iyonoforlar ve hatta pestisitler olarak geniş bir kullanım alanı bulabilirler (Solomons, 2002).

Kaliksaren bileşikleri iki farklı yöntem ile sentezlenebilmektedirler. Birincisi çok basamaklı yöntem olup Hayes ve Hunter tarafından bulunup, Kammerer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Diğeri ise *p*-süstitüe fenol, formaldehit ve baz katalizörlüğünde daha basit ve "*tek basamak*"ta (one pot) gerçekleştirilebilmektedir. İkinci yöntem ile siklik tetrameri ilk olarak Zinke ve arkadaşları elde etmişlerdir. Daha sonra, sırasıyla Cornforth, Buriks, Fauke ve Munch, Patrick, Egan ve Gutsche tarafından sentezlenerek *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (Gutsche, 1990a), *p-ter*-bütilkaliks [6]aren (Gutsche, 1990b), *p-ter*-bütilkaliks[8]aren' ler elde edilmiştir (Gutsche, 1990c).



Şekil 1.2 : *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin model yapıları

Bu bileşiklere ilginin artmasının en büyük nedeni, bileşiğin fenolik -O- bölgesi (*lower rim*) ve fenolik birimlerin *p*- konum (*upper rim*) 'larından kolaylıkla

fonksiyonlandırılarak keton, ester, amid, karboksilli asit ve daha birçok türevleri elde edilebilmektedir. Ayrıca *p*-köşesinde konjüğe halde azo (-N=N-) kromofor grubu içeren azokaliks[n]arenler, “*tek basamak*” yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Bu yapılar üzerine ilk çalışmayı Shinkai ve grubu gerçekleştirmiş, ve kaliks[4]aren ile *p*-nitrobenzen diazonyum tetrafloroborat 'ın reaksiyonundan diazo kenetli yapıları sentezlemiştir (Shinkai, 1989).

Benzer bir çalışmayı da Deligöz ve ark. 1997 yılında yaparak, Morita 'nın ve Shinkai 'ın diazolama reaksiyonunu modifiye etmişlerdir (Deligöz, 2002). Daha sonraki çalışmalarında ise, değişik aril amin grupları ile diazo kenetli azokaliks[4, 6]aren türevleri elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin fonksiyonel ve kimyasal özelliklerini belirlemişler ve bu konuda derleme bir çalışmada yapmışlardır (Deligöz, 2006).

Azo grubu içeren bileşikler anyon ve katyonlar için yapay reseptör eldesinde sık sık kullanılmaktadır. Çünkü kromojenik azo grupları metal katyonları veya anyonların varlığında şiddetli renk değişimi oluşturabilmektedirler.

Chen ve çalışma grubu Hg<sup>2+</sup> katyonu için kromojenik sensör özelliği gösteren ve allil grubu içeren *p*-metoksifenilazokaliks[4]aren bileşiğini sentezlemiştir. Aynı zamanda kaliksarenlerin anyonlar içinde iyi bir seçimli sensör özelliği gösterdiğini yayınlamışlardır (Chen, 2009).

Kaliksarenlerin azolanması üzerine Chawla grubuyla 2006' dan bugüne kadar birçok çalışma yapmışlardır ve bu bileşiklerin metallere etkileşimleri ve absorpsiyon özellikleri üzerine ayrıntılı çalışmalar da yapmaktadırlar (Chawla, 2006).

Kaliks[n]arenlerin azo türevleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile sulu fazdan organik faza değişik alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarının seçimli ekstraksiyonu incelenmiş, ve Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> iyonları içinden Fe<sup>3+</sup> katyonunu seçici olarak ekstrakte ettiği görülmüştür (Deligöz, 2010).

Yılmaz ve ark. da, telomer yapıları bileşiklerin monomer bileşiğe göre geçiş metallere ekstraksiyonunu daha yüksek verimle gerçekleştirdiğini göstermişlerdir (Memon, 2001). Ayrıca selüloza tutturulmuş kaliks[4]aren polimerinin dikromat anyonunun tutulmasında CGC[4]P-2 sorbentinin CGC[4]P-1' den daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (Tabakçı, 2007).



Kaliksarenlerin yapısal davranışlarının aydınlatılması üzerine şu ana kadar birçok spektroskopik teknik kullanılmıştır. Bu spektroskopik yöntemlerden biri de ESR'dir. Günümüzde yapay doku mühendisliği önemli çalışma alanlarından biri durumundadır. Bu alanda kullanılacak olan kaliksarenlerin yapılarında radikal yapıların mevcut olup olmadığı veya bu moleküllerin dıştan bünyelerine eklenecek radikal yapılar ile etkileşmeleri son zamanlarda araştırmacıların dikkatini bu yöne yönlendirmiştir. Bu alan da yapılan çalışmalardan birinde 2007 yılında Andrzej Rajca ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Rajca, 2007). Rajca ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda nitronyl nitroxides radikal ile kaliksaren molekülü arasında çok zayıf bir iç etkileşme olduğunu, ESR ve NMR yöntemini kullanarak tespit ettiler. Kaliksarenler, geniş uygulama alanlarına sahip bir molekül olduğundan dolayı, bunların yapılarında meydana gelebilecek değişikliklerin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Akiko Tanaka ve arkadaşları, 2010 yılında yaptıkları araştırmalarında kaliksaren molekülüne sahip bir moleküler yapının uyarılma durumunda yapısında meydana gelebilecek değişiklikler tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu proje ile, bu önemli moleküller değişik metodlar ile sentezleneceklerdir. Sentezlenen bu moleküllerin, çeşitli kristallendirme teknikleri kullanılarak tek kristal formları elde edilecektir. Elde edilen bu tek kristallerden 3 boyutlu şekle sahip olanları seçilerek, bu örnekler kobalt (60) gama kaynağına belirli sürelerde bırakılarak, moleküler yapısında meydana gelebilecek değişiklikler elektron spin rezonans yöntemi kullanılarak incelenecektir.

## 2. ESR SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi, manyetik momentler ile manyetik alan ve elektriksel dipol momentler ile elektrik alanının etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır.

Spektroskopi, atom veya moleküllerin sahip oldukları kesikli enerji durumları arasındaki enerji farkını ölçer ve yorumlar. Bu enerji farkının bilinmesi, maddenin yapısının tanımlanmasında önemli katkılar sağlar.

Kesikli enerji durumları arasındaki enerji farkının ölçülmesinin yolu bu enerji farkının, atom veya molekülü uyarmak için dışarıdan madde üzerine gönderilen ve madde tarafından soğrulan elektromanyetik radyasyonunun  $h\nu$  enerjisi ile bağlantılı olmasıdır. Aradaki bu ilişki, Planck yasasına göre

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Burada  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  ise madde üzerine gönderilen elektromanyetik radyasyonun frekansıdır. Planck yasasına göre, numune üzerine gelen enerjinin büyüklüğü, atom veya molekölün kesikli enerji düzeyleri arasındaki farka eşit olduğu anda düşük enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiş olur. Buna rezonans geçişi denir. Geleneksel spektrometrelerin çoğunda numune üzerine gelen elektromanyetik dalganın  $\nu$  frekansı değiştirilerek geçiş sağlanır. ESR spektrometresinde frekans Giga-Hertz mertebesindedir ve ESR geçişleri elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşmektedir. Sistemi rezonans şartına getirmek için, frekansı değiştirmek kolay değildir. Bu nedenle rezonans koşulu, statik manyetik alan değiştirilerek sağlanır.

### 2.1. ESR Spektroskopi Yönteminin Tarihçesi

ESR, paramanyetik merkezleri inceleyen kullanılışlı yöntemlerden biridir. ESR metodu ilk olarak 1944 yılında Kazan Üniversitesinden Evgeny K. Zavoisky tarafından, paramanyetik metal tuzların elektromanyetik enerjii soğurmasını incelemeye kullanılmıştır (Zavoisky 1945). Bu metodun biyolojik alanda kullanımının

ilk öncülüğünü 1958 yılında Rusya'dan L.A Blumenfeld ve A.E. Kalmanson yapmıştır (Blumenfeld ve ark. 1958). Bu araştırmacılar çalışmalarında, proteinler üzerinde iyonlaştırıcı radyasyonun serbest radikal oluşturma mekanizmalarını ESR yöntemiyle incelemişlerdir.

## 2.2. Elektron Spin ve Yörünge Manyetik Momenti

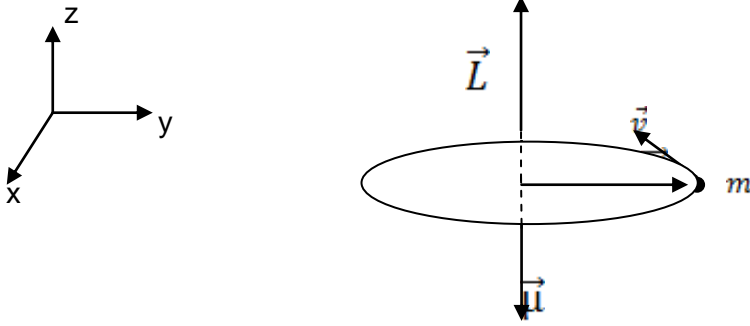
Klasik fizikte açısal momentum, sürekli değerler alabilen, yönü parçacığın dönme düzlemine dik olan ve ölçülebilen büyüklük olarak tanımlanmaktadır. Kuantum mekaniğinde ise açısal momentum ifadesi, ancak kuantumlu değerler alabilen vektörel bir büyüklük olarak tanımlanmaktadır. Göreceli olmayan bir hızla xy-düzleminde dönen bir parçacık için klasik açısal momentum,

$$\vec{L}_z = \vec{r}_0 \times m\vec{v} = mvr_0 \hat{n} \quad (2.2)$$

biçimin de tanımlanır. Burada m parçacığın kütlesi,  $v$  çizgisel hızı ve  $r_0$  ise dönme yarıçapıdır. Yörüngede dolanan parçacığın (elektron) bir  $q$  (-e) elektrik yükü varsa, bu durumda parçacık yörüngede CGS biriminde

$$I = \frac{qv}{2\pi r_0} = \frac{(-e)v}{2\pi r_0} \quad (2.3)$$

büyükliğünde bir akım oluşturur. Oluşan bu akımdan dolayı dönme düzlemine dik doğrultuda bir manyetik dipol moment oluşur. Bu durum Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 Elektronun dolandığı akım ilmeğinde oluşan manyetik dipol moment ve yörünge açısai momentumu.

$q(-e)$  elektrik yüküne sahip  $m$  kütleli parçacık,  $xy$ -düzleminde yüzey alanı  $\vec{A}$  olan bir yörüngede hareket ettiği düşünıldüğünde,  $z$ -doğrultusunda bir manyetik dipol moment oluşur. Oluşan manyetik dipol moment ve büyüklüğü,

$$\vec{\mu}_z = \frac{\vec{I} \times \vec{A}}{c}$$

$$\mu_z = \frac{-ev}{2\pi r_0 c} \pi r_0^2 = \frac{-evr_0}{2c} \quad (2.4)$$

olur. Burada  $c$ , ışık hızıdır. Denklem 2.4'ün pay ve paydası  $m$  ile çarpılıp bölünürse

$$\mu_z = \frac{-emvr_0^2}{2mc} = \frac{-e}{2mc} L_z \quad (2.5)$$

denklemini bulunur. Bohr magnetonun  $\beta = \frac{(-e)\hbar}{2mc}$  tanımını göz önünde tutularak, Denklem

(2.5)

$$\mu_z = g_i \beta \frac{L_z}{\hbar} \quad (2.6)$$

biçiminde yazılır. Açısal momentum kuantumlu bir büyüklüktür ve z bileşeninin büyüklüğü  $m_l \hbar$ 'dir. Burada  $m_l$  yörüngesel açısal momentum kuantum sayısıdır ve  $+l$ 'den  $-l$ 'ye kadar değerler alır. Açısal momentumun z-bileşeninin büyüklüğü Denklem 2.6'da yerine yazılırsa,

$$\mu_z = g_l \beta \frac{m_l \hbar}{\hbar} = g_l \beta m_l ; g_l \equiv 1 \quad (2.7)$$

denklemini elde edilir. Burada  $g_l$ , g faktörü veya elektronun yörüngesine ait yarıma faktörü olarak adlandırılır.

Elektronlar, bir atomun çekirdeği etrafında dolanım hareketi yaparken aynı zamanda kendi iç özelliklerinden kaynaklanan spin hareketi yapar. Dolayısıyla da elektronlar yörüngesel açısal momentumun yanı sıra spin açısal momentumuna da sahiptirler. Yörüngesel dipol moment tanımından yararlanarak ve spin kuantum sayısı

$s = \frac{1}{2}$  olarak alınarak, spin açısal momentumun z-bileşeninin büyüklüğü benzer şekilde

$$S_z = m_s \hbar \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada  $m_s$  spin kuantum sayısıdır ve  $-s$ 'den  $+s$ 'ye kadar toplam  $(2s + 1)$  tane değer alır.  $\vec{S}$  spin açısal momentumu vektörü  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  bileşenlerine sahiptir. Olay kuantum mekaniksel olarak düşünüldüğünde,  $\vec{S}$  spin açısal momentum vektörünün büyüklüğü

$$|\vec{S}| = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir. Hesinberg belirsizlik ilkesi gereği, büyüklüğü bilinen  $\vec{S}$  spin açısai momentum vektörünün  $S_x, S_y, S_z$  bileşenlerinden yalnızca bir bileşeni tam olarak hesaplanabilir. Bu bileşende z-yönünde seçilir ve kuantum mekaniksel hesaplamalarda genellikle manyetik alanda bu doğrultusunda seçilir. Spin açısai momentum ile spin manyetik dipol momenti arasındaki bağlantı, spin açısai momentumun z-bileşenini kullanarak,

$$\mu_z = -g_s \frac{e\hbar}{2mc} \frac{S_z}{\hbar} = -g_s \beta m_s ; g_s \cong 2,0023 \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir. Şu ana kadar yazdığımız spin manyetik moment ifadesinden yararlanarak çekirdek ve elektron için spin manyetik dipol moment ifadelerini genel olarak,

$$\vec{\mu}_N = g_N \frac{e\hbar}{2m_p c} \frac{\vec{I}}{\hbar} = g\beta_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (2.11)$$

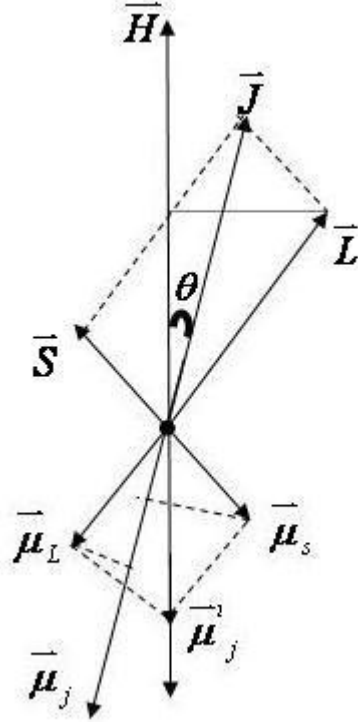
$$\vec{\mu}_S = -g_s \frac{e\hbar}{2m_p c} \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s \beta \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (2.12)$$

biçiminde ifade edilebilir. Burada  $\vec{S}$  elektronun spin açısai momentum vektörü,  $\vec{I}$  ise çekirdeğin spin açısai momentum vektörü;  $g_N$  çekirdeğin,  $g_s$  ise elektronun spinine yarıılma faktörü;  $\beta_N$  çekirdeğin,  $\beta$  ise elektronun Bohr magnetonudur ve büyükleri  $\beta_e = 9,27 \frac{10^{-21} \text{ erg}}{\text{Gauss}}, \beta_N = 5,05095 \frac{10^{-24} \text{ erg}}{\text{Gauss}}$  tur. Spin ve yörünge manyetik dipol momentlerin, yapı içindeki dizilişlerine ve çiftlenimlerine göre madde farklı manyetik özellikler kazanmaktadır. Madde, sahip olduğu manyetik özelliklerine göre ferromanyetik, paramanyetik, diamanyetik olarak adlandırılmaktadır. Elektronlar bağlı, yarı bağlı ve serbest elektronlar olmak üzere üç durumda bulunurlar. ESR'de spin manyetik dipol momente sahip olan elektronlar, bağlı ya da yarı bağlı

elektronlardır. Manyetik dipol moment,  $\vec{H}$  şiddetinde bir manyetik alan içine konulduğunda, küçük bir mıknatıs çubuğu gibi davranır ve dipol moment ile manyetik alanın etkileşmesi sonucu dipol momente

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos\theta \quad (2.13)$$

büyükliğünde bir enerji aktarımı olur. Bu dipol moment, uygulanan sabit manyetik alan çevresinde bir presesyon hareketi yapar.  $\vec{H}$  manyetik alan vektörü ile dipol momentler arasındaki etkileşim Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2. Manyetik dipol momentler ile manyetik alan arasındaki etkileşim.

Ferromanyetik maddeler, zayıf manyetik alan içinde bile birbirine ve uygulanan manyetik alana paralel olarak yönelmeye çalışan spin manyetik dipol momentlere sahiptir. Bu manyetik momentler bir kez paralel hale geldiler mi dış manyetik alan etkisi ortadan kalksa bile konumlarını yani mıknatıslanmış hallerini değiştirmezler. Bu

maddeler mıknatıs tarafından kuvvetli bir şekilde çekilirler. Bu tür maddeler belirli bir sıcaklık üzerinde tekrar diamanyetik hale geçerler.

Paramanyetizma, net bir spin manyetik dipol momente sahip maddelerde görülür. Manyetik dipoller, uygulanan manyetik alan etkisinde manyetik alan ile aynı yönelime sahip olursa, bu durum maddenin manyetik alınganlığına pozitif katkı sağlar. Bu katkının oranı, oda sıcaklığında  $10^{-3}$ 'den  $10^{-4}$ 'e kadar değişmektedir. Manyetik momentlerin, manyetik alan yönüne yönelmesi durumunda, sisteme manyetik alan tarafından aktarılan pozitif enerji azalır (Van der Ziel 1968).

Diamanyetik maddelerin net bir manyetik momenti yoktur. Bu tür maddeler bir manyetik alana maruz kaldıklarında, uygulanan manyetik alan madde içindeki elektronları uyararak bunların manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapmasına neden olur. Uyarılmış bu elektronların yapmış oldukları hareket sonucunda negatif işaretli bir yörüngesel manyetik dipol moment oluşur. Bu negatif işareti, manyetik dipol moment ile uygulanan manyetik alanın ters yönlü olduğunu gösterir. Oluşmuş olan manyetik dipol momentin negatif işaretli oluşu, Lenz kanunu ile açıklanabilir. Bu maddelerin devamlı bir manyetik momenti yoktur ve kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe itilirler (Van der Ziel 1968).

