



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristalinde oluşturulan yapısal bozukluğun Elektron Paramanyetik Rezonans ile tespiti

Detection of structural defect in methoxymethyltriphenylphosphonium chloride single crystal by Electron Paramagnetic Resonance

Yazar(lar) (Author(s)): Ali Cengiz ÇALIŞKAN¹, Betül ÇALIŞKAN²

ORCID¹: 0000-0001-9627-8768

ORCID²: 0000-0001-6748-1169

To cite to this article: Çalışkan A. C. ve Çalışkan B., “Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristalinde oluşturulan yapısal bozukluğun Elektron Paramanyetik Rezonans ile tespiti”, *Journal of Polytechnic*, 26(1): 457-468, (2023).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Çalışkan A. C. ve Çalışkan B., “Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristalinde oluşturulan yapısal bozukluğun Elektron Paramanyetik Rezonans ile tespiti”, *Politeknik Dergisi*, 26(1): 457-468, (2023).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.992660

Metoksimetiltrifenilfosfonyum Klorür Tek Kristalinde Oluşturulan Yapısal Bozukluğun Elektron Paramanyetik Rezonans ile Tespiti

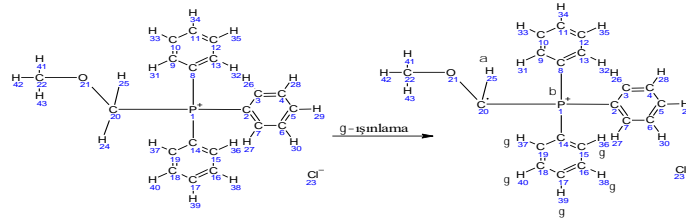
Detection of Structural Defect in Methoxymethyltriphenylphosphonium Chloride Single Crystal by Electron Paramagnetic Resonance

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi tekniğinin kullanılması (Using the electron paramagnetic resonance spectroscopy technique)
- ❖ Gama ışını ile ışınlatma (Irradiation with gamma rays)
- ❖ Paramanyetik merkezin tespiti (Detection of paramagnetic center)

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Gama ışınlatması sonucu bileşiğin C20-H24 bağı kırılmış ve serbest radikal meydana gelmiştir. / As a result of gamma irradiation, the C20-H24 bond of the compound was broken and free radicals were formed.



Şekil. Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristalinde oluşan radikalın yapısı/
Figure. The structure of the radical formed in methoxymethyltriphenylphosphonium chloride single crystal

Amaç (Aim)

Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristalinde oluşan radikalın Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi ile belirlenmesidir. / It is determination of the radical formed in methoxymethyltriphenylphosphonium chloride single crystal by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristalleri, Elektron Paramanyetik Rezonans yöntemi ile araştırıldı. / methoxymethyltriphenylphosphonium chloride single crystals were investigated by the Electron Paramagnetic Resonance method.

Özgünlük (Originality)

Elektron Paramanyetik Rezonans yöntemi metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür tek kristaline uygulanmıştır. Bu makale, tamamen özgün bir çalışmadır. / Electron Paramagnetic Resonance method was applied to methoxymethyltriphenylphosphonium chloride single crystal. The work is original.

Bulgular (Findings)

Gama ışınlatması sonucunda bileşikte C20-H24 bağı kırılmış ve serbest radikal oluşmuştur. / As a result of gamma irradiation, the C20-H24 bond in the compound was broken and free radicals were formed.

Sonuç (Conclusion)

Serbest radikalın Elektron Paramanyetik Rezonans parametreleri anizotropik olarak bulunmuştur. / Electron Paramagnetic Resonance parameters of the free radical were found as anisotropic.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Metoksimetiltrifenilfosfonyum Klorür Tek Kristalinde Oluşturulan Yapısal Bozukluğun Elektron Paramanyetik Rezonans ile Tespiti

Araştırma Makalesi / Research Article

Ali Cengiz ÇALIŞKAN¹, Betül ÇALIŞKAN^{2*}

¹Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye

²Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, 20070, Denizli, Türkiye

(Geliş/Received : 08.09.2021 ; Kabul/Accepted : 08.04.2022 ; Erken Görünüm/Early View : 24.04.2022)

ÖZ

Metoksimetiltrifenilfosfonyum klorür (MOMTPPC) tek kristalleri Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopisi yöntemi ile analiz edilmiştir. MOMTPPC tek kristalleri, ⁶⁰Co-γ kaynağı ile ışınlanarak paramanyetik bozukluklar oluşturulmuştur. MOMTPPC tek kristallerinin EPR spektrumları, 120 K sıcaklıkta üç dik eksen etrafında belirli açılarda döndürülerek EPR spektrumları alınmıştır. MOMTPPC'de ışınlama etkisiyle oluşan radikalin yapısı, EPR spektrumlarının detaylı incelenmesi ile elde edilmiştir. Radyasyonun etkisiyle C20-H24 bağı kopmuş ve bir paramanyetik merkez oluşmuştur. Kimyasal bağın kopması sonucu oluşan radikalın eşleşmemiş elektronunun C20 atomu üzerinde bulunduğu belirlenmiştir. Radyasyon hasar merkezine ait anizotropik g-faktörü ve aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri belirlenmiştir. Spektroskopik yarıma faktörünün izotropik değeri $g = 2,00764$ olarak elde edilirken, aşırı ince yapı sabitlerinin izotropik değerleri ise sırasıyla, $(a_H)_\alpha = 2,010$ mT, $(a_P)_\beta = 3,196$ mT ve $(a_{C_6H_5})_\gamma = (a_{fenil})_\gamma = 0,472$ mT olarak hesaplanmıştır. EPR parametrelerine ait yön kosinüsleri elde edilmiştir. Ayrıca, simülasyon çalışmaları ile deneysel verilerimizin doğruluğu desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: EPR, (metoksimetil)trifenilfosfonyum klorür (C₂₀H₂₀ClOP), spektroskopik yarıma faktörü, aşırı ince yapı çiftlenim sabiti, radyasyon hasar merkezi.

Detection of Structural Defect in Methoxymethyltriphenylphosphonium Chloride Single Crystal by Electron Paramagnetic Resonance

ABSTRACT

Single crystals of methoxymethyltriphenylphosphonium chloride (MOMTPPC) were analyzed by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy method. Gamma radiation from ⁶⁰Co was used to create paramagnetic defects in MOMTPPC single crystal. EPR spectra of MOMTPPC single crystals were obtained at 120 K temperature by rotating around three orthogonal axes. The structure of the radical formed by the irradiation effect in MOMTPPC was found by detailed examination of the EPR spectra. With the effect of radiation, the C20-H24 bond was broken and a paramagnetic center was formed. It has been determined that the unpaired electron of the radical formed as a result of the breaking of the chemical bond is located mainly on the C20 atom. The anisotropic g-factor and hyperfine coupling constants of the radiation damage center were determined. While the isotropic value of the spectroscopic splitting factor is obtained as $g = 2.00764$, the isotropic values of the hyperfine structure constants are $(a_H)_\alpha = 2.010$ mT, $(a_P)_\beta = 3.196$ mT and $(a_{C_6H_5})_\gamma = (a_{fenil})_\gamma = 0.472$ mT. Direction cosines of EPR parameters were obtained. Simulation was also carried out to prove the accuracy of our experimental data.

Keywords: EPR, (methoxymethyl)triphenylphosphonium chloride (C₂₀H₂₀ClOP), spectroscopic splitting factor, hyperfine coupling constant, radiation damage center.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) yöntemi, eşleşmemiş elektron içeren paramanyetik türleri incelemek için kullanılan oldukça hassas bir spektroskopik tekniktir. EPR spektroskopisi ile organik ve inorganik maddelerde paramanyetik özellik gösteren yapılar incelenir ve radikaller tespit edilir. Organik ve inorganik maddeler, ya paramanyetikler ya da çeşitli

etkiler ile bu özelliği taşıması sağlanır. Bir maddenin paramanyetik hale getirilmesi, ışınlama (radyoliz, fotoliz), termoliz ve redoks süreçleri (oksidasyon-indirgenme reaksiyonları) ile gerçekleşebilir. Özellikle yüksek enerjili radyasyon kullanılması son zamanlarda başvurulan yaygın bir tekniktir. EPR spektroskopisinde incelenen radikallerin oluşması için kullanılan yüksek enerjili radyasyon genellikle ultraviyole, X-ışını veya γ-ışınıdır [1]. EPR spektroskopisi, radikalin yapısı ve bulunduğu ortam hakkında önemli ipuçları sağlar. Bu ipuçlarını veren iki önemli EPR parametresi vardır. Biri,

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : bcaliska@gmail.com

aşırı ince yapı etkileşim sabiti, bir diğeri ise spektroskopik yarıma faktörüdür. Bir çekirdeğin aşırı ince yapı etkileşim sabiti, kimyasal ortama duyarlı iken, spektroskopik yarıma faktörü ise radikalın spin dağılımına bağlıdır.

