

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**GALLİK ASİT VE ESTERLERİNİN RADYASYON
DUYARLIKLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET OKTAY BAL

BALIKESİR, AĞUSTOS - 2013

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**GALLİK ASİT VE ESTERLERİNİN RADYASYON
DUYARLIKLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR)
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET OKTAY BAL

BALIKESİR, AĞUSTOS - 2013

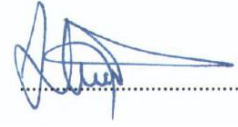
KABUL VE ONAY SAYFASI

Mehmet Oktay BAL tarafından hazırlanan “**GALLİK ASİT VE ESTERLERİNİN RADYASYON DUYARLIKLARININ ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 06.08.2013 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Hasan TUNER



Üye
Prof. Dr. Rifat ÇAPAN



Üye
Prof. Dr. Birol ENGİN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 110T825 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**GALLİK ASİT VE ESTERLERİNİN RADYASYON DUYARLIKLARININ
ELEKTRON SPİN REZONANS (ESR) SPEKTROSKOPİSİ İLE
İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MEHMET OKTAY BAL
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. HASAN TUNER)**

BALIKESİR, AĞUSTOS - 2013

Doğal olarak bulunan fenolik bileşikler olan gallatlar, antioksidan özelliklere sahiptir. Gıda, ilaç ve kozmetik sanayisinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yüksek enerjili radyasyon kullanılarak sanayide kullanılan birçok madde ışınlanıp içerdikleri mikroorganizmalardan arındırılarak sterilize edilmekte ve raf ömrü uzatılmaktadır. Işınlama işlemi olumlu yönde etki oluştururken aynı zamanda ürünlerin doğal yapılarını, yani molekül yapılarını bozarak istenmeyen etkilerin oluşmasına da sebep olabilir. Bu amaçla ışınlanan örneklerin, radyasyonla sterilizasyondan ne derecede etkileneceklerinin belirlenmesi önemlidir. Bu tez çalışmasında kullanılan Gallik Asit (GA), Gallik Asit Monohidrat (GAm) ve Propil Gallat (PG)'ın radyasyon duyarlılıkları belirlenmiştir. Bu örneklerin radyasyon duyarlılıkları, çiftlenimsiz elektrona sahip birimlerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi ile incelendi. Oda sıcaklığında farklı doz değerlerinde ışınlanmış örnekler ait, ölçülen ESR sinyal şiddetlerinden yararlanarak doz-cevap eğrileri oluşturuldu. Oda sıcaklığında mikrodalga gücüne bağlı olarak sinyal şiddeti değişimlerinden yararlanarak, doyum özellikleri belirlendi. Sinyal şiddetlerinin oda sıcaklığının üzerindeki değişimleri ve yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemleri yapılarak, örneklerde radyasyon sonucunda oluşan radikallerin kinetik özellikleri belirlendi. ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türlerinin spektroskopik özellikleri spektrum simülasyonu yapılarak incelendi.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, radyasyon duyarlılığı açısından bakıldığında, incelenen örneklerin şu bağıl sıraya uydukları gözlemlendi: PG > GAm > GA.

ANAHTAR KELİMELELER: elektron spin rezonans (ESR), Gallik Asit (GA), Gallik Asit Monohidrat (GAm), Propil Gallat (PG), radyosterilizasyon, radyasyon dozu, radikal.

ABSTRACT

**INVESTIGATION OF RADIATION SENSITIVITY OF GALLIC ACID
AND ITS ESTERS USING ELECTRON SPIN RESONANCE
SPECTROSCOPY (ESR)
MSC THESIS
MEHMET OKTAY BAL
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS
(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. HASAN TUNER)**

BALIKESİR, AUGUST 2013

Gallates which are naturally occurring phenolic components have an antioxidant activity. They are widely used in food, pharmaceutical and cosmetic industries. Shelf life of many materials used in industry are prolonged and sterilized by purifying them from microorganism by irradiating them with high energy radiation. Although irradiation produces positive effects, it could also produce unexpected effects by making damages in their molecular and natural structure. For this purpose, it is important to determine the affect of the radiosterilization on the irradiated samples. The radiation sensitivity of Gallic Acid (GA), Gallic Acid Monohydrate (GAm) and Propyl Gallate (PG) is determined in this thesis. Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy, which is commonly used to investigate species having unpaired electron, was used to determine the radiation sensitivity of these samples. ESR signal intensities measured using samples irradiated at room temperature to different doses were using to construct the dose-response curves. Changes in signal intensities at room temperature with microwave power were used to evaluate the saturation features. The kinetic features of radiation induced radical species were determined by annealing at high temperatures and by signal intensity changes above room temperature. Spectrum simulation studies were performed to investigate the spectroscopic features of free radicals which contribute to the ESR spectrum.

From performed evaluations it was concluded that investigated samples obey the following order from radiation sensitivity point of view: PG > GAm > GA.

KEYWORDS: electron spin resonance (ESR), Gallic Acid (GA), Gallic Acid Monohydrate (GAm), Propyl Gallate (PG), radiosterilization, radiation dose, radical.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOLE VE KISALTIMA LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 ESR İLE İLGİLİ TEMEL KAVRAMLAR.....	2
1.1.1 ESR Spektroskopisine Genel Bakış	2
1.1.2 Spektroskopik Yarılma Çarpanı (g)	6
1.1.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşimi	8
1.1.4 Hamiltonyen Operatörü	10
1.2 Gama Sterilizasyonu ve Serbest Radikallerin Oluşumu.....	11
2. DENEYSEL TEKNİK	12
2.1 Kimyasal Malzemeler ve Işınlanması	12
2.2 Kullanılan ESR Spektrometresi ve Özellikleri	12
2.3 Mikrodalga Doyum Çalışmaları	14
2.4 Doz-Cevap Çalışması	15
2.5 Tavlama Çalışmaları	15
2.6 Simülasyon Çalışması.....	15
3. BULGULAR	16
3.1 Gallik Asit	16
3.1.1 Gallik Asit'in Molekül yapısı	16
3.1.2 Işınlanmış Gallik Asit'in ESR Spektrumu	16
3.1.3 Gallik Asit'in Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Çalışması	17
3.1.4 Gallik Asit'in Dozimetrik Özellikleri	19
3.1.5 Gallik Asit'in ESR Sinyal Şiddetlerinin Sıcaklıkla Değişimi	21
3.1.6 Gallik Asit'in Tavlama Bulguları	22
3.1.7 Gallik Asit'in Uzun Erimli Sönüm Bulguları	24
3.1.8 Gallik Asit'in ESR Spektrumunun Simülasyonu.....	27
3.2 Gallik Asit Monohidrat.....	29
3.2.1 Gallik Asit Monohidrat'ın Moleküler Yapısı	29
3.2.2 Işınlanmış Gallik Asit Monohidrat'ın ESR Spektrumu	30
3.2.3 Gallik Asit Monohidrat'ın Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Çalışması.....	31
3.2.4 Gallik Asit Monohidrat'ın Dozimetrik Özellikleri	33
3.2.5 Gallik Asit Monohidrat'ın ESR Sinyal Şiddetlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	35
3.2.6 Gallik Asit Monohidrat'ın Tavlama Bulguları	35
3.2.7 Gallik Asit Monohidrat'ın Uzun Erimli Sönüm Bulguları	38
3.2.8 Gallik Asit Monohidrat'ın Simülasyon Çalışmaları	40
3.3 Propil Gallat.....	41
3.3.1 Propil Gallat'ın Moleküler Yapısı	41
3.3.2 Işınlanmış Propil Gallat'ın ESR Spektrumu	42

3.3.3	Oda Sıcaklığında ve 130 K’de Propil Gallat’ın Mikrodalga Doyum Davranışı	42
3.3.4	Propil Gallat’ın Dozimetrik Özellikleri	44
3.3.5	Propil Gallat’ın Sıcaklıkla Sinyal Şiddetinin Değişimi	46
3.3.6	Propil Gallat’ın Tavlama Çalışması.....	46
3.3.7	Propil Gallat’ın Uzun Erimli Sönüm Bulguları	48
3.3.8	Propil Gallatı’ın ESR Spektrum Simülasyonu.....	49
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	52
5.	KAYNAKLAR	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Spini $\frac{1}{2}$ olan sistemin dış manyetik alan altında Zeeman yarılması sonucunda oluşan enerji düzeyleri.....	4
Şekil 1.2: Alan taramalı bir spektrumda a) Soğurma eğrisi, b) Soğurma eğrisinin birinci türevi.....	6
Şekil 2.1: Bir ESR spektrometresinin blok diyagramı ve bileşenleri	13
Şekil 2.2: a) Helmholtz bobinleri ile kaydedilen türev eğrisi, b) ESR soğurma eğrisi	14
Şekil 3.1: GA'in molekül yapısı	16
Şekil 3.2: 20 kGy doza maruz bırakılmış GA'in ESR spektrumu	17
Şekil 3.3: İyonize radyasyona maruz bırakılmış GA'in oda sıcaklığında 0.025 ve 0.8 mW MD güç değerlerinde kaydedilen ESR spektrumları	18
Şekil 3.4: 11 kGy doza maruz bırakılmış GA'in MD doyum eğrileri	19
Şekil 3.5: GA'in a) 2 nolu sinyalin, b) 1 ve 3 nolu sinyallerin, c) Spektrum altında kalan alanın doz-cevap eğrileri, semboller deneysel dataları sürekli çizgi $I = aD^2 + bD + c$ fonksiyonunu yansıtmaktadır	20
Şekil 3.6: İyonize radyasyona maruz bırakılmış GA'in ESR sinyal şiddetlerinin sıcaklıkla değişimi	22
Şekil 3.7: 11 kGy doza maruz bırakılmış GA'in tavlama sürecinin sonunda elde edilen sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgiler $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir	23
Şekil 3.8: GA'in Arrhenius eğrisi, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir	24
Şekil 3.9: GA ESR spektrumlarının a) 2 nolu, b) 1 ve 3 nolu sinyallerin, c) Spektrum altında kalan alanın sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir	26
Şekil 3.10: a) GA deneysel ve önerilen modele göre, b) R1, c) R2, d) R3 ve e) Bilinmeyen bir radikal için elde edilen spektrumlar	29
Şekil 3.11: GAM'ın molekül yapısı	30
Şekil 3.12: 20 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın ESR spektrumu	31
Şekil 3.13: İyonize radyasyona maruz bırakılmış GAM'ın oda sıcaklığında 0.005 ve 4.025 mW MD güç değerlerinde kaydedilen ESR spektrumları	32
Şekil 3.14: 11 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın mikrodalga doyum eğrileri	32
Şekil 3.15: GAM'ın a) 2 nolu, b) 1 ve 3 nolu sinyallerin, c) Spektrum altında kalan alanın doz cevap eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1(1 - e^{-k_1D}) + A_2(1 - e^{-k_2D})$ fonksiyonunu temsil etmektedir	34
Şekil 3.16: 10 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 3.17: 11 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın tavlama işlemi sonucunda elde edilen sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir	37

Şekil 3.18: GAM'ın Arhenius eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir	37
Şekil 3.19: GAM ESR spektrumlarının a) 1, 2 ve 3 nolu sinyallerin, b) Spektrum altında kalan alanın sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir	39
Şekil 3.20: a) Işınlanmış GAM'ın deneysel, b) kuramsal, c) R1 radikalinin, d) R2 radikalinin ve e) R3 radikalinin kuramsal ESR spektrumu	41
Şekil 3.21: PG'ın molekül yapısı	41
Şekil 3.22: 20 kGy doza maruz bırakılmış PG'ın ESR spektrumu	42
Şekil 3.23: İyonize radyasyona maruz bırakılmış PG'ın 130K'de ve 2.53 mW'de kaydedilmiş ESR spektrumu.....	43
Şekil 3.24: PG'ın a) 290 K, b) 130 K'de MD doyum eğrileri	43
Şekil 3.25: PG'ın a) Sinyal şiddetlerinin kaydedilmesiyle, b) Spektrum altında kalan alanın hesaplanması ile oluşturulan doz-cevap eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = aD^2 + bD + c$ fonksiyonunu temsil etmektedir	45
Şekil 3.26: 10 kGy doza maruz bırakılmış PG'ın sıcaklıkla değişimi a) Sinyal şiddetine, b) Spektrum altında kalan alana göre.....	46
Şekil 3.27: 10 kGy doza maruz bırakılmış PG'ın tavlama işlemi sonucunda elde edilen sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir	47
Şekil 3.28: PG'ın Arhenius eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir	47
Şekil 3.29: PG ESR spektrumlarının a) Sinyal şiddetlerinin, b) Spektrum altında kalan alanların sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgiler $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir	48
Şekil 3.30: a) PG'ın ışınlanması sonucunda kaydedilen ESR spektrumu, b) Kuramsal olarak elde edilen, c) R1 ve d) R2 radikalleri için hesaplanan spektrumlar	51
Şekil 4.1: Benzer şartlar altında PG, GAM ve GA'ın radyasyon duyarlılığının karşılaştırılması	53

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: ESR spektrometresinin çalışma bantları.....	5
Tablo 3.1: GA doz-cevap eğrilerinin fit fonksiyonları ve parametreleri	21
Tablo 3.2: Yüksek sıcaklıklarda tavlanan GA'in fit fonksiyonuna ait parametre değerleri	24
Tablo 3.3: Oda sıcaklığında GA'in (50 günde) ESR sönümü için fit fonksiyonuna ait parametre değerleri	25
Tablo 3.4: 20 kGy doza maruz bırakılmış GA'in ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türlerinin yapıları, radikal oranları ve spektroskopik parametre değerleri	28
Tablo 3.5: GAM doz-cevap eğrilerinin fit fonksiyonları ve parametreleri.....	33
Tablo 3.6: Yüksek sıcaklıklarda tavlanan GAM'ın fit fonksiyonuna ait parametre değerleri ve serbest radikallerin aktivasyon enerjileri	36
Tablo 3.7: Oda sıcaklığında GAM'ın (50 günde) ESR sönümü için fit fonksiyona ait parametre değerleri	38
Tablo 3.8: 20 kGy radyasyona ışınlanmış GAM'ın ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türleri, radikal oranları, spektroskopik parametre değerleri	40
Tablo 3.9: PG'in doz-cevap eğrilerinin fit fonksiyonları ve parametreleri	44
Tablo 3.10: Tavlama işlemi ile elde edilen sönüm eğrilerini tanımlayan fonksiyona ait parametre değerleri	48
Tablo 3.11: Oda sıcaklığında PG'nin (63 günde) ESR sönümü için fit fonksiyonuna ait parametre değerleri	49
Tablo 3.12: 20 kGy radyasyona maruz bırakılmış PG'in ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türlerinin yapıları, radikal oranları, spektroskopik parametre değerleri	50

SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

ESR	Elektron Spin Rezonans
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
β	Bohr Manyetonu ($9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$)
h	Planck Sabiti ($6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
v	Frekans
D	Radyasyon Dozu
k	Sönüm sabiti
k_b	Boltzman Sabiti ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)
g	Spektroskopik yarıлма çarpanı
A	Aşırı ince yapı sabiti
H_R	Rezonans alanı
S	Spin açısal momentumu
μ	Manyetik moment
m_s	Elektron spin kuantum sayısı
S_z	z yönünde yönelmiş açısal momentum operatörü
\mathcal{H}	Enerji Hamiltonyeni
GA	Gallik Asit
GAm	Gallik Asit Monohidrat
PG	Propil Gallat
k.b.	Kaba birim
MD	Mikrodalga
EM	Elektromanyetik

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, her konuda göstermiş olduğu hoşgörü ve desteklerinden dolayı çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan TUNER'e

Çalışmamıza maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) na

Çalışma ortamlarını bizimle paylaşan Hacettepe Üniversitesi Manyetik Rezonans Laboratuvarı araştırma grubuna,

Spektrum similasyon çalışmaları konusunda bilgilerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Mustafa POLAT hocama,

Göstermiş olduğu sabrından dolayı paylaşımcı yapıya sahip çalışma arkadaşım Mehmet Ali KAYIKÇI'ya

Her konuda fikirlerine güvendiğim ve her zaman yardımını esirgemeyen arkadaşım Nuri CAN'a ve Emine KADIOĞLU'na

Eğitim hayatımın her aşamasında olduğu gibi yüksek lisans süreci boyunca fikirlerime saygı gösteren ve her türlü konuda bana karşı göstermiş oldukları sabır ve desteklerinden dolayı aileme

Teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında doğal olarak elde edilebilen Gallik Asit (GA), Gallik Asit Monohidrat (GAm) ve GA esteri olan Propil Gallat'ın (PG) radyasyon duyarlılıkları incelenmiştir. Bu bileşikler gıda, ilaç ve kozmetik endüstrisinde antioksidan ve koruyucu olarak kullanılmaktadır [1, 2]. Üzüm, sumak, çay yaprakları, meşe ağacının kabuğunda yoğun bir şekilde bulunan GA bitkilerde doğal olarak bulunan polifenoldür [3, 4]. Etkili bir antimikrobiyal bileşik olan GA geleneksel antioksidatif ve antimikrobiyal gıda katkı maddelerinin geliştirilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [5]. GA sağlığa zarar vermeden kanser hücrelerini zehirleme, mutasyonunu engelleme, iltihap söktürücü, mantar önleyici, şeker ve sedef hastalığını tedavi etmek için kullanılır ve çeşitli analitlerin fenol içeriklerini belirlemede standart ürün etkileri bulunmaktadır [4, 5]. Bu özellikleri ile gıda, ilaç ve kozmetik sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

GA gibi tanninin hidrolizinden elde edilebilen GAm'ın, GA ile benzer uygulama alanları bulunmaktadır. Farmakolojik özelliği ile hemostatik kanamayı durdurucu ajan olarak kullanılmakta, antibakteriyel ve mantar önleyici davranışlar sergilemektedir [6].

GA'in diğer gallat esterleri gibi PG da koruyucu gıda katkı maddesi (E310) olarak kullanılmakla birlikte ilaç ve kozmetik sanayilerinde antioksidan olarak kullanılmaktadır. Avrupa birliği direktiflerine göre katı ve sıvı yağlarda kullanılması makul görülen miktarı 200 mg/kg dır [7]. PG diğer antioksidanlar ile birlikte kullanıldığında diğerlerinin etkisini arttırmak gibi bir özelliği de bulunmaktadır. [1].

1.1 ESR İLE İLGİLİ TEMEL KAVRAMLAR

1.1.1 ESR Spektroskopisine Genel Bakış

Spektroskopi, elektromanyetik dalganın madde ile etkileşmesi sonucu atom, molekül, iyon vb yapılar tarafından soğurulan ya da salınan enerjiyi inceleyerek madde hakkında bilgi elde etme yöntemidir. Soğurulan veya salınan enerjinin frekansı enerji düzeylerinin ölçüsü olduğundan frekansın ölçülmesi ile çalışılacak olan spektroskopik teknik belirlenebilir [8, 9].

Çoğu spektroskopik teknikte radyasyonun elektrik alan bileşeni ile parçacıkların etkileşmesi çalışılırken, radyasyonun manyetik alan bileşeni ile manyetik dipol içeren parçacıkların etkileşme girme beklentisi manyetik rezonansın temelini biçimlendirmektedir [10]. Sistem üzerine uygulanan manyetik alan etkileşmelerini inceleyen teknikler sırasıyla, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) diğer adıyla Elektron Spin Rezonans (ESR) dir. NMR yöntemi ile çekirdek spininden kaynaklanan manyetik dipoller ile manyetik alanın etkileşimi incelenmekteyken ESR yöntemi ile elektronun spin ve yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik dipolün manyetik alan ile etkileşmesi incelenmektedir [8, 10].

ESR tekniği ile ;

- Geçiş iyonları içeren aktinid iyonlar: Genel olarak beş veya yedi çiftlenimsiz elektron içeren sistemler,
- Katılardaki noktasal kusurlar: Kristallerde negatif iyon boşluğunda elektron tuzaklanması,
- İletim elektronu bulunduran sistemler: Yarı iletkenler ve metallar,
- Bir veya daha fazla sayıda çiftlenimsiz elektronu olan sistemler,
- Katı, sıvı veya gaz fazındaki serbest radikaller incelenebilir [9].

Çiftlenimsiz elektrona sahip sistemleri inceleyen ESR tekniğinin kuramsal olarak anlaşılabilmesi için elektronun, manyetik alanın varlığındaki davranışı incelenmelidir. Elektron doğal olarak spin ve yörünge hareketleri sayesinde manyetik

dipol momente sahiptir. Bu dipol momentler çeşitli şekillerde bağlaşım kurarak elektrona toplam bir S açısal momentumu kazandırır [10]. Manyetik alana doğru yönelen açısal momentum ile manyetik moment arasındaki ilişki

$$\vec{\mu} = -g \frac{\beta}{\hbar} \vec{S} \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada g spektroskopik yarıлма çarpanı, \hbar Planck sabiti (1.0545×10^{-34} J/s), β Bohr manyetonudur (9.274×10^{-24} J/T). Durgun H manyetik alanında bulunan çiftlenimsiz elektronun enerjisi \mathcal{H} Hamiltonyen operatörü ile (2.2) eşitliğindeki gibi ifade edilir.

$$\mathcal{H} = -\mu H \quad (2.2)$$

Manyetik momentin enerji özdeğeri ifadesi, \mathcal{H} hamiltonyenine yerleştirerek Elektronik Zeeman etkileşmesi (2.3) eşitliğindeki gibi elde edilir.

$$\mathcal{H} = g \frac{\beta}{\hbar} \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (2.3)$$

Sistem üzerine uygulanan manyetik alanın doğrultusunun z eksenini boyunca olması durumunda \mathcal{H} hamiltonyeni

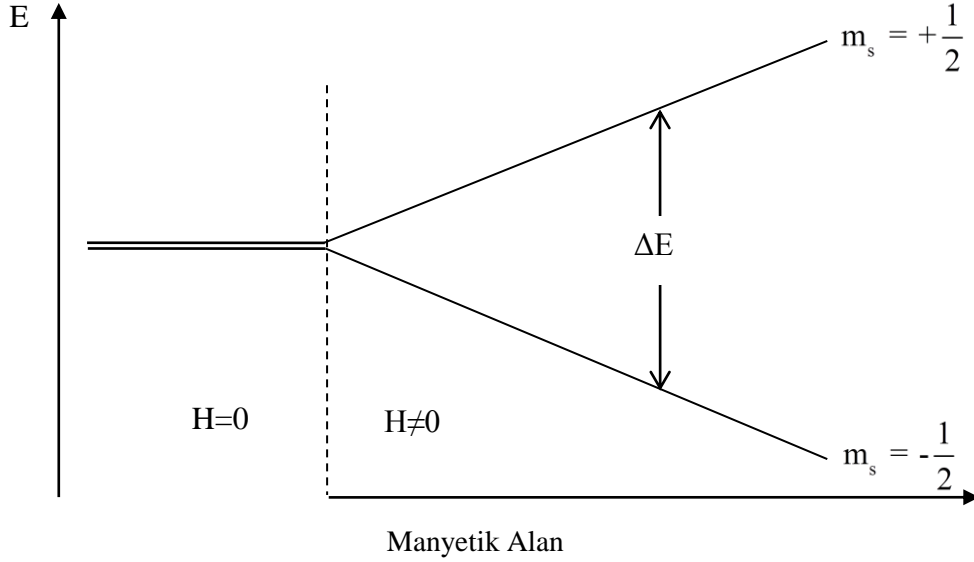
$$\mathcal{H} = g\beta H S_z \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. S_z elektron spin operatörüne bağlı (2.4) eşitliği, operatörün $\pm \frac{1}{2}$ değerleri ile sistemin sahip olduğu enerji özdeğerlerinin hesaplanmasını sağlar ve

$$E_\alpha = \frac{1}{2} g\beta H \quad E_\beta = -\frac{1}{2} g\beta H \quad (2.5)$$

iki düzeye ayrılan enerji, E_α ve E_β olarak (2.5) eşitliklerindeki gibi ifade edilir. Yani çiftlenimsiz elektron içeren bir sistem üzerine manyetik alan uygulanması durumunda, çakışık bir biçimde bulunan enerji düzeyleri, aralarında ΔE kadar enerji

farklı olacak şekilde ikiye ayrılır [8]. Manyetik alanın varlığı durumunda oluşan enerji düzeyleri Şekil 1.1’de görülmektedir.