Şu ana kadar elektronun yapmış olduğu dönme hareketlerini göz önüne alarak bu hareketlere eşlik eden manyetik moment ifadesini bulmaya çalıştık. Fakat bilindiği üzere elektron hem bir çekirdek etrafında dolanırken hem de kendi eksenini etrafında dönmektedir. Bu durumda ise elektronun net manyetik moment ifadesinden bahsedilebilir. Elektronun spin manyetik moment vektörü ile yörünge manyetik moment vektörlerinin toplamı, elektronun net manyetik momentini verir ve  $\vec{\mu}_j$  ile gösterilir. Toplam açısal momentum vektörü ise  $\vec{J}$  ile verilir ve

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.14)$$

şeklinde tanımlanır. Elektronun net manyetik momenti ise

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (2.15)$$

$$\vec{\mu}_j = -g_j \beta \frac{\vec{J}}{\hbar} \quad (2.16)$$



$$|\vec{\mu}_j| = -g_j\beta\sqrt{j(j+1)}$$

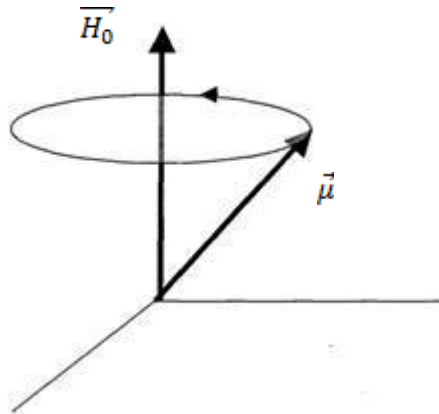
şeklinde ifade edilir. Burada “j”, toplam açısal momentum kuantum sayısını ifade eder ve

$$|l - s| \leq j \leq |l + s| \quad (2.17)$$

aralığında değerler alır. Burada l, yörünge açısal kuantum sayısı; s ise spin kuantum sayısıdır.

### 2.3. Manyetik Rezonans

Paramanyetik bir örnek, sabit bir manyetik alan içine konulduğunda, Şekil 2.3’te görüldüğü gibi, manyetik momentler malzemeye özgün bir karakteristikle sabit manyetik alan etrafında,  $\omega_0 (= \gamma H_0)$  Larmor frekansıyla presesyon hareketi yaparak dolanmaya başlar. Burada  $\gamma (= \frac{-e}{2m_e c})$ , jromanyetik oran olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. Manyetik momentin sabit manyetik alan etrafındaki presesyon hareketi.

Serbest bir elektron, z-yönünde yönelmiş  $H_z$  büyüklüğünde statik bir manyetik alan içine konulduğunda, sahip olacağı enerji değerleri Denklem 2.13’ten

$$E_{m_s} = g\beta\vec{H}_z \frac{\vec{S}_z}{\hbar} = g\beta H_z m_s \quad (2.18)$$

şeklinde elde edilir.  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  olduğundan, Denklem 2.18

$$E_{+\frac{1}{2}} = \left(+\frac{1}{2}\right)g\beta H_z \quad (2.19)$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = \left(-\frac{1}{2}\right)g\beta H_z \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Böyle bir sisteme dışarıdan, iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkına ( $\Delta E_{m_s} = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta H_z = h\nu$ ) eşit bir büyüklükte bir enerji gönderildiğinde, enerji soğrulması gerçekleşir ve kesikli enerji seviyeleri arasında manyetik moment geçişleri meydana gelir. Fakat seviyeler arasında izinli geçişlerin olması için geçişlerin  $\Delta m_s = \mp 1$ ,  $\Delta m_l = 0$  seçim kuralını sağlaması gerekir. Burada  $m_s$  elektron spin kuantum sayısı,  $m_l$  ise çekirdek spin kuantum sayısıdır. Enerji düzeylerindeki yarıllama ancak elektron sıfırdan farklı toplam açısal momentuma sahip olduğu bir durumda gerçekleşir. Serbest bir elektron için  $g = 2,0023$  olup,  $\nu = 9,4 \text{ GHz}$  frekanslı bir mikrodalga için ESR rezonans geçişi 3354 G' ta gerçekleşir (Atherton 1973, Wertz and Bolton 1973).

## 2.4. Spin Hamiltonyeni

Spin hamiltonyeninin birçok terimi olmasına rağmen, ESR çalışmalarında genelde dört terim göz önüne alınmaktadır. Spin hamiltonyenimizin bu dört bileşenini,

$$\hat{H} = g_e \beta_e \vec{H} \cdot \vec{S} - g_n \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I} + a \vec{S} \cdot \vec{I} + \xi(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.21)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada  $a$ , aşırı ince,  $\xi$  ise ince yapı sabitini ifade eder. Anisotropik etkileşmelerde, manyetik alan içine konulan numune belli açılarla kendi eksenini etrafında döndürüldüğünde yapı içinde bulunan paramanyetik merkezlerin manyetik alan ile etkileşimi farklı olur. Bunun neticesinde ise ESR spektrumunda açı değiştiğçe görülen çizgilerin şekli ve sayısı değişir. İsootropik etkileşmelerde ise ESR spektrumunda görülen çizgilerin şekli ve sayısı numunenin manyetik alandaki yöneliminden bağımsızdır. Eğer yapıda Anisotropi varsa, 2.21'deki spin hamiltonyen ifadesi, tensör çarpımı formunda

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e \vec{H} \vec{g}_e \vec{S} - \beta_n \vec{H} \vec{g}_n \vec{I} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} + \xi(\vec{r}) \vec{S} \vec{L} + \dots \quad (2.22)$$

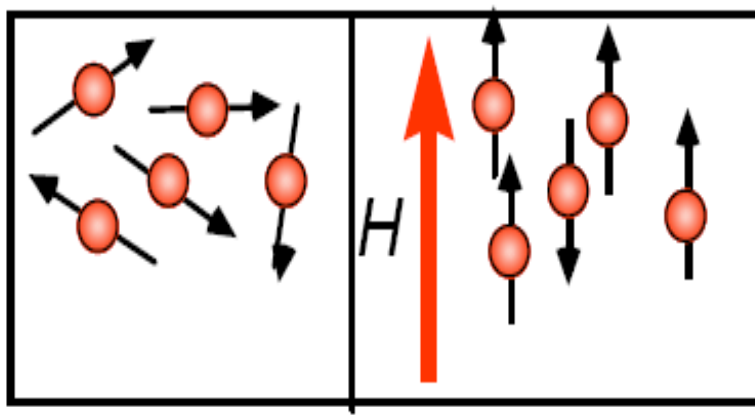
şeklinde yazılır. Denklem (2.21)'de ifade edilen spin Hamiltonyen terimleri sırasıyla,

- $\beta_e \vec{H} \vec{S}$  : Elektron Zeeman yarıлма terimini,
- $\beta_n \vec{H} \vec{I}$  : Çekirdek Zeeman yarıлма terimini,
- $a \vec{S} \vec{I}$  : Aşırı ince yapı yarıлма terimini,
- $\xi(\vec{r}) \vec{S} \vec{L}$  : İnce yapı yarıлма terimini,

ifade eder.

## 2.5. Zeeman Etkileşmeleri

Manyetik alanın yokluğunda, elektronların spin manyetik momentleri rastgele yönelmiştir. Elektronların sahip oldukları enerjileri istatikselsel olarak birbirlerinden farklı değildir. Fakat bir dış manyetik alan uygulandığında, elektronların manyetik momentleri manyetik alan doğrultusunda, manyetik alana paralel veya anti paralel yönelmeye başlarlar. Bu durum, Şekil 2.4'de görülmektedir.

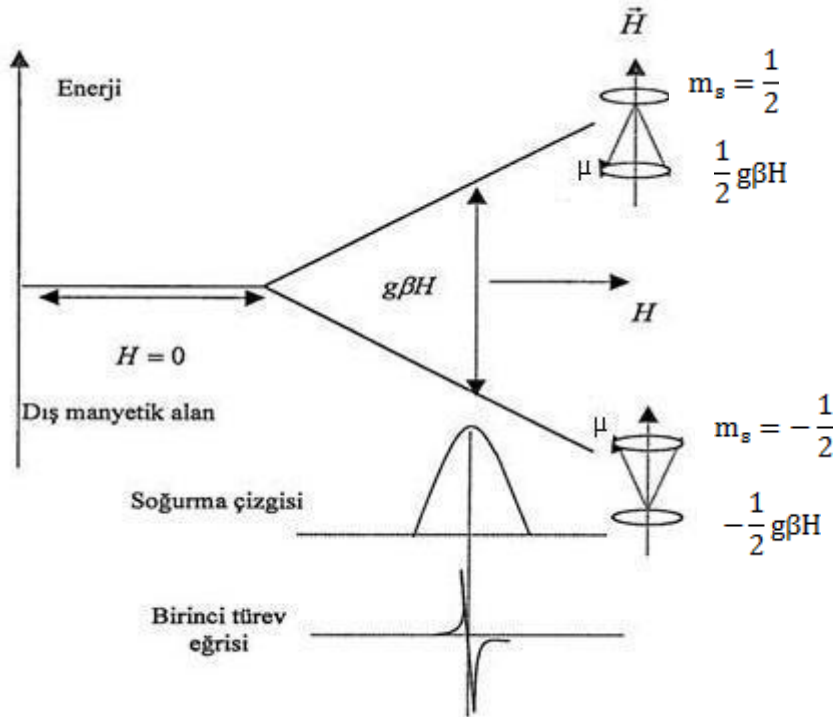


a)  $\vec{H} = 0$

b)  $\vec{H} \neq 0$

Şekil 2.4 Manyetik dipol momentlerin manyetik alana göre yönelimleri.

Numune, sabit bir manyetik alan içine konulduğu zaman, çiftlenmemiş elektronların (Şekil 2.4a) bu sabit manyetik alan ile etkileşmesi sonucu, atomun enerji seviyesi Denklem 2.19 ve 2.20'de görüldüğü gibi ikiye yarılr. Meydana gelen bu yarıma, Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5 Serbest elektron için Zeeman yarılmaları.

Enerji seviyelerindeki bu yarılımlara Zeeman yarılımları denir. Eğer manyetik alan elektronun hem yörünge manyetik momenti ile hem de spin manyetik momenti ile etkileşirse enerji seviyelerinde ilave (ekstra) yarılımlar gözlenir. Bu olaya Anormal Zeeman olayı denir.

Zeeman terimleri ikiye ayrılır. Atomun içine konulduğu manyetik alan ile çiftlenmemiş elektronun, yörünge veya spin manyetik momentinin etkileşmesi olayına elektron Zeeman olayı, elektron Zeeman yarılması denir. Eğer manyetik alan ile atomun çekirdek spin manyetik momenti etkileşirse bu olaya da çekirdek Zeeman olayı, çekirdek Zeeman yarılması denir. Zeeman yarılması sonucu oluşan, enerji seviyelerindeki elektron spinlerinin sayısı Boltzmann dağılımı ile

$$\frac{n_{-\frac{1}{2}}}{n_{\frac{1}{2}}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{g\beta H}{kT}} \quad (2.23)$$

biçiminde verilir. Burada  $n_{-\frac{1}{2}}$  düşük enerji seviyesindeki,  $n_{\frac{1}{2}}$  ise yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronların sayısını verir.

## 2.6. g- Faktörü

Spektroskopik yarılma faktörü g, ESR çalışmalarında önemli bir parametredir. Farklı çevrelerde bulunan serbest elektronların g faktörü, çok az da olsa farklıdır. Bunun sonucu olarak da, ESR sinyalleri, spektrumda farklı manyetik alan bölgelerinde görülür. Bir elektronun serbest olması demek, atom içinde bulunan diğer kristal yapılar tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmemesi demektir. Böyle bir ortam içerisinde spin ve yörüngesel açısal momentum ve toplam açısal momentum arasında bir bağlantı oluşur. Bu oluşum Russell-Saunders olarak adlandırılır. Bu durum göz önüne alınırsa,  $i$  elektronları üzerinden, toplam spin açısal momentum,

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \quad (2.24)$$

biçiminde, toplam yörüngesel momentum,

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad (2.25)$$

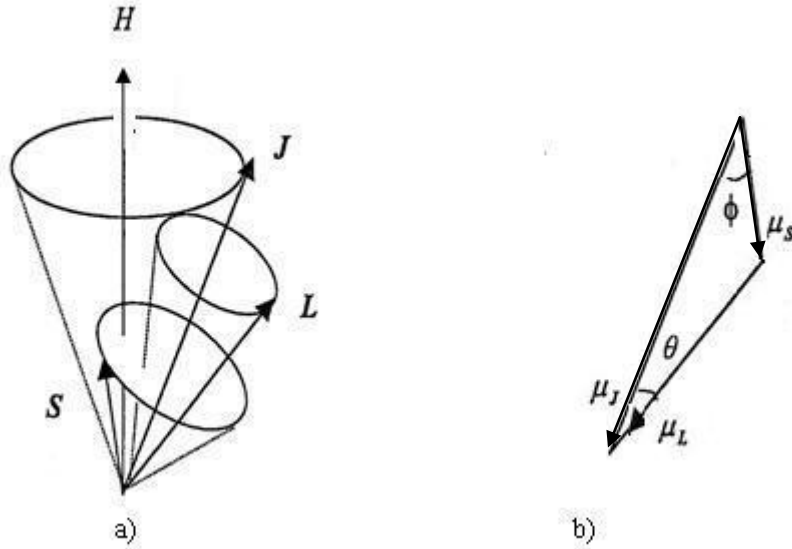
ve toplam açısal momentum ise.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.26)$$

olur. Dolayısıyla da serbest elektron için net manyetik momenti

$$\mu_j = \mu_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \mu_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (2.27)$$

biçiminde ifade edebiliriz. Burada  $(\vec{L}, \vec{J})$ ,  $\vec{L}$  ile  $\vec{J}$  arasındaki açı,  $(\vec{S}, \vec{J})$  ise  $\vec{S}$  ile  $\vec{J}$  arasındaki açıyı ifade etmektedir.  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$  ve  $\vec{J}$  arasındaki bu ilişki Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6.  $\vec{H}$  manyetik alanı içindeki serbest bir elektronun (a) spin, yörünge ve toplam açısal momentum vektörleri, (b) momentum vektörlerine karşılık gelen manyetik moment vektörleri.

Yörüngesel açısal manyetik momenti  $\mu_L = -g_L\beta L; (g_L = 1)$ , spin manyetik momenti  $\mu_S = -g_S\beta S; (g_S = 2)$  ve toplam açısal manyetik moment  $\mu_J = -g_J\beta J$  olmak üzere, bu ifadeleri Denklem 2.27'de yerine yazarsak,

$$g_J \cdot \vec{J} = \vec{L} \cos(\vec{L}, \vec{J}) + 2\vec{S} \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (2.28)$$

elde edilir. Burada

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

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

$$S^2 = s(s + 1)$$

$$L^2 = l(l + 1)$$

$$J^2 = j(j + 1)$$

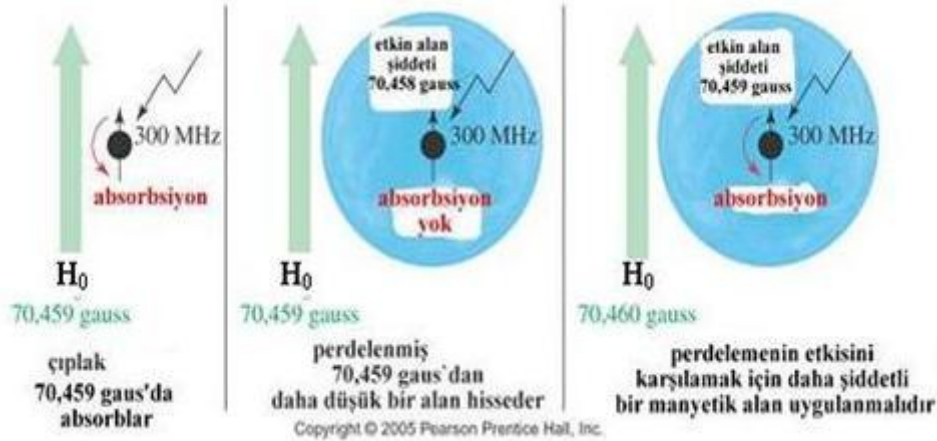
ifadeleri, Denklem 2.28'de yerine yazılırsa

$$g_J = 1 + \frac{j(j + 1) + s(s + 1) - l(l + 1)}{2j(j + 1)} \quad (2.29)$$

bağıntısı elde edilir (Wertz ve Bolton 1973, Atherton 1973). g- faktörünün değeri yalnızca isotropik sistemlerde manyetik alanın yöneliminden bağımsızdır. Anisotropik sistemlerde ise g, kristalin manyetik alana göre yönelimlerinde farklı değerler alır.

Yapı içerisinde, çiftlenmemiş elektronların çevreleri, atom çekirdekleri tarafından sarılmış durumdadır. Çekirdekler, sahip oldukları çekirdek spin manyetik momentinden dolayı elektron üzerinde bir manyetik alan oluştururlar. Oluşan bu lokal

manyetik alan, dışarıdan numune üzerine gelen manyetik alan şiddetini azaltacak yöndedir. Bu durumda, çiftlenmemiş elektron üzerine gelen manyetik alan şiddeti doğal olarak azalmış olur. Bu olaya, manyetik perdeleme denir. Bu durum, Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Elektronun, atomun çekirdeğinin sahip olduğu manyetik alanlar tarafından manyetik olarak perdelenmesi.

Numune üzerine, sistemin sahip olduğu kesikli enerji seviyeleri arasındaki farka eşit büyüklükte bir  $h\nu$  enerjisi geldiğinde, sistem bu enerjiyi soğurur ve atomun enerji seviyeleri arasında manyetik moment geçişleri meydana gelir. Bu durum,

$$h\nu = \Delta E = g\beta H \quad (2.30)$$

eşitliği ile verilir. g-faktörü, 2.30 eşitliği kullanılarak, genel olarak,

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad (2.31)$$

biçiminde yazılır. Serbest elektronların g-değerleri 2,0023'tür. Bağlı çiftlenmemiş elektronların g-değeri ile serbest elektronların g-değeri birbirinden farklıdır.

Eğer, sistem anisotropik davranış gösteriyorsa, bu durumda anisotropik g-faktöründen yani g-tensöründen bahsedilebilir. Anisotropik durumda, g-tensörünün



bileşenlerinin, birbirleri ile olan ilişkileri sayesinde, numunenin hangi simetriye sahip olduğu tespit edilebilir. Örneğin,  $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$  ise “Eksensel Simetriye”;  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$  ise “Kübik veya Tetrahedral Simetriye”;  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  durumunda ise molekülün hiçbir simetriye sahip olmadığı “Ortorombik veya rombik simetriye sahip olduğu” söylenebilir.

Eğer numune içindeki radikal oldukça hızlı ve çok serbest hareket ediyorsa sadece ortalama g-faktörü gözlemlenir. Böyle sistemler ortorombik simetriye sahiptir ve gözlemlenen ortalama g-faktörü,

$$g_{ort} = \left[ \frac{g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.32)$$

biçiminde yazılır. Eksensel simetriye sahip sistemlerde ise  $g_{ort}$ ,

$$g_{ort} = \left[ \frac{g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $g_{\perp}$ , simetri eksenine dik g bileşenini;  $g_{\parallel}$  ise simetri eksenine paralel bileşeni temsil etmektedir (Ikeya 1993). ESR çalışmalarında simetri eksenini, sabit manyetik alan doğrultusunda seçilir.

## 2.7. Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri

g-değerinin ölçülmesi bize yapı hakkında faydalı bilgiler verir fakat bu bilgiler molekülü aydınlatmak için yeterli değildir. Aşırı ince yapı etkileşmeleri, yapı hakkında daha fazla bilgi sunmaktadır.