Metalloproteinlerin spektroskopik özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplamaları, EPR ve ⁵⁷Fe-Mössbauer (MB) spektroskopisi yapılmış ve metalloproteinlerde oluşan radikal yapılarının tespitinde, EPR spektroskopisinin MB spektroskopisine göre daha net sonuçlar ortaya koyduğu görülmüştür. MB spektroskopisi, demir gibi sınırlı izotoplar ile sadece katı kristaller için dar bir uygulama alanına sahiptir ve verilerin elde edilmesi için uzun bir süreç gerekir. EPR spektroskopisi metalloproteinlerde geçiş metal kompleksi gibi paramanyetik olarak aktif bölgelerin geometrik yapılarını ve aynı zamanda elektronik yapılarını da ayrıntılı şekilde verir [2].

Beyindeki oksijenlenme kıvılcığı (IR) spektroskopisi ile [3] ve 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) tek kristallerinin spektroskopik yapısı IR ve EPR spektroskopisi ile araştırılmış ve IR spektroskopisinin, EPR spektroskopisine göre daha zayıf sonuçlar verdiği görülmüştür [4].

CdSe kuantum noktalarının yapıları, başta UV/VIS spektroskopisi olmak üzere farklı teknikler ile araştırılmıştır [5]. Piridin, piridin N-oksit ve bunların mononitro türevlerinde oluşan radikallerin elektronik yapısı, UV/VIS ve EPR spektroskopisi ile araştırılmış ve anyon radikallerine ait parametreler, bu iki spektroskopi yöntemi ile bulunmaya çalışılmıştır. Radikal ortamı aydınlatmada, EPR analizinden elde edilen sonuçların daha başarılı olduğu görülmüştür [6]. UV/VIS spektroskopisinin pH, sıcaklık, kirlenici maddeler ve safsızlıklardan olumsuz etkilenmesi, analiz hassasiyetini düşürür. Radikal belirlemek için EPR spektroskopisine göre çok tercih edilmeyen bir metottur. Argon ve kripton matrislerde, serbest radikal çalışmaları için, UV/VIS, IR ve EPR yöntemleri kullanılmış ancak EPR spektroskopisi, manyetik rezonans davranışlarını incelemede daha başarılı sonuçlar vermiştir. Optik spektroskopik yöntemler (UV/VIS, IR) kesin bir yoruma yol açamadığında ve yetersiz kaldığında, EPR yöntemi radikallerin elektronik yapısı hakkında detaylı bilgiler sunar [7].

Epstein-Barr virüsünden elde edilen radikalın EPR, Raman, UV/VIS çalışmaları dikkate alındığında, EPR sonuçlarının diğer spektroskopik metotlara göre daha net sonuçlar ortaya koyduğu görülmüştür. Raman spektroskopisinin düşük duyarlılıkta olması, sadece metal ve alaşımlar için kullanılması, örneğin kendisine ait floresansın veya safsızlıkların Raman spektrumunu gizlemesi nedeniyle Raman spektroskopisi EPR spektroskopisi kadar hassas sonuçlar veremez [8].

Kısa relaksasyon süreleri nedeniyle NMR spektroskopisinin veremeyeceği bilgileri EPR spektroskopisi verebilir. Katı nanopartiküller *in vitro* olarak NMR ile karakterize edilebilirken, *in vivo* olarak

karakterize edilemez. NMR spektroskopisinde numunelerin kısa relaksasyon süreleri nedeniyle çok hızlı döndürülmelerinin gerekliliği deney sistemde istenmeyen sorunlara yol açar [9].

ENDOR spektrometresi ile EPR ve ENDOR deneylerinin numune üzerinde aynı anda gerçekleştirilmesi sağlanır. ENDOR spektroskopisinde rezonans çizgileri doğal olarak EPR spektroskopisine göre daha dardır. Bu nedenle metalloprotein araştırmalarında ENDOR kullanımı, daha zayıf aşırı ince yapı yarımlarının çözülmesini sağlar. Bununla birlikte bu tekniğin temel dezavantajı EPR ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde azaltılmış hassasiyetidir. Bu yüzden, ENDOR spektrumlarını elde etmek için örneklerin 10 kattan fazla konsantrasyon olması gerekir [10].

Gıdaların uzun süre depolanması veya onlara uygulanan çeşitli işlemler (kesme, dondurma, termoliz, fotoliz, radyoliz v.b.) sonucunda gıdalarda organik serbest radikaller oluşur [11]. Uygulanan bu işlemler arasında özellikle gama ışınlanması ilaç, tıbbi malzemeler ve gıdaların sterilizasyonu ve dayanıklılık süresinin uzatılması için sıklıkla kullanılır [12]. Gama ışınlanması, ilaç, antioksidan, vitamin ve gıdalarda serbest radikal oluşumuna sebep olabilir. Serbest radikallerin eşleşmemiş elektrona sahip olmaları paramanyetik özelliklerinin kaynağıdır ve bu yüzden serbest radikallerin belirlenmesi için en uygun yöntem EPR spektroskopisidir. Sefalosporinler ve penisilin gruplarına ait bazı antibiyotiklerin gama ışınlama ürünlerine ilişkin bir EPR çalışması, oluşan serbest radikallerin doğasının ve konsantrasyonunun ışınlama tipine ve depolama parametrelerine bağlı olduğunu göstermiştir [13]. Tahıl ve baklagil tohumlarında, sebzelere ve meyve sularında oluşan organik serbest radikaller, EPR spektroskopisi yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir [11].

Biyomoleküllerde gözlenen serbest radikallerin tespitinde spin-prob metodu yaygın olarak kullanılır. İncelenen numune içerisine kararlı radikal özelliğinde olan farklı bir molekül yerleştirilerek yapılan bu analiz türünde EPR spektroskopisi incelenen numune açısından bir engel oluşturmadığından, diğer yöntemlere göre son derece büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Canlılarda yapılan *in vivo* ölçümlerinde spin-prob yöntemi, tercih edilen yöntemler arasında ön safhada yer almaktadır. Spin-prob radikalleri, ölçüm almaya fırsat verecek şekilde uzun ömürlü olmaları, toksik özelliği olmayan organik radikal olmaları, güçlü sinyal vermeleri ve düşük gürültü seviyeleri nedeniyle yoğun çalışma alanı bulmuştur. Spin-probu kullanılarak yapılan EPR analizi ile organ ve vücut kısımlarındaki spin-probu radikallerinin yerleşimlerinin görülmesi sağlanırken, aynı zamanda kimyasal çevreleri, ilerlemeleri ve bozulmaları da takip edilebilmektedir. İçinde buldukları dokuda araştırılan parametrelerin *in vivo* izlenmesine imkan verirler. Dokuların lokal oksijen içeriği, pH'ı ve özellikle tümör dokularında patofizyolojik süreçlerin değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [14].

İyonlaştırıcı radyasyona maruz kalan DNA, elektron kaybetme veya kazanma bölgelerinden dolayı hasara uğrar. Hasarlı bölgelerin kimyasal yapısının ve dağılımının belirlenmesi, elektron kopma ve bağlanma yerlerinin belirlenmesi ile sağlanır. Timinde bağlanan elektronların ve guaninde kopan elektronların oluşturdukları boşlukların 77 K ve altındaki sıcaklıklarda ortamın dondurularak belirlenmesi çok sıklıkla yapılan çalışmalar arasında yer alır. DNA liflerinin EPR çalışmaları hasar yapılarını açıklığa kavuşturan öncü spektroskopik tekniğidir [15].