Şekil 1.1: Spini 1/2 olan sistemin dış manyetik alan altında Zeeman yarılmaları sonucunda oluşan enerji düzeyleri

Sisteme elektromanyetik (EM) dalgası uygulanırsa sistem EM dalgadan enerji soğurur. Sistem tarafından soğurulan enerjinin düzeyler arasındaki enerji farkına eşit olması durumu rezonans olarak ifade edilir. Rezonans durumundaki sistemi tanımlayan eşitlik (2.6) da görülmektedir [8].

$$h\nu_0 = \Delta E \quad (2.6)$$

Burada ν_0 elektromanyetik dalganın frekansıdır ve rezonans koşulunun

$$h\nu_0 = g\beta H_R \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilmesi durumunda elde edilen H_R manyetik alan değeri rezonans alanıdır. Bu eşitliğe uyacak şekilde spin sisteminin soğurduğu enerjinin gözlenmesi ESR tekniği olarak bilinir. Rezonans koşulu sistemin içinde bulunduğu manyetik alan ile sistemin frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir eşitliktir. Böylelikle bir ESR spektrumu iki şekilde elde edilebilmektedir;

- Manyetik alan sabit tutulup frekans taranarak ya da
- Frekans sabit tutulup manyetik alan taranarak .

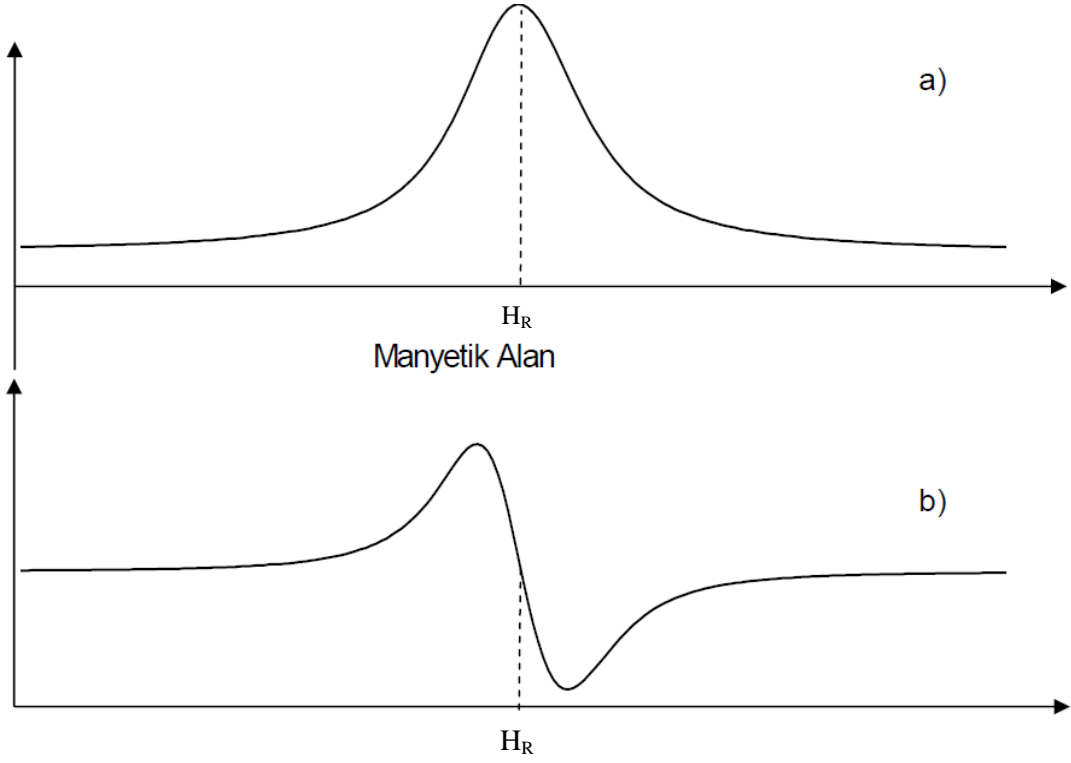
Bu iki yöntemden ikincisi pratikte çözünürlüğün artırılması ve manyetik alanın değiştirilmesinin daha kolay olması bakımından tercih edilmektedir [11]. Modern ESR çalışmalarında kullanılan frekans aralıkları Tablo 1.1’de olduğu gibi sıralanmaktadır. X bandı ESR dozimetri uygulamalarında, örnekteki su içeriği ve örnek büyüklüğüne hassasiyet konusunda iyi uyum gösterdiği için çalışmalarda en çok tercih edilen banttır. Yüksek frekanslı Q ve W yüksek hassasiyet sağlamakla birlikte numunedeki su içeriği tarafından oldukça etkilenmektedir. Su miktarının fazla olması durumunda çalışılması en uygun olan L ve S bantları hassasiyet konusunda X banttan daha zayıf kalmaktadırlar [12].

Tablo 1.1: ESR spektrometresinin çalışma bantları

Mikrodalga Bant	Frekans (GHz)
L	1
S	3
X	9.75
Q	34
W	94

Sistem üzerine uygulanan manyetik alanın soğurma enerjisine göre değişimi ve onun birinci türevi olan eğriler Şekil 1.2’de görülmektedir.

Bir ESR spektrumunun tanımlanabilmesi için bazı parametre değerlerine, bu parametrelerin nasıl oluştuğuna ve yorumuna ihtiyaç duyulmaktadır. Çiftlenimsiz elektronu bulunan yapıları inceleyen ESR yöntemi için spektroskopik yarıлма çarpanı g , aşırı ince yapı sabiti A ve spin hamiltonyeni parametreleri belirlenmelidir.



Şekil 1.2: Alan taramalı bir spektrumda, a) Soğurma eğrisi, b) Soğurma eğrisinin birinci türevi

1.1.2 Spektroskopik Yarılma Çarpanı (g)

Genel olarak katı ve sıvı sistemlerde sürekli dalga yöntemiyle elde edilen ESR spektrumlarının g spektroskopik yarılma çarpanı ve rezonans alanının belirlenmesi ile sistem karakterize edilmektedir. Serbest bir elektronun g değeri yaklaşık olarak 2.0023'tür. Ancak ESR ile incelenen sistemlerdeki çiftlenimsiz elektronlar aynı manyetik alan değerinde rezonansa ulaşmazlar. Bu yüzden ölçülen g değeri serbest elektronunkinden farklı olacaktır. Bu duruma, çiftlenimsiz elektronun yörüngesel hareketleri ve/veya çevresi ile olan etkileşimleri sebep olmaktadır [8, 11].

İncelenen örneğin sıvı olması durumunda, manyetik sistem hızlı ve gelişigüzel hareketler yaptığı için g çarpanı simetrik özellik göstermektedir ve skaler bir büyüklüktür. Örneğin katı olması durumunda çalışmalar tek kristaller veya toz örnekler ile yapılmaktadır. Tek kristal örneklerinde katı örgü içinde bulunan bir atom ya da paramanyetik iyonu çevreleyen diğer atom ya da iyonların oluşturduğu kristal alan açıl momentumun dış manyetik alan ile yönelmesini kontrol etmektedir.

Kristal simetriye ek olarak çiftlenimsiz elektron merkezlerindeki bölgesel simetrinin de etkisi vardır. Bölgesel simetri etkisi göz önünde bulundurulmasıyla g spektroskopik yarıma çarpanı, kübik, eksenel ve rombik olarak üç sınıfa ayrılmaktadır. Yapının kübik olması durumunda sistem izotropik durumdadır, diğer eksenel veya rombik yapılarda elde edilen sonuçlar anizotropiktir [10].

Bir çiftlenimsiz elektronun sahip olduğu toplam açısal momentum \vec{J} ve ona karşı gelen manyetik moment $\vec{\mu}_J$,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.8)$$

$$\vec{\mu} = \mu_L \cos(\vec{L}, \vec{J}) + \mu_S \cos(\vec{S}, \vec{J}) \quad (2.9)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Yörünge ve spin açısal momentleri ile uyumlu olan spin ve yörünge manyetik momentlerinin tanımlarından ve kosinüs teoreminden faydalanılarak

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir.

Molekül ya da kristal örgü içinde bulunan atom ya da paramanyetik iyonlarda toplam manyetik momentumun oluşumu örgü tarafından oluşturulan iç alanlar tarafından kontrol edilir. Bu durumda sistemin etkin spektroskopik yarıma çarpanına ve etkin spin açısal momentuma sahip olduğu ifade edilir. Çoğu sistemde manyetik moment vektörü etkin spin vektörüne paralel değildir. Bu nedenle manyetik moment vektörü sistem üzerine uygulanan dış manyetik alanın yönelmesine bağlı olarak değişir. Bu değişim (2.11) eşitliğinde verilen tensör şeklindeki g spektroskopik yarıma çarpanı ile gerçekleşir.

$$\underline{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Tensör biçimde ifade edilen g çarpanı ekstenel simetri olması durumunda

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir ve g_{xx} ve g_{yy} , g_{\perp} olarak, g_{zz} de g_{\parallel} olacak şekilde ifade edilmektedir. Rombik yapı olması durumunda

$$g^2 = g_x^2 \cos^2 \theta_{H,x} + g_y^2 \cos^2 \theta_{H,y} + g_z^2 \cos^2 \theta_{H,z} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\theta_{H,x}$, $\theta_{H,y}$, $\theta_{H,z}$ dışardan uygulanan manyetik alan ile x, y, z eksenleri arasında kalan açılardır.

1.1.3 Aşırı İnce Yapı Etkileşimi

Bir molekül ya da kristal örgü içinde bulunan çiftlenimsiz elektron, spin kuantum sayısı sıfırdan farklı çekirdek ile etkileşime uğrar. Bu etkileşme sonucu oluşan enerji düzeylerindeki yarılmalara aşırı ince yapı yarılması olarak tanımlanır [8, 11].

Çekirdeğin manyetik kuantum sayısı m_I , $2I + 1$ değer aldığı için m_S den kaynaklanan her bir enerji düzeyi de $2I + 1$ tane enerji düzeyine yararılır.

Manyetik sistemlerde aşırı ince yapı yarılmalarının iki temel nedeni vardır. Bunlar; Fermi etkileşmesi sonucu ortaya çıkan aşırı ince yapı yarılmaları, yönelmeden bağımsız oluştukları için izotropik aşırı ince yapı yarılması olarak adlandırılırlar, ikincisi çiftlenimsiz elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi sonucu oluşan aşırı ince yapı yarılmaları, yönelmeye bağlı olduğu için anizotropik aşırı ince yapı yarılması olarak adlandırılırlar [8].

Genelde sıvı örneklerin incelenmesinde karşılaşılan izotropik aşırı ince yapı terimi A'nın, Fermi teoremi aracılığı ile skaler bir büyüklük olduğu (2.14) eşitliği ile görülmektedir.

$$H_F = hA\vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.14)$$

Molekül veya kristal örgü içinde bulunan çiftlenimsiz elektron durumunda aşırı ince yapı terimi, sistem üzerine uygulanan manyetik alanın yönüne göre değişim göstermektedir. Farklı durumlardaki aşırı ince yapı yarıлма tensörünü inceleyecek olursak;

- 1- İzotropik g tensörüne sahip bir sistem için, sistem üzerine uygulanan manyetik alan (xy), (xz) ve (yz) düzlemlerindeki çeşitli yönelmeleri için

$$T_{(0)} = \sqrt{(T_{xx}l_x + T_{yx}l_y + T_{zx}l_z)^2 + (T_{xy}l_x + T_{yy}l_y + T_{zy}l_z)^2 + (T_{xz}l_x + T_{yz}l_y + T_{zz}l_z)^2} \quad (2.15)$$

şeklinde olacaktır. Burada T ler aşırı ince yapı tensörünün elemanları, l ler de yön kosinüsleridir. Her bir düzlem için üç farklı $T_{(0)}$ tensörü elde edilir ve elde edilen ifadelerden tensör elemanları elde edilir.

- 2- $T_{(0)}$ tensörünün aksenal simetriye sahip olması durumunda, \bar{g} tensörünün anizotropikliği ihmal edilecek kadar küçüktür ve \bar{g} tensörünün izotropik olduğu düşünülür. u,v,w gibi bir eksen takımında incelenmekte olan $T_{(0)}$ tensörü için w simetri eksenini seçilirse bu eksen doğrultusundaki T_w asal değer $T_{||}$ ve $T_u = T_v = T_{\perp}$ olacaktır ve

$$T_{(0)} = \{T_{||}^2 \cos^2 \theta + T_{\perp}^2 \sin^2 \theta\}^{1/2} \quad (2.16)$$

- 3- İzotropik ve anizotropik aşırı ince yapı etkileşmelerinin bir arada gözlenmesi durumunda, izotropik aşırı ince yapı çarpanı A, aksenal

simetri gösteren toplam \bar{T} tensörünün ve dipol dipol etkileşmesinden kaynaklanan T_{\parallel} ve T_{\perp} tensörlerinin bileşenleri cinsinden

$$T_{(\theta)} = \{(A + T_{\parallel})^2 \cos^2 \theta + (A + T_{\perp})^2 \sin^2 \theta\}^{1/2} \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanır.

1.1.4 Hamiltonyen Operatörü

Çiftlenimsiz elektronu bulunan yapılar üzerine manyetik alan uygulanması durumunda çakışık durumda bulunan enerji düzeyleri yarılr, ve sistemin maruz kalmış olduğu etkin manyetik alan durumuna göre çiftlenimsiz elektron farklı etkileşmelere uğramaktadır. Bu etkileşmelerin toplam enerji hamiltonyeni cinsinden ifade edilmesi

$$\mathcal{H} = \frac{\beta}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I} - g_n \frac{\beta_n}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (2.18)$$

şeklinindedir. Bu ifadede bulunan terimler sırasıyla elektron Zeeman, sıfır alan, aşırı ince yapı, çekirdek kuadrapol ve çekirdek Zeeman enerji terimlerini ifade etmektedir.

Elektron spin kuantum sayısı $m_s < 1$ ve çekirdek spin kuantum sayısı $m_I < 1$ olması durumunda ikinci ve dördüncü terimler sıfırdır. Elektron Zeeman etkileşmesi ile karşılaştırıldığında çok küçük olan çekirdek Zeeman etkileşmesi çoğu zaman ihmal edilir ve sistemi niteleyen hamiltonyen operatörü elektron Zeeman etkileşmesi ile aşırı ince yapı etkileşmesine bağlı olarak ifade edilir [8]. Işınlama veya kimyasal tepkime sonucu oluşan serbest radikaller göz önünde bulundurularak yapılan ESR çalışmalarında etkili olan spin hamiltonyeni üç terimden oluşmaktadır [8] ve

$$\mathcal{H} = \frac{\beta}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} + \hbar \vec{S} \cdot \vec{T} \cdot \vec{I} - g_n \frac{\beta_n}{\hbar} \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

1.2 Gama Sterilizasyonu ve Serbest Radikallerin Oluşumu

Gıdalarda mikrobiyolojik bozulmaların geciktirilmesi veya tamamen engellenmesi için çeşitli muhafaza yöntemleri kullanılmaktadır. Kuru sıcak hava ile sterilizasyon, basınçlı buharla sterilizasyon, ethilen oksit sterilizasyon, formaldehit sterilizasyon, gaz plazma sterilizasyonu ve radyosterilizasyon sıklıkla kullanılan sterilizasyon yöntemleridir [13]. Bu yöntemlerden biri radyosterilizasyon yüksek enerjili gama ışını, X ışınları ve hızlandırılmış elektron ile neredeyse tüm mikroorganizmaların etkili bir biçimde yok edilmesi veya öldürülmesi işlemi olarak tanımlanır. Gama ışınları ^{60}Co ve ^{137}Cs kaynaklarından, X ışınları enerjisi 5 MeV ve daha düşük enerjide çalışan kaynaklarda, hızlandırılmış elektronlar ise 10 MeV ve daha düşük enerjide çalışan jeneratörlerde üretilmektedir. Çok sayıda yöntem içerisinde seçimin yapılmasında sterile edilecek materyalin hacmi, kalınlığı ve sterilizasyonun amacı önemli etkenlerdir [14].

Bu yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan radyosterilizasyon tekniği, sterilize edilecek maddenin iyonize ışına maruz bırakılması ilkesine dayanır. Yaygın bir biçimde tercih edilmesinde etkin olan avantajları, gama ışınlarının yüksek giriciliği ve böylece etkili sterilizasyonun gerçekleştirilmesi, düşük sıcaklık değişimi ve kolay validasyon işleminin yapılabilmesi ve sterilizasyon sonucunda kalıntı bırakmamasıdır [14].

Madde ile etkileşmesi sonucunda molekül içi veya moleküller arası bağların koparılmasına sebep olacak büyüklükte enerji taşıyan ışınlar iyonize ışın olarak tanımlanmaktadır. İyonize ışınların karakteristik enerji aralığı 1 keV ile 30 MeV dir [14]. Materyal içerisine giren iyonize ışın ortamda etkileşimlere girecektir ve etkileşime girdiği molekülleri iyonlaştıracaktır. İyonize olan moleküller radyasyondan kazanmış oldukları enerji ile ortamdaki diğer molekülleri de uyaracak büyüklükte enerjiye sahip olur. Bu şekilde oluşan molekül parçaları radyolitik ara ürün olarak tanımlanmaktadır [15]. Çiftlenimsiz elektronu olan molekül parçaları da serbest radikal olarak adlandırılmaktadır. Bu işlemler boyunca madde tarafından soğurulan enerji miktarının ölçümleri Gray (Gy) biriminde yapılmaktadır. Bir Gy, bir kilogram örnek tarafından soğurulan 1 Joule'lük enerji miktarı şeklinde yapılmaktadır [14].

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1 Kimyasal Malzemeler ve Işınlanması

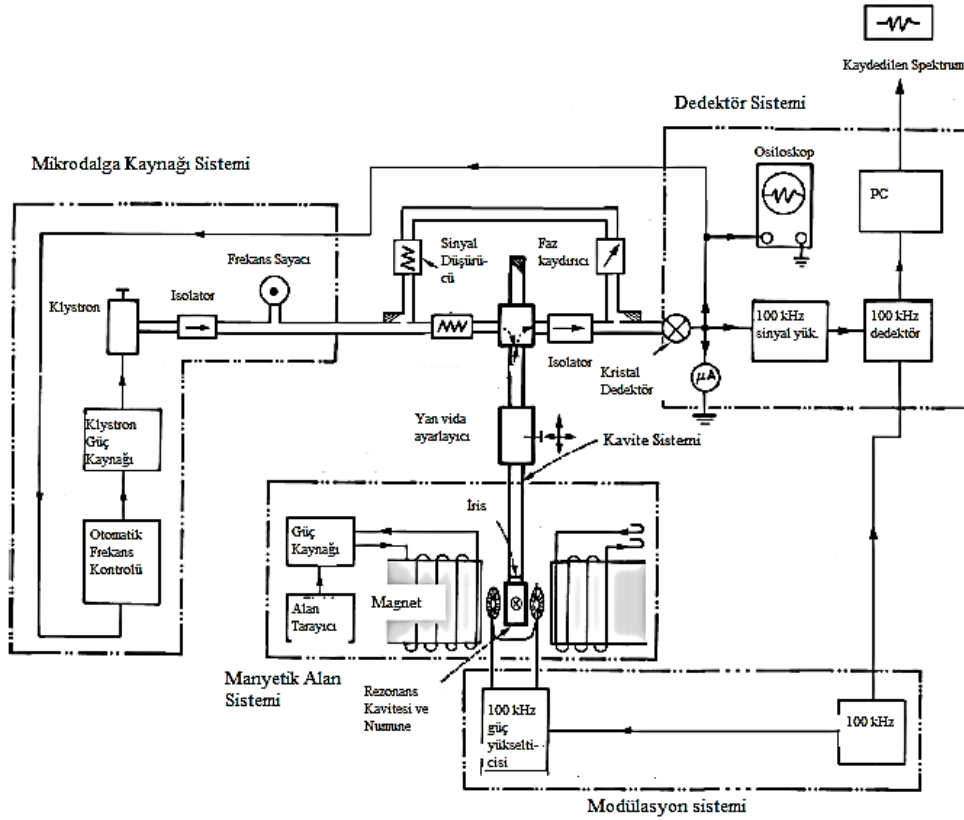
Bu tez çalışması kapsamında incelenilen kimyasal malzemeler Sigma Aldirch firmasından temin edilmiştir ve ekstra bir saflaştırma, katkılama ve benzeri kimyasal ve fiziksel hiçbir işleme maruz bırakılmamıştır. Malzemeler oda sıcaklığında ağız kapalı ve ışık geçirmeyecek kaplarda muhafaza edilmişlerdir.