Aşırı ince yapı etkileşmeleri genel olarak iki sınıfta toplanır. Bunlar Dipolar Aşırı İnce Yapı etkileşmeleri ve Fermi Kontakt Aşırı İnce Yapı etkileşmeleri olarak adlandırılır. İotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmeleri olarak da adlandırılan Fermi Kontakt Aşırı İnce Yapı etkileşmeleri, çekirdekdeki elektron yoğunluğu ile orantılıdır. Bu etkileşme, kristal veya molekülün eksenini ile uygulanan manyetik alan arasındaki

açıya bağlı değildir. Elektronun çekirdek etrafında küresel bir yörüngede (yani s-orbitalinde) dolandığını düşünürsek, bu elektronun çekirdek üzerinde herhangi bir noktada bulunma olasılığı, elektronun dalga fonksiyonunun büyüklüğün karesi ile orantılıdır. Bu durum,  $|\psi(0)|^2$  şeklinde ifade edilir. S-orbitallerinde dolanan elektron magnetik momentleri isotropik özellikler sergiler. Bu durumda isotropik spin hamiltonyen operatör ifadesi

$$\hat{H}_{isotropik} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_s g_N \beta_s \beta_N |\Psi(0)|^2 \hat{S} \hat{I} \quad (2.34)$$

biçiminde yazılabilir. Daha genel halde ise

$$\hat{H}_{isotropik} = A_s \hat{S} \hat{I} \quad (2.35)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.34 ile 2.35 karşılaştırdığımızda aşırı ince yapı terimine gelen isotropik katkının

$$A_s = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g_s g_N \beta_s \beta_N |\Psi(0)|^2 \quad (2.36)$$

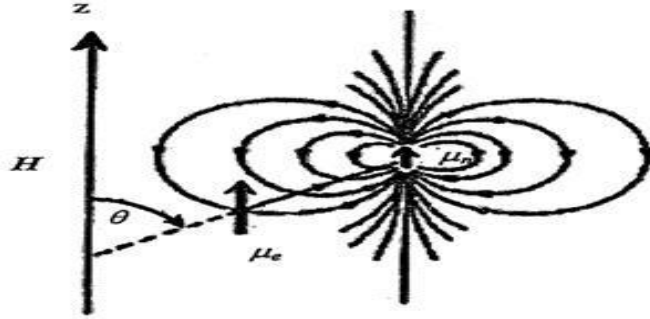
olduğu görülecektir. Fermi kontakt veya isotropik etkileşmelerde, enerji ifadesi

$$E_{iso} = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \mu_s \mu_N \quad (2.37)$$

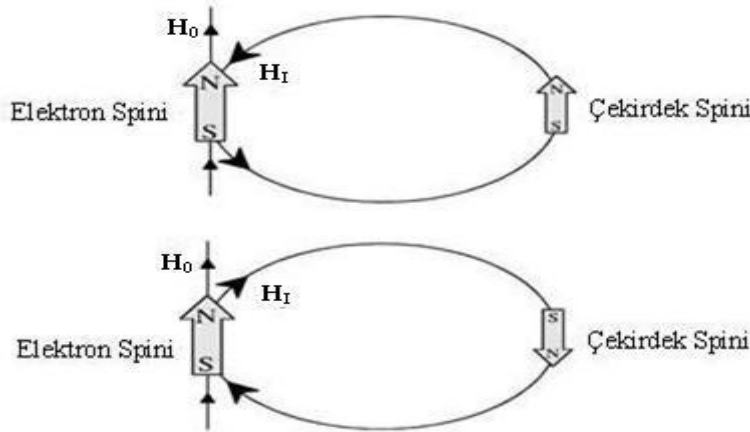
şeklinindedir. s- orbitali, çekirdek etrafında küresel bir simetriye sahip olduğundan dolayı, elektronun çekirdek üzerinde herhangi bir yerde bulunma olasılığı hesaplanabilir. Fakat p-orbitalleri çekirdek çevresinde küresel bir simetri göstermediği için elektronun çekirdek üzerinde bulunma olasılığı sıfırdır. Örneklerin sahip olduğu  $|\psi(0)|^2$  parametresi farklı değerlerde olduğundan dolayı bu numunelerden alınan ESR spektrumlarındaki çizgiler farklı yerlerde ortaya çıkacaktır.  $|\psi(0)|^2$  parametresinin, her bir molekülde farklı olmasının nedeni ise moleküllerin sahip olduğu orbital s-karakterlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.  $|\psi(0)|^2$

parametresinin büyüklüğü, yüksek oranda molekülün sahip olduğu “s” orbitalinin miktarına bağlıdır (Ikeya 1993).

Dipolar Aşırı İnce Yapı etkileşmesi (Anisotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi) ise bir paramanyetik merkezde, çiftlenmemiş elektrona komşu çekirdek veya çekirdek grupları, sahip oldukları manyetik dipol momentlerinden dolayı dıştan uygulanan sabit manyetik alana ek olarak bir yerel manyetik alan oluştururlar. Elektronun bu yerel manyetik alan ile etkileşmesine veya daha basit bir şekilde, çekirdek manyetik dipol momentini ile elektronun spin veya yörünge manyetik dipol momentinin etkileşmesi sonucu oluşur. Bu klasik etkileşme Şekil 2.8 ve 2.9’da görülmektedir.

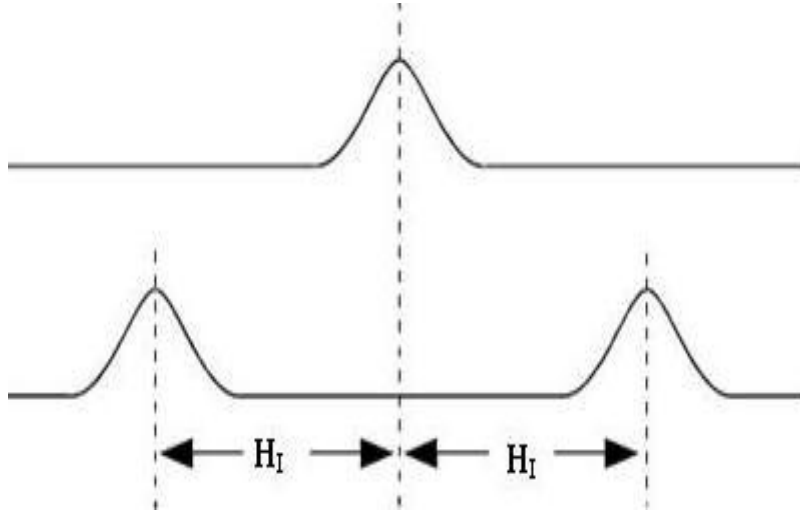


Şekil 2.8.  $\vec{H}$  sabit manyetik alanında, belirli bir yönelime sahip olan  $\vec{\mu}_e$  ve  $\vec{\mu}_N$  manyetik dipolar momentlerinin etkileşmesi.



Şekil 2.9 Çekirdeğin sahip olduğu lokal manyetik alan ile elektron arasındaki manyetik etkileşme.

Şekil 2.9'da  $\vec{H}_0$  elektronun içinde bulunduğu sabit manyetik alanı,  $\vec{H}_I$  ise çekirdek spini tarafından oluşturulan lokal manyetik alanı temsil etmektedir. Örneğin, çekirdek spini 1/2 olan bir hidrojen atomunun oluşturacağı lokal manyetik alan, çiftlenmemiş elektron ile etkileşirse, çekirdek spin manyetik kuantum sayısının olası iki yönetime sahip bulunmasından dolayı ESR spektrometresinde Şekil 2.10'da görüldüğü gibi eşit şiddette iki ESR sinyali gözlemlenir. Eğer çiftlenmemiş elektron, birden fazla çekirdeğin lokal manyetik alanı ile etkileşirse, ESR spektrumunda gözlemlenen çizgi sayısı artar. Bazen sinyallerin bir kısmı üst üste gelir ve ekranda beklenenden daha az sayıda sinyal gözlenir hatta bazı durumlarda üst üste binmeler neticesinde yalnızca tek bir geniş sinyal gözlenir.



Şekil 2.10. Çekirdek spin magnetinin manyetik alanı ile serbest elektronun etkileşmesi sonucu meydana gelen ESR sinyalindeki aşırı ince yapı yarılmaları.

Çekirdek, spin manyetik momenti ile çiftlenmemiş elektronun spin manyetik momenti, manyetik olarak etkileşir. Bu etkileşmenin dipolar Hamiltonyen bileşeni

$$\hat{H}_{dipolar} = -g_e \beta_e g_n \beta_N \left( \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (2.38)$$

şeklinde bir hamiltonyen operatörü ile temsil edilir (Şekil 2.7). Bu ifade daha açık bir şekilde

$$\begin{aligned}\hat{H}_{dipolar} = & -g_s\beta_s g_n\beta_N \left[ \left\langle \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_x \hat{I}_x + \left\langle \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_y \hat{I}_y + \left\langle \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\rangle \hat{S}_z \hat{I}_z \right. \\ & - \left\langle \frac{3xy}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_x \hat{I}_y + \hat{S}_y \hat{I}_x) - \left\langle \frac{3xz}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_x \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_x) \\ & \left. - \left\langle \frac{3yz}{r^5} \right\rangle (\hat{S}_y \hat{I}_z + \hat{S}_z \hat{I}_y) \right] \quad (2.39)\end{aligned}$$

biçiminde yazılabilir.  $z = r \cos\theta$  özel durumu için Denklem 2.39

$$\hat{H}_{dipolar} = g_s\beta_s g_n\beta_N \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right\rangle m_s m_I \quad (2.40a)$$

$$= g_s\beta_s g_n\beta_N \left\langle \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2r^3} \right\rangle (3\cos^2\theta - 1) m_s m_I \quad (2.40b)$$

$$= \hbar A_p (3\cos^2\theta - 1) m_s m_I \quad (2.40c)$$

olur. Spin hamiltonyen operatörünün anisotropik durumlar için genel ifadesi

$$\hat{H}_{dipolar} = \beta \hat{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \hat{I} \quad (2.41)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.40b ile 2.40c'yi karşılaştırdığımızda  $A_p$  aşırı ince yapı sabitinin

$$A_p = \hbar g_s \beta_s g_n \beta_N \left\langle \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2r^3} \right\rangle \quad (2.42)$$

olduğu görülür. Burada  $\alpha$ , p-orbitalinin eksenini ile  $r$  (çekirdek ve elektron spin magnetik dipolleri arasındaki uzaklık) arasındaki açıdır. Dipolar aşırı ince yarımların

kaynağı, s-tipi orbital haricindeki (p, d, f) orbitallerden gelen katkı ile belirlenir. Genel formda aşırı ince yapı sabiti

$$A = A_s + A_p(3\cos^2\theta - 1) \quad (2.43)$$

ifadesi ile verilebilir. Burada  $A_s$ , isotropik aşırı ince yapı sabiti;  $A_p$ , anisotropik aşırı ince yapı sabitini,  $\theta$  ise çekirdek spin magnetinin oluşturduğu manyetik alanın doğrultusu ile çiftlenmiş elektronun yörünge eksenini arasındaki açıyı temsil etmektedir (Şekil 2.7).

### 3. ESR SPEKTROMETRESİ

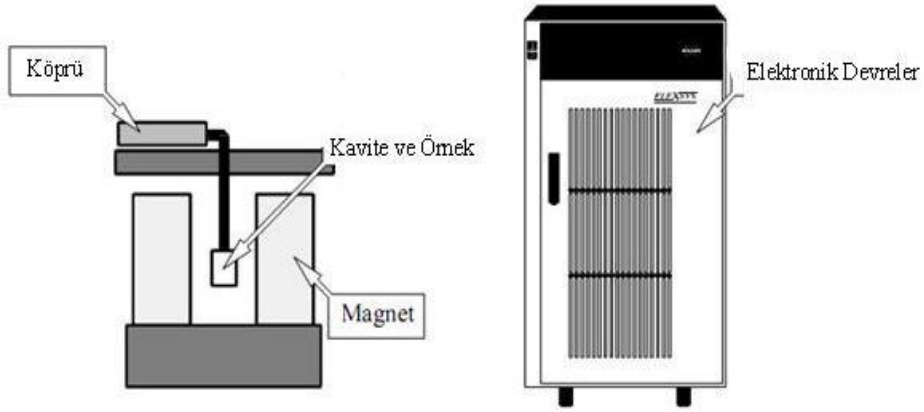
II Dünya savaşı yıllarından sonra ESR spektrometresini geliştirmek üzere yapılan araştırmalar ve çalışmaların hızlanması neticesinde şu anda günümüzde gördüğümüz spektrometreler ortaya çıkmıştır. Fakat daha mkemmell spektrometreler ortaya çıkartmak için araştırmalar bugün de devam etmektedir.

Deneysel çalışmalarımız esnasında kullandığımız, TAEK Sarayköy ESR laboratuvarında bulunan ESR spektrometresi, Bruker tarafından üretilmiş bir spektrometredir. Bu cihaz şekil 3. 1’de görülmektedir.



şekil 3.1. TAEK Sarayköy laboratuvarındaki ESR spektrometresi

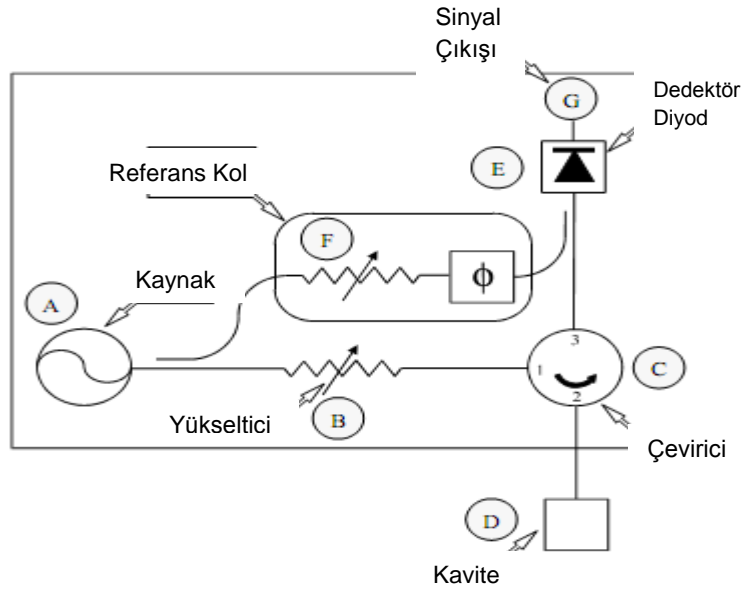
Bruker ESR spektrometresinin genel bir çizim şeması ise şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. ESR spektrometresinin genel hatları.

### 3.1. Mikrodalga Köprüsü

Mikrodalga kaynağı ve detektörün içinde bulunduğu kutu, Mikrodalga Köprüsü olarak adlandırılır. Mikrodalga köprüsünün genel diyagramı Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Mikrodalga köprüsünün blok diyagramı.



Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları ile kızıl ötesi elektromanyetik dalgalar arasındaki bölümde kalırlar. Mikrodalgalar, frekansları 1 GHz ile 1000 GHz arasında, dalga boyları ise 0.1–100 cm olan elektromanyetik dalgalardır. Şekil 3.4’de elektromanyetik dalga spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.4. Elektromanyetik Dalgalar Spektrumu.

Mikrodalga köprüsünde, mikrodalga kaynağının (genellikle ESR spektrometrelerinde mikrodalga ışın kaynağı olarak KLYSTRON kullanılır. KLYSTRON çok dar bir frekans aralığında, mikrodalga titreşimler üretebilen bir vakum tüpüdür. Birçok farklı mod’da çalışabilir. Çalışma modu genellikle çok yüksek çıkış gücüne karşılık gelecek şekilde seçilir. Kavitenin enerji yoğunluğu, ışınlama olayının frekansına çok duyarlı olduğundan dolayı KLYSTRON frekansı sabittir) çıkış gücünü değiştirmek çok zor hatta imkânsız denilebilir. Doyumdan bahsederken, mikrodalga gücünü değiştirmekten söz edilir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, mikrodalğanın gücü, mikrodalga kaynağından hemen sonra gelen ve mikrodalga sinyalinin genliğini zayıflatan Zayıflatıcı (Attenuator) ile değiştirebilir.

ESR spektrometrelerinin çoğu, yansıma spektrometresi olarak adlandırılır. Bunlar, kavite içindeki örneğe gönderilen ve oradan yansiyarak gelen mikrodalğanın miktarındaki değişiklikleri tespit ederler. Dolayısıyla da ölçümler esnasında biz kaviteden yansiyarak gelen mikrodalgayı ölçeriz.

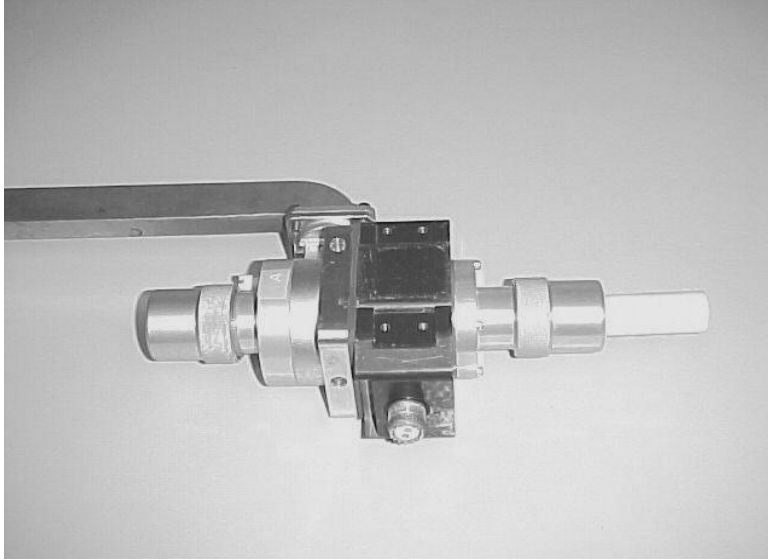
Mikrodalga köprüsü içinde, mikrodalga kaynağından çıkan elektromanyetik dalga, örnek üzerine bir Devirleyici ya da Dolaştırıcı (Circulator) olarak adlandırılan ve üzerinde 3 adet çıkış (port) bulunan mikrodalga cihazı üzerinden gönderilir. Şekil 3.3'deki 1 ve 2 no'lu çıkışlar, zayıflatıcıdan geçerek gelen mikrodalğanın, örnek üzerine gelmesini sağlar. 3 no'lu çıkış ise örnekten yansiyarak gelen mikrodalğanın, detektöre ulaşmasını sağlar. Bu 1, 2 ve 3 no'lu kapılar tek yönlü çalışır. Böylelikle örnekten çıkan mikrodalğanın tekrar kaynağa geri dönmesi engellenmiş olunur. Detektör Diyot sisteminin içinde, örnekten yansiyarak gelen mikrodalgaları tespit etmek için Schottky Barrier diyotu kullanılmıştır. Bu diyot, gelen mikrodalga gücü, elektrik sinyallerine dönüştürür. Çok küçük mikrodalga güç seviyelerinde (1 mikrowatt'tan küçük), diyotta oluşan elektrik akımı mikrodalga güç ile orantılıdır. Ve bu durumda detektör, karesel dedektör (square law) (eletriksel güç akımın karesi ile orantılıdır.  $P=I^2 R$ ) olarak adlandırılır. Çok yüksek mikrodalga güçlerinde (1 miliwatt'tan büyük) ise diyot akımı, mikrodalga gücün karekökü ile orantılı olarak değiştiğinden dolayı, detektör bu durumda doğrusal detektör olarak adlandırılır. Sinyal şiddetinin nicel olarak en uygun şekilde ölçülmesi için diyodun doğrusal bölgede çalışması gerekir. ESR' de en iyi koşullar, diyot akımının yaklaşık olarak 200 mikroamper seviyesinde olduğu durumlarda alınır. Mikrodalga köprüsünün içinde ayrıca detektörün istenilen seviyede çalışabilmesini sağlamak için Referans Kol denilen birim vardır. Bu birim, mikrodalga vasıtasıyla detektöre ilave bir güç sağlar. Aynı zamanda bu birim içinde, mikrodalga gücün azaltılması gerektiği durumlarda kullanılmak üzere Azaltıcı birim bulunur. Bu azaltıcı birim ile diyodun en uygun performansta çalışması sağlanmış olunur. Referans Kol'dan çıkan mikrodalga, Diyot Detektör devresine gider. Örnekten yansiyarak, diyot devresine gelen mikrodalga ile Referans Kol devresinden gelen mikrodalga arasında bir faz farkı oluşması gerekir ki diyot, önce numune üzerine uğramadan gelen ve genliği büyük mikrodalgayı algılar daha sonra ise numuneden yansiyarak gelen, düşük genlikli sinyali algılayarak aradaki farka göre soğrulan enerjii hesaplar ve ESR sinyalini oluşturur. Kaynaktan

gelen sinyal ile yansiyarak gelen sinyal arasında bir faz farkının oluşması sağlamak için Referans Kol biriminin içinde bir Faz Değiştirici bulunmaktadir.