EPR yöntemi, *in vitro* ve *in vivo* ilaç dağıtım süreçlerini takip etmede büyük kolaylıklar sağlar. Günümüzde EPR spektrometreleri *in vivo* spektroskopik ve görüntüleme yapabildiği ve yüksek duyarlılıkta olduğu için çok geniş kullanım alanına sahiptir. EPR spektroskopisinin güçlü yönleri, yöntemin invaziv olmaması ve katı numunelere uygulanmasıdır [9].

Bazı serbest radikaller kısa ömürlüdür ve radikal-radikal etkileşimleri uzun ömürlü ve kararlı olan ikincil radikallerin oluşmasına yol açabilirler. Kısa ömürlü radikallerin incelenmesinde, hızlı sonuç alınması önemlidir. EPR, kısa sürede sonuç veren ve incelenen örneği tahrip etmeyen bir spektroskopik yöntemidir [11].

Son yıllarda, EPR spektroskopisi, camlardaki geçiş metal iyonları etrafındaki alan simetrisini belirlemek için kullanılmaya başlanmıştır. Geçiş metal iyon katkılı camlar, yeni katı hal lazerlerinin, güneş enerjisi dönüştürücülerinin ve fiber optik iletişim cihazlarının geliştirilmesinde uygulama alanına sahiptir ve EPR bu malzemelerin yapısı hakkında önemli bilgiler sunar [16].

Fosforyum tuzları birçok alanda çeşitli şekillerde kullanılmaktadır [17]. Örneğin, mitokondriyer, fosforyum tuzlarının biriktiği hücre elemanıdır. Trifenilfosforyum tuzları, bir mitokondriye veya bir organizmaya gönderilebilir ve mitokondride hedefleme elemanı parçası olarak kullanılabilir. Genellikle trifenilfosforyum tuzları, spin tuzakları, floresan boyalar ve antioksidanlar olarak da kullanılmaktadır. Bazı fosforyum tuzları, farmakolojik ajan olarak kullanılır. Bazıları ise, *T. cruzi* parazitlerine, gram negatif ve pozitif bakterilere karşı anti-mikrobiyal aktivite gösterirler. Ayrıca, hayvanlarda antigelisemik ve anti-proliferatif aktiviteye sahiptirler [18-21]. Trifenilfosforyum ile aktive edilmiş bir floresein, mitokondride birikebilmek için prob görevi görür [22,23]. Tıbbi görüntüleme çalışmalarında da fosforyum tuzları kullanılmaktadır [24]. Fosforyum tuzları, perteknetat anyonunu ($[TcO_4]^-$) aktive etme kabiliyetine sahiptir. Radyolojik görüntüleme için kullanılan ^{99}Tc kompleksleri, fosforyum tuzları ile elde edilirler [25,26]. Ayrıca fosforyum tuzları ^{18}F ile yapılan PET görüntüleme tekniğinde ajan olarak da kullanılmaktadır [27-36]. Bunlara ek olarak bu tuzlar antitümör aktiviteye sahiptirler [37]. Bazı fosforyum tuzlarının, mitokondriyal yapıyı bozma ve hücre lipid içeriğini değiştirme yetenekleri vardır. Bu yüzden, yumurtalık kanseri ve meme kanseri ile ilgili *in vivo*

çalışmalarda kullanılmıştır. Bu çalışmalardan da olumlu sonuçlar alınmıştır [38]. Trifenilfosforyum içeren betulinik asit türevlerinin kanserli dokularda antitümör aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [39].

EPR spektroskopisi ile birçok gama ışınlanmış organik ve inorganik maddelerin tek kristallerindeki radikaller tespit edilmiştir [40-45]. Çalışmamızda, gama ışınlanmış metoksümetiltrifenilfosforyum klorür (MOMTPPC) tek kristalinin radikal yapısı EPR Spektroskopik tekniği kullanılarak 120 K'de incelenmiştir. Literatür taraması gama ışınlanmış MOMTPPC tek kristalinin EPR çalışmasının mevcut olmadığını göstermiştir. Deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmamız simülasyon çalışması ile de desteklenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

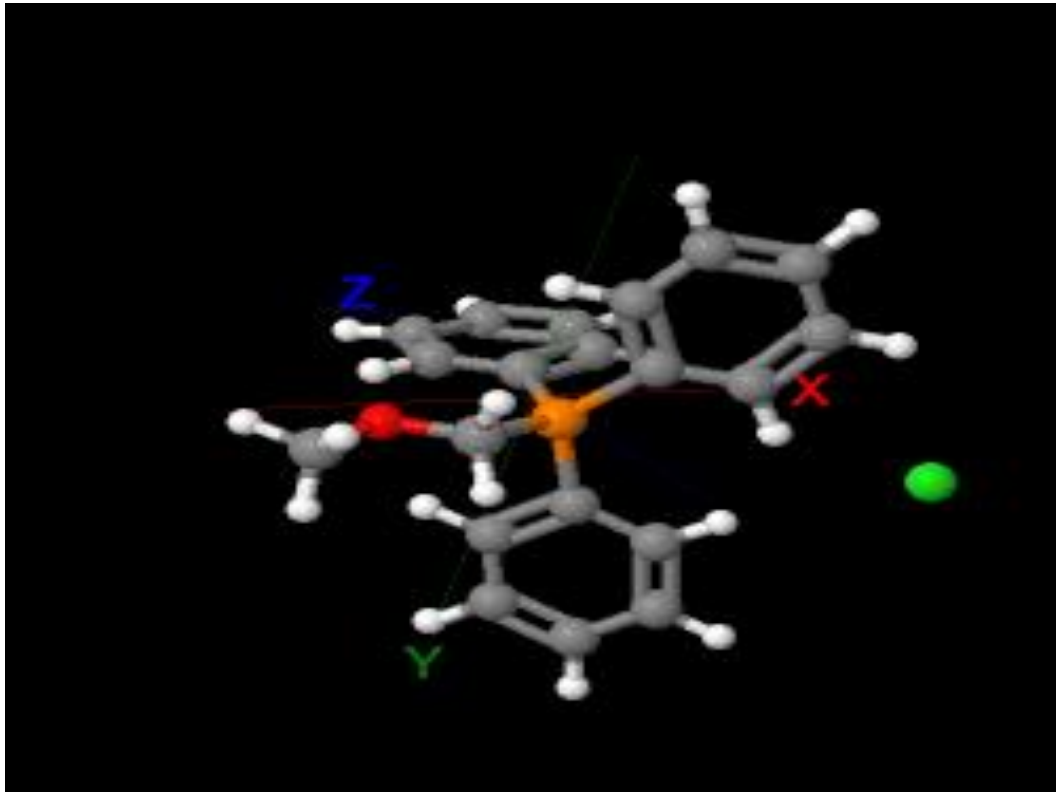
Toz halinde satın alınan MOMTPPC numunesinin metanol çözücüsünde berrak bir çözeltisi elde edilmiş ve yavaş buharlaştırma tekniği ile tek kristalleri üretilmiştir. MOMTPPC tek kristalleri, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu'nda (TAEK) bulunan ^{60}Co - γ kaynağı ile 169 saat süreyle ışınlanarak 280 kGy'lik toplam doz miktarına maruz bırakılmıştır. Tek kristalin EPR spektrumları, Bruker EMX 081 EPR Spektrometresi ile elde edilmiştir. Farklı mikrodalga tarama gücü değerlerinde alınan spektrumlar karşılaştırılmış ve EPR spektrumlarının en net ve temiz görüntülerinin 1,003 mW mikrodalga gücünde olduğu belirlenerek spektrumlar bu mikrodalga gücünde alınmıştır. EPR spektrumlarının *x*-ekseni, *y*-ekseni ve *z*-eksenindeki spektrum çekimlerinde, mikrodalga frekansında değişim gözlenmiştir. Mikrodalga frekans değerleri *x*-ekseni için 9,448 GHz, *y*-ekseni için 9,443 GHz ve *z*-ekseni için 9,438 GHz olarak kaydedilmiştir. EPR spektrometresinin modülasyon frekansı deney süresi boyunca 100 kHz değerinde, modülasyon genliği ise 1 G değerinde tutulmuştur. MOMTPPC tek kristalleri *x*-ekseni, *y*-ekseni ve *z*-ekseninde 10° aralıklar ile 0° 'den 180° 'ye kadar bir gonyometre yardımıyla döndürülerek EPR spektrumlarının çekimleri gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklık ölçümleri için ulaşılabilen en düşük sıcaklık değeri 120 K olmuştur. Bunun için Bruker sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