Yapılacak çalışmalar için gerekli olan ışınlama Türkiye Atom Enerji Kurumunun (TAEK), Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANEM) tesislerinde doz hızı 0.686 kGy/h olan ⁶⁰Co gama kaynağı kullanılarak, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında uzun zaman içerisinde gerçekleşen sönümleri belirleyebilmek için örneklerin 10 kGy'e kadar olan ışınlama işlemi Gama-Pak Sterilizasyon A.Ş. tesislerinde Tekirdağ'da gerçekleştirilmiştir.

2.2 Kullanılan ESR Spektrometresi ve Özellikleri

Işınlanan örneklerin ESR spektrumlarının kaydedilmesinde, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği, Manyetik Rezonans Laboratuvarında bulunan, yüksek Q değerine sahip silindirik ER 4119HS mikrodalga kavitesi ile donatılmış yüksek performanslı Bruker EMX-131 X-band ESR spektrometresi kullanıldı. Bu spektrometredeki tüm ayarlar ve spektrum kaydı bilgisayar kontrollü bir biçimde yapılmaktadır. Sıcaklık incelemeleri, üzerinden soğutulmuş veya ısıtılmış azot gazı geçirilerek örnek sıcaklığının kontrol edilmesi ilkesine göre çalışan Bruker ER 4131-VT tipi sıcaklık kontrol sistemi ile yürütüldü. Bu sistem ile örnek sıcaklığı ± 5 K duyarlılıkla ölçülebilmekte ve 100-400 K aralığında istenilen değere ayarlanabilmektedir.

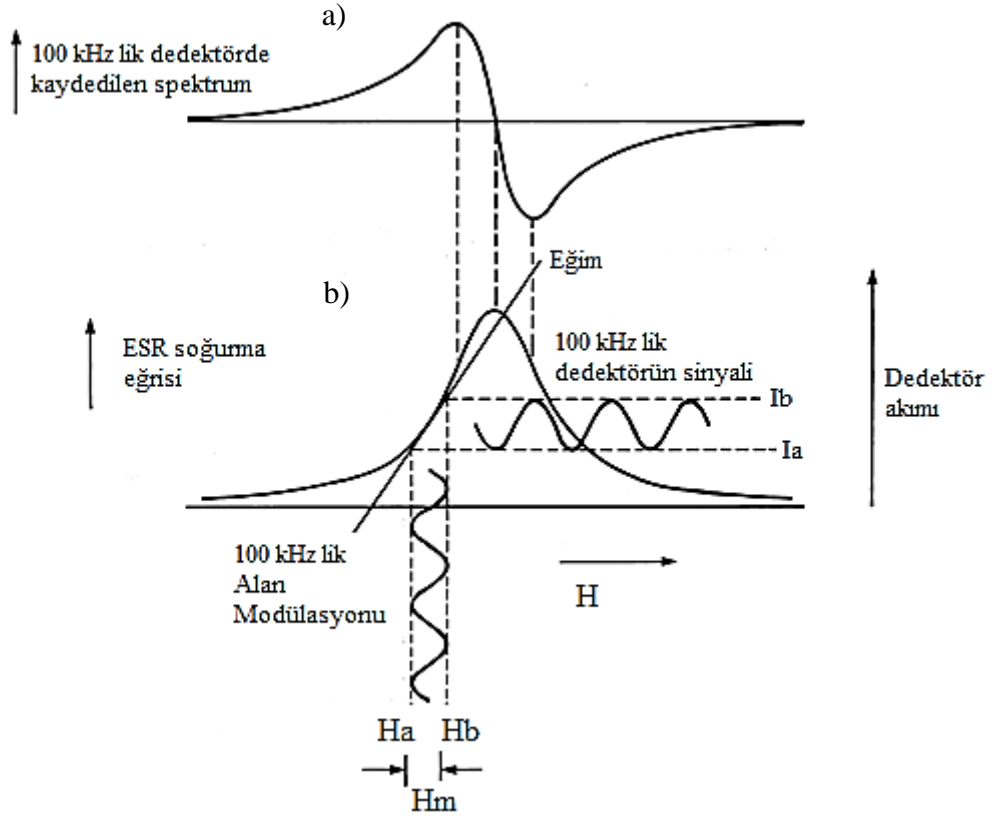
Genel bir ESR spektrometresinin blok diyagramı Şekil 2.1’de görülmektedir. Basit bir ESR spektrometresinde olduğu gibi temelde mikrodalga güç kaynağı, kavite, manyetik alan sistemi ve kaydedici sistemden oluşmaktadır. Mikrodalga güç kaynağında üretilen, yaklaşık olarak monokromatik olan elektromanyetik dalga, dalga kılavuzu aracılığı ile kavitede bulunan örnek üzerine gönderilir. Manyetik alan sistemi içerisinde bulunan kaviteye yerleştirilen örnek güç kaynağından gelen enerjiyi soğurur. Başlangıçta örnek tarafından soğurulan enerjiyi takip eden detektör dengededir. Ancak alan taramalı bir biçimde sabit frekansta yapılan çalışmada rezonans durumunun oluşması ile detektör denge durumundan çıkar ve detektördeki akımın frekansı maksimuma ulaşır. Böylece taranan manyetik alana karşı soğurulan enerjinin değişimini ifade eden spektrum kaydedilmiş olur



Şekil 2.1: Bir ESR spektrometresinin blok diyagramı ve bileşenleri [10]

Kaydedilen spektrumda, ESR sinyalinin daha ayrıntılı bir biçimde elde edilmesini, gürültüye katkı getiren etkilerin çoğunun giderilmesini ve spektral çözünürlüğün artırılması gibi etkiler alan sisteminde modülasyon genliğinin düzenlenmesi ile dengelenebilir. Modülasyon genliği, düzgün sarımlı bobinlerle

oluşturulan magnetlerin her iki yanında bulunan Helmholtz bobinleri ile etkisini göstermektedir. Modern ESR sistemlerinde bulunan Helmholtz bobinlerinin varlığında kaydedilen spektrumlar soğurma eğrisinin birinci türevi şeklinde kaydedilmektedir. Helmholtz bobinlerinin varlığında kaydedilen spektrum şematik olarak Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2: a) Helmholtz bobinleri ile kaydedilen türev eğrisi, b) ESR soğurma eğrisi

2.3 Mikrodalga Doyum Çalışmaları

Yapılacak ESR çalışmalarında en uygun koşulların belirlenebilmesi ve farklı radikallerin farklı Mikrodalga (MD) doyum özelliği gösterebilmelerinden dolayı geniş bir güç aralığında MD doyum özellikleri incelenmiştir. Ayrıca yapılacak diğer incelemelerin MD doyum etkisinden uzak spektrometre şartlarının belirlenebilmesi için MD doyum çalışmaları yapılmıştır.

2.4 Doz-Cevap Çalışması

Farklı dozlarda radyasyona maruz bırakılmış numunelerin radyasona karşı nasıl tepki verdiklerinin gözlenebilmesi için yapılan çalışmadır. Doz-cevap çalışması sinyal şiddetlerinin ölçülmesi ve spektrum altında kalan alanın hesaplanması ile elde edilen eğrilerden oluşturulmuştur. Oluşturulan eğrilerin verilerinin doğru olması için spektrumları kaydedilen örneklerin kütle değerleri normalizasyon işlemleri için önemlidir. Radyasyona maruz bırakılmış örneğin içerisinde oluşan toplam radikal sayısını veren spektrum altında kalan alan Bruker WINEPR programı kullanılarak ve "çift integral" tekniği ile gerçekleştirilmiştir [16].

2.5 Tavlama Çalışmaları

Işınlama sonucu numunelerde oluşan serbest radikallerin yüksek sıcaklıklardaki kinetik karakteristiğinin incelendiği çalışmadır. Numunelerin erime sıcaklıkları da dikkate alınarak kavitenin önceden belirlenmiş sıcaklığa ayarlanması ile bu sıcaklıklarda örneklerin bir saat boyunca belirli aralıklarla ard arda kaydedilen spektrumları elde edilmiştir. Bu yöntem sayesinde serbest radikallerin aktivasyon enerjileri ve buna bağlı olarak kararlılıkları belirlenmiştir.

2.6 Simülasyon Çalışması

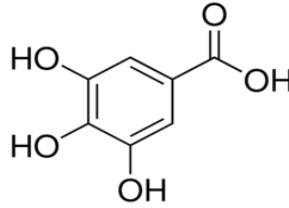
Simülasyon çalışmaları başlangıç olarak **pow-dos** ve **EPR-winsim** [17] programları kullanılarak yapılmıştır. Sonrasında daha ayrıntılı hesaplar için Prof. Dr. Mustafa POLAT'ın yazdığı ve MATLAB altında çalışan program kullanılmıştır [18-22].

3. BULGULAR

3.1 Gallik Asit

3.1.1 Gallik Asit'in Molekül yapısı

Tannin'in ve alkil'in hidrolizi ile elde edilebilen [23, 24], benzen halkasına bağlı üç hidroksil ve bir karboksil grubundan oluşan GA veya 3, 4, 5-trihidroksibenzoik asit'in molekül yapısı Şekil 3.1'de görülmektedir.



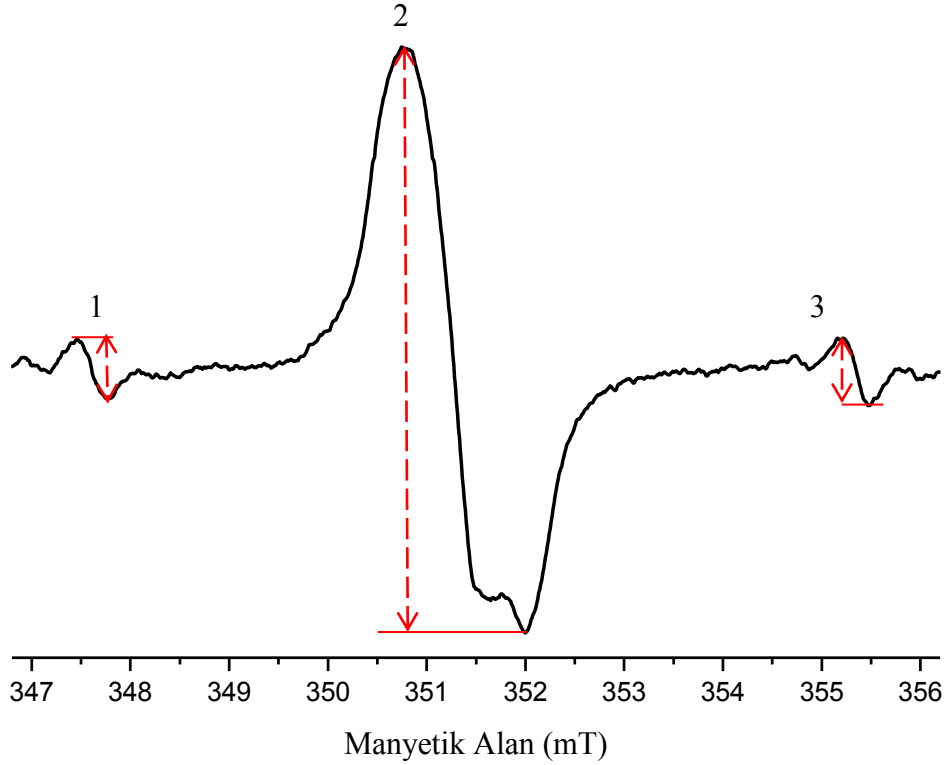
Şekil 3.1: GA'in molekül yapısı

Düzlemsel yapıya sahip GA molekülü, molekül içi hidroksil bağları arasında iki hidrojen bağına sahiptir. Üç hidroksil grubunun hidrojen atomları halka etrafında aynı yönde yönelmiş durumdadır ve hidrojen bağları molekül içi ve moleküller arası formdadır. GA'in kristal yapısı moleküller arası hidrojen bağları ile dengeye gelmiştir. İki bitişik hidroksil grubu kompleks içinde bağlantılıdır ve son hidroksil grubu diğer ligandın karboksil grubu ile hidrojen bağı oluşturduğu önerilmektedir [4]. Yağda ve alkolde iyi çözünen buna karşılık suda az çözünen GA, 525 K civarında bir erime sıcaklığına sahiptir.

3.1.2 Işınlanmış Gallik Asit'in ESR Spektrumu

Işınlanmamış örneğinde hiçbir ESR sinyali gözlenmeyen GA'in ışınlanması sonucu, merkezde tek çizgili baskın sinyalin her iki tarafına yerleşmiş ve 1:2:1 şiddet oranlarına sahip üçlü iki gruptan oluşan ESR spektrumu, Şekil 3.2'de görülmektedir.

Yaklaşık olarak 347-356 mT aralığında oluşan spektrum farklı deneysel şartlarda (sıcaklık, MD güç değeri, doz) temel görünümünü kaybetmemektedir. GA ile ilgili yapılan çalışmalar Şekil 3.2’de gösterilen 1, 2 ve 3 nolu sinyal şiddetleri ölçülerek gerçekleştirilmiştir.



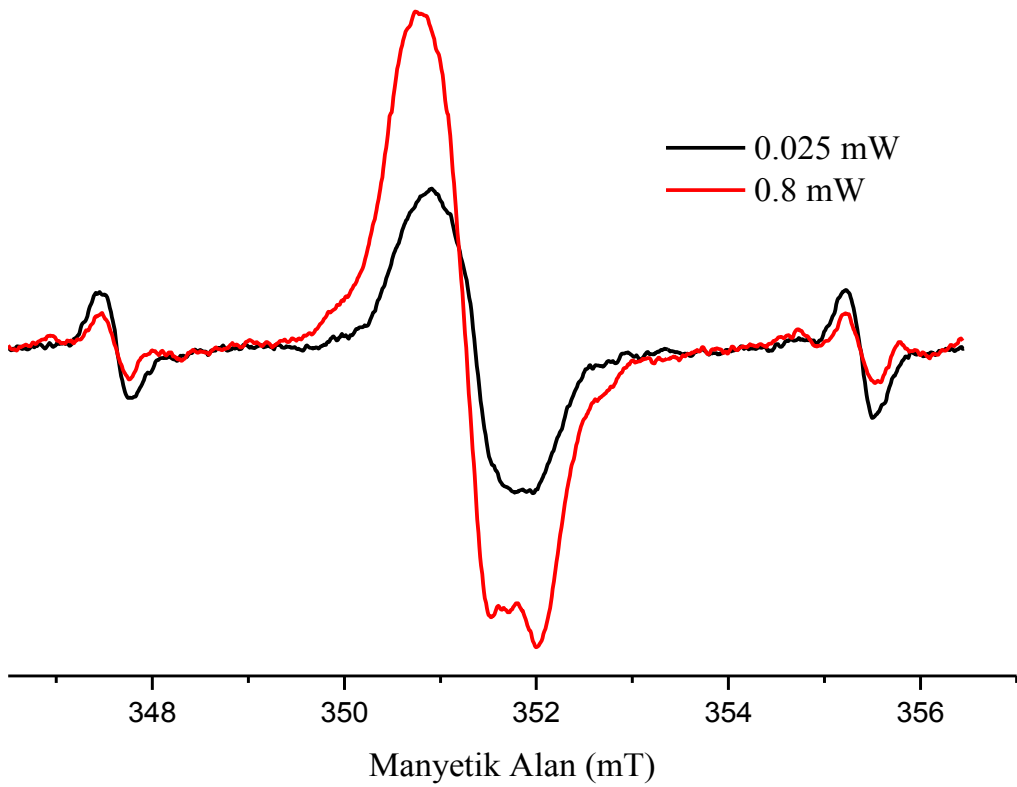
Şekil 3.2: 20 kGy doza maruz bırakılmış GA’ın ESR spektrumu

Bilgisayar kontrollü olarak ayarlanabilen spektrometre şartları, merkezi alan, dış manyetik alan ve frekans değerleri, oda ve farklı sıcaklıklarda sırasıyla 350 mT, 330 mT ve 9.85 ve 9.40 GHz ,tarama genişliği 13 mT, spektrometre kazancı 1×10^4 mertebesinde, modülasyon genliği 0.1 mT ve modülasyon frekansı 100 kHz olarak ayarlanmıştır ve tarama süresi 84 saniyedir.

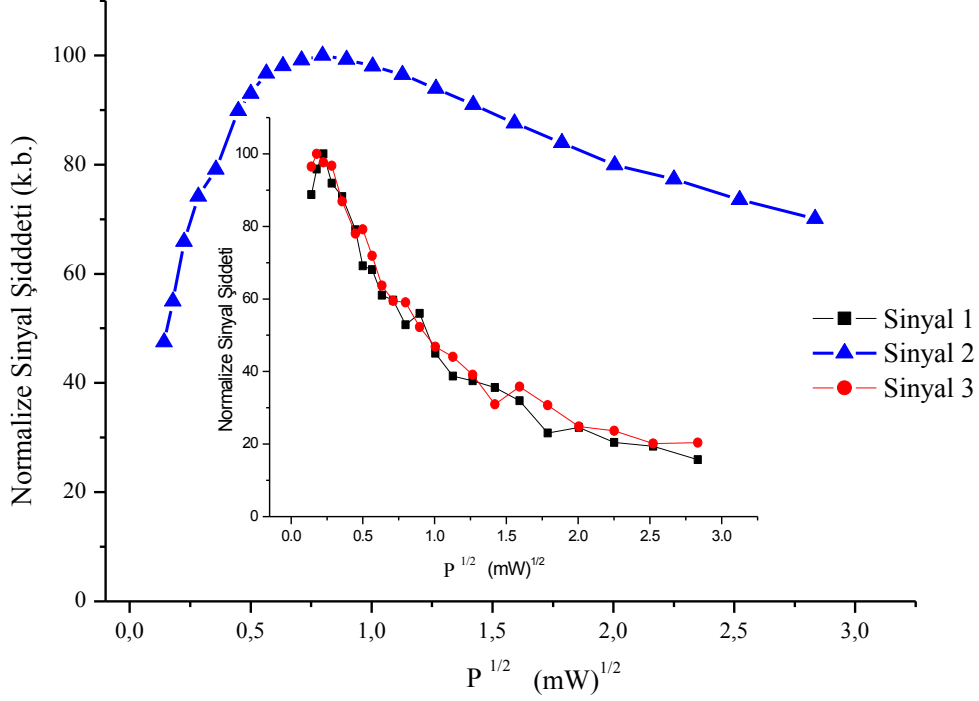
3.1.3 Gallik Asit’in Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Çalışması

Oda sıcaklığında, 0.02-8.05 mW MD güç aralığında, gözlenen sinyallerin şiddetlerinin değişimi Şekil 3.3’te görülmektedir. 1, 2 ve 3 nolu sinyallerin tepeden tepeye sinyal şiddetleri ölçülerek elde edilen değişimler Şekil 3.4’te görülmektedir.

Eğrilerin değişimine bakıldığında 1 ve 3 nolu zayıf sinyaller 0.04 mW MD güç değerlerinde hızla doyuma ulaşmaktadır. 2 numaralı sinyal ise 0.636 mW güç değerinde maksimum sinyal şiddetine ulaşmaktadır. Farklı mikrodalga güç değerlerinde elde edilen doyum davranışları ile spektrum oluşumuna katkı getiren serbest radikallerin birden fazla türde olduğu ve farklı karakteristik özelliklere sahip oldukları yargısına varılmıştır. Şekil 3.3'te farklı mikrodalga güç değerlerinde kaydedilen ESR spektrumlarının sinyal şiddetleri arasındaki fark nitel olarak görülmektedir.