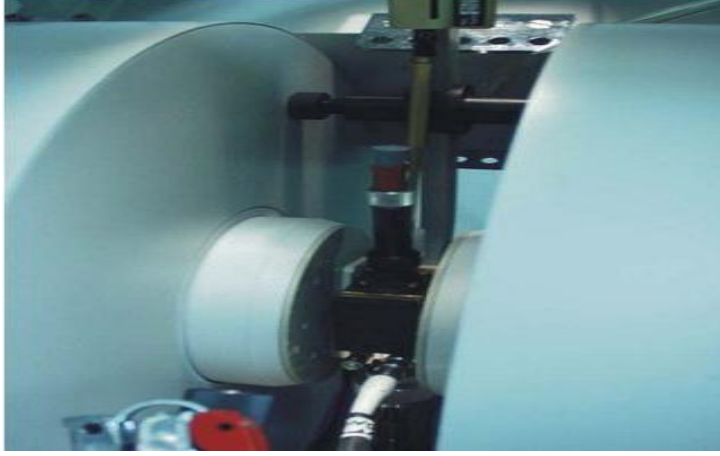
Detektör diyotları oldukça hassastır ve aşırı mikrodalga güçlerde zarar görebilir ve hassaslığını kaybedebilir. Bu olayı engellemek için mikrodalga köprüsünün içine koruyucu bir devre konulmuştur. Diyot akımı, 400 mikroamperi aştığı anda koruyucu devre otomatik olarak devreye girer ve detektör diyotu korur. Aynı zamanda da mikrodalga güç seviyesinin düşmesini sağlar.

### 3.2. Kavite

Kavite, dikdörtgen veya silindir şekillerinde olabilen metal bir kutudur. Kavite, içinde mikrodalga enerjii depolar. şekil 3.5'de tek başına, şekil 3.6'da ise magnetler arasında, kavite görölmektedir.



şekil 3.5. ESR spektrometre kavitesi.



Şekil 3.6. Magnetler arasına yerleştirilmiş kavite.

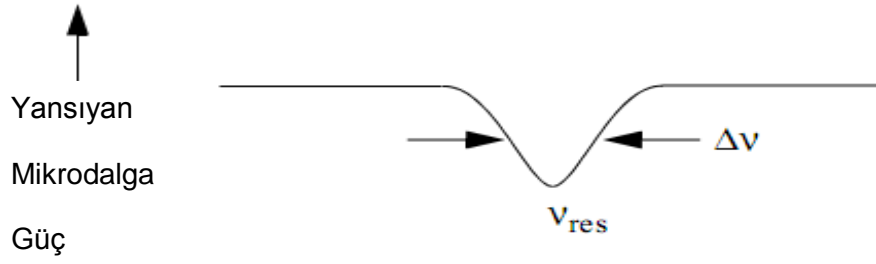
Kavite' de depolanan mikrodalga enerji, Q kalite faktörü ile karakterize edilir. Q faktörünün artması demek spektrometrenin hassaslığının artması demektir. Q kalite faktörü,

$$Q = \frac{2\pi \cdot (\text{Depolanan Enerji})}{\text{Harcanan Enerji}} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada harcanan enerji, kavitenin duvarlarında harcanan enerjidir. Çünkü kavite içindeki mikrodalgalar, kavitenin duvarlarında elektrik akımı oluşmasına sebep olur ve bunun sonucunda da kavitenin duvarlarında ısınma meydana gelir. Bu kalite faktörü aynı zamanda

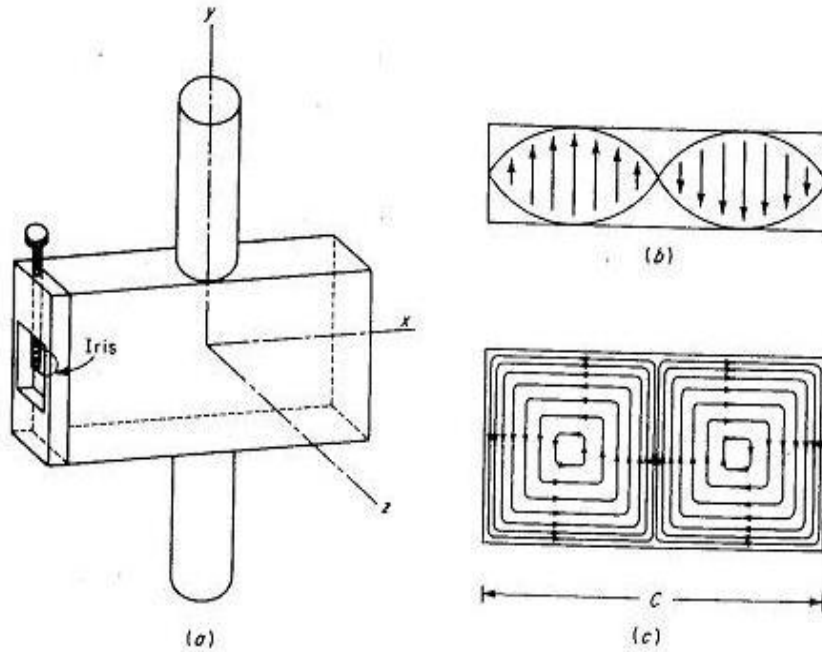
$$Q = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu} \quad (3.2)$$

ifadesinden deneysel olarak hesaplanabilir. Burada  $\nu_{res}$  rezonans frekansı,  $\Delta\nu$  ise rezonans çizgisinin yarı genişliğidir, bunlar Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



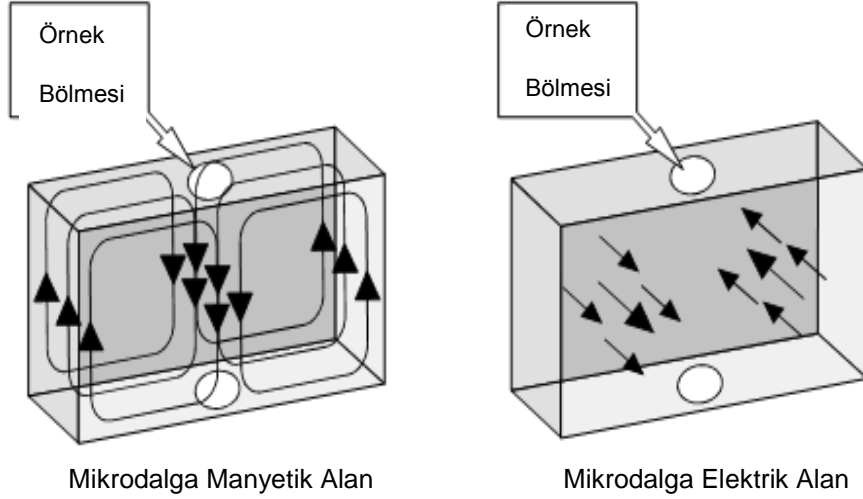
Şekil 3.7. Rezonansa gelmiş kaviteden yansıyan mikrodalga sinyali.

Kavite içinde depolanan mikrodalga, bir elektromanyetik dalga olduğundan hem elektrik alana hem de manyetik alana sahiptir. Kavitenin merkezinde, mikrodalga'nın sahip olduğu elektrik alanı, manyetik alana göre büyüklük olarak çok küçük değerdedir. Elektrik ve manyetik alanın, kavite içindeki dağılımı Şekil 3.8'de görülmektedir. Burada şekilden de görüleceği gibi dikdörtgen  $TE_{102}$  tipi kavite kullanılmıştır. Kullanılan kavitenin şekli değiştikçe, kavite içinde oluşan magnetik ve elektrik alanların dolanım şekli değişir.



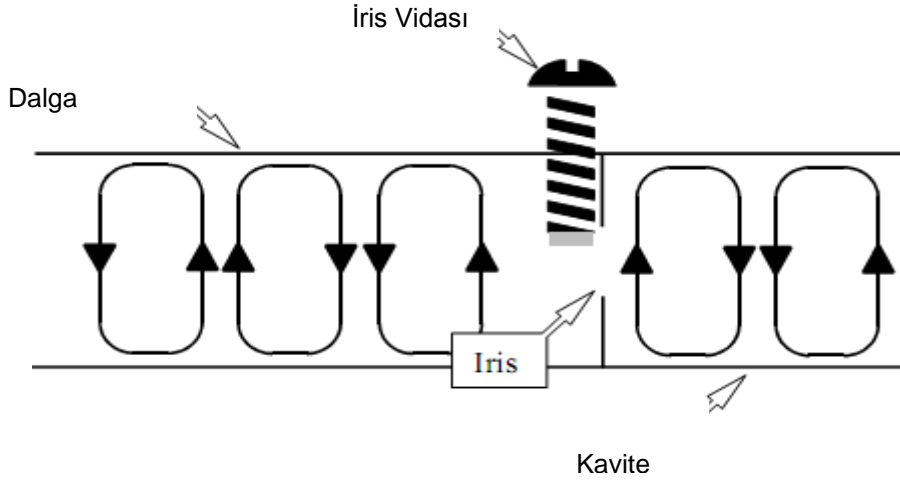
Şekil 3.8. (a) Dikdörtgen kavite, (b) kavite içindeki elektrik alan dolanımı, (c) kavite içindeki magnetik alan dolanımı.

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi, kavitenin tam orta noktasında (örneğin takıldığı bölge) manyetik alan çizgileri üst üste gelerek maksimum bir manyetik alan bölgesi oluştururken, aynı bölgede elektrik alan çizgileri sönüme giderek minimum elektrik alan bölgesi oluşturur ve bu bölgede rezonans oluşması mümkün olmaz. Kavite içindeki alan vektörlerinin başka bir açıdan görünümü Şekil 3.9’da görülmektedir.



Şekil 3.9. Standart bir kavite içindeki elektrik ve manyetik alan vektörleri.

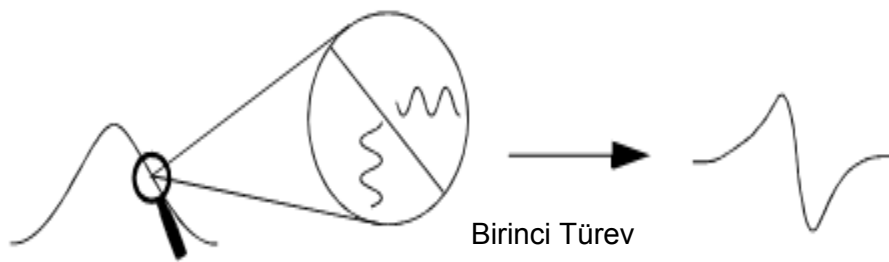
Mikrodalga, dalga kılavuzu adı verilen dikdörtgen şeklinde bakır veya pirinç borulardan oluşan bir kanal vasıtasıyla kaviteye dolayısıyla da numune üzerine gelir. Bu dalga kılavuzunun iç yüzeyleri, yüksek derecede iletkenliği sağlamak için iç yüzeyleri altın veya gümüş ile kaplıdır. Kavite içine giren ve örnekten yansyarak gelen mikrodalga, dalga kılavuzu üzerinde bulunan ve İris vidası adı verilen bir vida ile kontrol edilir, Şekil 3.10’da kavite ile dalga kılavuzu arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Kavite ile Dalga kılavuzu arasındaki ilişki

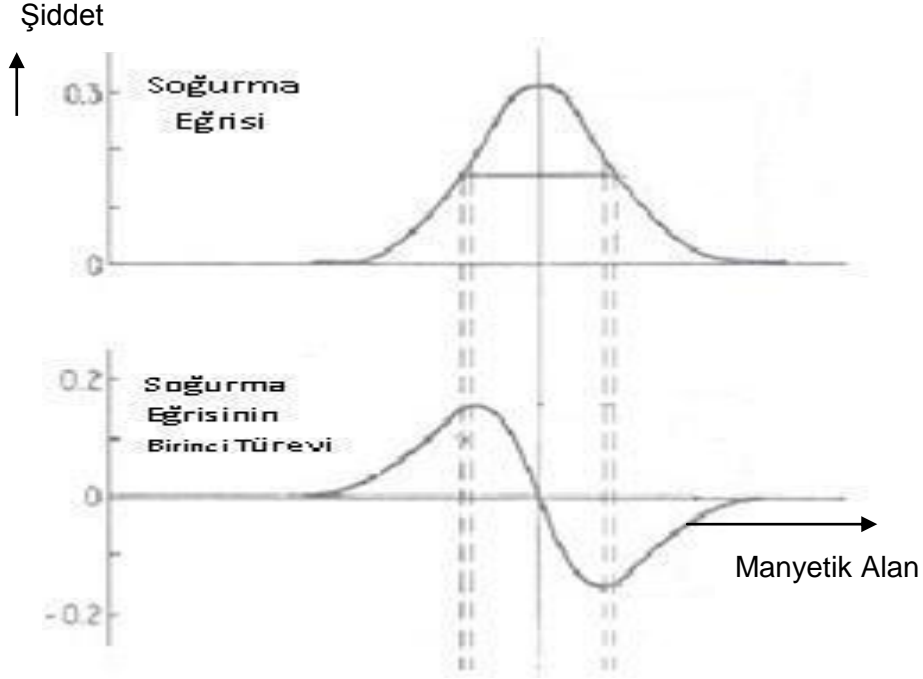
### 3.3. Sinyal Kanalı

Sinyal kanalı, spektrometre konsolu içinde yer alan ve faz değişimlerini algılamak için gerekli olan bir elektronik devredir. Bu sistemin çalışma şeması Şekil 3.11'de görülmektedir.



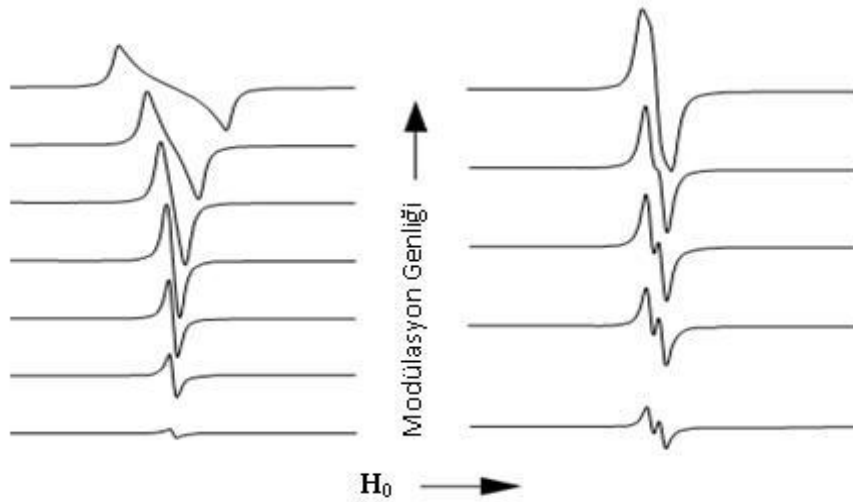
Şekil 3.11. Alan modülasyonu ve faza duyarlılığın tespiti

Kaydedicinin çizdiği eğri, soğurma eğrisinin birinci türevidir. Elde edilen pik'in orta noktasının tam olarak bilinmesi için elde edilen sinyalin birinci türevi alınır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. ESR Spektrometresinden elde edilen spektrumlar.

Bu sinyal kanalı, modüle edilmiş ESR sinyalinin genliği ile orantılı olarak bir DC sinyali üretir. Üretilen sinyal ile modüle edilmiş sinyal aynı frekanstadır. Spektrometrede, modülasyon genliği, frekans ve zaman sabiti iyi ayarlanmazsa ESR sinyali bozulabilir. Bu durum Şekil 3.13’de görülmektedir.

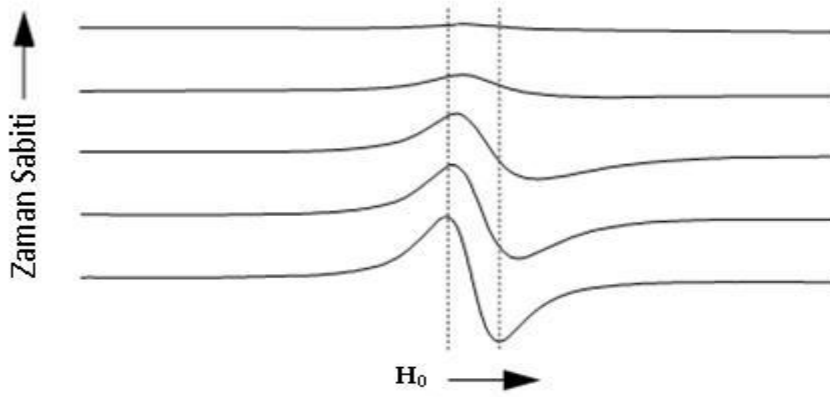


Şekil 3.13. ESR sinyalinin modülasyon genliğine bağlı olarak bozulması.



Eğer çok büyük manyetik alan modülasyonu uygularsak, tespit edilen ESR sinyalinin şiddeti azalır. Modülasyon genişliği, çok daha fazla arttırılacak olursa (ESR sinyalinin çizgi genişliğinden çok büyük) bu durumda da tespit edilen ESR sinyali genişlemeye başlar ve daha sonra Şekil 3.14'te görüldüğü gibi bozularak gözden kaybolur.

Zaman sabiti gürültüyü süzer. Spektrometrede zaman sabiti arttırıldığında gürültü seviyesi düşer. Eğer zaman sabiti bizim manyetik alan taraması için seçtiğimiz süreden çok uzun olursa bu durumda da ESR sinyali bozulmaya başlar. Bu durumda da soğurma sinyalini gürültüden ayırt etmek çok zor olur, Şekil 3.14.



Şekil 3.14. Zaman sabitinden dolayı ESR sinyalindeki bozunma.

ESR çalışanları, DC elektrik akımındaki istenmeyen değişimlerden dolayı baseline (0 çizgisi)'de meydana gelebilecek kararsız dalgalanmaları engellemede ve detektör diyotundan gelen gürültüleri en aza indirmede, avantaj sağladığından dolayı faza duyarlı ESR spektrometresi kullanmaktadırlar.

### 3.4. Manyetik Alan Kontrolörü

ESR çalışmalarında, spektrometrede manyetik alan tarama işlemleri sırasında manyetik alan kontrolörü kullanılır. İki parçadan oluşmaktadır. Birinci parçası manyetik alan değerini ve alan tarama zamanını ayarlar. İkinci parçası ise magnetlere gelen akımı düzenler.