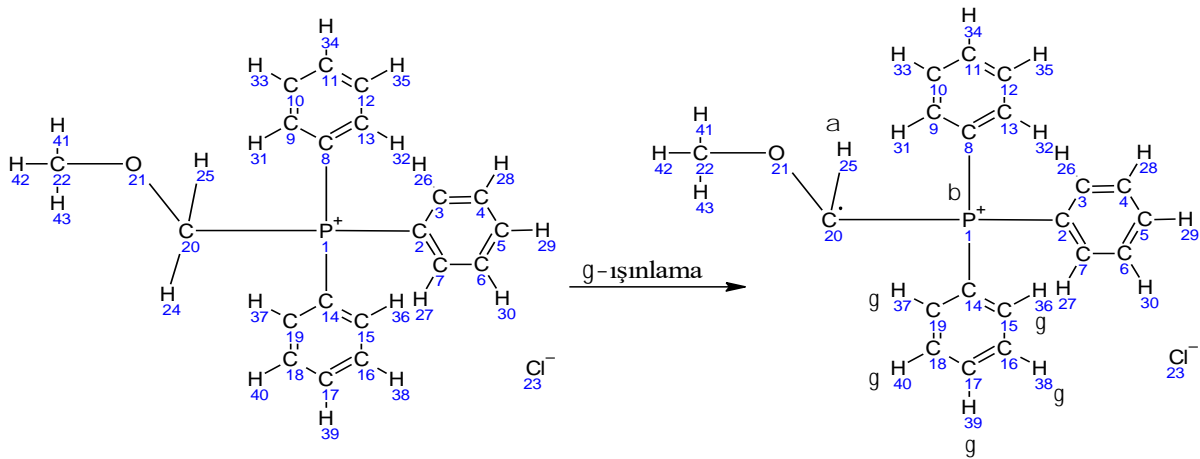
MOMTPPC'nin moleküler yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir. Tek kristalin gama ışını ile ışınlanması sonucunda yapıda bir radikal oluştuğu gözlenmiştir. EPR spektrumlarının *x*-ekseni, *y*-ekseni ve *z*-ekseninde alınan tüm spektrumları detaylı bir şekilde incelenmiştir. İnceleme ve detaylı araştırmalar sonucunda C20-H24 bağının kırıldığına karar verilmiştir. MOMTPPC tek kristalinin iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalmasından kaynaklanan serbest radikalın yapısı Şekil 2'de gösterilmektedir.

Tespit edilen radikal yapısının doğruluğunu göstermek için EPR spektrumlarının simülasyon çalışmaları da yapılmıştır. Deneysel spektrumların simülasyonları için

Serbest radikalın EPR parametrelerinin açığa bağlı olarak nasıl değiştiğini anlamak için Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'deki açısal değişim grafikleri çizilmiştir.



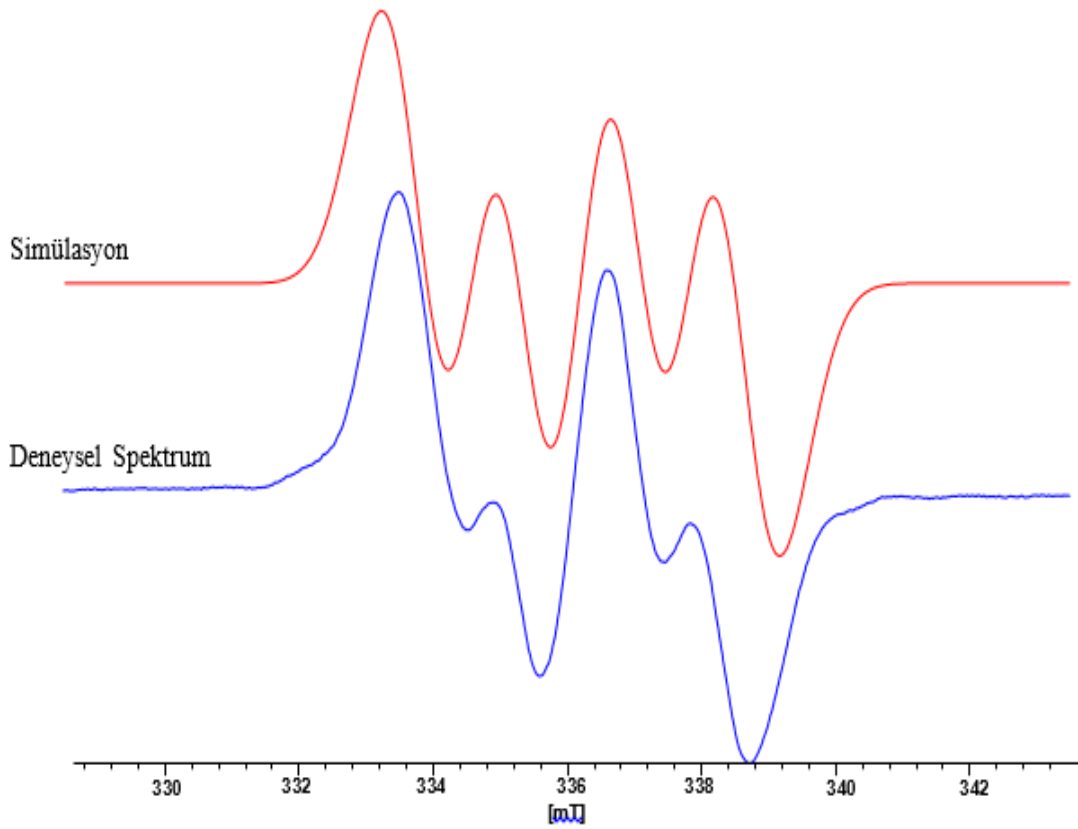
Şekil 1. MOMTPPC'nin moleküler yapısı. (Molecular structure of MOMTPPC.)



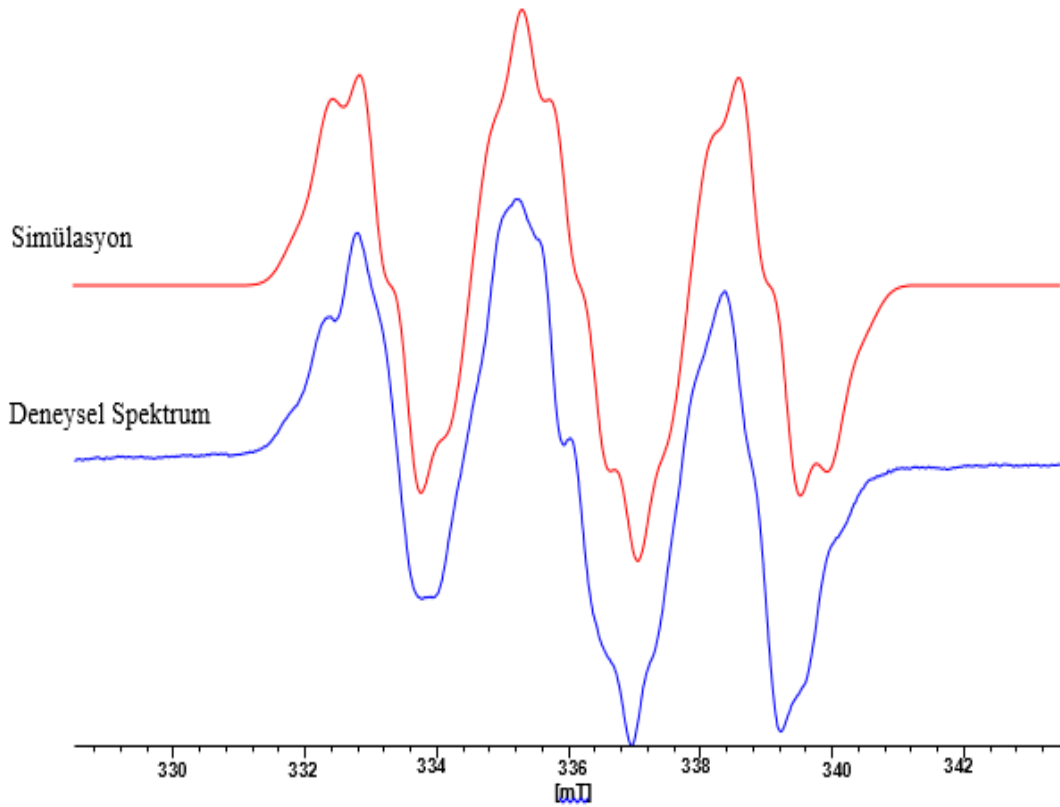
Şekil 2. MOMTPPC tek kristalinde oluşan radikalın yapısı. (The form of the radical that occurs in the MOMTPPC single crystal.)