Şekil 3.3: İyonize radyasyona maruz bırakılmış GA'in oda sıcaklığında 0.0025 ve 0.8 mW MD güç değerinde kaydedilen ESR spektrumları

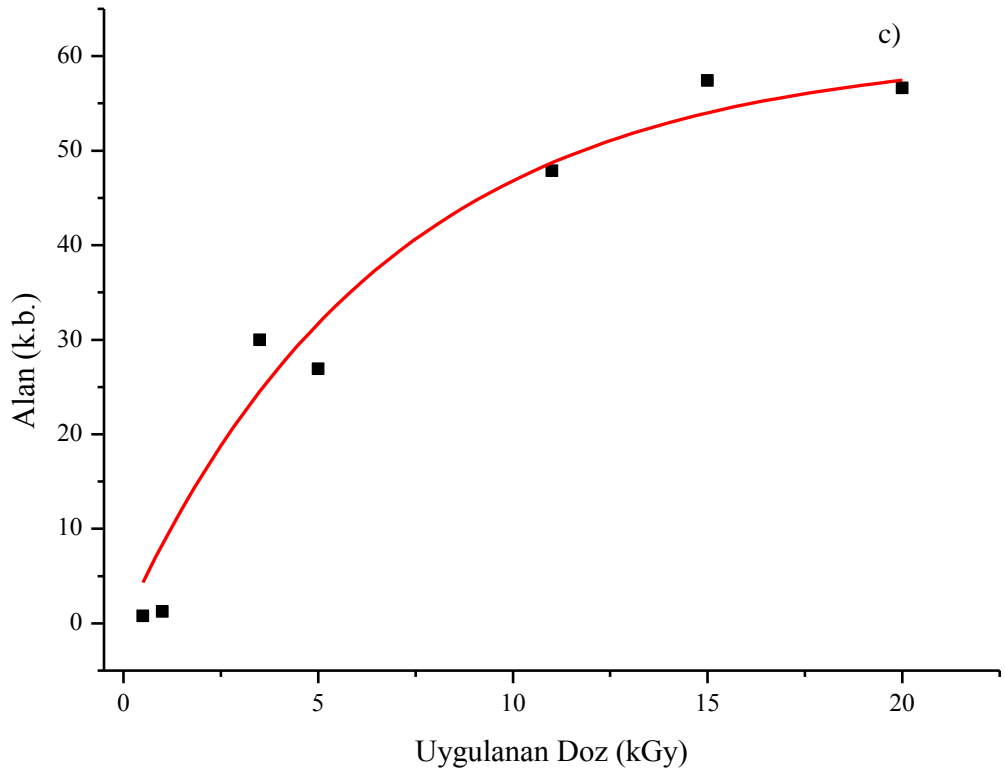
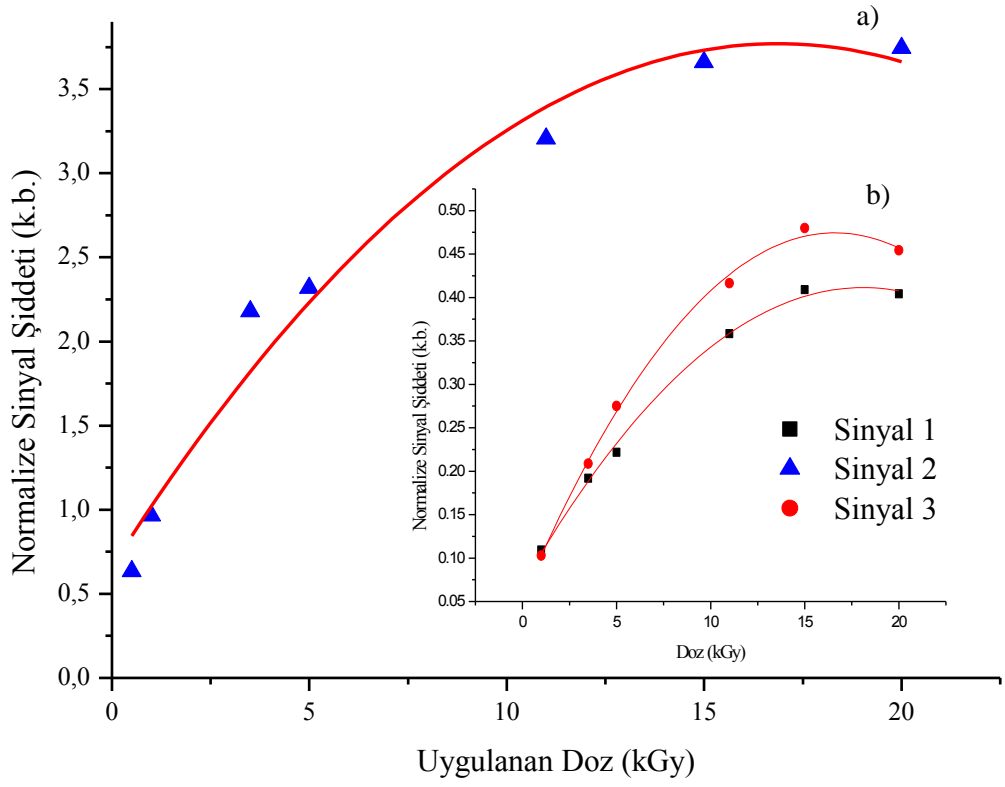


Şekil 3.4: 11 kGy doza maruz bırakılmış GA'nin MD doyum eğrileri

3.1.4 Gallik Asit'in Dozimetrik Özellikleri

GA'nin dozimetrik özellikleri, toz numunelerin 0.5, 1, 3.5, 5, 11, 15 ve 20 kGy doz değerlerine maruz bırakılmasıyla incelenmiştir. Bu farklı doz değerleri sonucunda elde edilen spektrumların sinyal şiddetleri okunmuştur ve spektrum altında kalan alan değerleri hesaplanmıştır. Numune kütlesi ve spektrometre kazancı değerlerine normalize edilmesiyle oluşturulan doz-cevap eğrileri Şekil 3.5'te görülmektedir.

Değişimlerin dört farklı fonksiyon ile uyumları incelenmiştir ve fonksiyon uyum parametreleri Tablo 3.1'de diğer parametre değerleri ile verilmiştir. Doz-cevap değişimine en iyi uyumu sağlayan fonksiyonun $I = aD^2 + bD + c$ olduğu görülmektedir. Burada D uygulanan radyasyon dozunu I sinyal şiddetini göstermektedir.



Şekil 3.5: GA'ın a) 2 nolu sinyalin, b) 1 ve 3 nolu sinyallerin, c) Spektrum altında kalan alanın doz-cevap eğrileri, semboller deneysel dataları sürekli çizgi $I = aD^2 + bD + c$ fonksiyonunu yansıtmaktadır.

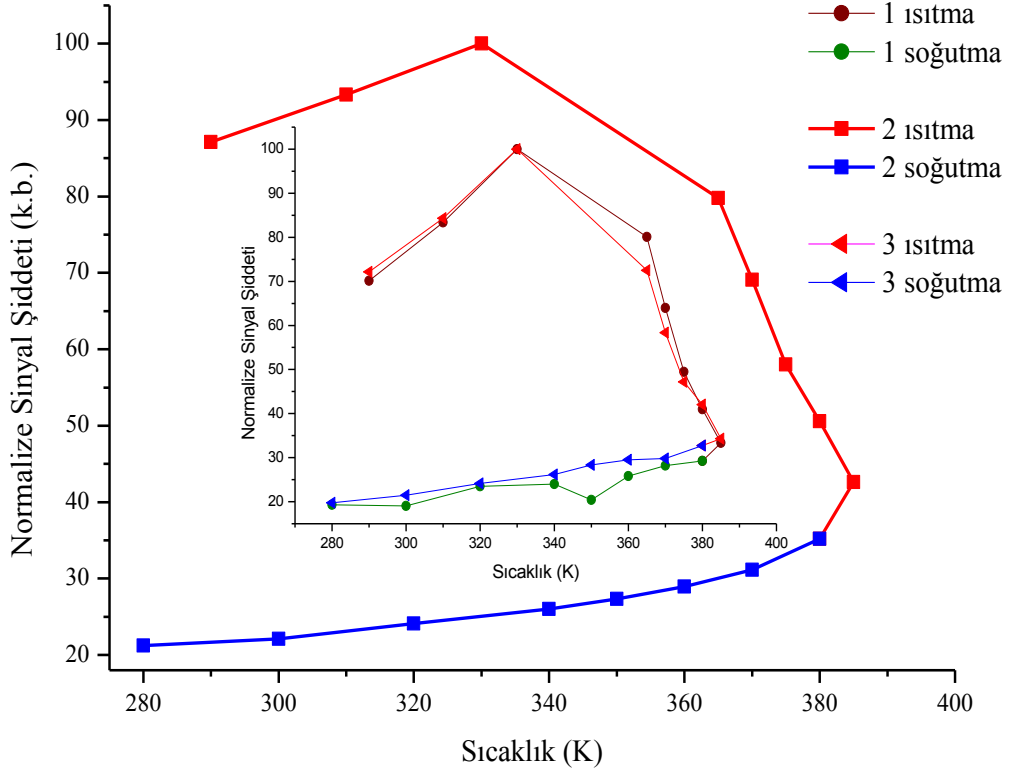
Tablo 3.1: GA doz-cevap eğrilerinin fit fonksiyonları ve parametreleri

Fonksiyonlar	Parametre	Alan	2	1	3
$I = aD^2 + bD + c$	a	-0.212	-0.011	-0.001	-0.001
	b	7.128	0.368	0.037	0.051
	c	-1.637	0.663	0.068	0.053
	R ²	0.965	0.975	0.997	0.997
$I = aD^b$	a	10.460	1.263	0.113	0.126
	b	0.600	0.375	0.448	0.460
	R ²	0.925	0.968	0.956	0.956
$I = a(1 - e^{-kD})$	a	60.592	3.800	0.425	0.490
	k	0.148	0.215	0.170	0.171
	R ²	0.962	0.974	0.976	0.976
$I = a_1(1 - e^{-k_1D}) + a_2(1 - e^{-k_2D})$	a1	29.448	2.279	0.212	0.245
	k1	0.155	0.12	0.170	0.171
	a2	31.133	1.651	0.212	0.245
	k2	0.141	0.45	0.170	0.171
	R ²	0.962	0.988	0.976	0.976

3.1.5 Gallik Asit'in ESR Sinyal Şiddetlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Spektrum oluşumuna kaynaklık eden radikal türlerinin sıcaklık değişimine nasıl tepki verdiklerinin incelenmesi için farklı sıcaklıklarda GA'in ESR spektrumları kaydedilmiştir. Oda sıcaklığından (290 K) başlamak üzere 380 K kadar ısıtılıp sonra da 280 K'e kadar soğultularak ESR spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumların sinyal şiddetlerinin ölçülmesi sonucunda 340 K'e kadar olan ısıtma sürecinde kaydedilen spektrumların sinyal şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık artarken sinyal şiddetinin artması, sıcaklık sebebi ile yeni serbest radikallerin oluşması ya da spektrometre şartlarında değişim olması ile açıklanabilir. Sıcaklığın serbest radikal oluşturup oluşturmadığını anlamak için radyasyona maruz bırakılmamış örnek erime noktasına kadar ısıtılarak ESR spektrumları kaydedilmiştir. Ancak hiçbir ESR sinyali gözlenmemiştir. GA için yapılan sıcaklık çalışmasında ESR tüplerinin yüzeyinde sürekli su damlacıkları oluşmaktadır. Su, kavitenin dielektrik sabitinin değişmesine sebep olmaktadır. Bu durum spektrometrenin Q doldurma faktörünün değişmesine, böylece sinyal şiddetinin artmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak sinyal şiddetindeki artış örneğin yapısından

çıkan neme dolayısıyla spektrometre şartlarının değişmesine atfedilir. Sonrasında sıcaklık yükselmesi devam ederken genel beklenti ile doğru yönde ilerleyen bir sinyal düşüşü gözlenmiştir (Şekil 3.6). Soğutma sürecinde sinyal şiddetinde bir değişme olmadığı radikallerin sönmeye uğradıkları ve tersinir özelliğe sahip olmadıkları belirlenmiştir. Bu çalışma sürecinde takip edilen 1, 2 ve 3 nolu sinyallerin değişimini gösteren eğri Şekil 3.6’da görülmektedir.

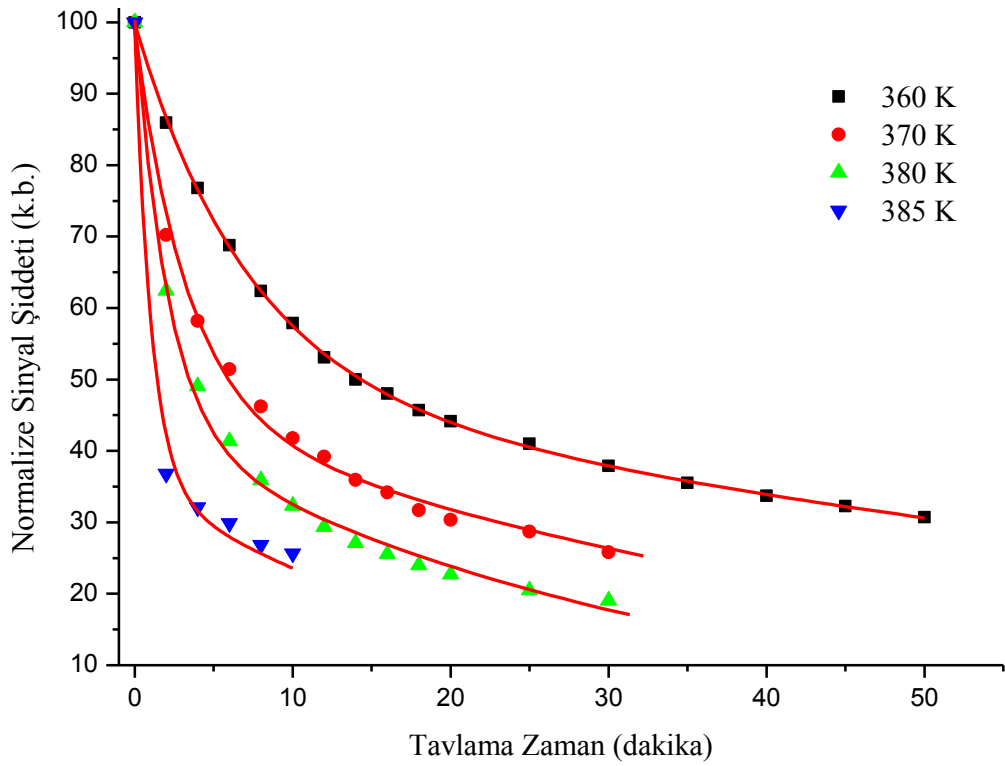


Şekil 3.6: İyonize radyasyona maruz bırakılmış GA'in ESR sinyal şiddetlerinin sıcaklıkla değişimi

3.1.6 Gallik Asit'in Tavlama Bulguları

Spektrumun oluşumuna katkı getiren radikal türlerinin belirlenmesinde bazen kolaylık sağlayan tavlama çalışması, yüksek sıcaklıklardaki hızlı sönmü hareketinden yararlanılarak kısa sürede radikallerin kinetik özellikleri belirlenmesidir. 11 kGy doza maruz bırakılmış GA toz örnekleri dört farklı tavlama sıcaklığında 60 dakika boyunca tavlansınca sinyal şiddetlerindeki değişim takip edilmiştir. Beklentiye uygun bir şekilde sıcaklık arttıkça sönmü hızında bir artış görülmektedir. Deneysel olarak

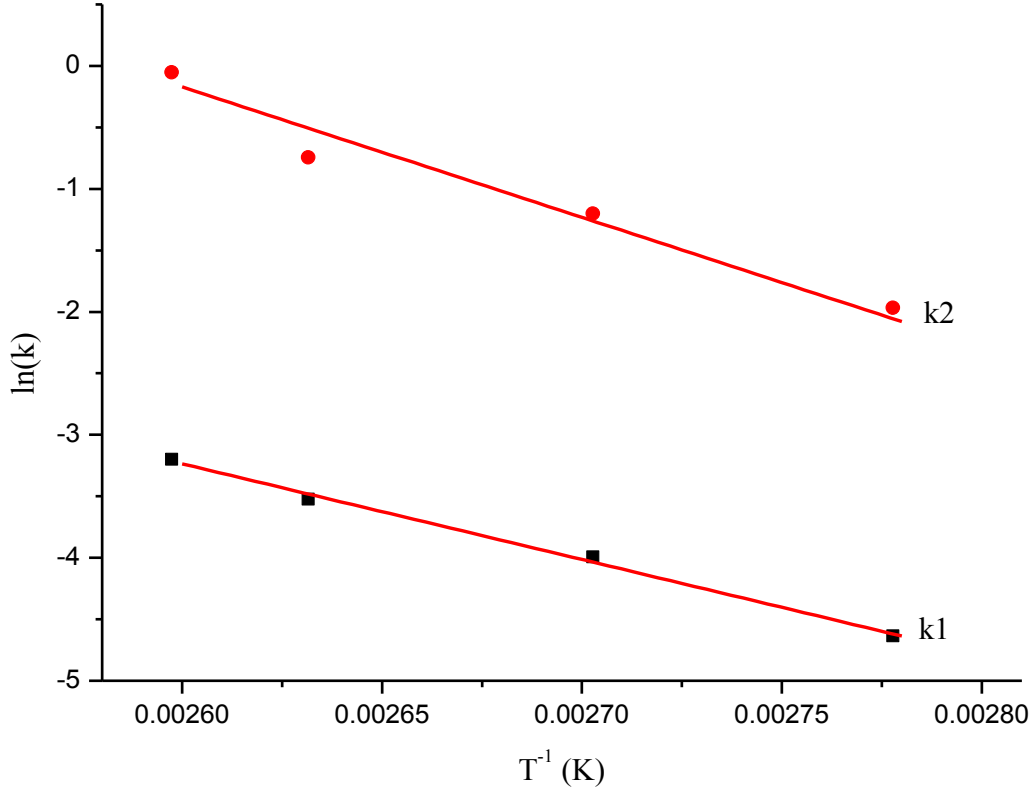
elde edilen spektrumların sönümleri, birinci derece sönüme uyan fonksiyonları ile fit edilmiştir. Sönüm kinetiğini en iyi tanımlayan fonksiyonun $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ olduğu belirlenmiştir. Burada A_1 ve A_2 serbest radikallerin ağırlık oranlarını k_1 ve k_2 sönüm hızlarını ifade eder. Fonksiyon GA'nin 2 nolu rezonans sinyalinin oluşumuna iki farklı radikal türünün katkı getirdiğini doğrulamaktadır. 360, 370, 380 ve 385 K sıcaklıklarında tavlanan numunelerin sönüm eğrileri Şekil 3.7'de görülmektedir. Sönüm davranışını tanımlayan fonksiyonun parametreleri ve serbest radikallerin aktivasyon enerjileri Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.7: 11 kGy doza maruz bırakılmış GA'nin tavlama sürecinin sonunda elde edilen sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgiler $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir.

Elde edilen bu sönüm parametreleri Boltzmann dağılım yasasına uyarlanarak radikallerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. $k = k_0e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}}$ Boltzmann yasasının her iki tarafının logaritması alındığında sönüm sabitinin sıcaklığa göre değişimini gösteren Arrhenius eşitliği elde edilir. Tablo 3.2'deki sönüm katsayılarını kullanarak, sıcaklığın tersine karşılık sönüm katsayılarının değişimini gösteren

Arhenius eğrilerini oluşturduk (Şekil 3.8). Bu eğrileri en iyi biçimde tanımlayan fonksiyona fit ederek fonksiyonun eğimi aracılığı ile radikallerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8: GA'in Arrhenius eğrisi, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir.

Tablo 3.2: Yüksek sıcaklıklarda tavlanan GA'in fit fonksiyonuna ait parametre değerleri

Radikal	Sönüm sabiti (dak^{-1}) $\times 10^{-2}$				Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
	360 K	370 K	380 K	385 K	
R1	0.97	01.84	2.95	4.08	64.68
R2	13.98	30.03	47.52	94.87	88.11

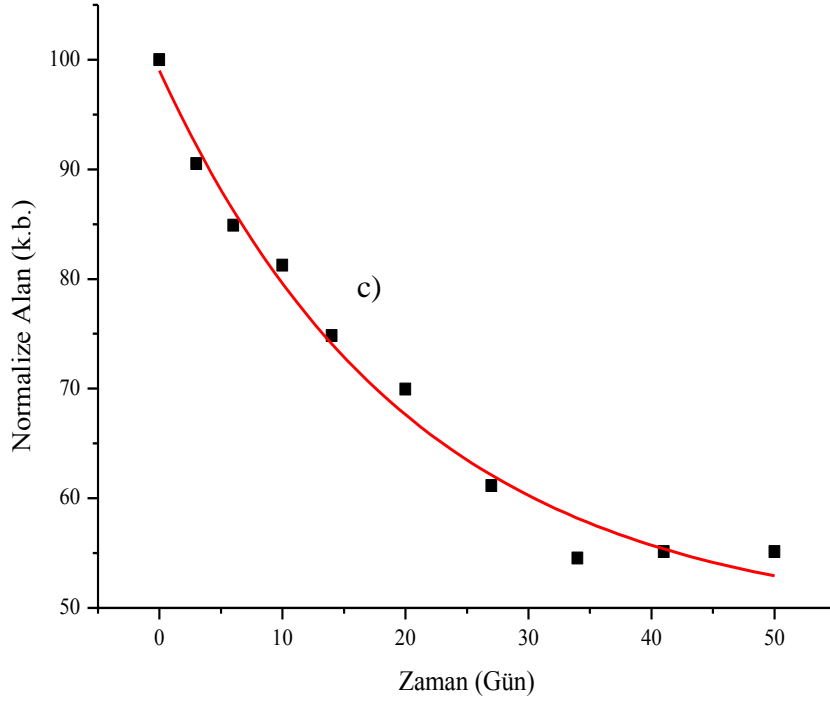
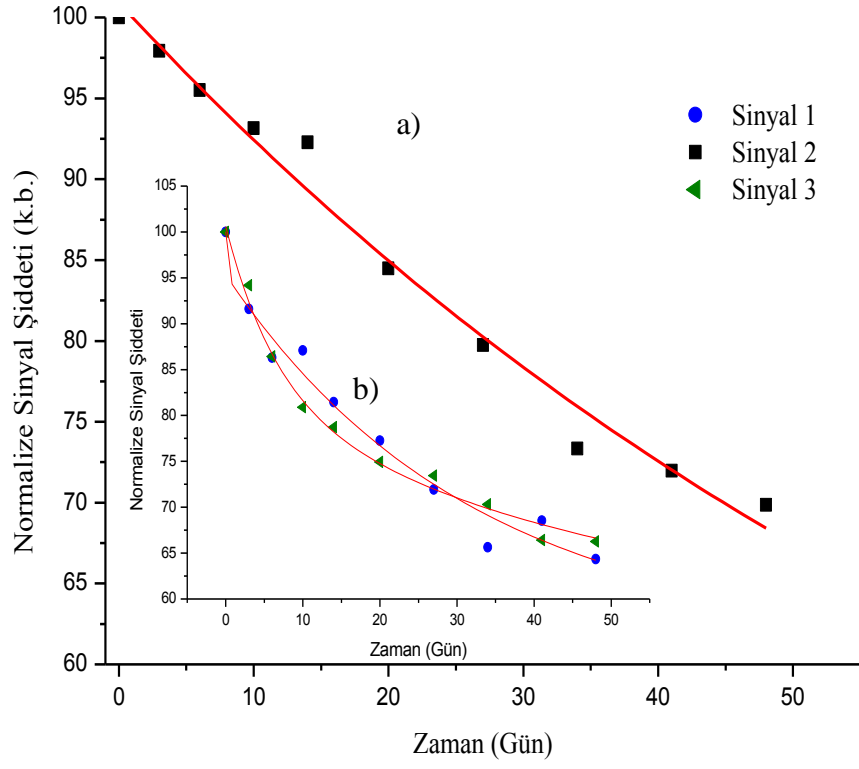
3.1.7 Gallik Asit'in Uzun Erimli Sönüm Bulguları

Spektrumun oluşumuna katkı getiren radikal türlerinin sayısı hakkında ve sabit oda sıcaklığında radikallerin uzun süre boyunca nasıl bir davranış sergileyeceğini gözleyebilmek için 10 kGy radyasyon dozuna maruz bırakılmış

GA'in 50 gün boyunca ESR spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumların rezonans sinyalleri tepeden tepeye ölçümleri okunarak ve spektrum altında kalan alan hesaplanarak kaydedilmiştir. Kaydedilen değerlerin zamana (gün) karşı eğrileri oda sıcaklığında serbest radikallerin sönüm değişimlerini yansıtmaktadır. Oluşturulan sönüm eğrileri kuramsal sönüm fonksiyonlarına fit edilerek sönüm hızları belirlenmiştir. Rezonans sinyallerinin davranışı Şekil 3.9'da görülmektedir ve sinyal şiddetlerinin sönümüne göre yaklaşık olarak % 35-40'luk bir sönüm uğradığı görülmektedir. Sönüm davranışını en iyi ifade eden fonksiyonun $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ olduğu belirlenmiştir. Burada A_1 ve A_2 radikallerin oranlarını k_1 ve k_2 sönüm hızını ifade etmektedir. Serbest radikallerin sönüm hızını ifade eden parametere değerleri Tablo 3.3'te görülmektedir.