Tüm bu parçaların birbiri ile uyumlu çalışması neticesinde, spektrometre ekranında soğurma sinyali gözlemlenir (Poole ve Farach 1972, Wertz ve Bolton 1973)

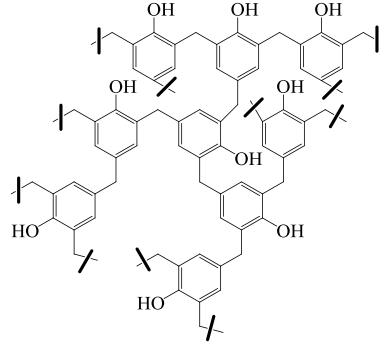
#### 4. IŞINLAMA VE IŞINLAMANNIN ETKİSİ

Bazı malzemeler kendi yapısında paramanyetik merkez bulundurur ve bu malzemeler ESR spektrumunda belli bir şiddete sahip soğurma çizgileri (spektrum) oluştururlar. Bazı malzemelerin yapılarında ise paramanyetik merkezler yoktur ve bunlar spektrometrede herhangi bir sinyal vermez. Bu durumda bu malzemeler üzerinde dış bir etki ile (ışınlama, sıcaklık vb.) paramanyetik merkezler oluşturulur. Işınlama, yüksek enerjili parçacıkların veya ışınların madde üzerine uygulanmasıdır. Bu yüksek enerjili parçacıklar madde içinden geçerken enerjilerini yavaş yavaş kaybederler. Kaybedilen bu enerji ya örgü konumlarındaki atomların yerlerinden kaymalarına sebep olur ya da atomun çevresindeki elektronlardan bir veya birkaç tanesini yörüngelerinden uzaklaştırarak atomu iyonlaştırır ve yapıda çiftlenmemiş serbest radikaller oluşturur. Sonuç olarak ışınlama ile yapıda kusurlar, paramanyetik merkezler oluşur.

Işınlamaların bazılarını yüksüz nötronlar (reaktörlerde üretilir ve ilgili deneyler genellikle bu tesislerde kurulan laboratuvarlarda yapılır. Nötronların enerjileri (1/40) eV mertebesinde), yüklü parçacıklar (elektron, pozitron,  $\alpha$  gibi parçacıklar kullanılır.), Gama ( $\gamma$ , nükleer enerjiye sahip tesislerde bazı nükleer dönüşümler ile ortaya çıkarlar. En uygun gama kaynağı  $^{60}\text{Co}$ 'dır.) ve sıcaklık şeklinde sıralayabiliriz. Işınlama sonucunda örgü noktalarındaki atomların bazılarının yer değiştirmesi veya atomun orbitallerindeki elektron sayılarındaki değişme sonucunda ışınlanan malzemenin fiziksel kimyasal özellikleri değişir. Örneğin elektriksel iletkenliği (birçok malzemenin elektriksel direnci ışınlama süresine bağlıdır), optik özellikleri, mekanik özellikleri, boyutundaki değişmeler (birçok malzemede ışınlamanın etkisi ile hacimsel küçülme meydana gelir), enerji depolanması (ışınlama sırasında örgüde enerji depolanır fakat daha sonra salınır), manyetik özellikleri (ışınlama ile paramanyetik merkezler oluşur ve bunlar malzemenin manyetik hassaslığına katkıda bulunur), kimyasal özellikleri (polimerik ve katalitik özellikleri ışınlama ile hassaslaşır).

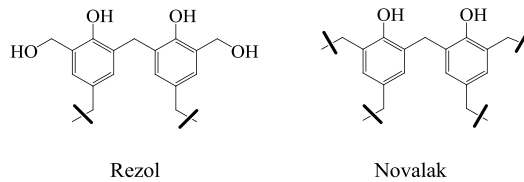
## 5. KALİKSARENLER

Kaliksarenlerin kökeni 1905 'te Nobel ödülü alan Wilhelm Adolph von Baeyer 'in çalışmasına kadar dayanmaktadır (Gutsche, 1989). 1872 yıllarında Baeyer, kuvvetli asidik ortamda fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyonları incelemiş ve oluşan ürünü o zamanlar katı reçinems bir madde olarak tanımlamıştır. 1907 yılında Leo Hendrick Baekeland, fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilen bileşiği "*bakalit*" olarak adlandırmış ve yapısını fenolün *orto* ve *para* köşelerinden çarpaz bağlı olduğunu ifade etmiştir (Gutsche, 1998).



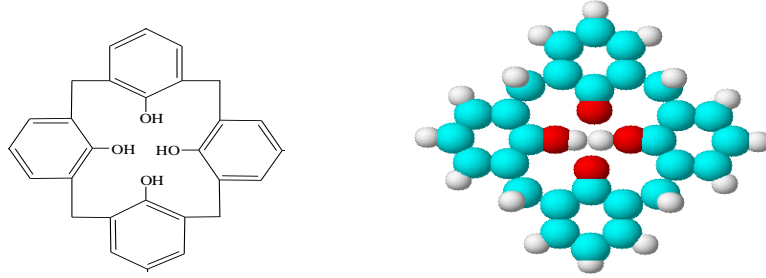
Şekil 5.1 : Bakalitin yapısı

Alois Zinke ve Erich Ziegler, zincir uzamasını sınırlayarak çarpaz bağlı polimer yerine lineer yapıda ürün elde edebilmek için, fenol olarak *para*-süstitüe fenolü seçerek rezoller ve novalaklar elde etmişlerdir. Bunun üzerine bir çok çalışma yapmışlardır.



Şekil 5.2 : Resol ve novalakların kısmi yapısı

1944 yılında Zinke süstitü fenollerin kondenzasyon ürünlerinin siklik tetramer yapıda olduğunu ifade etmiştir (Zinke, 1944).

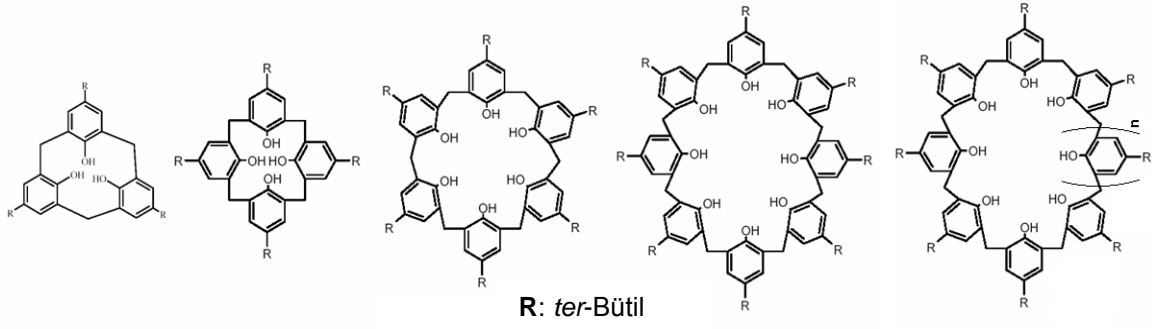


Şekil 5.3 : Kaliks[4]aren'in çizgi ve top model yapısı

Cornforth, Zinke'in çalışmasına benzer bir çalışma yaparak, *p-ter*-bütil fenol ile sulu formaldehitin reaksiyonu sonucunda, biri yüksek diğeri ise düşük sıcaklıkta eriyen ve kimyasal formülleri  $(C_{11}H_{14}O)_n$  olan iki ayrı katı ürün elde etmiştir (Cornforth, 1955). Erime noktalarındaki farklılıklardan, Cornforth kaliks[4]aren'in muhtemel iki konformasyonda bulunabileceğini açıklamasına rağmen bunların yapısı Andreetti, Ungaro ve Pochini'nin x-ışını kristalografik ölçümlerine kadar aydınlatılamamıştır.

Bugün pek çok kişi tarafından kaliksaren kimyasının babası olarak kabul edilen Gutsche, özellikle 4, 6 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliks[n]arenler için uygun "tek basamak" sentez yöntemi 1980'lerde geliştirmiştir. Bu yöntem, bu eşsiz moleküllerin konakçı-konuk kimyasında daha fazla kullanılmasına imkan tanımaktadır. Daha sonra Gutsche ve ark. *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondenzasyonu sonucunda siklik tetramer, hekzamer ve oktameri ayrı ayrı saf olarak, yüksek verimle elde etmeyi başarmışlardır (Gutsche, 1990a). Siklik pentamer ve heptameri de saf olarak fakat oldukça düşük verimlerle elde edebilmişlerdir (Stewart, 1993).

Günümüzde farklı sayıda aromatik birimden oluşan (3-20) kaliksarenler sentezlene-bilmektedir (McMahon, 2002).

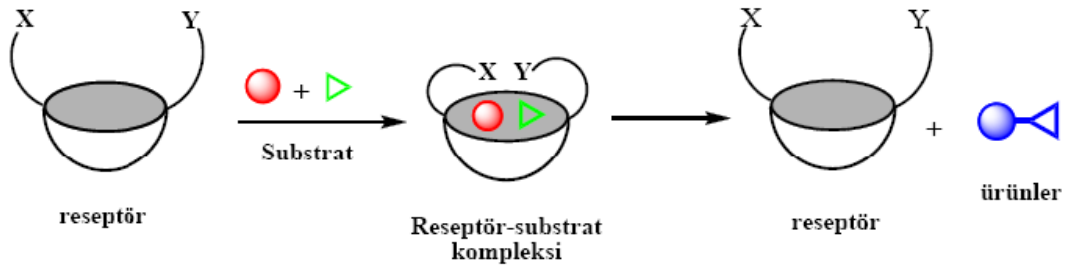


Şekil 5.4 : Çeşitli kaliks[n]arenler

## 5.1 Kaliksarenlerin Uygulama Alanları

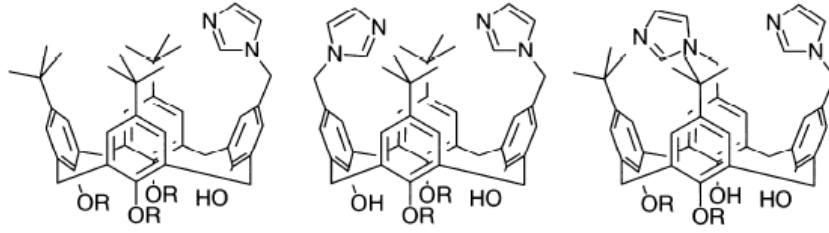
### 5.1.1 Enzim taklitçi kaliksarenler

Kaliksarenleri uygun bir şekilde fonksiyonlandırılması, potansiyel enzim taklitçi veya kompleksleşme özelliği kazandırabilir. Bu fikir, Gutsche tarafından 1970 'ler de bilim insanlarının görüşlerine sunulmuştur (Gutsche, 1983). Enzim taklitçi yapısı temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Şekil 1.22) (Breslow, 1995).



Şekil 5.5 : Kaliksarenler üzerinde enzim modellerinin şematik gösterimi

Dospil ve çalışma grubu yaptıkları bir çalışmada, imidazol süstitüe kaliks[4]arenleri kullanarak, *p*-nitrofenolatlardan *p*-nitrofenolü uzaklaştırmak için yaptığı araştırmada açıl transferaz aktivitesiyle asit-baz katalizör olarak kolaylıkla etkimiştir (Dospil, 2001).

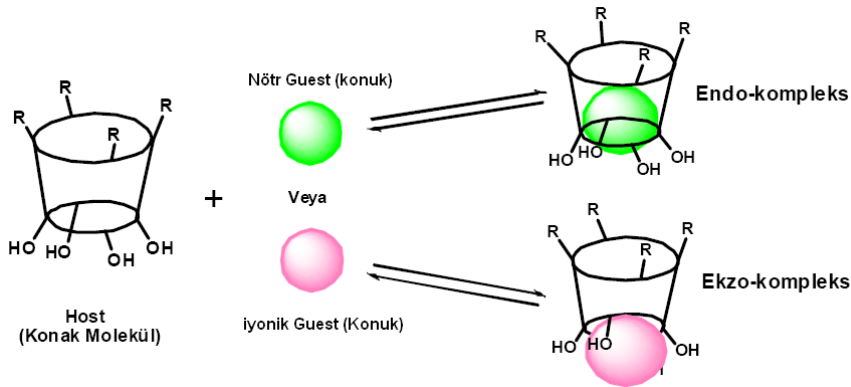


Şekil 5.6 : Kaliksaren enzim taklitçileri

Reinhoudt ve ark. RNA dinükleotitlerinin katalitik transesterleştirilmesinde, büyük oranda değişim ve uygun nükleo baz özelliğini kaliks[4]arende enzim taklitçisi olarak gözlemlemişlerdir (Molenveld, 1999).

### 5.1.2. Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler

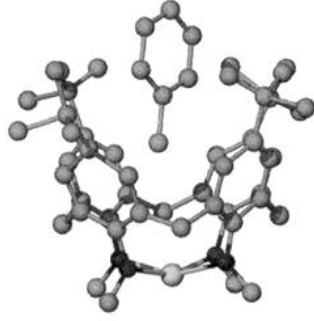
Kaliksarenler farklı konformasyonlara ve crown eterlerde olduğu gibi halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu bileşiklerin kompleksleri Şekil 2.24 'de gösterdiği gibi *endo-* ve *ekzo-* kompleks şeklindedir.



Şekil 5.7 : Kaliksarenlerin kompleks oluşturması

Bunlardan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile; *p-ter*-bütilkaliks[6]aren kloroform veya metanol ile; *p-ter*-bütilkaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. *p-ter*-Bütilkaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri

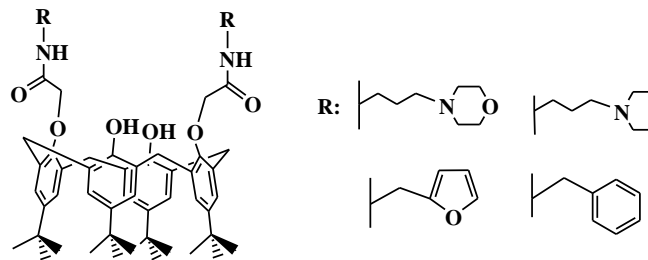
bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257 °C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakılmaktadır (Gutsche, 1983; Gutsche, 1985). *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ışını kristalografik analiz sonucunda, toluen molekülünün *p-ter*-bütikaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğunu gözlemlenmiştir (Şekil 1.25) (Andreotti, 1979).



Şekil 5.8 : *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleks

Kaliksarenlerin metal iyonlarına karşı ilgisini artırmak için, yapılan diğer bir çalışma fenolik-O üzerinde eter, ester, keton, oksim, dioksim, tiyoamit, karboksilat ve fosfonat grupları taşıyan kaliksaren türevlerinin alkali, toprak alkali, geçiş metalleri, ve bazı anyonları termodinamik olarak kararlı kompleks oluşturduğu bilinmektedir (Yılmaz, 1998, Bell 1998). Ayrıca *p*-köşesi üzerinden fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerin de metal katyonları ile komplekslerini sentezlemişlerdir (Yılmaz, 1994).

Yılmaz ve ark. kaliks[4]arenin farklı amid türevlerini sentezleyerek toksik bir anyon olan kromat ve dikromat ile kompleksleşme özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri amido kaliks[4]arenler ile yüksek verimle kromat anyonunu ekstrakte etmişlerdir (Yılmaz, 2005).



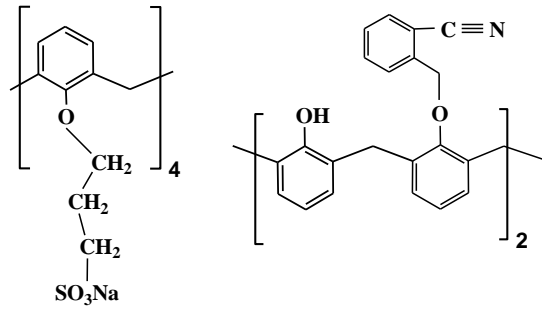
Şekil 5.9 : Kromat ekstraksiyonunda kullanılan kaliks[4]arenler



### 5.1.3. Katalizör Özelliğine Sahip Suda Çözünen Kaliksarenler

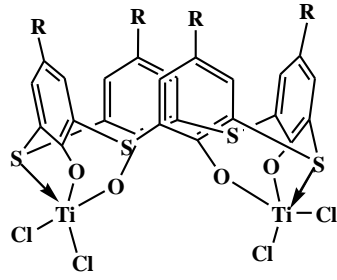
Bazı alkenlerin ve stirenin iki fazlı Wacker-Yükseltgenmesi suda çözünen kaliksarenlerin katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. Kaliksarenin fonksiyonlandırılması ile kullanım alanı değişmektedir (Maksimov, 2004).

Alkenlerin yükseltgenmesi palladyum ve bakır tuzları kullanılmaktadır. Ancak büyük molekül ağırlıklı alkenlerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle oksidasyon verimi düşmektedir (Cornils, 1998). Bu sorun moleküler reseptör özelliği gösteren kaliksarenler, dekstrinler kullanılarak giderilebilir. Bunun için kaliksarenler sülfolanarak suda çözünür hale getirilmektedir. Böylece türevlendirilmiş kaliksarenler su fazı içerisinde reaktant ile konakçı-konuk kompleks oluşturarak apolar substratların taşınması için uygun bileşikler olarak kullanılmaktadır.



Şekil 5.10 : Katalizör olarak kullanılan ve suda çözünen kaliksarenler

Proto ve grubu, *p-ter*-bütiliyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum komplekslerini, metilamonyumoktan ile aktive ettikten sonra etilenin polimerleştirilmesinde katalizör olarak kullanmışlar ve katalitik aktivite göstermesinde liganttaki kükürtün büyük bir etkisi olduğunu vurgulamışlardır (Proto, 2009).

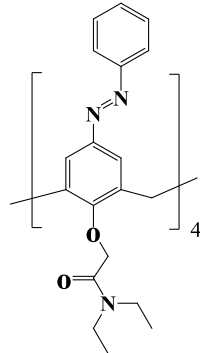


Şekil 5.11 : *p-tert*-Bütiltiyokaliks[4]arenin çift çekirdekli titanyum kompleksi

#### 5.1.4. Elektrot Yapımında Kullanılan Kaliksarenler

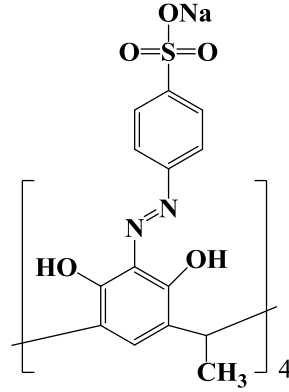
İyon seçici elektrotlar alanındaki gelişmeler hızla ilerledikçe, iyonların seçimli olarak ayrılmaları önemli hale gelmiştir. Özellikle toksik metal iyonlarının belirlenmesinde iyon seçici elektrotların geliştirilmesi önemli bir hal almaktadır. Kaliksarenlerin de bu alanda kullanımı giderek artmaktadır. Örneğin, azokaliksaren grubu içeren PVC membranların  $\text{Cl}^-$  iyonuna karşı seçimli elektrot özelliği bulunduğu literatürde belirlenmiştir (Yılmaz, 2009).

Benounis ve grubu, kromojenik grup içeren kaliksarenleri, Ni, Cd ve Cu duyarlı sensör bileşikler olarak kullanmışlar ve duyarlılıklarını;  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için  $1 \mu\text{M}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  için  $10^{-3} \mu\text{M}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için  $10^{-4} \mu\text{M}$  olarak bulmuşlardır. Ayrıca sensörlerin 8 ay boyunca duyarlılıklarını koruduklarını gözlemlemişlerdir (Benounis, 2006).



Şekil 5.12 : Sensör olarak kullanılan azokaliks[4]aren

Jin ve grubu da potansiyometrik yöntemle, kaliks[4]rezorsinaren ile modifiye edilmiş cam elektrot kullanarak antiseptik (arıtılmış) su örneklerinde hidrojen peroksitin varlığını tespit etmişlerdir (Jin, 2009).