Win-EPR simülasyon programından yararlanılmıştır. Simülasyon çalışmaları deneysel spektrum ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Simülasyonu yapılan spektrumlara ait EPR verileri ise Çizelge 1'de listelenmiştir. Spektrumlar gözden geçirildiğinde spektrumlardaki her bir yarılmanın simülasyon çalışmalarında da birebir olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Grafiklerin yapıları incelendiğinde, radikalın aşırı ince yapı çiftlenim sabitlerinin ve spektroskopik yarılma sabitinin anizotropik bir değişim sergilediği görülmektedir. MOMTPPC tek kristalinin gama ışınlanması etkisi ile yapısında oluşan serbest radikalın EPR parametreleri Çizelge 2'de verilmiştir.



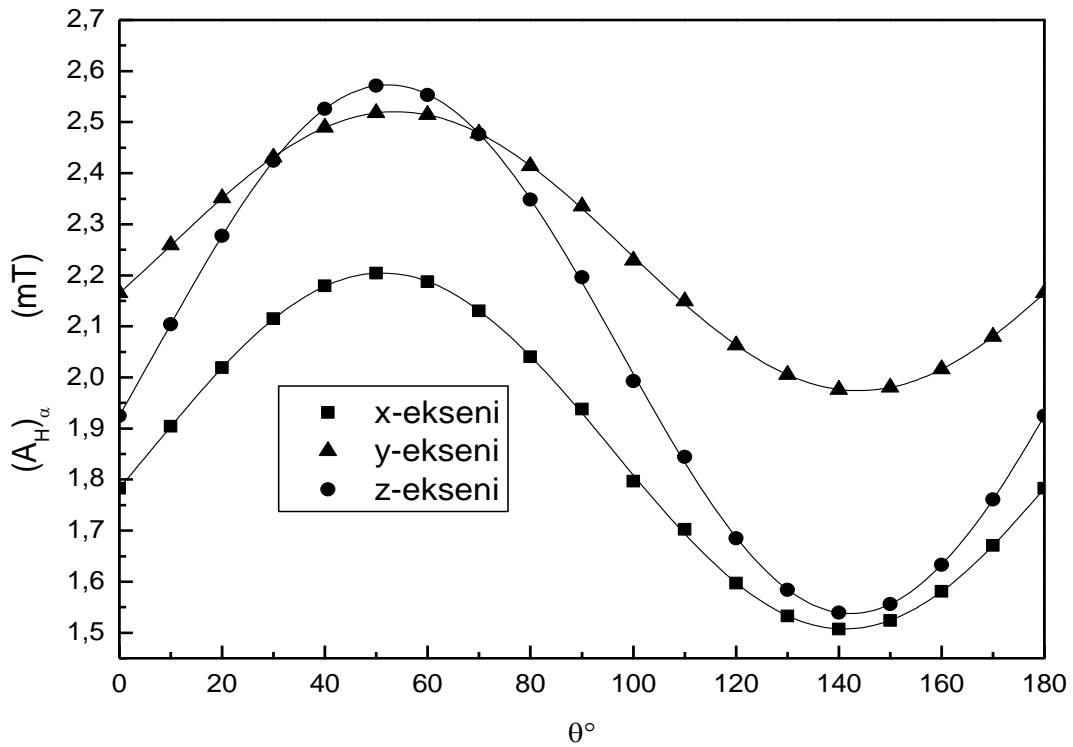
Şekil 3. MOMTPPC tek kristali, x-ekseni ile 140° lik açı altında iken; EPR spektrumunun simülasyon çalışması. (Simulation study of the EPR spectrum when the MOMTPPC single crystal is under an angle of 140° with the x-axis.)

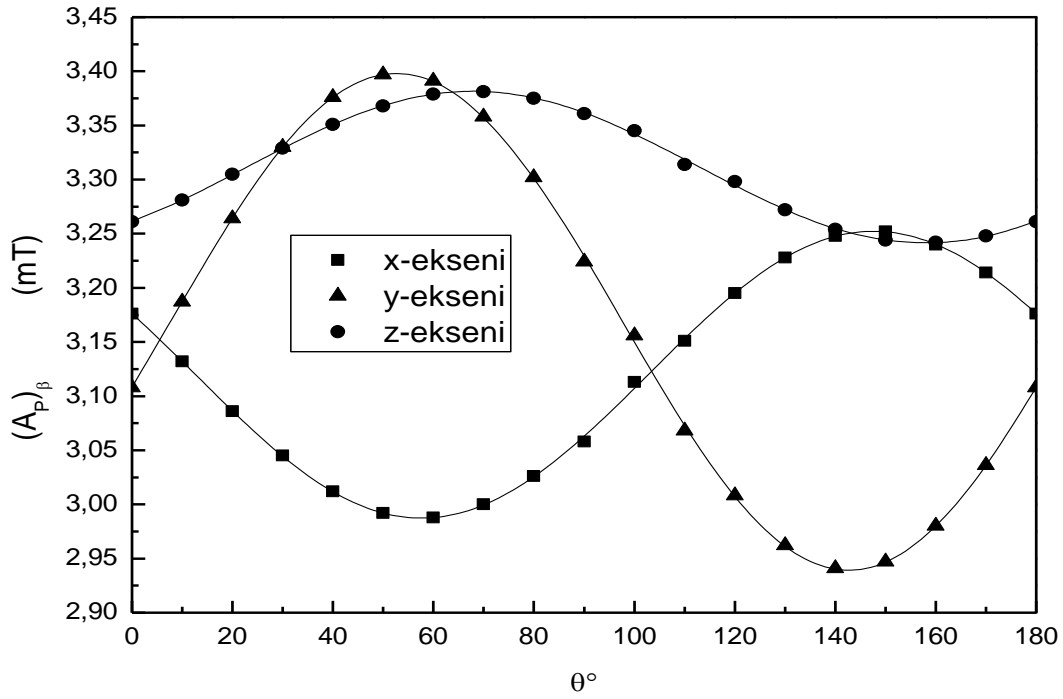


Şekil 4. MOMTPPC tek kristali, z-ekseni ile 30° lik açı altında iken; EPR spektrumunun simülasyon çalışması. (Simulation study of the EPR spectrum when the MOMTPPC single crystal is under an angle of 30° with the z-axis.)

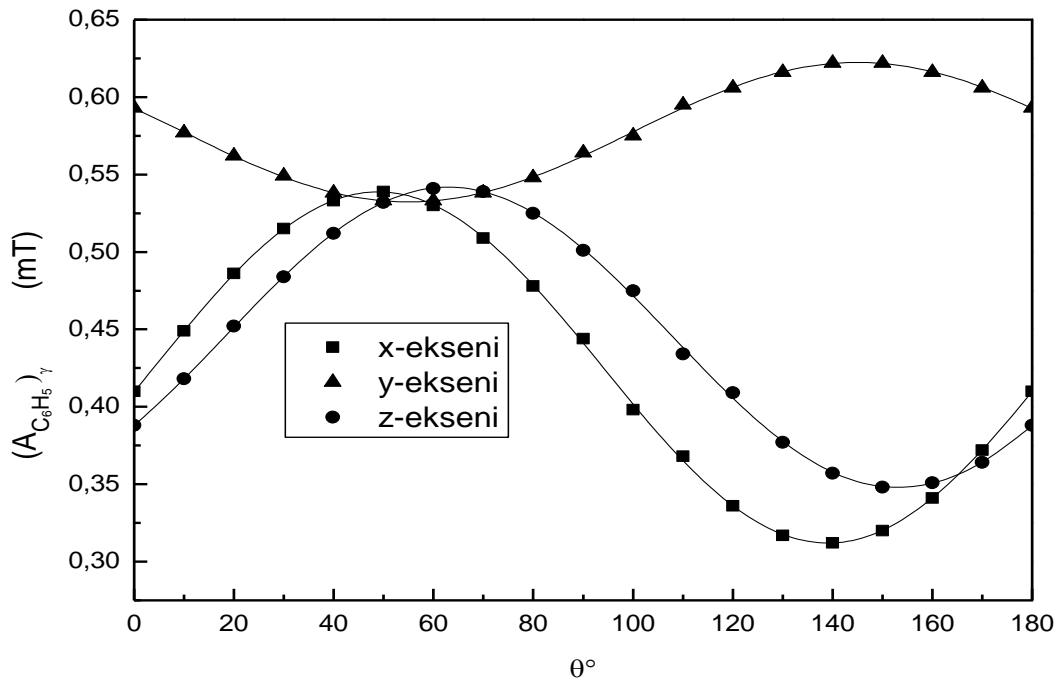
Çizelge 1. Simülasyonu yapılan spektrumlar için bulunan EPR verilerinin listesi. (The list of the EPR data found for the simulated spectra.)