Tablo 3.3: Oda sıcaklığında GA'in (50 günde) ESR sönümü için fit fonksiyonuna ait parametre değerleri

Parametreler (gün ⁻¹)	Alan	Sinyal 2	Sinyal 1
k_1	0.0014	0.0016	0.0018
k_2	0.0526	0.0139	0.0516



Şekil 3.9: GA ESR spektrumlarının a) 2 nolu, b) 1 ve 3 nolu sinyallerin, c) Spektrum altında kalan alanın sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir.

3.1.8 Gallik Asit'in ESR Spektrumunun Simülasyonu

γ ışınımına maruz bırakılarak GA'in yapısında meydana gelen çiftlenimsiz elektronların oluşturduğu serbest radikal türlerinin belirlenebilmesi için bir ESR spektrumunu karakterize eden g spektroskopik yarıma çarpanı, H_r rezonans alanı ve ΔH çizgi genişliği gibi parametrelerin fonksiyonlarını içeren simülasyon işlemi yapıldı. Simülasyon çalışmasında ilk olarak pow-dos ve EPR-winsim programları ile spektrumu oluşturacak modeller denenmiştir. Daha sonra Mustafa POLAT tarafından MATLAB da yazılmış program yardımı ile spektruma ait parameterelerin sayısal değerleri hesaplanmıştır. Programda parametre değerlerinin hesaplanmasında kullanılan fonksiyonları Gaussian veya Lorentzian ve izotropik veya anizotropik türde çalışmak mümkündür.

GA'in kaydedilen spektrumlarından faydalanarak yapılan simülasyon için ilk olarak düşünülen yapı, merkezde tek çizgili bir sinyal ve onun sağ ve sol yanlarında 1:2:1 şiddet oranlarına sahip üçlü yapıdır. Daha sonra merkez sinyal tarafından perdelenmiş birden fazla çizgili bir sinyalin varlığı düşünülmüştür.

Merkez sinyalin sağ ve sol yanlarında yer alan sinyaller arası mesafe spektrumdan ölçüldüğünde bu aralığın yaklaşık olarak 7 mT olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine merkezdeki sinyal tarafından perdelenmiş olan sinyallerin oluşumuna katkı getiren radikallerin kenar sinyallerle aynı radikal türünden kaynaklandığı ve 2:4:2 şiddet oranına sahip olduğu bir model üzerine simülasyon işlemi yapıldı. Ancak merkezdeki 2:4:2 sinyali ile ilgili başka bir kaynak olması gerektiği sonucuna ulaştık. Ayrıca Hidrojen etkisi ile oluşacak aşırı ince yapı yarılmalarının 3 mT mertebesinde olmayacağı, bu yarılmının çiftlenimsiz elektronun etrafında bulunan bir atom çekirdek spini tarafından olabileceği düşünülmüştür. Bu yarıma için en uygun çekirdeğin spini 1/2 olan ^{13}C izotopu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

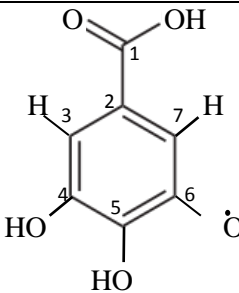
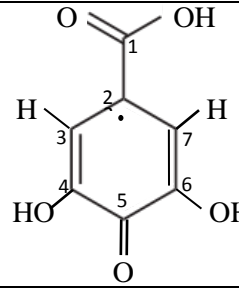
Yapılan çalışmalar ışığında GA spektrumuna kaynaklık eden üç radikal türü için;

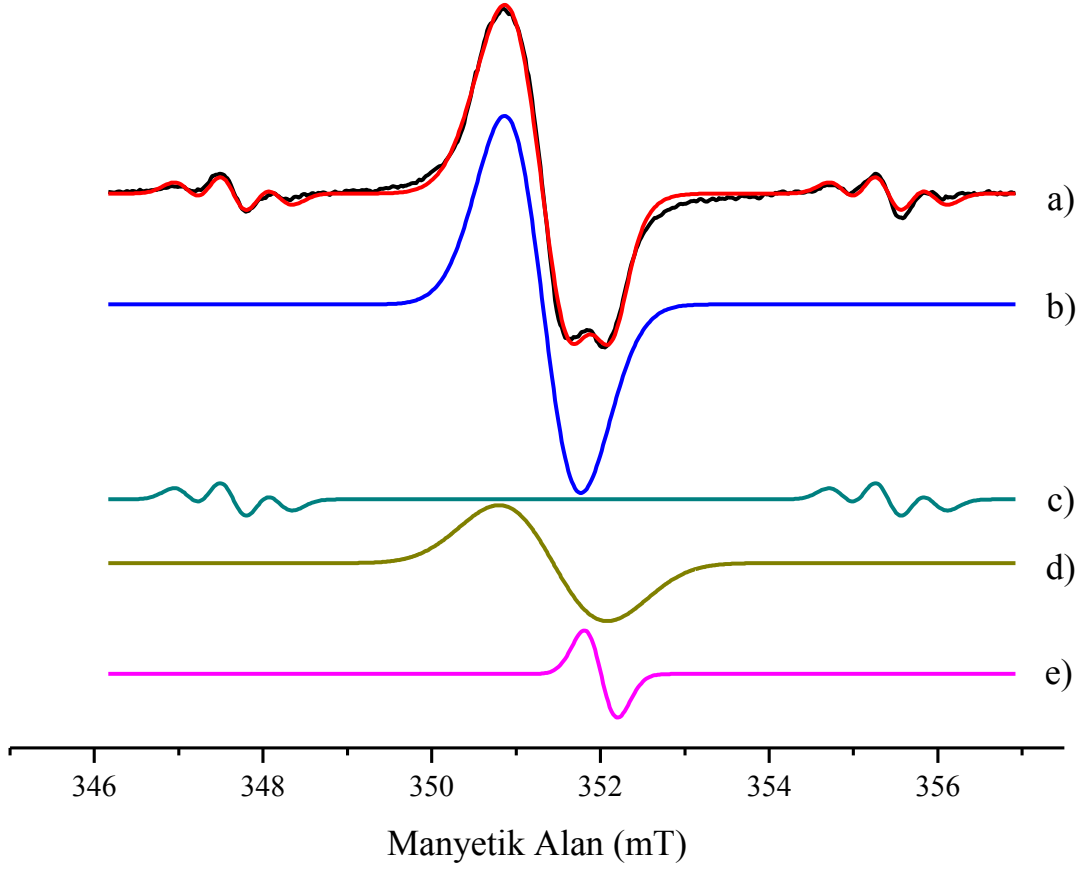
- Herhangi bir aşırı ince yapı yarılmaya uğramayan tek çizgili bir ESR spektrumu veren bir radikal,

- C(2) üzerine yerleşmiş çiftlenimsiz elektron ve komşu C(3) ve C(7) atomlarına bağlı H çekirdekleri etkisiyle aşırı ince yapı yarılmasına uğrayan ve aynı sabite sahip iki H etkisiyle 1:2:1 şiddet oranlarına sahip üç çizgili sinyal veren bir radikal,
- Yukarıda C(2) üzerine yerleşmiş olan radikalle aynı özelliklere sahip ancak çiftlenimsiz elektronun üzerine yerleştiği C atomu çekirdek spini 1/2 olan ^{13}C izotopu olan radikal.

Yapılan simülasyon çalışması sonucunda oluşan radikal türlerinin yapıları, radikallerin g spektroskopik yarıma çarpanı ve çizgi genişliği parametre değerleri Tablo 3.4'te, deneysel ve önerilen modele göre simülasyon işlemi sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3. 4: 20 kGy doza maruz bırakılmış GA'in ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türlerinin yapıları, radikal oranları ve spektroskopik parametre değerleri

Radikal	Radikal Oranı	Spektroskopik Parametreler
	$R_1 = 78.33$	$\Delta H_{pp} = 0.84 \text{ mT}$ $g_{iso} = 2.0045$
	$R_2 = 11.65$	$\Delta H_{pp} = 0.96 \text{ mT}$ $g_{iso} = 2.0040$ $A_{iso} = 0.50 \text{ mT}$
R2 ile aynı	$R_3 = 6.02$	$\Delta H_{pp} = 0.37 \text{ mT}$ $g_{iso} = 2.0033$ $A_{(C13)iso} = 7.77 \text{ mT}$ $A_{(H\beta)iso} = 0.53 \text{ mT}$
Bilinmeyen	$R_4=4.0$	$\Delta H_{pp} = 0.39 \text{ mT}$ $g_{iso} = 2.0004$

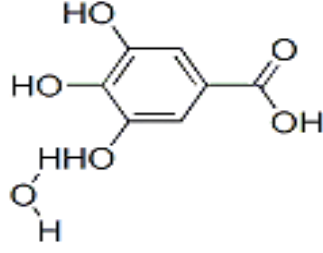


Şekil 3.10: a) GA deneysel ve önerilen modele göre, b) R1, c) R2, d) R3, ve e) Bilinmeyen bir radikal için elde edilen spektrumlar

3.2 Gallik Asit Monohidrat

3.2.1 Gallik Asit Monohidrat'ın Moleküler Yapısı

Düzlemsel kristal yapıda bulunan GA molekülünün sahip olduğu üç hidroksil grubundaki hidrojen bağlarından biri düzlemden sapma göstermektedir. Bu hidrojen ile bağ kuran su molekülü GAm oluşturmaktadır [4, 6]. Yağda ve alkolde iyi çözünen buna karşılık suda az çözünen GAm 525 K civarında bir erime noktasına sahiptir. GAm'ın molekül yapısı Şekil 3.11'de görülmektedir.

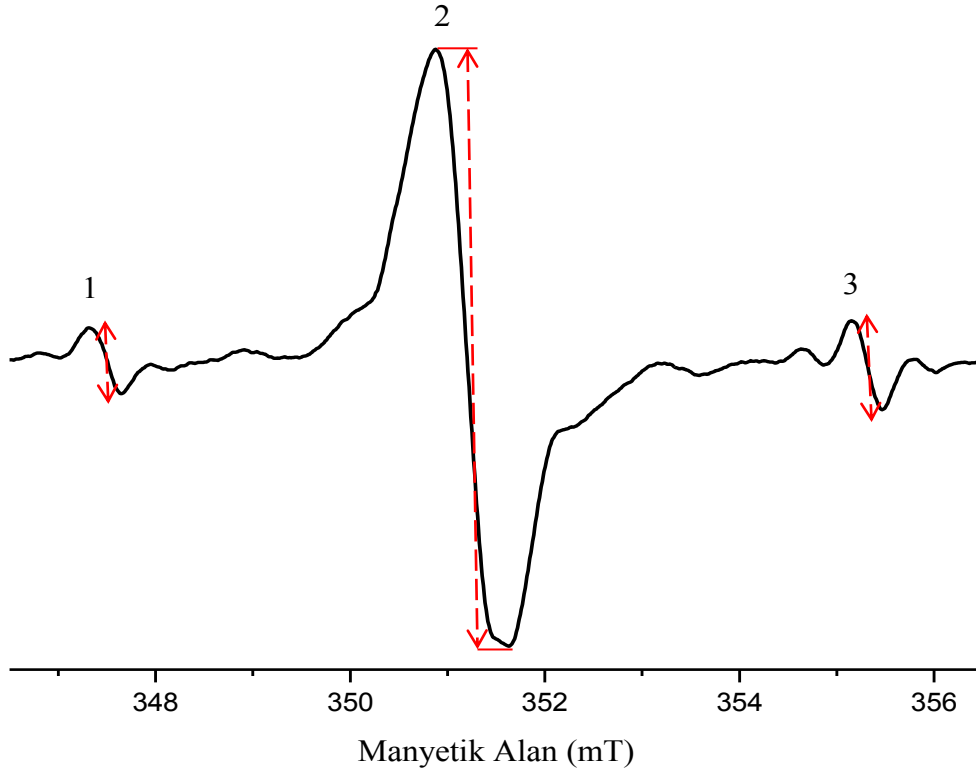


Şekil 3.11: GAM'ın molekül yapısı

3.2.2 Işınlanmış Gallik Asit Monohidrat'ın ESR Spektrumu

Işınlanmamış örneği hiçbir ESR sinyali oluşturmayan GAM'ın 20 kGy doza maruz bırakılması ile ESR'nin X banında yapılan incelemesi sonucunda oluşan ESR spektrumu Şekil 3.12'de görülmektedir. Yaklaşık olarak 347-356 mT aralığında, merkezde tek çizgili ve içersine gömülü ve merkezin her iki yanındaki üçlü sinyallerden, oluşan spektrum farklı deneysel şartlarda (sıcaklık, MD güç değeri, doz) temel görünümünü kaybetmemektedir. İlerleyen aşamalarda yapılan çalışmalarda bu özelliğinden sinyal takibi işleminde yararlanılmıştır. GAM ile ilgili yapılan çalışmalar Şekil 3.12'de görülen 1, 2 ve 3 numaralı sinyallerin takibi ile gerçekleştirilmiştir.

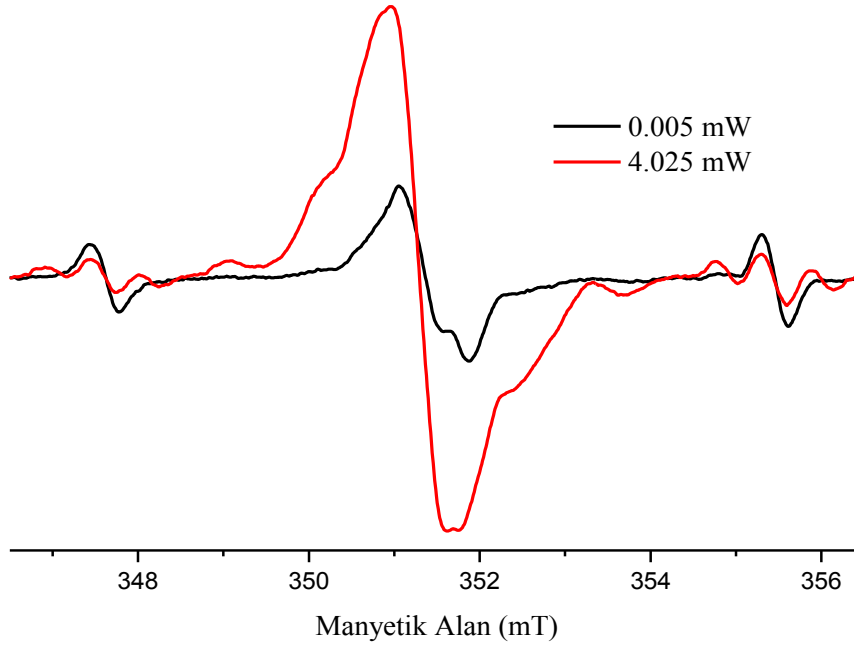
Bilgisayar kontrolünde ayarlanan spektrometre koşulları, merkezi alan , dış manyetik alan ve frekans değerleri GA'in spektrum şartları ile benzer değerlerdedir GA'den farklı olarak tarama genişliği 15 mT alınmıştır.



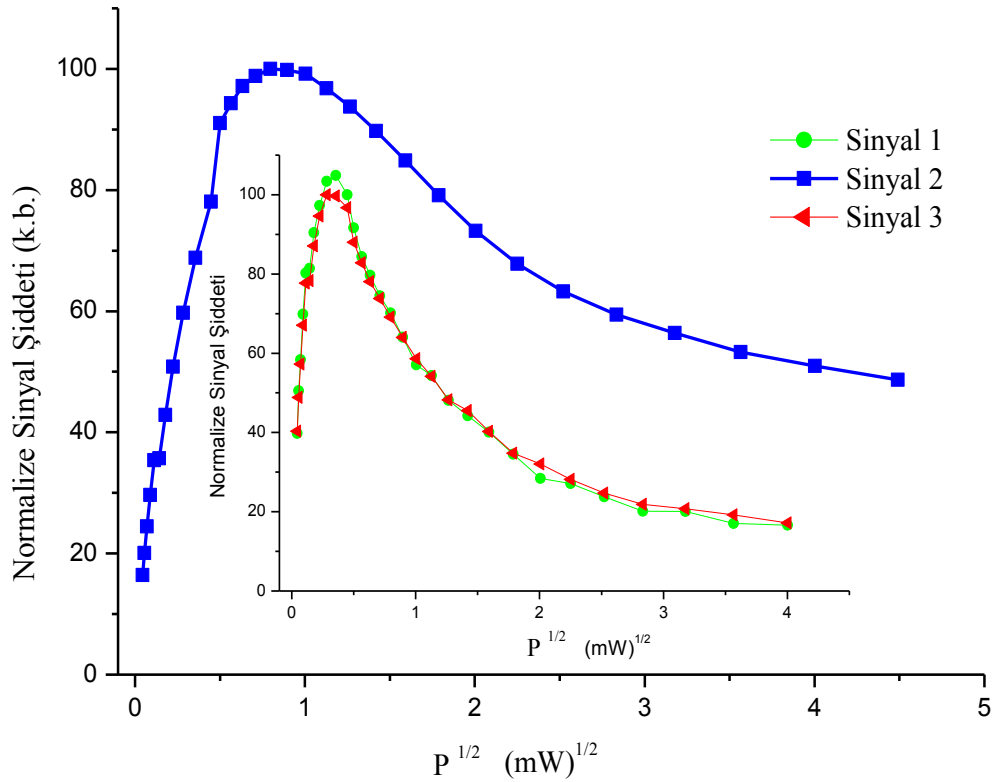
Şekil 3.12: 20 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın ESR spektrumu

3.2.3 Gallik Asit Monohidrat'ın Oda Sıcaklığında Mikrodalga Doyum Çalışması

GAM'ın spektrum oluşumuna katkı getiren radikallerin oda sıcaklığında mikrodalga doyum davranışlarının belirlenebilmesi için 0.02-16 mW güç aralığında mikrodalga doyum çalışması yapılmıştır. Bu aralıktaki farklı güç değerlerinde kaydedilen spektrumların sinyal şiddetleri arasındaki fark Şekil 3.13'te görülmektedir. 0.02-16 mW aralığında kaydedilen ESR spektrumlarının sinyal şiddetlerinin okunmasıyla oluşturulan eğri Şekil 3.14'te görülmektedir. 1 ve 3 nolu zayıf sinyaller 0.127 mW MD güç değerinde doyuma ulaşırken, merkezde oluşan 2 nolu sinyal 0.636 mW mikrodalga güçte maksimum sinyal şiddetine ulaşmaktadır.



Şekil 3.13: İyonize radyasyona maruz bırakılmış GAM'ın oda sıcaklığında 0.005 ve 4.025 mW MD güç değerlerinde kaydedilen ESR spektrumları



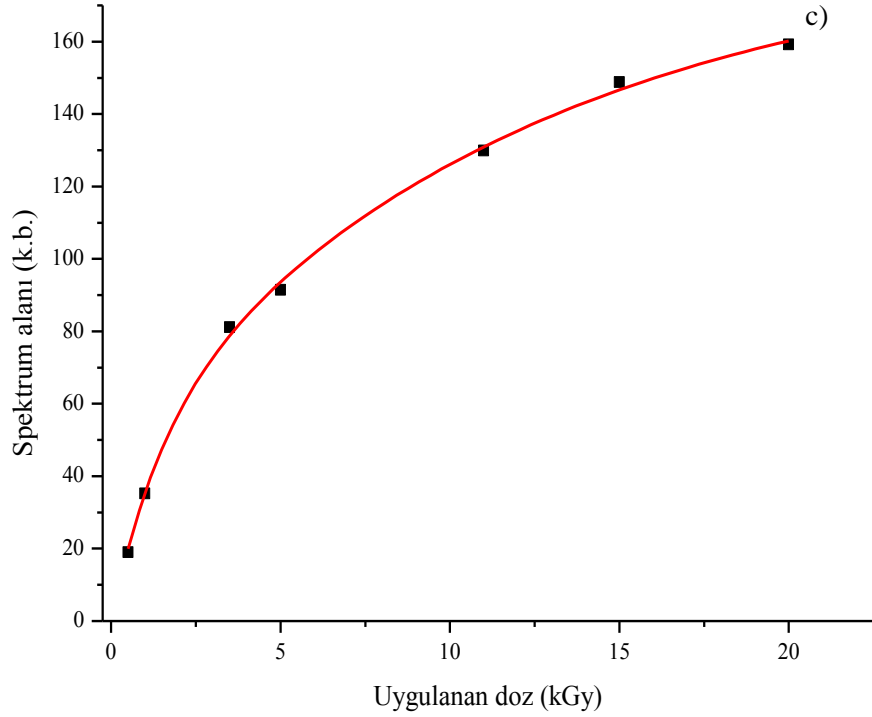
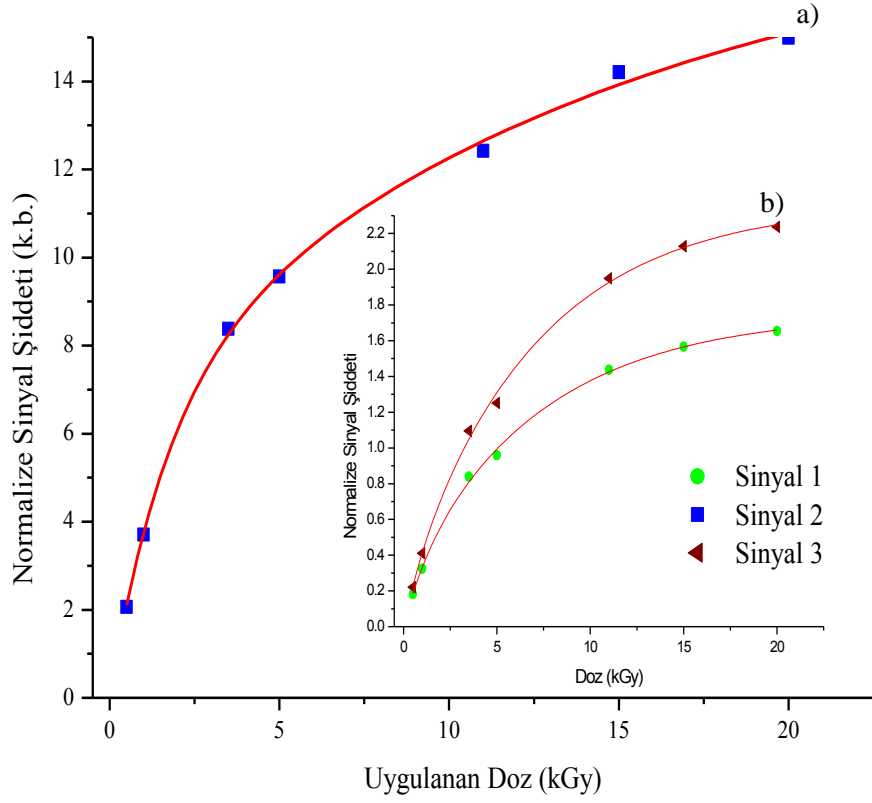
Şekil 3.14: 11 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın mikrodalga doyum eğrileri

3.2.4 Gallik Asit Monohidrat'ın Dozimetrik Özellikleri

Radyasyona maruz bırakılmamış örnekleri hiçbir ESR sinyali vermeyen GAM örneklerinin radyasyon duyarlılıklarının belirlenebilmesi için 0.5, 1, 3.5, 5, 11, 15 ve 20 kGy dozlarda gama radyasyona maruz bırakılmıştır. Oda sıcaklığında ESR spektrumları 1, 2 ve 3 nolu sinyallerin tepeden tepeye sinyal şiddetleri ve spektrum altında kalan alan şeklinde okunmuştur. Numune kütlesi ve spektrometre kazancı değerlerine normalize edilerek oluşturulan doz-cevap eğrileri Şekil 3.15'te görülmektedir. Eğrilerin farklı fonksiyonlar kullanılarak fit edilmesi sonucunda elde edilen parametre değerleri Tablo 3.5'te görülmektedir. Doz-cevap eğrilerini en iyi tanımlayan fonksiyonun $I = A_1(1 - e^{-k_1D}) + A_2(1 - e^{-k_2D})$ olduğu belirlenmiştir. Burada A_1 ve A_2 radikallerin ağırlık oranlarını, D radyasyon dozunu temsil etmektedir.