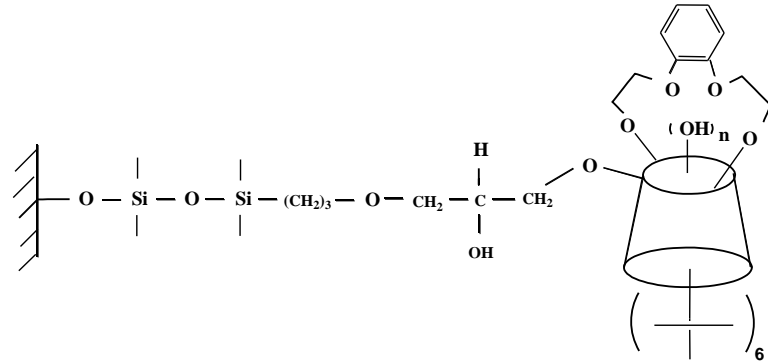
Şekil 5.13 : Hidrojen peroksit elektrot olarak kullanılan kaliks[4]rezorsinaren

### 5.1.5. Kromatografik Faz olarak Kullanılan Kaliksarenler

Li tarafından *p-ter*-kaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS) bağlı silikajel sabit fazı, HPLC için kenetlenme reaktifi olarak 3-glisidoksi propiltrimetori silan ile hazırlanarak yapısı Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT), elementel analiz ve termal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Böylece kaliksarenler gaz kromatografisinde ve HPLC 'de birçok bileşik özellikle aromatik bileşikler için seçimli bir ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Li, 2004). Glennon, silikajel bağlı tetraester kaliks[4]areni hazırlayarak bu bileşiği HPLC 'de metal iyonlarını ve amino asit esterlerini ayırmada kullanmıştır. Lee ve arkadaşları ise silikajel bağlı kaliks[6]aren-*p*-sülfonat ile bazı süstitüe aromatik izomerlerin ayrılması üzerine çalışmalar yapmışlardır (Lee, 1997).

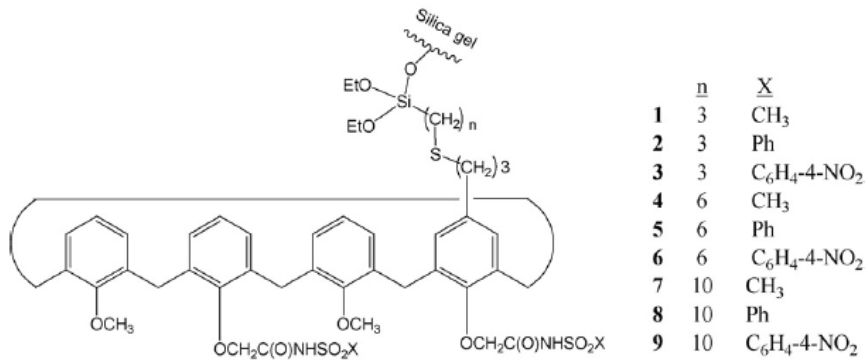
Sokolieb ve ark. silikajel-kaliks[6]aren heksapropil eterini polisiklik aromatik hidrokarbonları ve fullerenleri ayırmada kullanmışlardır. Sonuç olarak bütün

çalışmalar kaliksaren bağlı fazların HPLC uygulamalarında yüksek verimle kullanılabilirliğini göstermektedir (Sokolieb, 2000).



Şekil 5.14 : *p-ter*-Butilkaliks[6]-1,4-benzocrown-4- (CR6BS)

Bartsch ve grubu tarafından silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler sentezlenerek iyon-değişim kromatografisinde sabit faz olarak kullanılmış ve ağır metal iyonlarından  $Pb^{2+}$  iyonunu seçimli olarak tuttuğunu gözlemlemiştir (Wang 2009).



Şekil 5.15 : Silikajele tutturulmuş kaliks[4]arenler

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. 25,27-diacetonyloxy-26,28-dihydroxy-5,17-(4-nitrophenylazo)calix[4]arene

#### (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) Tek Kristalinin İncelenmesi

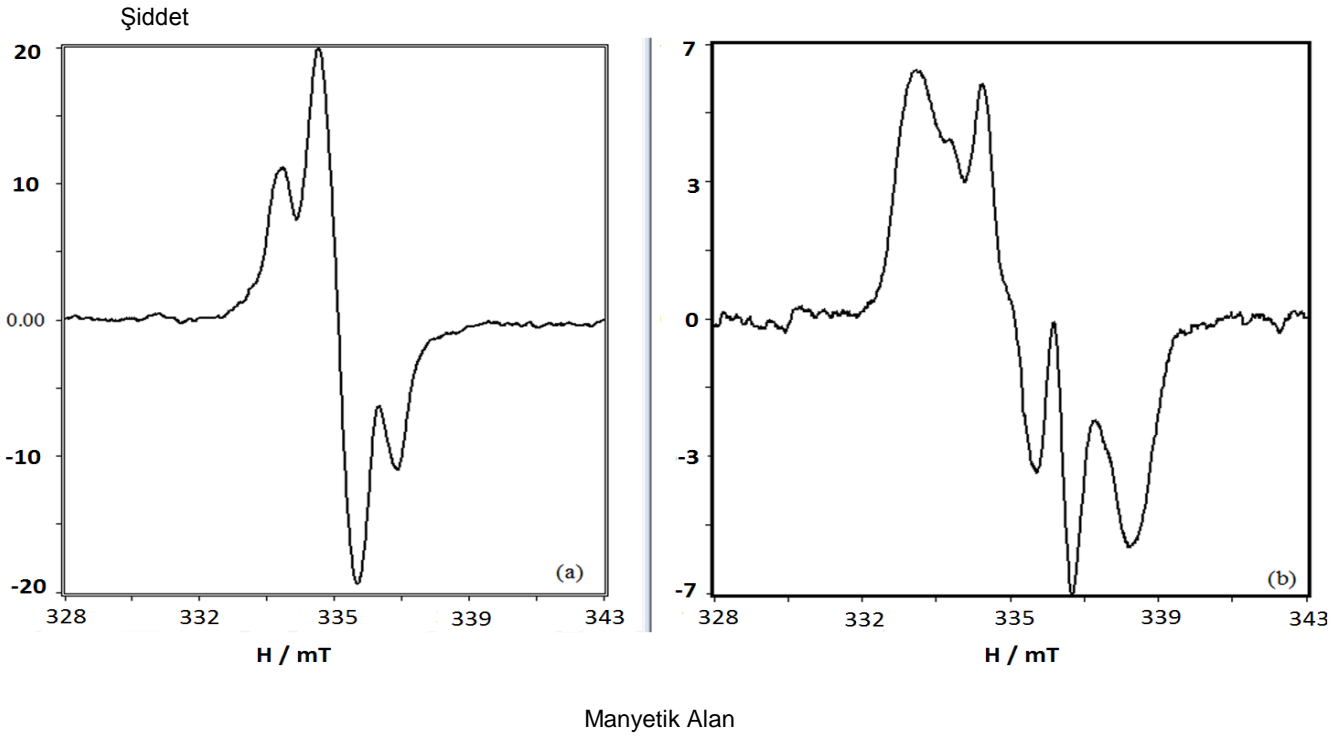
Aromatik halka ve fenolik gruplardan oluşan kaliksarenler çeşitli alanlarda kullanılmaktadır(Gutsche, 1998). Bu bileşikler fenoksil gruplar ve/veya aromatik halkalar vasıtasıyla farklı alanlarda kullanılmak üzere modifiye edilebilirler. Kaliksarenlere dayalı makromoleküller son zamanlarda yüksek spinli poliradikaller için etkin yapılar olarak kullanılmaktadır (Rajca, 1994; 2005).

Son zamanlarda ışınlamanın malzemelerin fiziksel, kimyasal özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir. Işınlama yoluyla modifiye edilen malzemeler ise biosensör, elektronik cihazlar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu sebeple de ışınlama modifiye malzeme oluşumunda etkin olarak kullanılmaktadır. Malzemelerin analizinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin başında ise ESR yöntemi gelmektedir(Asik, 2008).

Kaliksarenler önemli yapılardır. Bundan dolayı literatürde kaliksaren yapıların türevleri üzerine bazı ESR çalışmalarına rastlanmaktadır (Tanaka, 2010; Li, 1999). Fakat saf kaliksaren yapıların tek kristal formlarını elde etmek çok zor olduğundan dolayı literatürde herhangi bir ESR çalışmasına rastlanmamıştır. Dolayısıyla da bu çalışma bu alanda ilk olma özelliği taşımaktadır.

Bu çalışmada 3 mL suda 0,85 mL HCl konsantrasyonu ve 0.23 g, 3.40 mmol sodium nitrite, 0.46 g, 3.40 mmol 4-nitroaniline den hazırlanan 4-nitrophenyldiazonium chloride solisyonu soğuk (0 0C) 1.0 g, 1.54 mmol 25,27-diethylacetoxo-26,28-dihydroxycalix[4]arene ve 13 mL, 8:5, v/v DMF-H<sub>2</sub>O de 0.62 g, 5.10 mmol sodium acetate trihydrate' e yavaşça ilave edildi. Süspansiyon 0 - (-5) °C de 2 saat bekletildi. Oda sıcaklığına döner dönmez sulu HCl ile asitlendirildi. Daha sonra elde edilen karışım katı bir şekil vermek için 60 0C de 30 dakika bekletildi. Sonra filtrelendi ve su ile yıkandı. CHCl<sub>3</sub>/MeOH karışımının yeniden kristallendirilmesi ile kırmızı bir ürün oluştu. Azocalix[4]arene 1, EtOH, diethyl ether, acetic acid, benzene, acetone, CHCl<sub>3</sub>, DMSO de çözünebilir ama suda, %10 HCl ve %10 NaOH de çözünemez.

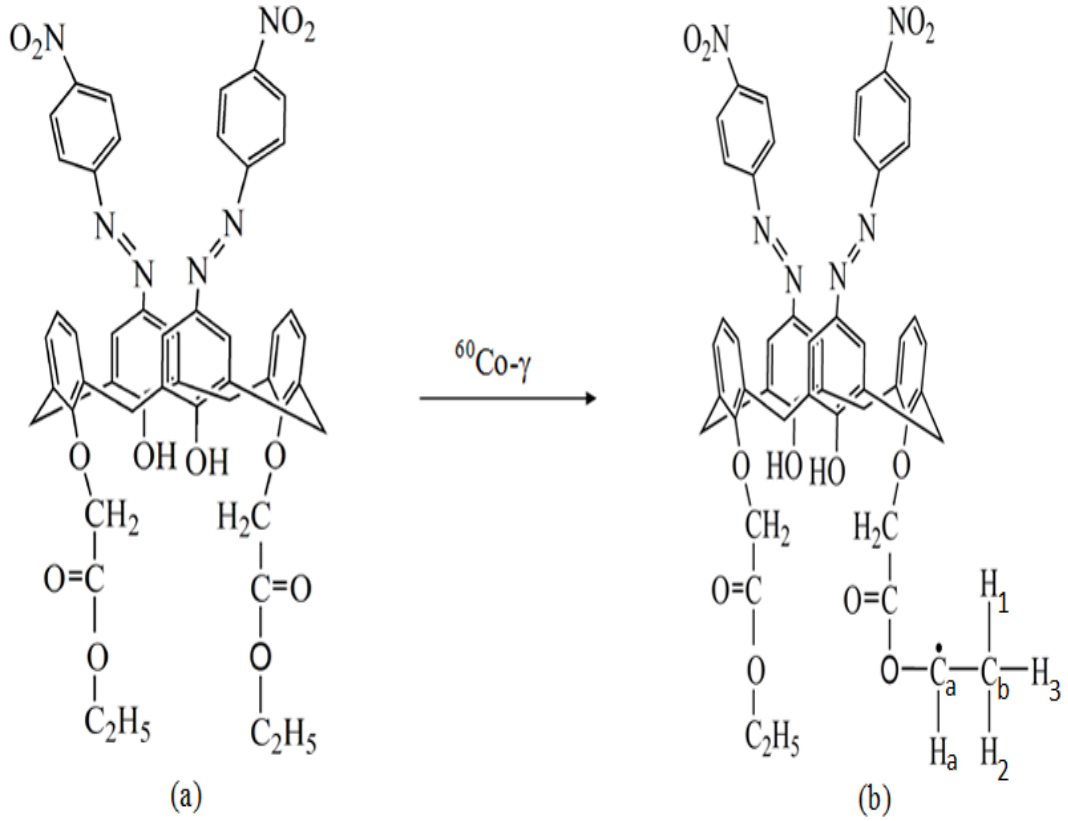
Çalışmamızın ESR ayağında kaliksaren tek kristallerinden iki grup oluşturarak bunları 48 ve 72 saat süresince saatte 0.980 kGy'lik ışınlama hızına sahip kobalt 60 gama kaynağına maruz bırakarak yapılarda oluşacak değişiklikleri ESR yöntemiyle analiz ettik. 48 saat ışınlanan malzemedен herhangi bir sinyal alınmadı. 72 saat boyunca ışınlanan tek kristal örneğinden ESR sinyalleri tespit edildi. Bu numunenin ışınlamadan hemen sonra birbirine dik üç düzlemde (x, y, z) ve 230 Kelvin sıcaklıkta ESR spektrumları alındı. Farklı eksenlerde alınan spektrumlardan bazıları Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3'de görülmektedir.



Şekil 6.1. Işınlanmış  $C_{10}H_{13}N_3O_2$  tek kristalinden manyetik alan yz-düzleminde ve kristalin x-ekseni ile (a)  $0^\circ$ , (b)  $150^\circ$  açı yaparken 230K sıcaklıkta alınan ESR spektrumları.

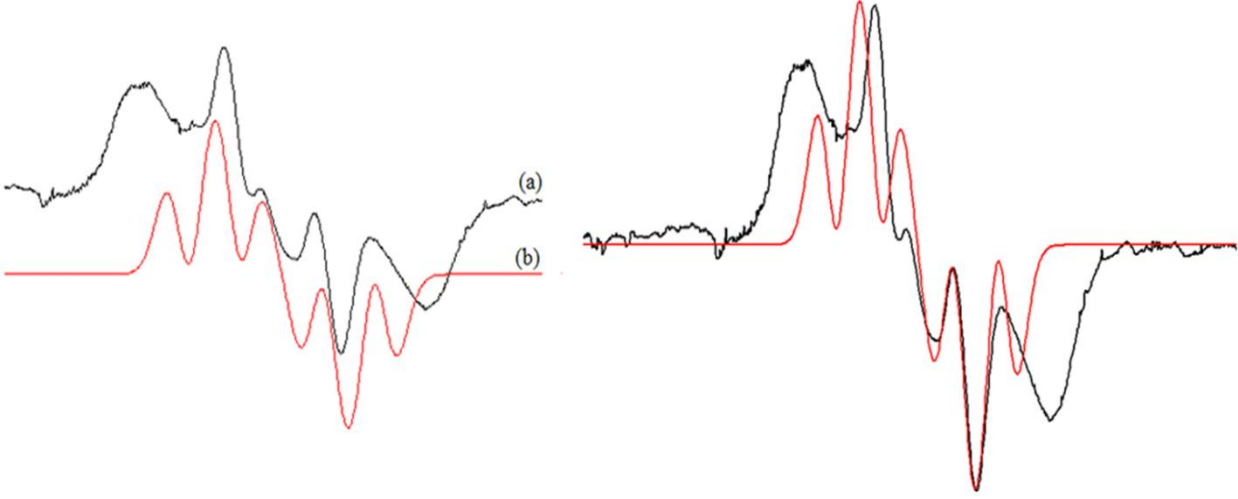
Spektrumlarda görüldüğü gibi ESR çizgi şiddetleri ve çizgi şekillerinde tek kristalin dönmesine bağlı olarak değişiklikler tespit edildi. Yaptığımız analizler sonucunda çizgi şiddetlerindeki değişiklikler için ışınlanan yapı içindeki radikal yoğunluğunun değiştiği sonucuna vardık.

Elde edilen spektrumlar analiz edildiğinde Hidrojen atomundan dolayı spektrumda 1:1 şiddetinde bir yarıma daha sonra ise tekrar her bir çizginin magnetik olarak eşdeğer 2 Hidrojen atomundan dolayı 1:2:1 şiddetlerinde yarıldığı daha sonra ise her bir çizginin tekrar 1:1 şiddet oranlarında yarıldıkları anlaşıldı. Bu sonuçlara ve tek kristalin molekül yapısına göre ışınlanmanın tek kristal üzerinde oluşturduğu yapısal değişikliğin aşağıdaki şekil 6.2'de görüldüğü gibi olduğu kanaatine varıldı.

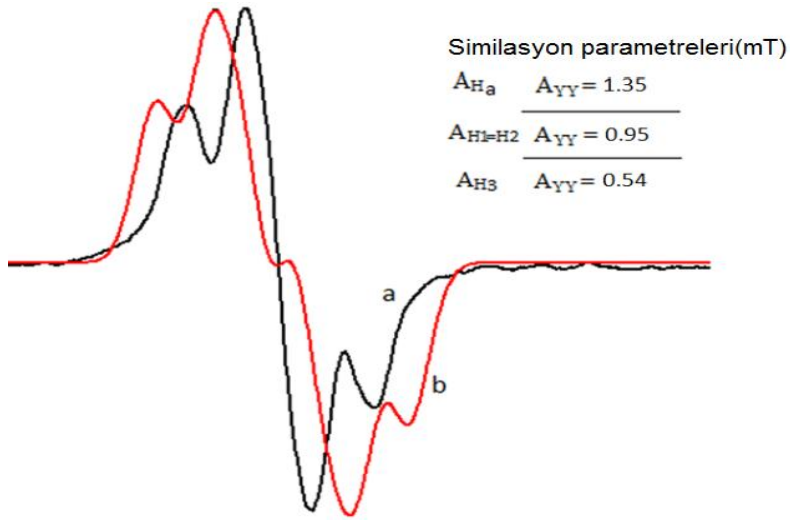


Şekil 6.2. Kaliksarenin molekül yapısı (a), radikalik yapısı (b)

Elde edilen sonuçlar bilgisayar simülasyon programı kullanılarak teyit edildi. Yapılan simülasyonlar Şekil 6.3 ve 6.4'de görülmektedir.