Şekil	Radikal
Şekil 3	$(A_H)_\alpha = 3,248 \text{ mT}$ $(A_P)_\beta = 1,507 \text{ mT}$ $(A_{C_6H_5})_\gamma = 0,312 \text{ mT}$ Merkez Alan = 336 mT $\nu = 9,422 \text{ GHz}$ Çizgi Genişliği = 0,96 mT
Şekil 4	$(A_H)_\alpha = 3,329 \text{ mT}$ $(A_P)_\beta = 2,424 \text{ mT}$ $(A_{C_6H_5})_\gamma = 0,484 \text{ mT}$ Merkez Alan = 336 mT $\nu = 9,422 \text{ GHz}$ Çizgi Genişliği = 0,52 mT

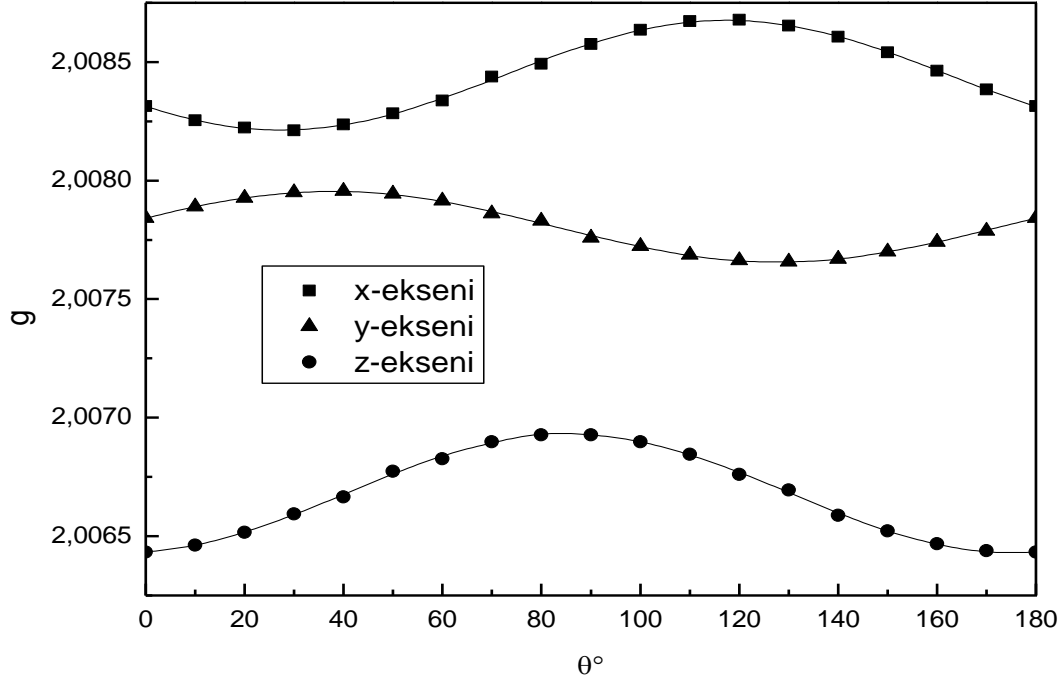
**Şekil 5.** $(A_H)_\alpha$ yarıllmasının üç eksendeki açığa bağlı değişimi. (Angular variation of $(A_H)_\alpha$ splitting in three axes.)



Şekil 6. $(A_P)_\beta$ yarılmalarının üç eksenindeki açığa bağlı değişimi. (Angular variation of $(A_P)_\beta$ splitting in three axes.)



Şekil 7. $(A_{C_6H_5})_\gamma$ yarılmalarının üç eksenindeki açığa bağlı değişimi. (Angular variation of $(A_{C_6H_5})_\gamma$ splitting in three axes.)



Şekil 8. g-değerinin üç dik ekseninde açıya bağlı değişimi. (Angular variation of g-values in three axes.)

Çizelge 2. MOMTPPC'de gözlemlenen radikalin EPR parametreleri. Hesaplanan tüm g- ve A- değerleri için hatalar sırasıyla ±0,000005 ve ±0,005 mT. (The EPR parameters of the radical observed in MOMTPPC. The errors are ±0,000005 and ±0,005 mT for all the calculated g- and A- values.)

Radikal Parametreleri	Esas Eksen Değerleri	Yön Kosinüsleri
$(A_H)_\alpha$ (mT)	$A_{xx} = 2,716$ $A_{yy} = 1,853$ $A_{zz} = 1,460$ $a_{izo} = 2,010$	0,669584 -0,497596 0,551412 0,557526 -0,153791 -0,815790 0,490736 0,853667 0,174447
$(A_P)_\beta$ (mT)	$A_{xx} = 3,440$ $A_{yy} = 3,222$ $A_{zz} = 2,926$ $a_{izo} = 3,196$	0,693064 0,443102 -0,568615 -0,164943 0,865332 0,473280 0,701752 -0,234224 0,672817
$(A_{C_6H_5})_\gamma$ (mT)	$A_{xx} = 0,579$ $A_{yy} = 0,559$ $A_{zz} = 0,278$ $a_{izo} = 0,472$	0,935616 -0,002437 0,353011 0,290280 0,574384 -0,765389 -0,200898 0,818582 0,538110
g	$g_{xx} = 2,00812$ $g_{yy} = 2,00749$ $g_{zz} = 2,00731$ $g_{izo} = 2,00764$	0,170312 0,512168 -0,841830 -0,279410 0,844348 0,457172 0,944947 0,157354 0,286907

Gama ışını ile ışınlanan MOMTPPC tek kristallerinin 120 K sıcaklığında gerçekleştirilen EPR çalışması, bileşiğin yapısında bir hasar merkezinin oluştuğunu göstermektedir. Hasar merkezi, C20-H24 bağının kopması ile ortaya çıkmıştır. Şekil 2’de bu durum açıkça gösterilmiştir. Bu bağın kırılması ile karbon atomu üzerinde tek elektron kalmış ve karbon merkezli bir radikal oluşmuştur. EPR spektrumlarının kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmesi sonucunda spektrumlar alfa konumundaki hidrojen, beta konumundaki fosfordan ve gama konumundaki aromatik halka hidrojenlerinden kaynaklanan yarımaların varlığını işaret etmektedir. Alfa hidrojeni olan H25 1: 1 şiddetinde iki çizgi verir. Her bir çizgiyi aşırı ince yapı yarılması yakın olan beta konumundaki ³¹P atomu tekrar ikiye yarararak çizgi sayısını dörde çıkarır. Gama konumundaki 5 adet aromatik halka hidrojenleri, diğerlerine kıyasla çok küçük aşırı ince yapı (superhyperfine) yarılmasıyla, her bir çizgiyi tekrar 1: 5: 10: 10: 5: 1 şiddetlerinde altı çizgiye yaracaktır ve bu yarımalar çoğu yönelimde gözlenemeyebilecektir. Aşırı ince yapının anizotropik olması nedeniyle spektrumda gözlenen çizgi sayıları yönelime bağlı değişmektedir.