Tablo 3.5: GAM doz-cevap eğrilerinin fit fonksiyonları ve parametreleri

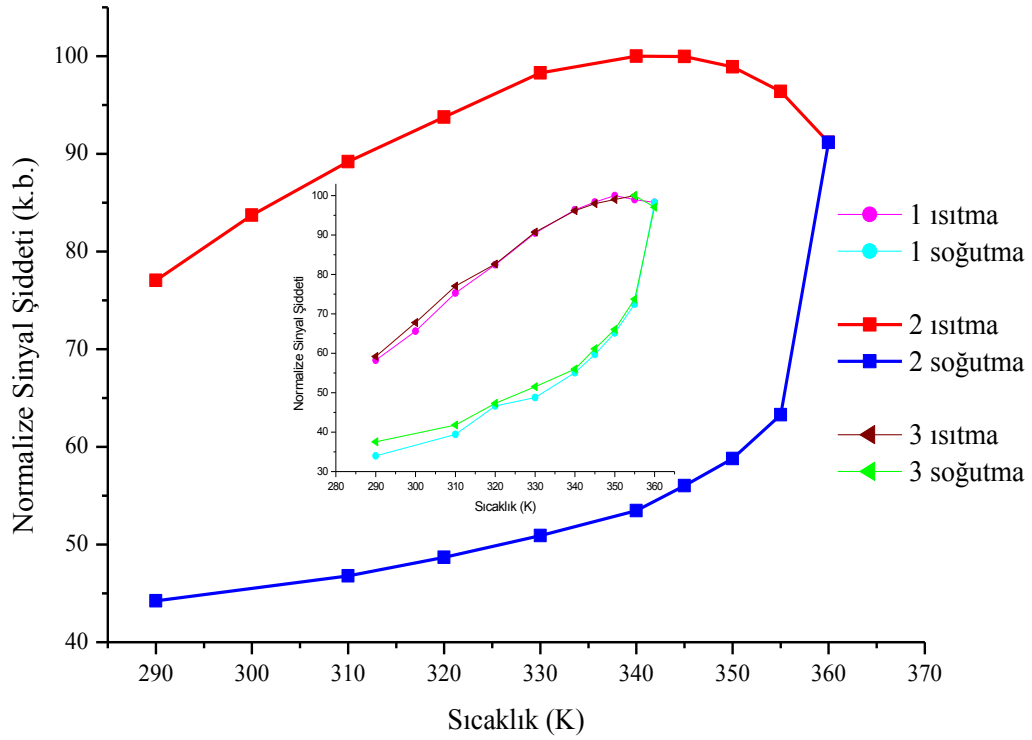
Fonksiyonlar	Parametere	Alan	2	1	3
$I = aD^2 + bD + c$	a	-0.453	-0.030	-0.005	-0.007
	b	16.226	1.303	0.174	0.239
	c	13.145	1.703	0.174	0.197
	R ²	0.972	0.974	0.974	0.974
$I = aD^b$	a	37.157	4.400	0.420	0.539
	b	0.508	0.426	0.479	0.498
	R ²	0.979	0.990	0.990	0.990
$I = a(1 - e^{-kD})$	a	157.366	14.995	1.6728	2.298
	k	0.189	0.213	0.185	0.172
	R ²	0.987	0.994	0.994	0.994
$I = A_1(1 - e^{-k_1D}) + A_2(1 - e^{-k_2D})$	A ₁	138.790	6.673	1.515	2.184
	k ₁	0.083	0.596	0.1390	0.144
	A ₂	47.570	11.280	0.238	0.184
	k ₂	0.712	0.068	0.830	1.029
	R ²	0.999	0.999	0.999	0.999



Şekil 3.15: GAM'ın a) 2 nolu, b) 1 ve 3 nolu sinyallerin, c) Spektrum altında kalan alanın doz cevap eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1(1 - e^{-k_1 D}) + A_2(1 - e^{-k_2 D})$ fonksiyonunu temsil etmektedir

3.2.5 Gallik Asit Monohidrat'ın ESR Sinyal Şiddetlerinin Sıcaklıkla Değişimi

GAM'ın ESR spektrum oluşumuna katkı getiren radikal türlerinin sıcaklık değişimi ile ne kadarlık bir sönüme uğradığı ve sönüm ile üst üste binen sinyallerin görünür hale gelme ihtimali spektrum çözümlemesinde yararlı olacağı fikri ile sıcaklık çalışması yapılmıştır. Bu amaçla GAM'ın 290-360 K ve 360-290 K sıcaklık aralıkları boyunca ESR spektrumları kaydedilmiştir. Beklentiye uygun olmayan, sıcaklık artışı sırasında sinyal şiddetinin artış davranışı GA'de olduğu gibi GAM içinde kontrol edilmiştir. Radyasyona maruz bırakılmadan ısıtılan GAM örneğinin herhangi bir radikal ürettiği belirtisi gözlenmemiştir. Tüm sıcaklık çalışması süresince gerçekleşen % 40-45 lik sönüm Şekil 3.16'da görülmektedir.



Şekil 3.16: 10 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın sıcaklıkla değişimi

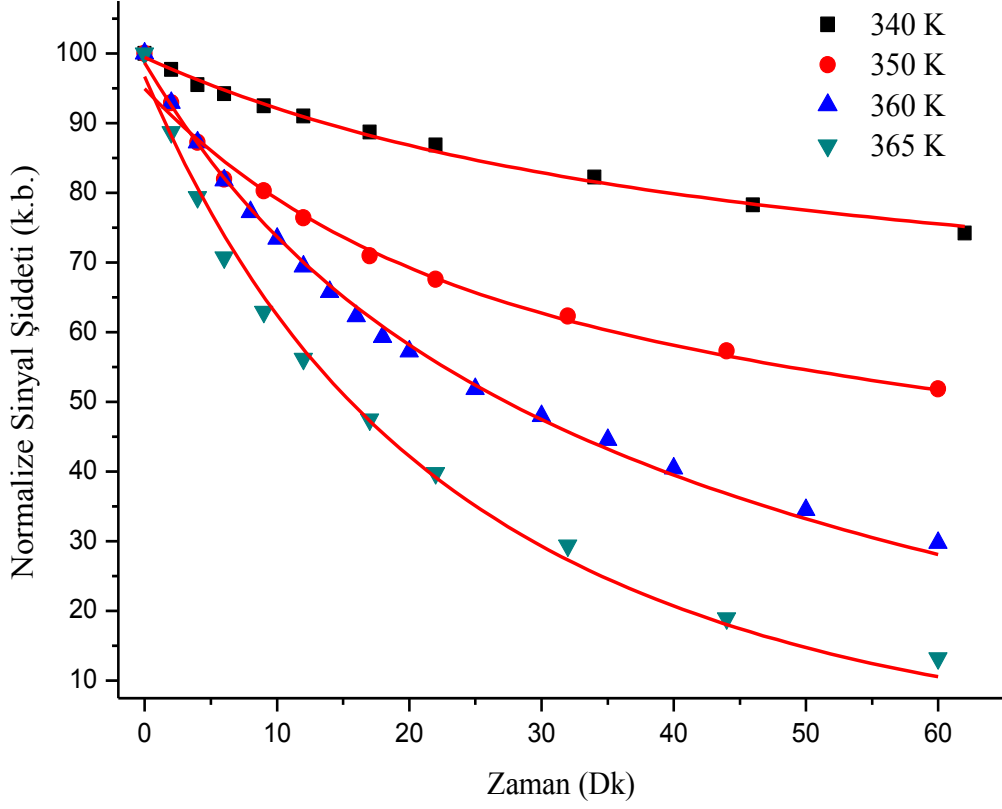
3.2.6 Gallik Asit Monohidrat'ın Tavlama Bulguları

Yüksek sıcaklıklarda radikal sönümlerinin daha ayrıntılı incelenmesi amacıyla sabit sıcaklıkta tavlama incelemesi yapılmıştır. 11 kGy doza maruz

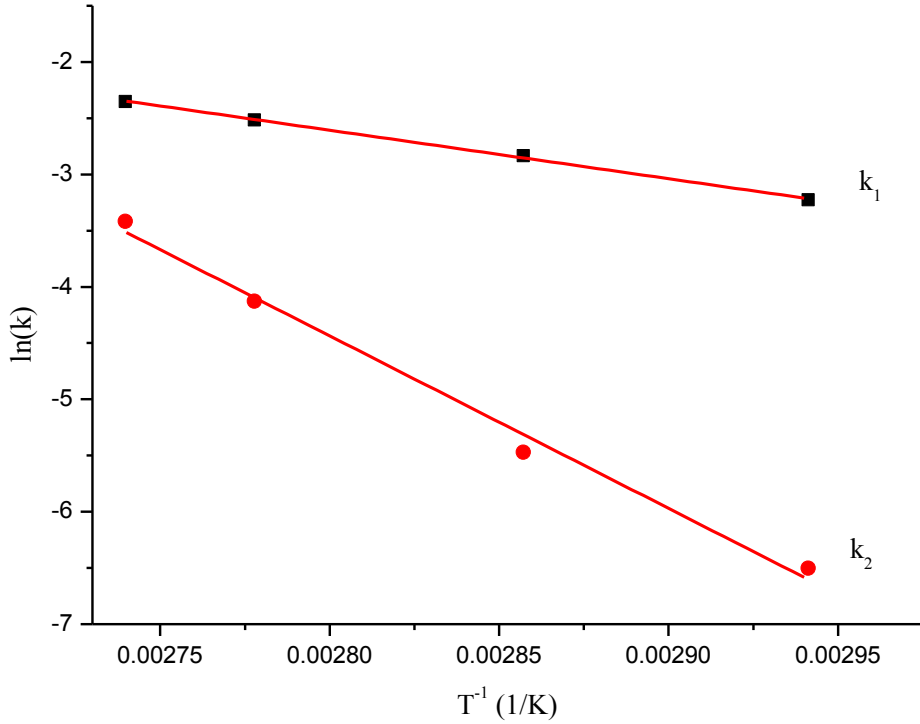
birakılmış GAM toz numuneleri 340, 350, 360 ve 365 K sıcaklıklarda bir saat boyunca tavlama işlemine bırakılarak belirli periyotlarda spektrumları kaydedilmiştir. Bir saatlik sürecin sonunda beklentiye uygun bir biçimde, sıcaklık arttıkça sönüm hızlarının arttığı, davranış gözlenmiştir. 2 nolu merkez rezonans sinyalinin şiddeti kaydedilerek Şekil 3.17 deki sönüm eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen sönüm eğrilerini en iyi tanımlayan fonksiyonun $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ olduğu belirlenmiştir ve sönüm katsayıları bulunmuştur. Sönüm katsayıları aracılığı ile Arrhenius eğrileri (Şekil 3.18) elde edilerek radikallerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan sönüm sabitleri ve aktivasyon enerjileri Tablo 3.6'da verilmiştir

Tablo 3.6: Yüksek sıcaklıklarda tavlanan GAM'ın fit fonksiyonuna ait parametre değerleri ve serbest radikallerin aktivasyon enerjileri

Radikal	Sönüm sabiti (dak ⁻¹)×10 ⁻²				Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
	340 K	350 K	360 K	365 K	
R1	3.97	58.8	8.09	9.52	35.88
R2	0.15	0.42	1.61	3.28	127.64



Şekil 3.17: 11 kGy doza maruz bırakılmış GAM'ın tavlanma işlemi sonucunda elde edilen sönmü eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1e^{-k_1x} + A_2e^{-k_2x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir.



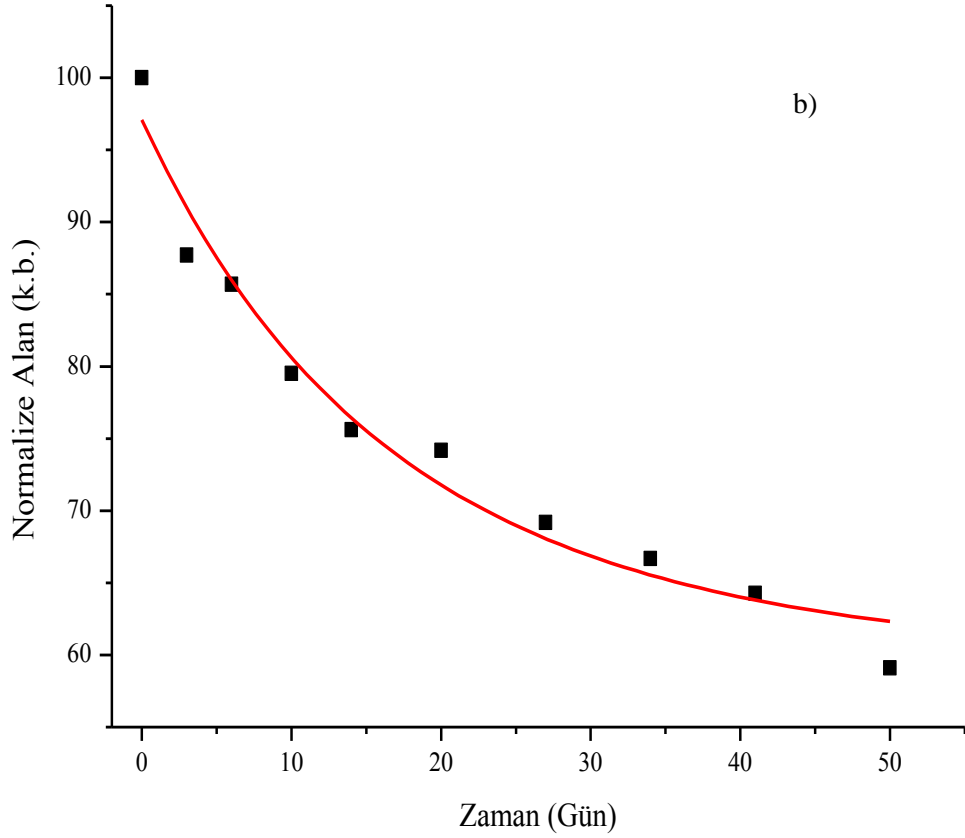
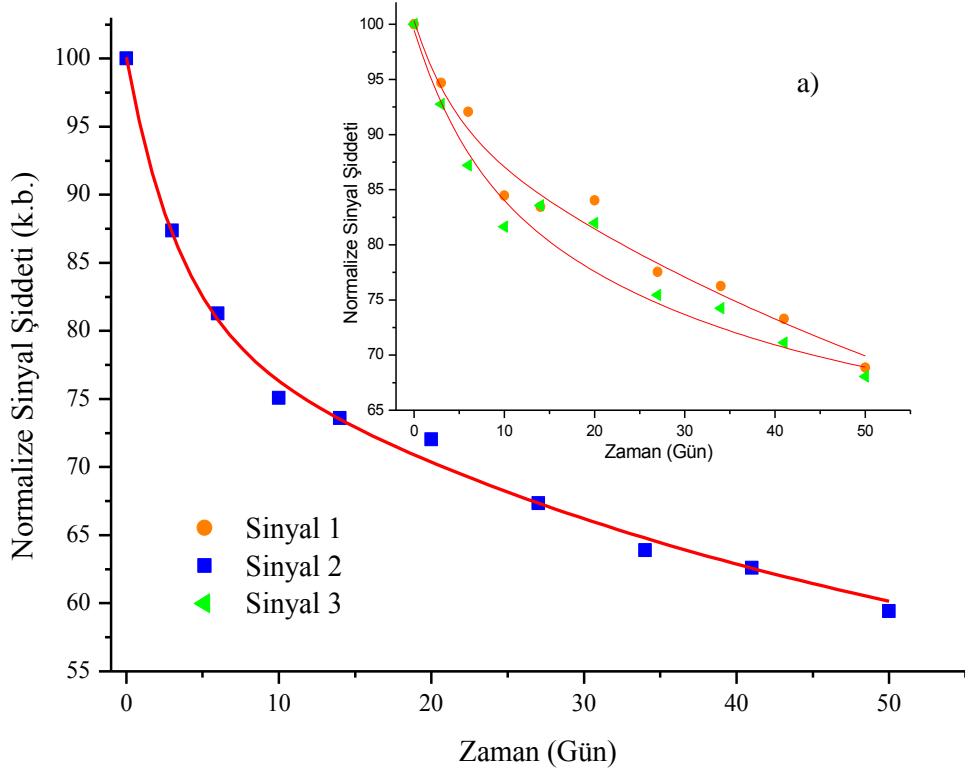
Şekil 3.18: GAM'ın Arrhenius eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir.

3.2.7 Gallik Asit Monohidrat'ın Uzun Erimli Sönüm Bulguları

10 kGy doza maruz bırakılmış GAm toz örneklerinin farklı zaman aralıklarında 50 gün boyunca ESR spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma ile olası rezonans sinyallerindeki değişimler gözlenmiştir ve spektrum oluşumuna katkı getiren radikal türlerinin kinetikleri oda sıcaklığında incelenmiştir. 50 günün sonunda kaydedilen ESR spektrumlarının sinyal şiddetlerinin sönümleri ve spektrum altında kalan alanın hesaplanması ile oluşturulan eğriler Şekil 3.19'da görülmektedir. Eğrilerin değişimi incelendiğinde % 40'luk bir sönüm gerçekleştiği görülmektedir. Sönüm eğrilerinin en iyi uyum gösterdiği fonksiyon $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ dir. Burada A_1 ve A_2 serbest radikal oranlarını, k_1 ve k_2 ler sönüm hızlarını temsil etmektedir. Sönümü tanımlayan fonksiyona ait parameter değerleri Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7: Oda sıcaklığında GAm'ın (50 günde) ESR sönümü için fit fonksiyona ait parameter değerleri

Parametreler (gün ⁻¹)	Alan	Sinyal 2	Sinyal 1
k_1	0.0026	0.0016	0.0012
k_2	0.0767	0.0676	0.0444



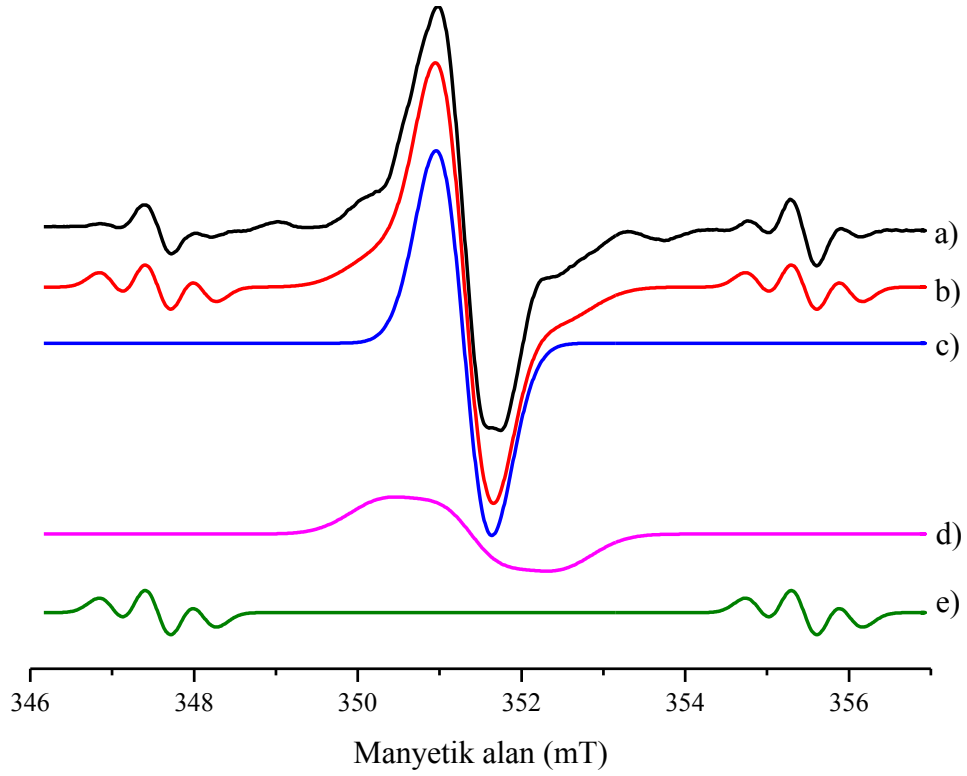
Şekil 3.19: Gam ESR spektrumlarının a) 1, 2 ve 3 nolu sinyallerin, b) Spektrum altında kalan alanın sönmüş eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir.