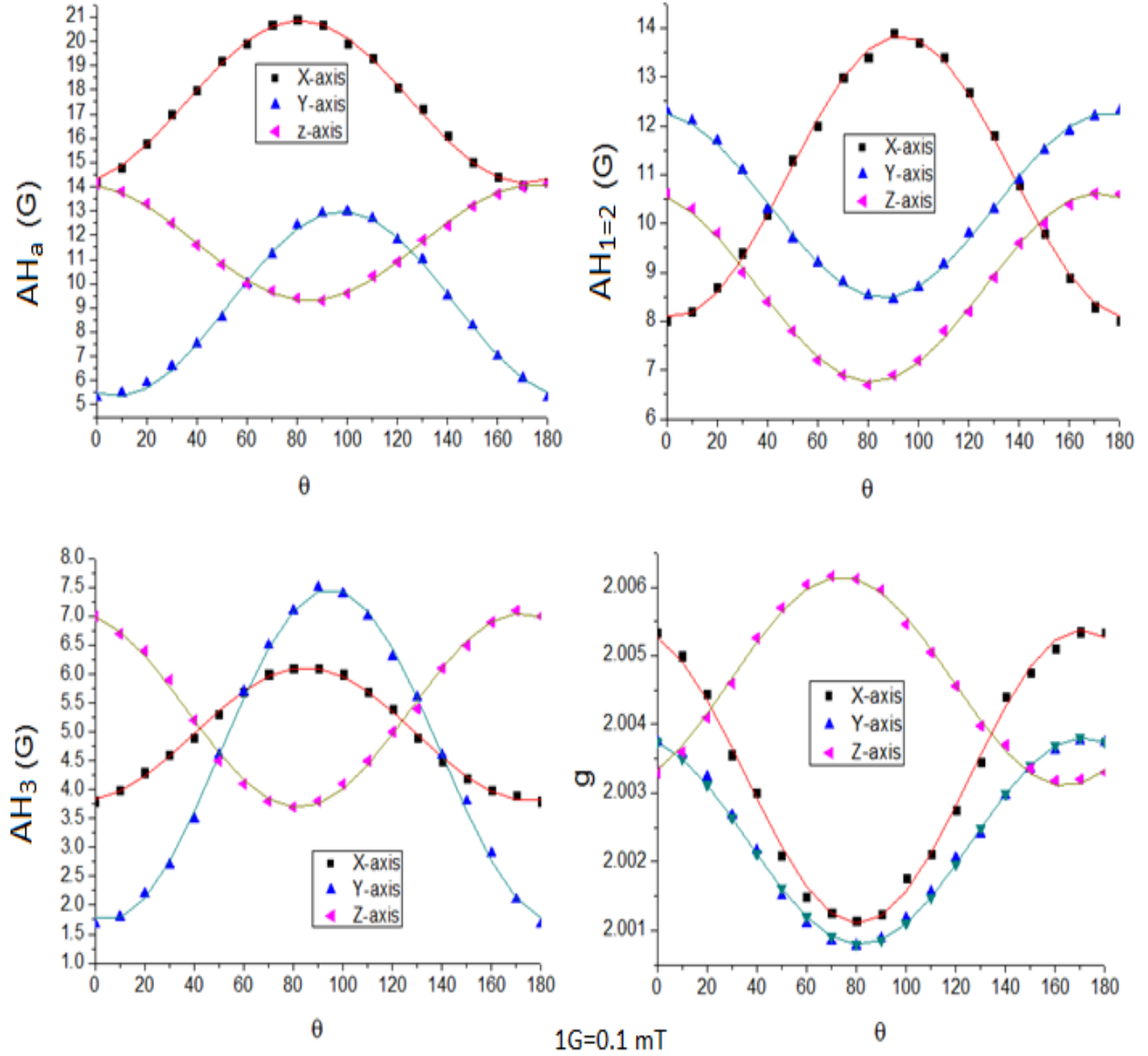
Şekil 6.3 Kaliksaren tek kristalinin x-ekseninden kaydedilen spektrum (a) ve onun simülasyonu (b)



Şekil 6.4 Kaliksaren tek kristalinin y-ekseninden kaydedilen spektrum (a) ve onun simülasyonu (b)



Işınlanan tek kristale ait g ve aşırı ince yapı ESR parametre değerlerinin açığa bağlı olarak değişimleri incelendi. Elde edilen numerik değerlerin açığa bağlı olarak grafikleri çizildi. Şekil 6.5’de bu grafikler görülmektedir.



Şekil 6.5 Işınlanan kaliksaren için g ve aşırı ince yapı parametrelerinin açığa bağlı değişimleri.

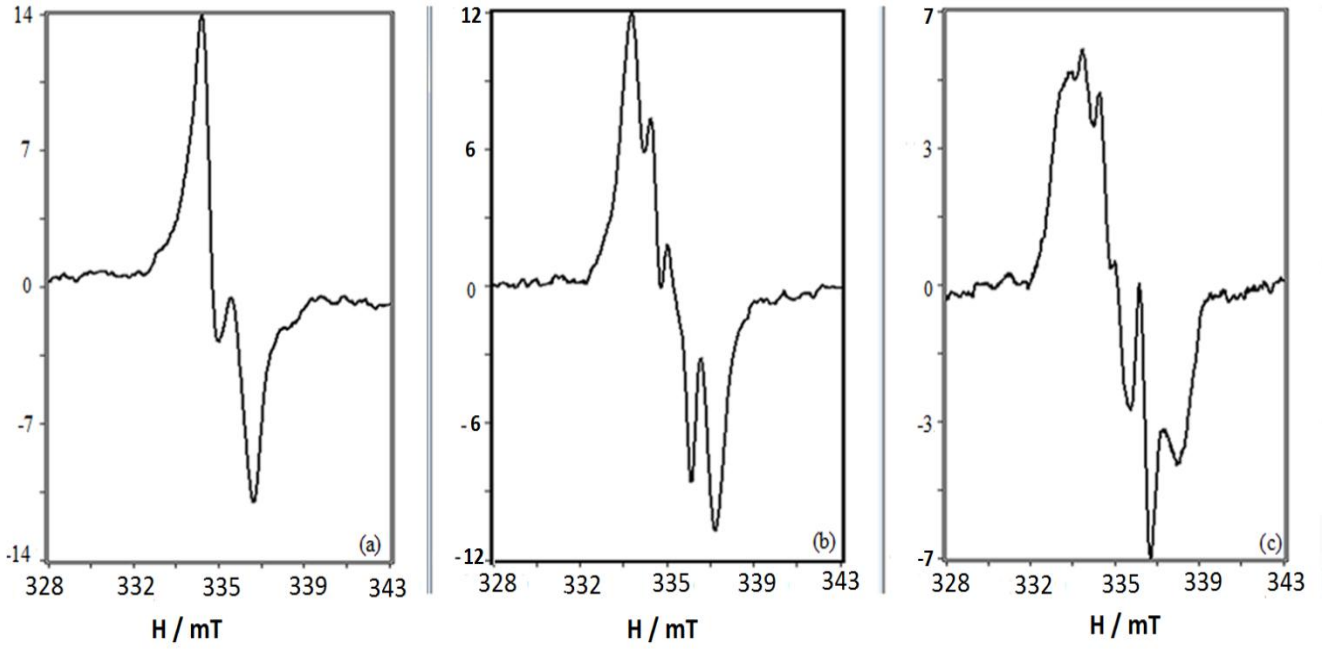
Aşırı ince yapı ve g parametrelerinin temel değerleri ve doğrultu kosinüsleri ve ayrıca McConnell denklemi kullanılarak spin yoğunlukları hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 6.1'de görülmektedir. Bu değerlerin ortorombik yapının karakteristik özelliği ile benzer olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1 ESR parametrelerinin temel değerleri, doğrultu kosinüsleri ve spin yoğunlukları

	<b>Aşırı İnce Yapı Sabiti (mT)</b>	<b>g-Faktörü</b>	<b>Spin Yoğunlukları</b>
$A_{H_a}$	$A_{XX} = 1.77$ $A_{YY} = 1.35$ $A_{ZZ} = 0.72$ $a_{ave} = 1.28$	$g_{XX} = 2.0053$ $g_{YY} = 2.0029$ $g_{ZZ} = 2.0020$ $g_{ave} = 2.0034$	0.457
$A_{H_1=H_2}$	$A_{XX} = 1.23$ $A_{YY} = 0.95$ $A_{ZZ} = 0.82$ $a_{ave} = 1$		0.357
$A_{H_3}$	$A_{XX} = 0.68$ $A_{YY} = 0.54$ $A_{ZZ} = 0.27$ $a_{ave} = 0.49$		0.178

Tablo 6.1'deki verileri göz önüne aldığımızda aşırı ince yapı ve g değerlerinin açığa bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Bundan dolayı da bu parametrelerin tespit edilen radikal için anisotropik olduğu söylenebilir. Bu çalışmada ayrıca ışınlanan tek kristal kaliksarenin kırmızı olan renginin koyu kırmızıya değiştiği gözlemlendi. Bu sonuç bize ışınlamanın yapı içinde renk merkezi oluşturduğunu göstermektedir.

Ayrıca bu çalışmaya ek olarak kaliksaren tek kristalinin 150 Kelvin ile 450 Kelvin arasında sıcaklığa bağlı olarak ESR ölçümleri alındı. Sıcaklığın artışına bağlı olarak çizgi şekillerinin arttığı gözlemlendi. 230K'de 2 çizgiden oluşan spektrumun, 250K'de 4 çizgiden oluştuğu gözlemlendi. Şekil 6.6'da sıcaklığa bağlı olarak alınmış bazı spektrumlar görülmektedir.



Şekil 6.6 ESR çizgi genişliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi (a) 230K, (b) 250K, (c), 350K.

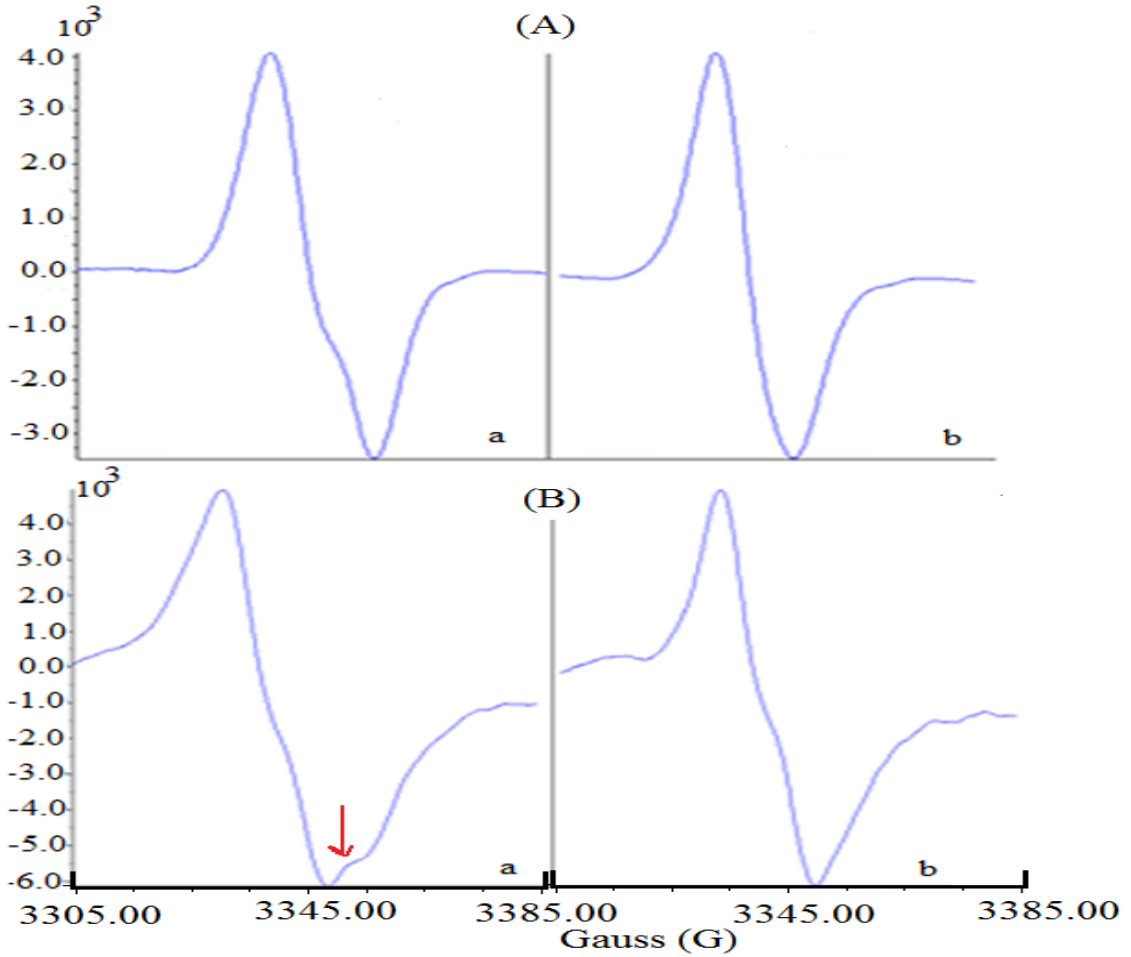
3 gün süresince oda sıcaklığında ESR ölçümleri alındı. Bu ölçümler süresince sinyaller tespit edildi. Elde edilen sonuçlar bize kaliksaren yapı üzerinde oluşturulan radikal yapının karalı olduğunu belirtmektedir.

## 6.2. Calix[4]arene ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren'in İncelenmesi

Bu çalışmamızda polikristal formda olan kaliksaren ve onun bir türevi olan 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren yapılarını gama kaynağına maruz bırakarak göstermiş oldukları değişimleri inceledik. Bu çalışmadaki amacımız ana madde olan kaliksaren, bir değişime uğradığında yani onun bir türevi oluşturduğunda yapıda pozitif veya negatif bir değişim mi oluyor bunu tespit etmektir.

Bu çalışmada 5.0 g, 11.79 mmol p-tert-butylcalix[4]arene karışımı, içinde 5.06 g, 23.442 mmol p-nitrobenzyl bromide ve 1.85 g, 13.45 mmol anhydrous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olan 80 mL CH<sub>3</sub>CN'e 20 saat akıtıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra, karışım CH<sub>3</sub>Cl (100 mL) ile muamele edilmiş ve filtre edilmiştir. Süzülen maddenin 20 mL si düşük basınç altında konsantre edildi. Sonra, CH<sub>3</sub>OH (50 mL) ilave edildi ve soluk beyaz kristaller aşamalı olarak belirdi. Bir kaç saat sonra kristaller 4.5 g (% 90.0) saf bileşik vermek üzere soğuk metanol ile yıkandı ve süzüldü. Elde edilen numunenin bir miktarı 72 saat boyunca oda sıcaklığında

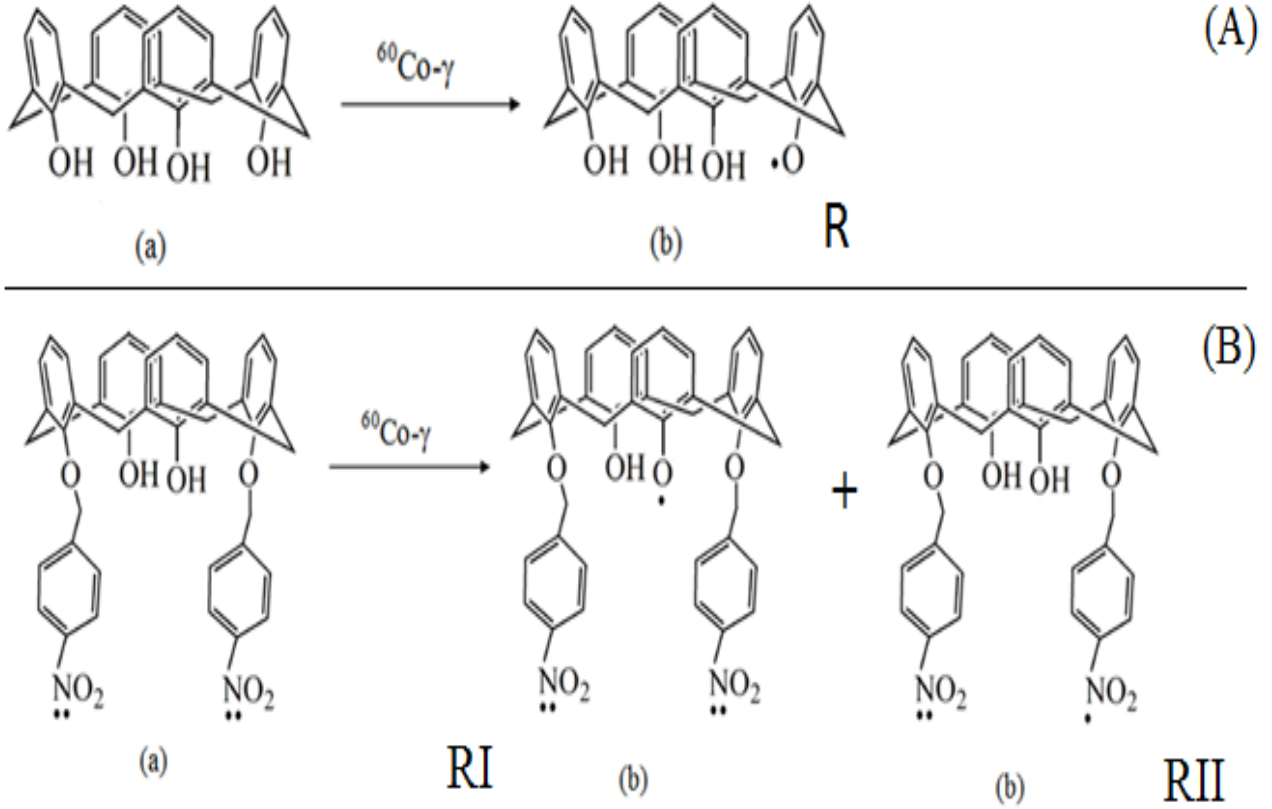
ışınlandı. Işınlanan numunelerin 273K-400K sıcaklık aralığındaki spektrumları alınarak elde edilen veriler analiz edildi. 273K-380K sıcaklık aralığında sıcaklık artışıyla birlikte ışınlanan kaliksarenin ESR spektrumundaki çizgi şiddetlerinde herhangi bir değişim gözlenmedi. Fakat 400K'de spektrumda tek bir çizgi gözlemlendi ve onun şiddeti ise zamanla azaldı. Benzer şekilde kaliksarenin türevi olan ve ışınlanan 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren örneğinden 273K ile 380K sıcaklık aralığında alınan spektrumlarda çizgi şiddetlerinde herhangi bir değişim gözlenmedi fakat 400K'da kaydedilen spektrumun şeklinin, kaliksaren örneğinin 273K sıcaklıkta kaydedilen spektrumu ile aynı olduğu gözlemlendi. Kaydedilen spektrumlardan bazıları aşağıdaki Şekil 6.7'de görülmektedir.



Şekil 6.7 Kaliksaren (A) ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (B) örneklerinden 273K (a) ve 400K (b)'de kaydedilen spektrumlar.