Trifenilfosfonyum klorür yapısına sahip moleküller üzerine olan EPR çalışmaları araştırıldığında, (2-hidroksietil)trifenilfosfonyum klorür tek kristali üzerine yapılan EPR çalışması göze çarpmaktadır. Gama ışınlanması sonucunda tek kristalde, $\dot{C}H_2CH_2P(C_6H_5)_3Cl$ yapısında olan aynı iki radikal olduğu anlaşılmıştır. Bu radikal yapısı zincirin sonundaki OH grubunun kırılmasıyla ortaya çıkmıştır. Çalışmada, spektrumların süperpozisyon özelliği göstermediği ve ayrı bölgelerde yarımalar meydana geldiği anlaşılmaktadır [46]. MOMTPPC tek kristalinde ise $(C_6H_5)_3PCl\dot{C}HOCH_3$ şeklinde tek bir radikal oluşmuştur. Bu radikal, bileşiğin zincir kısmındaki C20-H24 bağının kırılmasıyla meydana gelmiştir. Gama ışınlanmış (2-hidroksietil)trifenilfosfonyum klorürün tek kristalinde oluşan her bir radikal için, hidrojen atomunun aşırı ince yapı sabitleri sırasıyla 2,84 mT ve 2,85 mT’dir [44]. Alfa konumundaki H25 atomunun aşırı ince yapı sabitleri için bulduğumuz değerlere yakın olan birçok çalışmanın sonuçları mevcuttur. Amino ve iminodiasetik asit türevlerinde gama ışınlanması ile oluşan radikallere ait alfa konumunda olan zincir yapıdaki hidrojen atomu için elde edilen değerler, 2,87 mT, 1,45 mT ve 1,23 mT değerlerindedir [47]. Menadion tek kristalinin EPR çalışmasında, zincir yapıdaki hidrojen atomlarının aşırı ince yapı sabitleri radikal A için 1,508 mT, 1,458 mT ve 1,429 mT iken; radikal B için bu değerler, 3,864 mT, 3,278 mT ve 2,847 mT olarak saptanmıştır [48]. Alüminyum alkiler, trialkil fosfinler ve alkilfosfonyum tuzların gama ışınlanması sonucunda oluşan radikaller için alfa konumundaki hidrojenin aşırı ince yapı sabitleri 1,9 mT, 1,95 mT, 2,25 mT, 2,12 mT, 2,59 mT, 2,2 mT, 2 mT, 2,3 mT, 1,48 mT, 1,75 mT, 1,8 mT, 1,76 mT, 2,18 mT, 2,15 mT ve 2,5 mT olarak verilmiştir [49]. S-bütiril-yokolin iyodür tek kristalinin EPR çalışmasında zincir yapıdaki hidrojen atomunun izotropik aşırı ince

yapı sabiti 2,046 mT olarak elde edilmiştir [50]. Kolestanon tek kristalinde zincir yapıdaki hidrojen atomlarının izotropik aşırı ince yapı sabiti için 4,484 mT ve 2,272 mT olarak elde edilmiştir [51]. Kolesteril benzoat tek kristalinde ise 1,4 mT ve 2,4 mT olarak bulunmuştur [52]. Alfa konumundaki H25 atomunun aşırı ince yapı etkileşim sabiti $(A_H)_\alpha$ için bulduğumuz esas eksen değerleri 2,716 mT, 1,853 mT ve 1,460 mT olarak elde edilmiştir. Esas eksen değerlerinin ortalaması alınarak elde edilen izotropik değerimiz ise 2,010 mT’dır ve alfa konumundaki hidrojen atomu için bulunan bu değerlerin, önceki çalışmalarda verilen değerler ile örtüştüğü açıkça görülmektedir.

Fosfor atomunun aşırı ince yapı etkileşim sabiti $(A_P)_\beta$ için elde ettiğimiz verilerin, daha önce yapılan çalışmalarda verilen değerler ile tutarlılık gösterdiği görülmüştür. Alüminyum alkiler, trialkil fosfinler ve alkilfosfonyum tuzları üzerine yapılan çalışmalarda fosfor atomunun aşırı ince yapı sabitinin değerleri 3,2 mT, 3,6 mT, 2,91 mT, 2,57 mT, 2,72 mT, 3,38 mT, 4,04 mT, 4 mT ve 4,1 mT olarak verilmiştir [49]. Fosfonilmetil radikalinde, fosfor atomunun aşırı ince yapı yarımalarının esas eksen değerleri 3,87 mT, 4,43 mT ve 4,14 mT’dır. Difosfonilmetil radikalinde fosfor atomunun aşırı ince yapı yarımalarının esas eksen değerleri ise 3,65 mT, 3,81 mT ve 4,04 mT’dır [53]. Fosforiletanolamin tek kristalindeki iki radikal göz önüne alındığında, radikal A için bu değerler ise 5,836 mT, 5,357 mT ve 3,664 mT iken radikal B için ise 1,658 mT, 1,466 mT ve 1,143 mT’dır [54]. Fosfor atomunun aşırı ince yapı etkileşim sabiti $(A_P)_\beta$ için bulduğumuz esas eksen değerleri 3,440 mT, 3,222 mT ve 2,926 mT olarak elde edilmiştir. İzotropik değerimiz ise 3,196 mT’dır. Fosfor atomu için bulduğumuz değerler literatürdeki değerler ile uyum göstermektedir.

Gama yarımalarını veren fenil protonlarının aşırı ince yapı etkileşim sabiti $(A_{C_6H_5})_\gamma$ ’nın değerleri de daha önceki çalışmalarda verilen değerler ile tutarlılık göstermektedir. Sülfanilik asit kristalindeki halka protonlarının aşırı ince yapı sabiti 0,56 mT [55], süksinik anhidrit kristalindeki radikal A’nın γ_1 protonu için 0,434 mT, γ_2 protonu için 0,509 mT, radikal B’nin γ_1 protonu için 0,483 mT, γ_2 protonu için 0,455 mT [56]; transkalkon kristalindeki radikal A’nın γ protonu 0,323 mT, radikal B’nin γ protonu 0,344 mT [57]; menadion kristalindeki radikal A’nın γ protonu 0,460 mT [48] ve 3-nitroasetofenon kristalindeki halka protonlarının aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri 0,46 mT, 0,265 mT, 0,68 mT olarak verilmiştir [58]. $(A_{C_6H_5})_\gamma$ protonları için bulduğumuz esas eksen değerleri, 0,579 mT, 0,559 mT ve 0,278 mT ve izotropik değerimiz 0,472 mT’dır. Bu değerler, literatürdeki değerlere son derece yakındır.

6. SONUÇ (CONCLUSION)

MOMTPPC tek kristalinin Elektron Paramanyetik Rezonans çalışması sonucunda, bu bileşikte serbest bir radikal oluştuğu anlaşılmıştır. Gama ışınlanması, C20 atomu ile H24 protonu arasındaki bağı kırarak, karbon

merkezli bir radikalın meydana gelmesine sebep olmuştur. H25 protonu, fosfor ve fenil grubunun hidrojen atomları için aşırı ince yapı sabitlerinin değerleri bulunmuştur. Aşırı ince yapı sabitlerinin esas eksen değerleri, g-faktörünün esas eksen değerleri ve bunlara ait yön kosinüslerinin değerleri hesaplanmıştır. Anizotropik değişim gösteren aşırı ince yapı etkileşim sabitlerinin hesaplamalar sonucunda bulunan izotropik değerleri, $(a_H)_\alpha = 2,010$ mT, $(a_P)_\beta = 3,196$ mT ve $(a_{C_6H_5})_\gamma = (a_{fenil})_\gamma = 0,472$ mT şeklindedir. g-faktörü de anizotropik değişim göstermiştir ve elde edilen izotropik değeri ise $g = 2,00764$ 'tür. Simülasyon çalışması sonucunda, deneysel spektrumların simülasyon çalışmasından elde edilen spektrumlar ile birebir olarak örtüşmesi sağlanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

2012FBE037 numaralı projeye desteklerinden dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Ali Cengiz ÇALIŞKAN: Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