3.2.8 Gallik Asit Monohidrat'ın Simülasyon Çalışmaları

Molekül yapısı olarak GA'den tek su molekülü ile ayrılan GAm, spektrum olarak GA'e çok benzer bir yapıya sahiptir. Bu durumda GA için önerilmiş olan simülasyon modeli GAm içinde önerilmiştir. İzotropik ve gaussian formdaki fonksiyonlara göre yapılan simülasyon işlemi sonucunda elde edilen spektrum Şekil 3.20'de ve g spektroskopik yarıлма çarpanı ve ΔH çizgi genişliği değerleri Tablo 3.8'de görülmektedir.

Tablo 3.8: 20 kGy radyasyona ışınlanmış GAm'ın ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türleri, radikal oranları, spektroskopik parametre değerleri

Radikal	Radikal Oranı	Spektroskopik Parametre
R ₁	80.33	$\Delta H_{pp} = 0.84$ mT $g_{iso} = 2.0045$
R ₂	5.67	$\Delta H_{pp} = 0.96$ mT $g_{iso} = 2.0037$ $A_{iso} = 0.50$ mT
R ₃	14	$\Delta H_{pp} = 0.37$ mT $g_{iso} = 2.0032$ $A_{(C13)iso} = 7.77$ mT $A_{(H\beta)iso} = 0.52$ mT

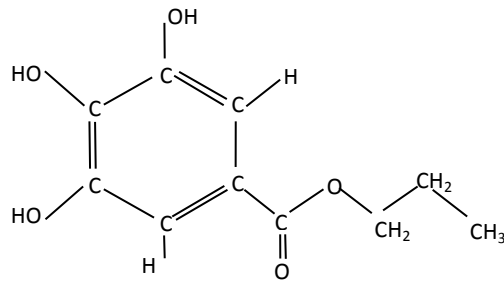


Şekil 3.20: a) Işınlanmış GAM'ın deneysel, b) Kuramsal, c) R1 radikalinin, d) R2 radikalinin ve e) R3 radikalinin kuramsal ESR spektrumu.

3.3 Propil Gallat

3.3.1 Propil Gallat'ın Moleküler Yapısı

3,4,5 trihidroksibenzoik asit veya GA'in esteri olan PG'in molekül yapısı Şekil 3.21'de görülmektedir. Alkolde iyi, suda kısmen çözünen PG 423 K de erimektedir.

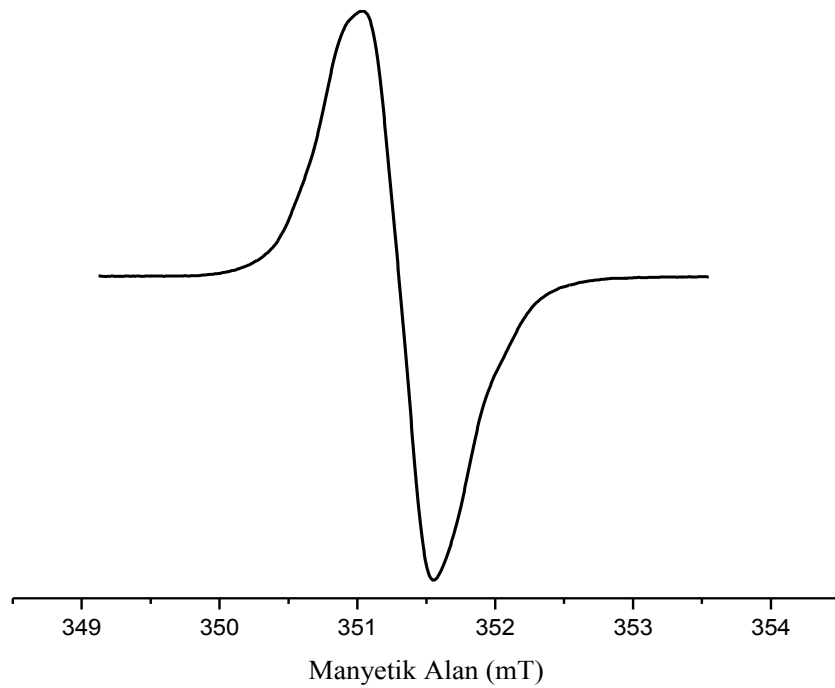


Şekil 3.21: PG'in molekül yapısı

3.3.2 Işınlanmış Propil Gallat'ın ESR Spektrumu

İyonize radyasyona maruz bırakılmamış örneklerinde hiçbir ESR sinyali gözlenmeyen PG'ın iyonize radyasyona maruz bırakılan örneklerinde, oda sıcaklığında, 350-352 mT aralığında bir ESR sinyaline sahiptir. Tek çizgili yapıya sahip PG'ın ESR spektrumu Şekil 3.22'de görülmektedir.

PG çalışmalarımız süresince kaydettiğimiz spektrum koşulları diğer iki örneğinki ile benzer değerdedir. Onlardan farklı olarak tarama genişliği 5 mT dır.

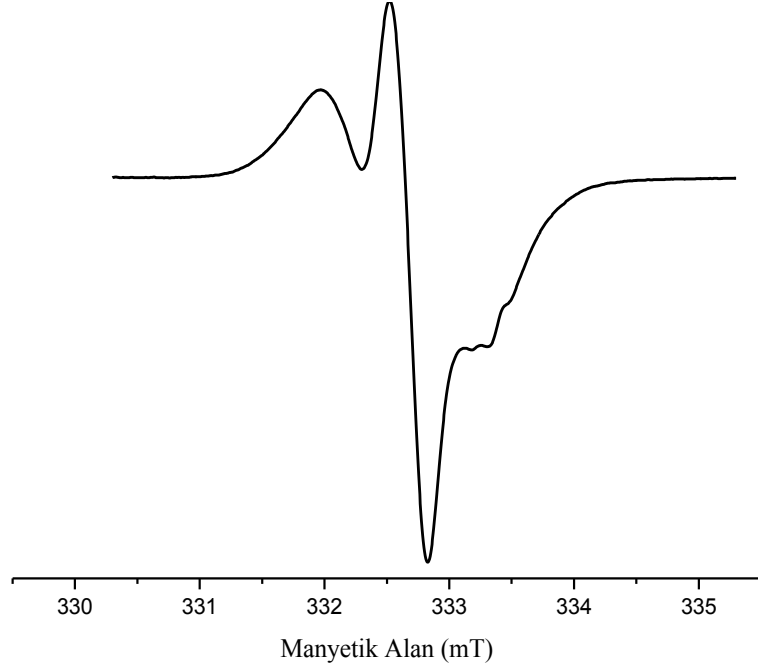


Şekil 3. 22: 20 kGy doza maruz bırakılmış PG'ın ESR spektrumu

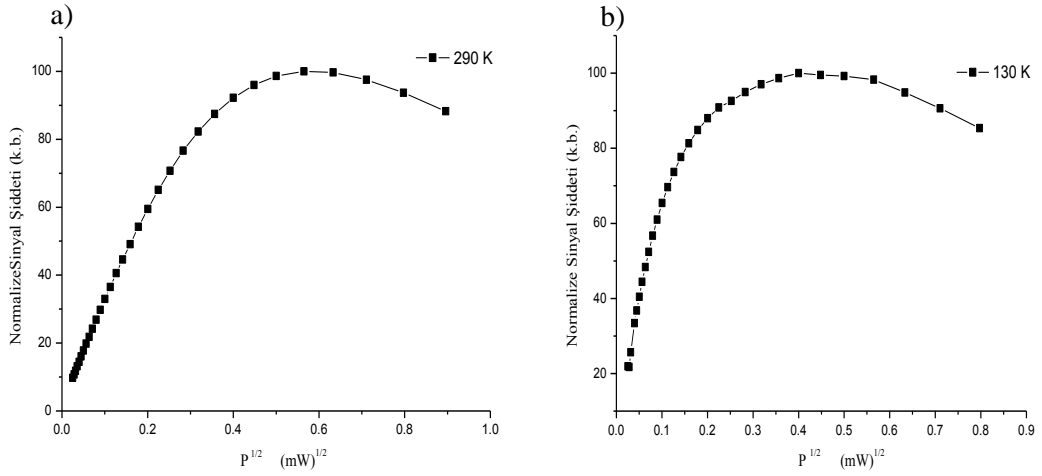
3.3.3 Oda Sıcaklığında ve 130 K'de Propil Gallat'ın Mikrodalga Doyum Davranışı

En uygun spektrometre şartlarının belirlenmesi için spektrumların doyumdan uzak bölgelerde kaydedilmiş olması istenir. Bu amaçla iyonize radyasyona maruz bırakılmış PG örneklerinin oda sıcaklığında ve 130 K'de mikrodalga doyum çalışmaları yapılmıştır. Oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu tek çizgili yapıya sahip iken yüksek güçlerde, 130 K'de kaydedilen spektrumu ikili yapıya bürünen

PG'nin ESR spektrumu Şekil 3.23'de görülmektedir. 63.6 μ W ile 0.803 mW MD güç aralığında kaydedilen spektrumların sinyal şiddetlerinin ölçülmesi ile elde edilen eğriler Şekil 3.24'te görülmektedir. Oda sıcaklığında ve 130 K sıcaklıkta yapılan çalışmalarda sırasıyla sinyal şiddetleri 0.32 mW ve 0.16 mW güç değerlerinde maksimum değere ulaşmaktadırlar.



Şekil 3.23: İyonize radyasyona maruz bırakılmış PG'nin 130K'de ve 2.53 mW'de kaydedilmiş ESR spektrumu



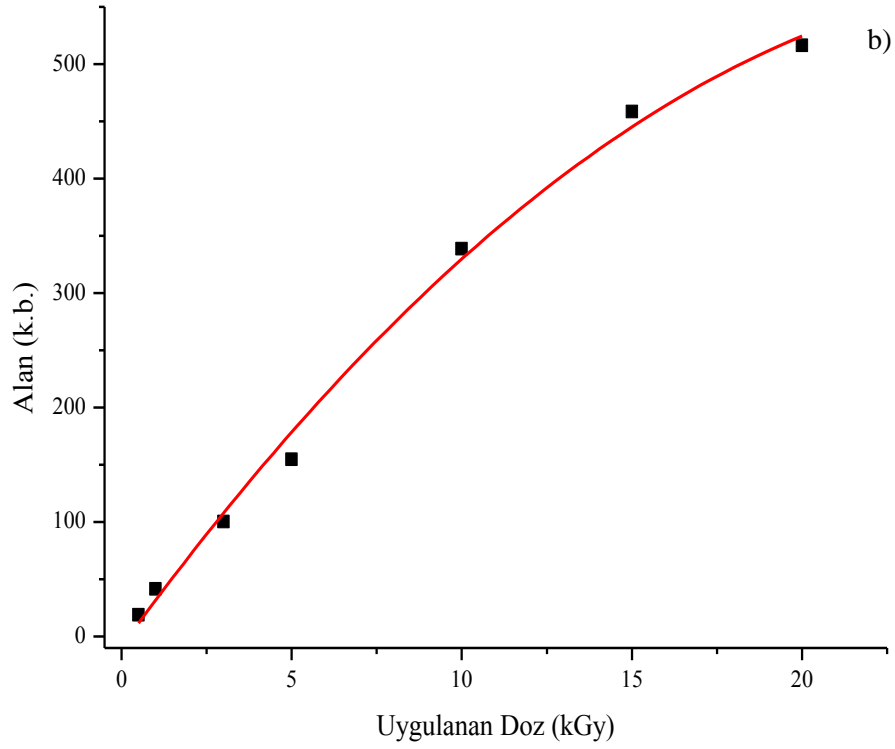
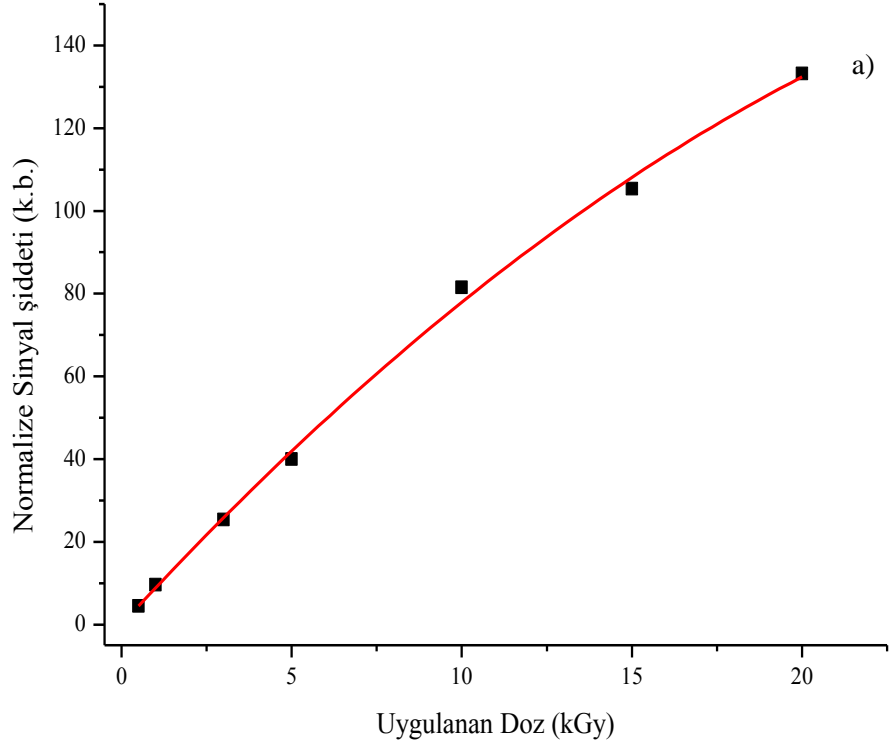
Şekil 3.24: PG'nin a) 290 K, b) 130 K'de MD doyum eğrileri

3.3.4 Propil Gallat'ın Dozimetrik Özellikleri

Dozimetrik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada PG örnekleri 0.5, 1, 3, 5, 10, 15 ve 20 kGy doz değerlerinde gama radyasyonuna maruz bırakılmışlardır. Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmada tek çizgili spektrumun sinyal şiddetleri tepeden tepeye ölçülerek ve spektrum altında kalan alan hesaplanarak doz cevap eğrileri elde edilmiştir. Eğrilere en iyi uyum gösteren fonksiyon fit işlemleri sonucunda $I = aD^2 + bD + c$ olarak belirlenmiştir. Ede edilen doz-cevap eğrileri Şekil 3.25'te ve fit fonksiyonları ile fonksiyonlara ait parametere değerleri Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9: PG'ın doz-cevap eğrilerinin fit fonksiyonları ve parametreleri

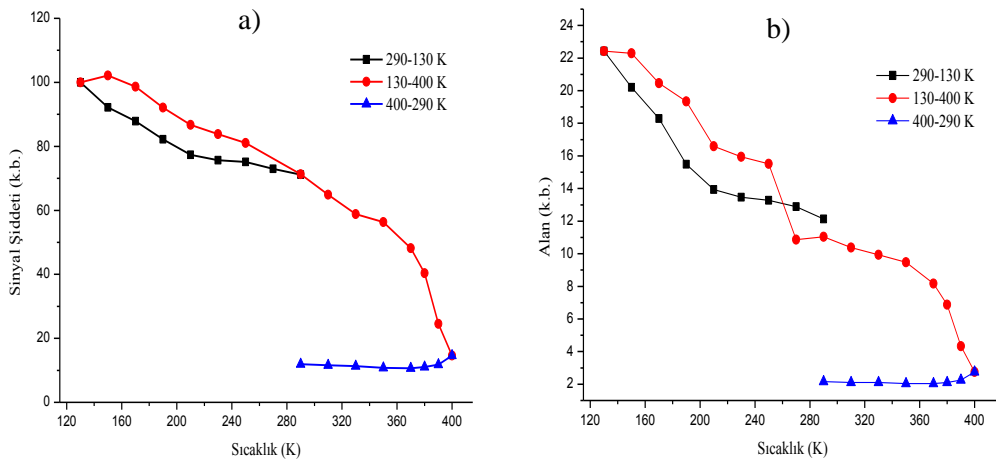
Fonksiyonlar	Parametre	Alan	Sinyal
$I = aD + b$	a	26.894	6.656
	b	23.366	5.230
	R^2	0.977	0.990
$I = aD^2 + bD + c$	a	-0.718	-0.117
	b	41.026	8.959
	c	-8.649	0.024
	R^2	0.995	0.998
$I = aD^b$	a	47.041	10.880
	b	0.817	0.840
	R^2	0.9870	0.996
$I = a(1 - e^{-kD})$	a	908.463	265.576
	k	0.0439	0.034
	R^2	0.993	0.998
$I = a_1(1 - e^{-k_1D}) + a_2(1 - e^{-k_2D})$	a1	454.239	132.788
	k1	0.0439	0.034
	a2	454.239	132.788
	k2	0.044	0.034
	R^2	0.993	0.998



Şekil 3.25: PG'nin a) Sinyal şiddetlerinin kaydedilmesiyle, b) Spektrum altında kalan alanın hesaplanması ile oluşturulan doz-cevap eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi $I = aD^2 + bD + c$ fonksiyonunu temsil etmektedir.

3.3.5 Propil Gallat'ın Sıcaklıkla Sinyal Şiddetinin Değişimi

PG'nin sıcaklık çalışması, radyasyona maruz bırakılmış örneklerinin farklı sıcaklıklarda kaydedilen ESR spektrumuna katkı getiren radikal türleri üzerindeki etkiyi görebilmek için yapılmıştır. MD doyum çalışmasında da görülen sıcaklık etkisi, farklı sıcaklıklarda kaydedilmiş ESR spektrumlarının sinyal şiddeti ve spektrum altında kalan alan değerlerinin kaydedilmesi ile elde edilen eğriler ile görülmektedir. Oluşturulan eğriler Şekil 3.26'da görülmektedir. Sıcaklık çalışması 290-130 K soğutma, 130-400 K ısıtma ve 390-290 K soğutma süreci olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. 290-130 K soğutma ve 130-400 K ısıtma sürecinde beklentiye uygun sinyal davranışlarından sonraki 400-290 K soğutma sürecinde serbest radikallerin sönüme uğradığı görülmektedir.

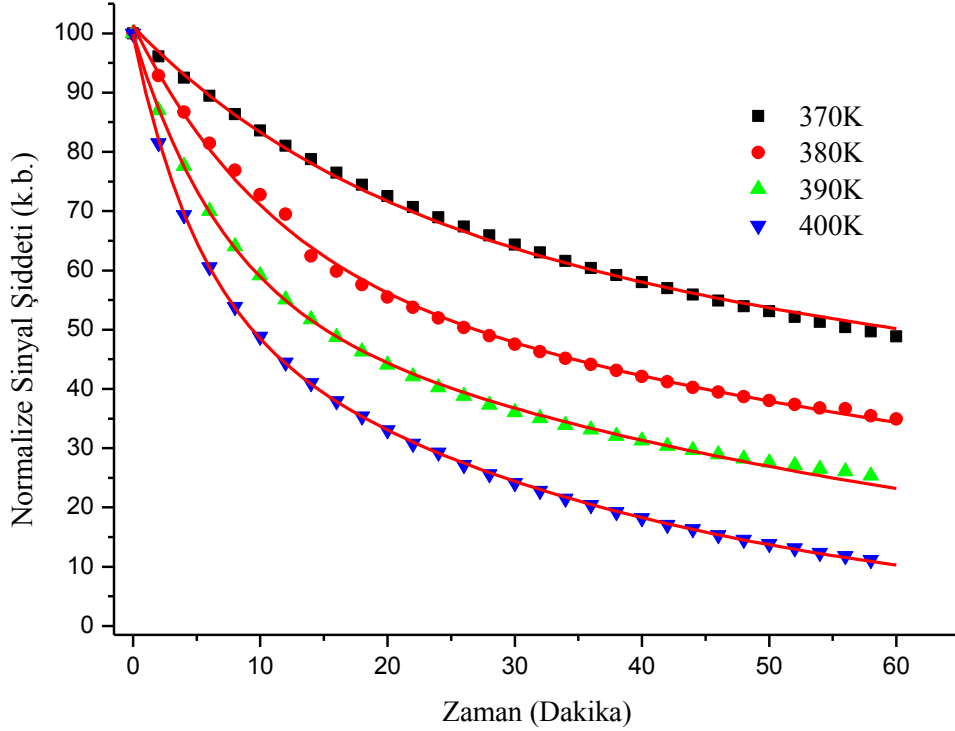


Şekil 3.26: 10 kGy doza maruz bırakılmış PG'nin sıcaklıkla değişimi
a) Sinyal şiddetine, b) Spektrum altında kalan alana göre

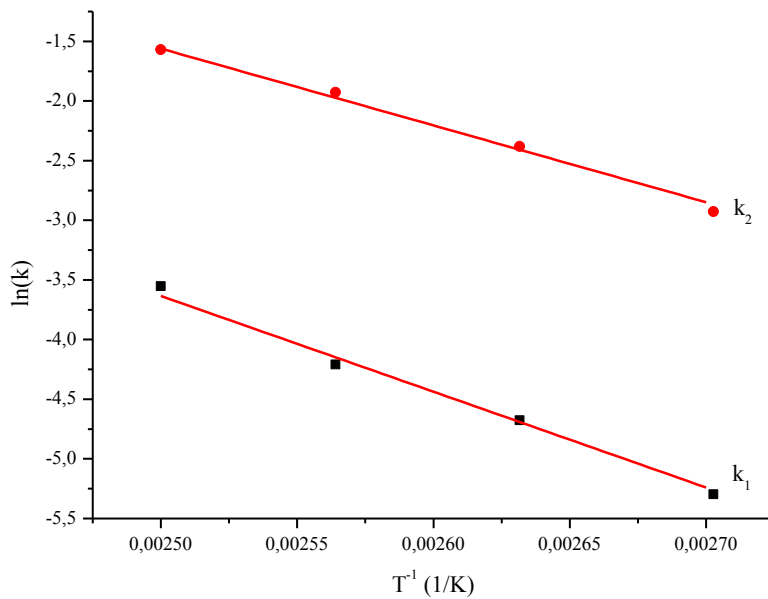
3.3.6 Propil Gallat'ın Tavlama Çalışması

İyonize radyasyona maruz bırakılan PG'nin yapısında oluşan radikallerin yüksek sıcaklıklardaki kinetik davranışları, kararlılıkları ve aktivasyon enerjilerinin belirlenebilmesi için PG örnekleri 370, 380, 390,400 K sıcaklıklarında tavlannmıştır. Tavlama çalışması için belirlenen dört sıcaklıkta PG örneklerinin birer saat boyunca kaydedilen ESR spektrumlarından faydalanılarak Şekil 3.27'deki sönüm eğrileri elde edilmiştir. Sönümlere en iyi uyum gösteren fonksiyon $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ dir.