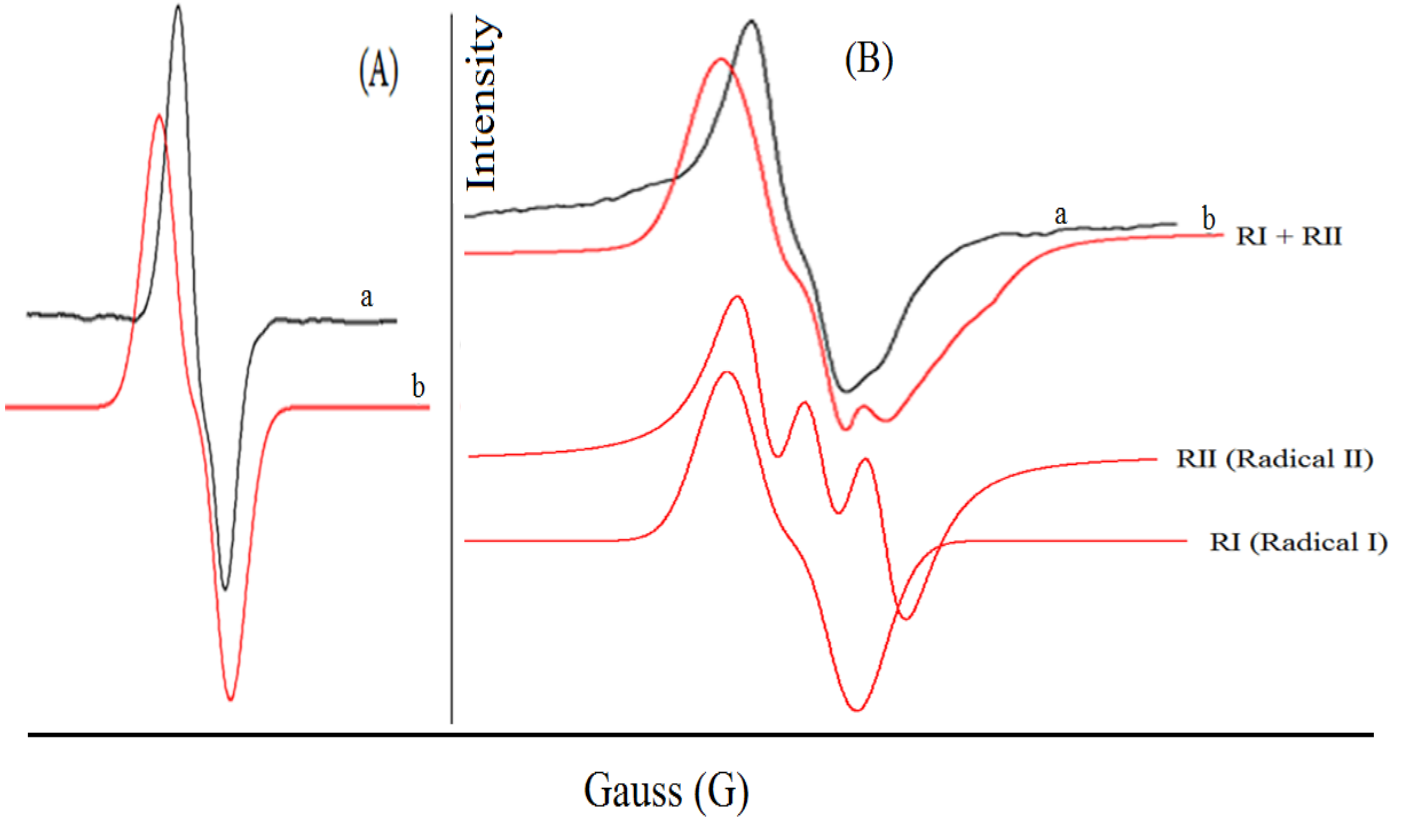
Kaliksaren örneğinden alınan spektrumlar ile kaliksarenin molekül yapısı dikkatlice analiz edildiğinde kaliksaren üzerinde oluşan radikal yapının yapıda bulunan O-H bağının kopması sonucu oluştuğu ve bu bağın kopması ile oluşan çiftlenmemiş elektronlardan birinin oksijen atomu üzerinde durarak en yakındaki H atomu ile etkileştiği ve bu etkileşme sonucunda spektrumda 1:1 şiddetinde bir yarılmamanın oluştuğuna anlaşıldı. 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren örneğinden alınan spektrumlar ve molekül yapısı incelendiğinde kaliksaren örneğinde olduğu gibi O-H bağının kopması sonucu radikal yapı oluştuğu ve bu radikal yapıyı oluşturan çiftlenmemiş elektronunda yine oksijen atomu üzerinde tutulduğu ve en yakınındaki hidrojen atomu ile etkileştiği ve bu etkileşme sonucunda 1:1 şiddetinde yarıлма oluştuğu tespit edildi. Fakat elde edilen bu spektrumlar biraz daha dikkatli incelendiğinde spektrumun uçlarında yarılmaların olduğu tespit edildi. Bu yarılmalar dikkatlice analiz edildiğinde yapıda bulunan azot atomu üzerindeki çiftlenmiş

elektronlardan birinin kopması sonucu oluşan çiftlenmemiş elektronun tutsak edildiği azot atomu ile etkileşerek ikinci bir yarıлма meydana getirdiği anlaşıldı. Elde edilen sonuçlar bize gama ışınları ile kaliksaren örneklerinin etkileşiminin Şekil 6.8’de görüldüğü gibi olduğunu gösterdi.



Şekil 6.8 Kaliksaren (A) ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (B) örneklerinin moleküler (a) ve radikal yapıları (b).

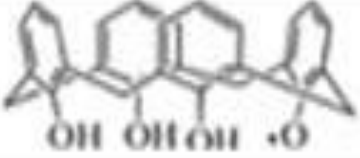
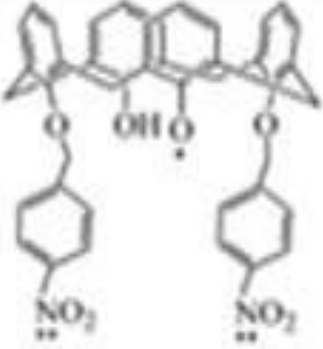
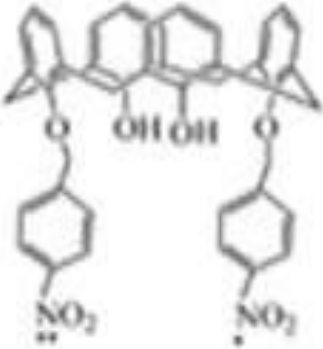
Her iki örnek için elde edilen bu sonuçlar simülasyon programı kullanılarak aşağıdaki Şekil 6.9’de görüldüğü gibi doğrulandı.



Şekil 6.9 Kaliksaren (A) ve 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren (B) örneklerinin deneysel spektrumları (a) ve simülasyonları (b).

Tespit edilen bu radikal yapıların g ve aşırı ince yapı ESR parametreleri hesaplandı. Tablo 6.2'de bu değerler görülmektedir.

Tablo 6.2 Tespit edilen radikal yapılara ait ESR parametreleri

Radical	Hyperfine Parameters Gauss (G)	g-values
	$A_H = 13.41$	2.0099
	$A_H = 6.82$	2.0113
	$A_N = 6.37$	2.0101

Ayrıca kaliksaren örneği ışınlamadan sonra renk değiştirmezken, kaliksaren türevi olan 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]aren örneğinin ise beyaz olan rengi ışınlamadan sonra yeşile döndü. Bu çalışmamızda ayrıca radikal yapıların kararlılıklarını tespit amacıyla her iki örnek üzerinde 2 gün süreyle ESR ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler sonucunda her iki örnekten ESR sinyalleri alındı. Bu durum bize çalıştığımız bu kaliksaren örneklerinin kararlı radikal yapılara sahip oldukları tespit edildi.



## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Projenin ilk basamağında azokaliksaren yapı ionize edici gama kaynağı ile uyarılarak yapıda ne tür radikal oluşumların gerçekleştiği ESR yöntemiyle analiz edilmeye çalışıldı. Deneysel çalışmalar sırasında elde edilen ESR spektrumları bize yapıda ışınlamadan sonra radikalik değişimlerin olduğunu gösterdi. Kaydedilen spektrumlar dikkatlice analiz edildiğinde ışınlama sırasında yapıda bulunan C-H bağının koptuğu ve oluşan çiftlenmemiş elektronun ise C-C zinciri üzerinde dolaştığı ve zamanının birçoğunu ise H atomları yakınında geçirdiği anlaşıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda azokaliksaren yapıda kararlı radikallerin oluştuğu tespit edildi.

Projemizin ikinci ayağında ise kaliksaren ana maddesi ile onun bir türevi olan 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]arene maddesi incelendi. Bu çalışmada amacımız kaliksaren ana maddesinden türetilen maddelerin ana maddeye oranla daha kararlı bir yapıya mı yoksa daha kararsız bir yapıya mı dönüştüğünü tespit etmektir. Bu amaç doğrultusunda her iki numunede aynı süre iyonlaştırıcı gama kaynağını bırakıldı. Işınlamadan hemen sonra her iki örneğin ESR ölçümleri yapıldı. Ölçümler sırasında her iki numuneden ESR sinyalleri kaydedildi. Bu veriler bize her iki yapının da ışınlamadan sonra radikalik anlamda değişime uğradığını gösterdi. Fakat bu çalışmada elde edilen spektrumlar dikkatlice analiz edildiğinde kaliksarenin türevi olan 25,27-di(4-nitrobenzyl)-26,28-dihydroxycalix[4]arene maddesinde 2 farklı radikalik oluştuğu anlaşıldı. Bu durum ise bize türev olan maddenin ana maddeye göre daha az kararlı bir yapıda olduğunu gösterdi. Dolayısıyla bu sonuçlara dayalı olarak kaliksaren türevi olan maddelerin ana madde olan kaliksarene göre daha kararsız yapılar olduğu tezini ileri sürebiliriz.

## KAYNAKLAR

- Andreotti, G.D., Ungaro, R. and Pochini, A., Crystal and Molecular Structure of Cyclo{quater[(5-t-butyl-2-hydroxy-1,3-phenylene)methylene]} toluene (1:1) Clathrate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005, 1979
- Atherton, N.M.. Electron Spin Resonance Theory and Application, John Wiley and Sons-New York. 1973
- Asik, B., Aras, E., Birey, M., Eken M. ESR study of gamma-irradiated N-hydroxysuccinimide . *Radiation Effects and Defects in Solids.* 163 (1): 71-77, 2008
- Benounis, M., Renault N.J., Halouani, H., Lamartine, R., Bonnamour, I.D., Detection of Heavy Metals by an Optical Fiber Sensor with a Sensitive Cladding Including a New Chromogenic Calix[4]arene Molecule. *Material Science and Engineering C*, Vol: 26, pp.364-368, 2006 .
- Bell, S. E. J., Browne, J. K., McKee, et al., Cation complexation by chemically modified calixarenes. 11. Complexation and extraction of alkali cations by calix[5]- and -[6]arene ketones. Crystal and molecular structures of calix[5]arene ketones and Na<sup>+</sup> and Rb<sup>+</sup> complexes. *J. Org. Chem.*, Vol: 63, pp. 489-501, 1998
- Blumenfeld L.A, Kalmanson A.E., Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva. 22:524-(1958).
- Breslow, R., Biomimetic Chemistry and Artificial enzymes. *Acc. Chem. Res.*, Vol: 28, pp.146-153, 1995.
- Deligöz, H., Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (1994).
- Deligöz, H. ve Ercan, N., The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]arene Containing Azo Groups. *Tetrahedron*, Vol: 58(14), pp. 2881-2884, 2002
- Deligöz, H., Azocalixarenes: Synthesis, Characterization, Complexation, Extraction, Absorption Properties and Thermal Behaviours. *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chemistry*, Vol: 55, pp. 197-218 (Review Article) 2006.

- Deligöz, H., Özen, Ö., Selective Extraction of Fe<sup>3+</sup> by Mono- and Di- Azocalix[4]arene Derivatives. *Analytical Letters*, Vol: 43(5), pp. 768-775, 2010.
- Chawla, H.M., Singh, S.P., Sahu, S.N. ve Upreti, S., "Shaping the Cavity of Calixarene Architecture for Molecular Recognition: Synthesis and Conformational Properties of New Azocalix[4]arenes", *Tetrahedron*, Vol: 62, pp. 7854–7865, 2006.
- Chen, Y-J., Chung, W-S., Tetrazoles and para-Substituted Phenylazo-Coupled Calix[4]arenes as Highly Sensitive Chromogenic Sensors for Ca<sup>2+</sup>, *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 4770-4776, 2009 .
- Cornforth, J.W., D'Arcy Hart, P., Nicholls, G.A., Rees, R.J.W., Stock, J.A., Antituberculous Effects of Certain Surface-Active Polyoxyethylene Ethers. *Br. J. Pharmacol.*, Vol: 10, pp. 73-86, 1955.
- Cornils, B. ve Hermann, W.A., Aqueous-phase Organometallic Catalysis: Concept and Applications. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, Vol: 4, pp. 163-180, 1998.
- Dospil, G. ve Schatz, J., Synthesis and Characterization of Imidazole-substituted Calix[4] arenes as Simple Enzyme-mimics with Acyltransferase Activity.. *Tetrahedron Letters*, Vol: 42, pp. 7837–7840, 2001.
- Faucitano, A., Buttafava, A., Montanari, L., Cilurzo, F., Conti, B., Genta, I., Valvo, L. Radiation-induced free radical reactions in polymer/drug systems for controlled release: an ESR investigation. *Radiation Physics and Chemistry*, 67(1): 61-72, 2003
- Górnicki, A., Gutsze, A., Erythrocyte membrane fluidity changes in psoriasis: an ESR study. *Journal of Dermatological Science*. 27(1): 27-30, 2001
- Gutsche, C.D., "Calixarenes", *Acc.Chem. Res.*, 16, 161-70, (1983).
- Gutsche, C.D. and Pagaria , P., "Calixarene.16. Functionalized Calixarenes The Direct Substitution Route" *J. Org. Chem.*, 50, 5795-802, (1985).
- Gutsche, C.D., "Calixarenes", Royal Society of Chemistry, Chambridge, (1989).
- Gutsche, C.D., "*p-ter-Butyl Calix[4]arene*", *Organic Syntheses*, 68, 234-237, (1990).
- Gutsche, C.D., "*p-ter-Butyl Calix[6]arene*", *Organic Syntheses*, 68, 238-242, (1990),
- Gutsche, C.D., "*p-ter-Butyl Calix[8]arene*", *Organic Syntheses*, 68, 243-246, (1990).

- Gutsche, C.D., Calixarenes Revisited; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London, 1998.
- Ikeya. New Applications of Electron Spin Resonance. World scientific publishing Co. Ltd. 1993
- Jin, G., Du, S., Hu, X., The Potentiometric Determination of Peroxide Hydrogen and Glucose on the Glassy Electrode Modified by the Calix[4]arene, *Talanta*, pp. 858-863, 2009.
- Li, Y., Wang, Q., Guo, J., Wu, G., ESR studies on the interaction of calixarenes and free radicals, *Materials Science and Engineering C*, 10, 25-28, 1999.
- Li, L.S., Liu, M. ve diğ., Preparation and Characterization of a *p*-*tert*-butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded Silicagel Stationary Phase for Liquid Chromatography, *J. of Chromotography A.*, Vol: 1040, pp. 53-61, 2004.
- Linga Raju, Ch., Narasimhulu, N.O., Rao, Reddy, B.C.V. Electron paramagnetic resonance, optical and infrared spectral studies on the marine mussel *Arca burnesi* shells. *Journal of Molecular Structure*. 608: 201-211, 2002.
- Maksimov, A.L., Buchneva, T.S., Karakhanov, E.A., Supramolecular Calixarene-based Catalytic Systems in the Wacker-Oxidation of Higher Alkenes. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol: 217, pp. 59-67, 2004.
- Mc.Mahon G., Wall, R., Nolan, K. And Diamond, D., Characterisation of the Ester-Substituted Products of the Reaction of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene and Ethyl Bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD. *Talanta*, Vol: 57, pp. 1119, 2002.
- Memon, S., Uysal, G., and Yilmaz, M., Synthesis and Complexation Studies of *p*-*tert*-butylcalix[4]crown Telomers. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A Vol: 38, no:2, pp.173–184, 2001.
- Molenveld, Peter and Engbersen, Johan F.J. and Reinhoudt, David N., Specific RNA Dinucleotide Cleavage by a Synthetic Calix[4]arene-Based Trinuclear Metallo(II)-Phosphodiesterase. *Angewandte Chemie*, Vol: 38, no:21, pp. 3189-3192, 1999.
- Poole, C.P., Farach, H.A.. The Theory of Magnetic Resonance, Willey Interscience- Newyork 1972.

- Proto A., Giugliano F., Capacchione C., Ethylene Polymerization Promoted by Dinuclear Titanium *p-tert*-butylthiacalix[4]arene Complexes, *European Polymer Journals*, Vol: 45, pp: 2138-2141, 2009
- Puskin, J.S., Wiese, M.B. A spin label study of human lens membranes. *Experimental Eye Research*. 35(3): 251-258, 1982
- Rajca, A, Rajca, S., Padmakumar, R., Calixarene-Based Macrocyclic Nonet (S = 4) Octaradical and Its Acyclic Sextet (S = 5/2) Pentaradical Analogue, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 2091 – 2093, 1994
- Rajca, A., The physical organic chemistry of very high-spin polyradicals. *Adv. Phys. Org. Chem.*, Eds. J. P. Richards, T. Tidwell, 40, 153 – 199, 2005,.
- Rajca, A, Maren P., Sumit M., Suchada R., and Kausik D., 1,3-Alternate calix[4]arene nitronyl nitroxide tetraradical and diradical: synthesis, X-ray crystallography, paramagnetic NMR spectroscopy, ESR spectroscopy, and magnetic studies *Tetrahedron* 63, 10731–10742, 2007.
- Salikhov, T., Walczak, P., Lesniewski, N., Khan, A., Iwasaki, R., Comi, J., Buckey, and Swartz, H. M. ESR spectrometer for clinical applications. *Magnetic Resonance in Medicine*. 54: 1317-1320, 2005.
- Shimada, S. ESR studies on molecular motion and chemical reactions in solid polymers in relation to structure. *Progress in Polymer Science*, 17(6): 1045-1106, 1992.
- Shinkai, S., Molecular Recognition and Calixarenes-Based Host Molecules, *J. Inc. Phenom.*, 7, 193-201, (1989).
- Sok, M., Marjeta, S., Schara, M. Membrane fluidity characteristics of human lung cancer. *Cancer letters*. 139: 215-220, 1999
- Solomons, T.W.G.,: (7. bas. çev. Okay, G.) *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık, İstanbul, Türkiye, 2002.
- Stewart D.R.; Gutsche C. D., The One-Step Synthesis of *p-tert*-Butylcalix[5]arene, *Org. Prep. Proced. Int.*, Vol: 25, pp. 137-139, 1993.
- Tabakçı M., Erdemir, S., Yılmaz M., Preparation, Characterization of Cellulose-Grafted with Calix[4]arene Polymers for the Adsorption of Heavy Metals and Dichromate Anions. *J. of Hazardous Materials*, Vol: 148, pp: 428-435, 2007

- Tanaka A, Yashiro H, Ishigaki A, Murai H. Time-resolved ESR study on complex radical pairs formed in the photolysis of methylene blue included in water-soluble sulfonated calixarenes. *Appl Magn Reson.* 37:581–93, 2010.
- Van Der Ziel A.. *Solid State Physical Electronics (Second Edition)*, By Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1968
- Wertz, J.E., Bolton, J.R.. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications.* Mc-Graw-Hill, New York, 1973
- Yilmaz M., Deligöz, H., Selective Ionophores for Fe<sup>3+</sup> Ion Derived From Calixarenes. *Macromolecular Reports A*, Vol: 31(1-2), pp. 137-144, 1994 .
- Yilmaz M. and Deligöz, H., Studies on Compounds of Uranium(VI) With Two vic-Dioxime Derivatives of Calix[4]arene. *Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem.*, Vol: 28(5), pp. 851-861, 1998.
- Zavoisky, E.. *J. Phys. USSR*, G, 211- 245, 1945.
- Zinke, A. und Ziegler, E., “*Zur Kenntnis des Hartungs-prozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung*”, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 77, 264-72, 1944.

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 2011BSP004
<b>Proje Başlığı:</b> Kaliksaren Yapılarının ESR Tekniği İle İncelenmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Yrd.Doç.Dr. Keziban USTA (Yürütücü) Yrd.Doç.Dr. Özlem Özen KARAKUŞ(Yardımcı)
<b>Projenin Yürütüldüğü Birim:</b> Fen-Edebiyat Fakültesi
<b>Varsa, Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 04.03.2011- ....09.2012
<b>Özet (en çok 70 kelime)</b> Kaliksarenin tek kristal ve türevlerinin ise polikristal formlarını sentezledi. Elde edilen örnekleri gama ışınlarına maruz bırakıldı ve yapılarda meydana gelen değişiklikler ESR yöntemiyle incelendi. Işınlanan örneklerin 120K ile 450K sıcaklık aralığında ölçümler yapıldı. Elde edilen spektrumların analizine göre, kaliksaren türevlerinin daha kararsız bir yapıda oldukları anlaşıldı.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Kaliksaren, Gama Işınları, ESR
<b>Varsa, Projeden Yapılan Yayınlar:</b>