Burada A_1 ve A_2 ler serbest radikal oranlarını k_1 ve k_2 ler sönüm hızlarını temsil etmektedir. Eğrilerin sönüm hızlarının belirlenmesi ile serbest radikallere ait Arrhenius eğrileri elde edilmiştir (Şekil 3.28). Hesaplanan sönüm sabitleri ve aktivasyon enerjileri Tablo 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.27: 10 kGy doza maruz bırakılmış PG'nin tavlama işlemi sonucunda elde edilen sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir.



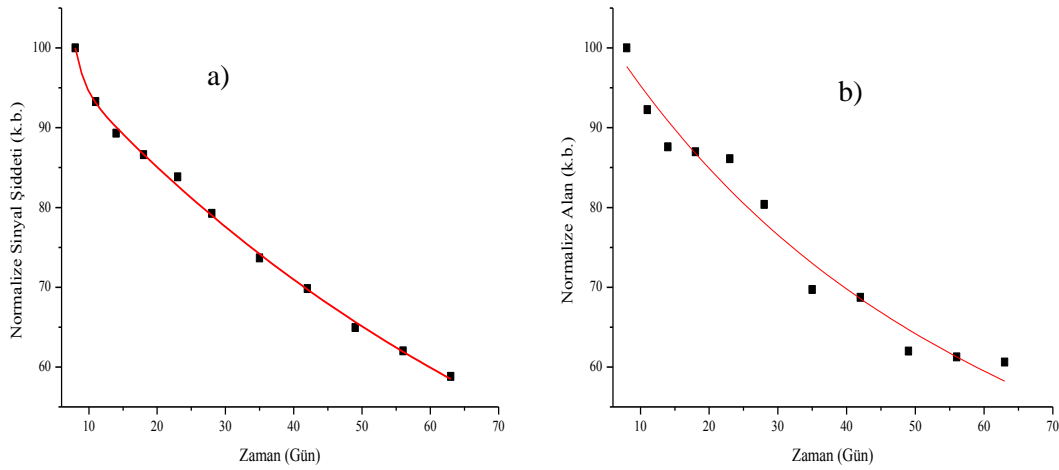
Şekil 3.28: PG'nin Arrhenius eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgi fit fonksiyonunu temsil etmektedir.

Tablo 3.10: Tavlama işlemi ile elde edilen sönüm eğlerini tanımlayan fonksiyona ait parametre değerleri

Radikal	Sönüm sabiti (dak ⁻¹)×10 ⁻²				Aktivasyon Enerjisi kJ/mol
	370 K	380 K	390 K	400 K	
R1	20.8	14.5	9.24	5.35	66.68
R2	2.8	1.48	0.93	0.5	52.48

3.3.7 Propil Gallat'ın Uzun Erimli Sönüm Bulguları

10 kGy'e kadar gama radyasyona maruz bırakılmış PG'nin oda sıcaklığında 63 gün boyunca ESR spektrumları kaydedilmiştir. Spektruma katkı getiren radikallerin davranışları sinyal şiddetlerinin ölçümü ve spektrum altında kalan alanın hesaplanması ile elde edilen sönüm eğrileriyle incelenmiştir. Sönümleri en iyi tanımlayan fonksiyonun $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ olduğu fit işlemleri ile belirlenmiştir. Burada A_1 ve A_2 radikal ağırlık oranları k_1 ve k_2 radikallerin sönüm hızlarını temsil etmektedir (Tablo 3.11). Fonksiyon PG'nin ESR spektrumuna kaynaklık eden iki farklı türde serbest radikal olduğunu desteklemektedir. Şekil 3.29'da görüldüğü gibi radikaller yaklaşık olarak % 40 lık bir sönüme uğramıştır.



Şekil 3.29: PG ESR spektrumlarının a) Sinyal şiddetlerinin b) Spektrum altında kalan alanların sönüm eğrileri, semboller deneysel verileri sürekli çizgiler $I = A_1 e^{-k_1 x} + A_2 e^{-k_2 x}$ fonksiyonunu temsil etmektedir.

Tablo 3.11: Oda sıcaklığında PG'nin (63 günde) ESR sönümü için fit fonksiyonuna ait parametre değerleri

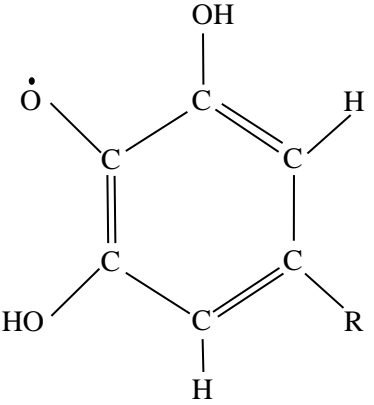
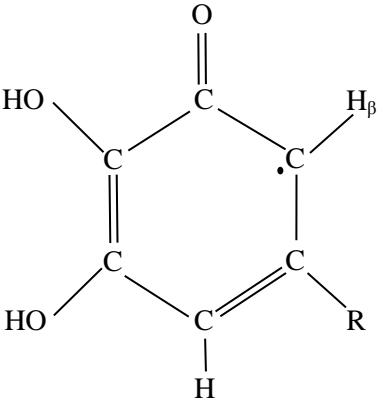
Parametreler (gün ⁻¹)	Sinyal	Alan
k ₁	0.03	0.03
k ₂	0.0042	0.0045

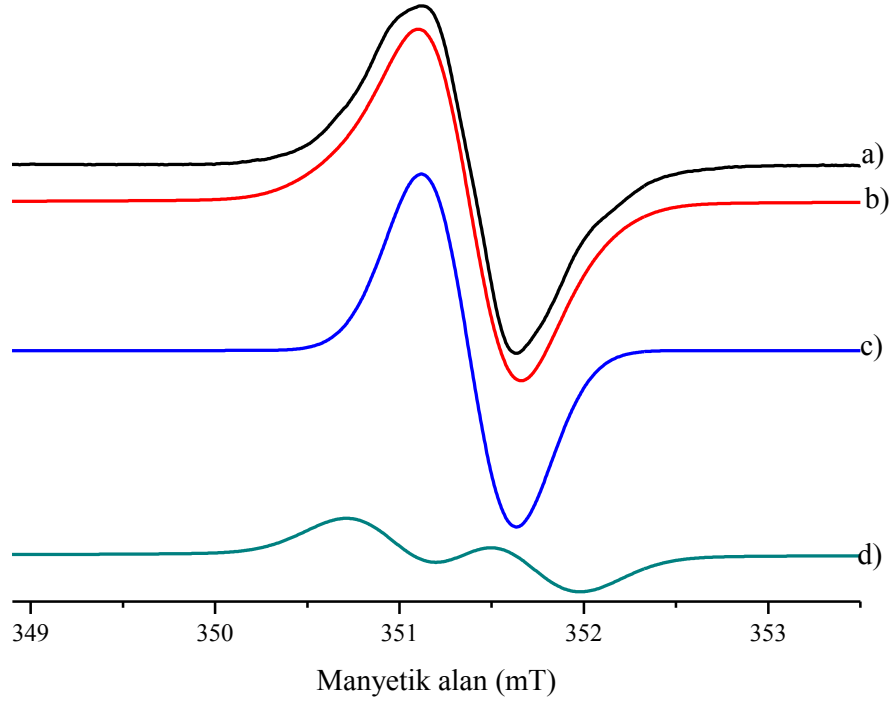
3.3.8 Propil Gallatı'nın ESR Spektrum Simülasyonu

γ radyasyona maruz bırakılmış PG örneklerinde oluşan radikallerin spektroskopik özelliklerini belirlemek, düşük sıcaklıklarda değişime uğrayan spektruma katkı getiren radikal türlerinin sayını belirleyebilmek için PG'nin ESR spektrumunun simülasyonu çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada bir ESR spektrumunu tanımlayan spektroskopik yarımlama çarpanı, çizgi genişliği ve aşırı ince yapı sabitleri hesaplanmıştır.

PG'nin simülasyonu için iki tane radikal önerilmiştir. MATLAB programında yapılan simülasyon çalışmalarında parametre değerlerini belirleyebilmek için Gaussian fonksiyon tipleri ve izotropik yapıda oldukları önerilmiştir. Simülasyon çalışması sonucunda elde edilen radikal yapıları, parametre değerleri Tablo 3.12'de ve deneysel ve teorik hesaplamalar sonucu elde edilen ESR spektrumları Şekil 3.30'da görülmektedir.

Tablo 3.12: 20 kGy radyasyona maruz bırakılmış PG'in ESR spektrumuna kaynaklık eden radikal türlerinin yapıları, radikal oranları, spektroskopik parametre değerleri

Radikal	Radikal Oranı	Spektroskopik Parametreler
	60.33	$\Delta H_{pp} = 0.52 \text{ mT}$ $g_{iso} = 2.0044$
	39.67	$\Delta H_{pp} = 0.58 \text{ mT}$ $g_{iso} = 2.0046$ $A_{(H\beta)iso} = 0.70 \text{ mT}$



Şekil 3.30: a) PG'in ışınlanması sonucunda kaydedilen ESR spektrumu, b) Kuramsal olarak elde edilen, c) R1 ve d) R2 radikalleri için hesaplanan spektrumlar

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının içeriğini oluşturan GA, GAm ve PG için yapılan literatür çalışması sonucunda yaygın bir şekilde gıda, kozmetik ve ilaç sanayisinde kullanıldıkları belirlenmiştir. Kullanım alanları gereği ürünlerin özelliklerini koruyabilmeleri için sterilize edilmektedirler. Diğer sterilizasyon yöntemlerine göre çok sayıda avantajı bulunan radyosterilizasyon ile yüksek enerjili radyasyona maruz kalmaktadırlar. Bu bağlamda bu ürünlerin iyonize radyasyona nasıl tepki verdikleri ve duyarlılıkları ESR tekniği ile incelenmiştir.

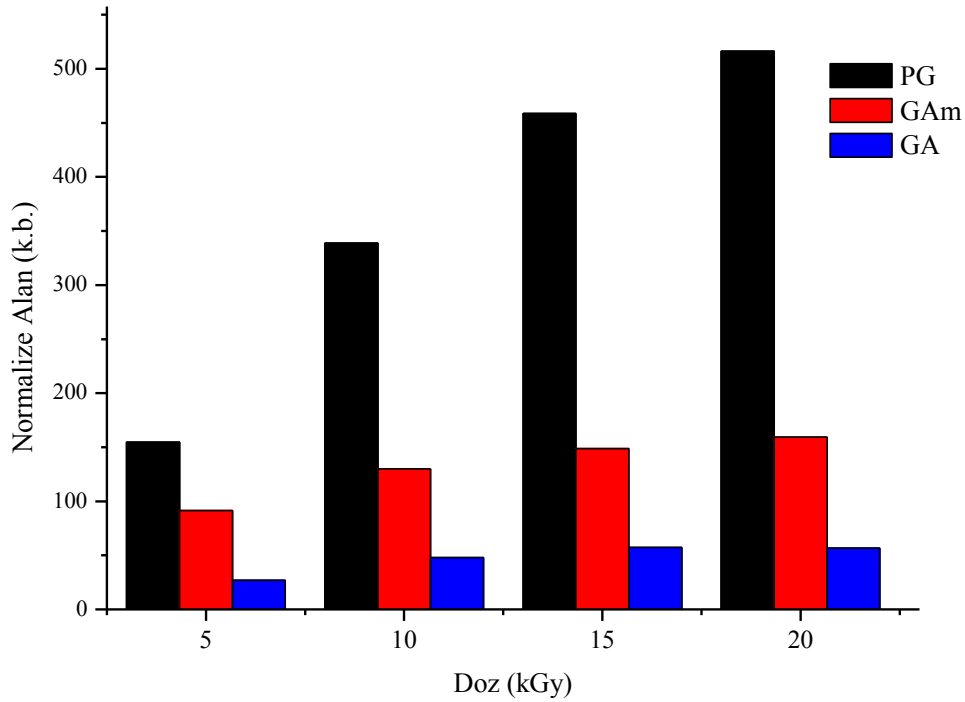
Çalışma kapsamında radyasyona maruz bırakılmış ürünlerin mikrodalga, doz-cevap, sıcaklık, tavlama ve sönüm spektrumları kaydedilmiştir. Radyasyona maruz bırakılmayan örneklerde hiçbir ESR sinyali gözlenmemiştir.

Yapılacak çalışmalardan en iyi sonuçların alınabilmesi için örneklerin doyum bölgeleri belirlenmiştir. PG oda sıcaklığında 0.16 mW'da doyuma başlamış ve 0.32 mW'da maksimum sinyal şiddetine ulaşmakta iken 130 K sıcaklıkta kaydedilen spektrumlara göre 0.05 mW güç değerinde doyum davranışı göstermeye başlamış ve 0.16 mW da maksimum sinyal şiddetine ulaşmaktadır. Sırasıyla oda sıcaklığında GA ve GAm 0.32 mW ve 0.25 mW güç değerlerinde doyuma başlamış, 0.636 mW'da maksimum sinyal şiddetine ulaşmaktadır.

Sıcaklığın oluşan serbest radikaller üzerine etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklık aralıklarında kaydedilen spektrumların sinyal şiddetleri takip edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışı ile sönüm davranışları PG>GA>GAm şeklinde gerçekleşmiştir. GA ve GAm örneklerinde beklentiye uygun olmayan davranışın sebebi spektrometre şartlarından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Ürünlerin maruz kaldıkları radyasyon dozuna nasıl tepki verdikleri doz-cevap çalışması ile incelenmiştir. Maruz kaldıkları doz değeri ve kaydedilen spektrum şartlarının benzer olması durumunda örneklerin radyasyona gösterdikleri tepki WIN-EPR programı yardımıyla karşılaştırılmıştır. Spektrum altında kalan alan değerlerine

göre karşılaştırma yapılabilmesi için numune kütleleri ve spektrometre kazanç değeri dikkate alınmıştır. Sonuç olarak örneklerin radyasyon hassasiyeti $PG > GAm > GA$ şeklindedir. Elde edilen bu hassasiyet Şekil 4.1’de görülmektedir. Doz değeri yükseldikçe artan sinyal şiddeti davranışı üç örnek içinde fit fonksiyonları ile tanımlanmıştır. 0.5-20 kGy doz aralığında GA ve PG örneklerinin davranışı $I = aD^2 + bD + c$ fonksiyonu ile GAm ise $I = A_1(1 - e^{-k_1x}) + A_2(1 - e^{-k_2x})$ fonksiyonu ile uyumlu olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.1: Benzer şartlar altında PG, GAm ve GA’ın radyasyon duyarlılığının karşılaştırılması

Oluşan serbest radikal türlerinin kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla yüksek sıcaklıklarda tavlama çalışmaları yapılmıştır. Tavlama çalışması sonucunda GA, GAm ve PG örneklerinde oluşan radikallerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 64.68 ve 88.11, 35.88 ve 127.64, 66.68 ve 52.48 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı işlem oda sıcaklığında uzun zaman içerisinde takip edilerek yapılmıştır ve oda sıcaklığında sönmeye uğrayan radikal oranları belirlenmiştir. GA, GAm ve PG örneklerinin oda sıcaklığında sırasıyla sönmüş oranları % 35, 40 ve 40 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmamızın son aşamasında spektrum simülasyonlarını yaparak serbest radikallerin yapıları ve spektroskopik parametre değerleri hesaplanmıştır. Şimdiye kadar bahsedilen çalışmalar örneklere ait spektrumların baskın olan rezonans sinyalleri göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Simülasyon çalışmasında amaç tüm spektruma katkı getiren radikal yapılarını ve parametre değerlerini belirlemek olduğu için GA ve GAm örneklerinde üç, PG da iki radikal türü önerilmiştir.

GA ve GAm örneklerine ait simülasyon çalışması haricinde yapılan çalışmalarda genel olarak fit fonksiyonlarının iki türde serbest radikal bulunduğu görüşünü desteklemektedir. Ancak simülasyon çalışmaları, GA ve GAm örnekleri için merkez sinyalin her iki yanındaki üçlü yapıların oluşumuna ayrıca bir serbest radikalin katkı getirdiği düşünülerek yapılmıştır. Bu düşünce simülasyon çalışmasında önerilen modellerle desteklenmiştir. Sonuç olarak GA ve GAm örneklerinde üç PG'a iki serbest radikal türünün katkı getirdiği hesaplanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Dolatabadi, J.E.N. and Kashanian, S., “A review on DNA interaction with synthetic phenolic food additives”, *Food Res. Int.* 43, 1223-1230, (2010).
- [2] Kubo, I., Masuoka, N., Ha, T.J., Shimizu, K. and Nihei, K., “Multifunctional Antioxidant Activities of Alkyl Gallates”, *The Open Bioactive Compounds Journal*, 3, 1-11, (2010).
- [3] Cho, Y.S, Kim, S.K., Ahn, C.B. and Je, J.Y., “Preparation, characterization, and antioxidant properties of gallic acid-grafted-chitosans”, *Carbohydr. Polym.* 83, 1617–1622, (2011).
- [4]- Masoud, M.S., Hagagg, S.S., Ali, A.E. and Nasr, N.M., “Synthesis and spectroscopic characterization of gallic acid and some of its azo complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1014, 17–25, (2012).
- [5] Strlic, M., Radovic, T., Kolar, J. and Pihlar, B., “Anti and Prooxidative Properties of GA in Fento type Systems”, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6313-6317, (2002).
- [6] Jiang, R.W., Ming, D.S., But, P.P.H. and Mak, C.W., “Gallic acid monohydrate”, *Acta Crystallogr. C*, 56, 594-595, (2000).
- [7] Garrido, J., Garrido, E.M. and Borges, F., “Studies on the Food Additive Propyl Gallate: Synthesis, Structural Characterization, and Evaluation of the Antioxidant Activity”, *J. Chem. Educ.*, 89, 130–133, (2012).
- [8] Apaydın, F., *Magnetik Rezonans*, 2, Ankara: H.Ü. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, (1996).
- [9] Lund, A., Shiotani, M. and Shimada, S., *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer, (2011).
- [10] Weil, J.A. and Bolton, J.R., *Electron Paramagnetic Resonance-Elementary Theory and Practical Applications*, 2nd ed. , New Jersey: Wiley Interscience, (2007).
- [11] Tuner, H., “Bazı Doğal ve Sentetik Antioksidanların Radyasyon Duyarlılıklarının Elektron Spin Rezonans (ESR) Tekniği ile Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2007).
- [12] Rana, S., Chawla, R., Kumar, R., Sing, S., Zhelva, A., Dimitrova, Y., Gadjeva, V., Arora, R., Sultana, S. and Sharma, R. K., “Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy in Radiation Research: Current Status and Perspectives”, *J. Pharm. Bioallied Sci.*, 2(2), 80-87, (2010).

- [13] Aquino, K. A. S., “Sterilization by gamma irradiation”, (Ed: F. Adrovic), *Gamma Radiation*, ISBN: 978-953-51-0316-5, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/gammaradiation/sterilization-by-gamma-irradiation>, Ch.9, (2012).
- [14] Korel, F. ve Orman, S., “Gıda Işınlanması, Uygulamaları ve Tüketicinin Işınlanmış Gıdaya Bakış Açısı”, *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9(2), 19-27, (2005).
- [15] Tepe, S., “Işınlama Sonucunda Beta-Laktam Grubu Bazı Antibiyotiklerde Oluşan Ara Ürünlerin ESR Yöntemi ile Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2005).
- [16] Barr, D., Jiang, J.J. and Weber, R., Performing double integrations using WIN-EPR Bruker biospin report (11 December 2004), Available from URL: <http://www.brukerbiospin.com/brukerepr/pdf/doubleint.pdf>, (1998).
- [17] NIH, 2012 Public Electron Paramagnetic Resonance Software Tools, <http://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/tox-harm/tools/index.cfm>, erişim: (2012).
- [18] Polat M. and Korkmaz M., “Kinetics of the radicals induced in gamma-irradiated naproxen sodium and apranax. Applicability of ESR technique to monitor radiosterilization of naproxen sodium-containing drugs”. *Int. J. Pharmaceut.*, 244, 169-179, (2002).
- [19] Tuner, H., “Radical kinetics and dosimetric features of gamma-irradiated disodium ethylenediaminetetraacetic acid”, *Radiat. Phys. Chem.*, 80, 731-735, (2011).
- [20] Tuner, H. and Korkmaz M., “Effects of gamma radiation on solid trisodium citrate dihydrate: Radical kinetics, radiosensitivity and dosimetry”, *Radiat. Environ. Biophys.*, 49, 723-729, (2010).
- [21] Tuner, H. and Korkmaz, M., “Effects of gamma Radiation on tertiary butylhydroquinone and its dosimetric features”, *Z. Naturforsch A*, 63(3-4), 221-229, (2008).
- [22] Tuner, H. and Korkmaz, M., “ Kinetics of radiation-induced radicalic species in gamma irradiated solid sodium ascorbate”, *Radiat. Eff. Defect S.*, 163 (2), 95-105, (2008).
- [23] Locatelli, C., Filippin-Monteiro, F. B. and Creczynski-Pasa, T. B., “Alkyl esters of gallic acid as anticancer agents”, *Eur. J. Med. Chem.*, 60, 233-239, (2013).
- [24] Aruoma, O.I., Murcia, It., A., Butler, J.J. and Halliwell, B., “Evaluation of the Antioxidant and Prooxidant Actions of Gallic Acid and Its Derivatives”, *J. Agr. Food Chem.*, 41, 1880-1885, (1993).