Betül ÇALIŞKAN: Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Ingram D. J. E., "Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance", *Butterworths Scientific Publications*, London, (1958).
- [2] Neese F., "Quantum chemical calculations of spectroscopic properties of metalloproteins and model compounds: EPR and Mössbauer properties", *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 7(1):125-135, (2003).
- [3] Uşaklı A. B., "Fizyolojik sinyallerin askerî amaçlı kullanılabilirliği: elektroensefalografi ve yakın kızılaltı spektroskopisi örnekleri", *Politeknik Dergisi*, 21(4):895-900, (2018).
- [4] Zilić D., Pajić D., Jurić M., Molčanov K., Rakvin B., Planinić P., Zadro K., "Single crystals of DPPH grown from diethyl ether and carbon disulfide solutions-crystal structures, IR, EPR and magnetization studies", *J. Magn. Reson.*, 207(1):34-41, (2010).
- [5] Çadırcı M., Demirci T., "Yüksek oranda eş parçacık boyutlu cdse kuantum noktaların sentezi ve optiksel özelliklerinin parçacık boyutlarına bağlılığı", *Politeknik Dergisi*, 24(1):25-30, (2021).
- [6] Gamba A., Malatesta V., Morosi G., Oliva C. and Simonetta M., "Ultraviolet and electron spin resonance spectra of nitropyridines and nitropyridine N-oxides", *J. Phys. Chem.*, 77(23): 2744-2752, (1973).
- [7] Farmer J. B., Gerry M. C. L. and McDowell C. A., "The electron spin resonance spectrum of the NF₂ radical trapped in inert matrices at 4.2 °K", *Mol. Phys.*, 8(3): 253-264, (1964).
- [8] Tomter A. B., Zoppellaro G., Schmitzberger F., Andersen N. H., Barra A. L., Engman H., Nordlund P., Andersson K. K., "HF-EPR, Raman, UV/VIS light spectroscopic, and DFT studies of the ribonucleotide reductase R2 tyrosyl radical from Epstein-Barr virus", *Plos One*, 6(9): 1-11, (2011).
- [9] Lurie D. J., Mäder K., "Monitoring drug delivery processes by EPR and related techniques-Principles and applications", *Adv Drug Deliv Rev.*, 57(8): 1171-1190, (2005).
- [10] Karunakaran C., Murugesan B., "Advances in Electron Paramagnetic Resonance", *Spin Resonance Spectroscopy Principles and Applications*, Elsevier, Online, 229-280, (2018).
- [11] Çakır S., "UV Işınlarmın Çeşitli Gıdalarda Oluşturduğu Serbest Radikallerin ESR ile İncelenmesi", *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1991).
- [12] Gopal N. G. S., Patel K. M., Sharma G., Bhalla H. L., Wills P. A., Hilmy N., "Guide for radiation sterilization of pharmaceuticals and decontamination of raw materials", *Radiat. Phys. Chem.*, 32(4): 619-622, (1988).
- [13] Gibella M., Crucq A. S., Tilquin B., Stocker P., Lesgards G., Raffi J., "Electron spin resonance studies of some irradiated pharmaceuticals", *Radiat. Phys. Chem.*, 58(1): 69-76, (2000).
- [14] Earle K. A., Budil D. E. and Freed J. H., "250-GHz EPR of nitroxides in the slow-motional regime: Models of rotational diffusion", *J. Phys. Chem.*, 97: 13289-13297, (1993).
- [15] Gräslund A., Ehrenberg A., Rupprecht A., Ström G. and Crespi H., "Ionic base radicals in γ -irradiated oriented non-deuterated and fully deuterated DNA", *Int. J. Radiat. Biol.*, 28(4): 313-323, (1975).
- [16] Imagawa H., "ESR studies of cupric ion in various oxide glasses", *Phys. Status Solidi B*, 30(2): 469-478, (1968).
- [17] Wittig G., "From diyls to ylides to my idyll", *Science*, 210(4470): 600-604, (1980).
- [18] Bergeron K. L., Murphy E. L., Majofodun O., Muñoz L. D., Williams J. C. and Almeida K. H., "Arylphosphonium salts interact with DNA to modulate cytotoxicity", *Mutat. Res. / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 673(2): 141-148, (2009).
- [19] Kinnamon K. E., Steck E. A., Hanson W. L. and Chapman W. L., "In search of anti-Trypanosoma

- cruzi drugs: new leads from a mouse model”, *J. Med. Chem.*, 20(6), 741-744, (1977).
- [20] Blank B., DiTullio N. W., Deviney L., Roberts J. T. and Saunders H. L., “Synthesis and hypoglycemic activity of phenacyltriphenylphosphoranes and phosphonium salts”, *J. Med. Chem.*, 18(9): 952-954, (1975).
- [21] Rideout D. C., Calogeropoulou T., Jaworski J. S., Dagnino R. and McCarthy M. R., “Phosphonium salts exhibiting selective anti-carcinoma activity in vitro”, *Anticancer Drug Des.*, 4(4): 265-280, (1989).
- [22] Denisov S. S., Kotova E. A., Plotnikov E. Y., Tikhonov A. A., Zorov D. B., Korshunova G. A. and Antonenko Y. N., “A mitochondria-targeted protonophoric uncoupler derived from fluorescein”, *Chem. Commun.*, 50(97): 15366-15369, (2014).
- [23] Stoyanovsky D. A., Jiang J., Murphy M. P., Epperly M., Zhang X., Li S., Greenberger J., Kagan V. and Bayir H., “Design and synthesis of a mitochondria-targeted mimic of glutathione peroxidase, MitoEbselen-2, as a radiation mitigator”, *ACS Med. Chem. Lett.*, 5(12): 1304-1307, (2014).
- [24] Wang J., Yang C. T., Kim Y. S., Sreerama S. G., Cao Q., Li Z. B., He Z., Chen X. and Liu S., “⁶⁴Cu-Labeled triphenylphosphonium and triphenylarsonium cations as highly tumor-selective imaging agents”, *J. Med. Chem.*, 50(21): 5057-5069, (2007).
- [25] Alberto R., Braband H., Benz M., Felber M. and Imstepf S., “Organometallic technetium chemistry; past, present and future”, *Nucl. Med. Biol.*, 41(7): 613-613, (2014).
- [26] Zheng Y., Ji S., Tomaselli E., Ernest C., Freiji and Liu S., “Effect of co-ligands on chemical and biological properties of ^{99m}Tc(III) complexes [^{99m}Tc(L)(CDO)(CDOH)₂BMe] (L = Cl, F, SCN and N₃; CDOH₂ = cyclohexanedione dioxime)”, *Nucl. Med. Biol.*, 41(10): 813-824, (2014).
- [27] Haslop A., Wells L., Gee A., Plisson C. and Long N., “One-pot multi-tracer synthesis of novel ¹⁸F-labeled PET imaging agents”, *Mol. Pharm.*, 11(11): 3818-3822, (2014).
- [28] Kim D. Y., Kim H. S., Jang H. Y., Kim J. H., Bom H. S. and Min J. J., “Comparison of the cardiac microPET images obtained using [¹⁸F]FPTP and [¹³N]NH₃ in rat myocardial infarction models”, *ACS Med. Chem. Lett.*, 5(10): 1124-1128, (2014).
- [29] Liu S., Li D., Shan H., Gabbai F. P., Li Z. and Conti P. S., “Evaluation of ¹⁸F-labeled BODIPY dye as potential PET agents for myocardial perfusion imaging”, *Nucl. Med. Biol.*, 41(1): 120-126, (2014).
- [30] Maddahi J. and Packard R. R. S., “Cardiac PET perfusion tracers: Current status and future directions”, *Semin. Nucl. Med.*, 44(5): 333-343, (2014).
- [31] Neves A. A. and Brindle K. M., “Imaging cell death”, *J. Nucl. Med.*, 55(1): 1-4, (2014).
- [32] Ravert H. T., Holt D. P. and Dannals R. F., “A microwave radiosynthesis of the 4-[¹⁸F]-fluorobenzyltriphenylphosphonium ion”, *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, 57(12): 695-698, (2014).
- [33] Yeo D. C., Wiraja C., Mantalaris A. and Xu C., “Nanosensors for regenerative medicine”, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 10(10): 2722-2746, (2014).
- [34] Zhao G., Yu Y. M., Shoup T. M., Elmaleh D. R., Bonab A. A., Tompkins R. G. and Fischman A. J., “Membrane potential-dependent uptake of ¹⁸F-triphenylphosphonium-a new voltage sensor as an imaging agent for detecting burn-induced apoptosis”, *J. Surg. Res.*, 188(2): 473-479, (2014).
- [35] Zhao Z., Yu Q., Mou T., Liu C., Yang W., Fang W., Peng C., Lu J., Liu Y. and Zhang X., “Highly efficient one-pot labeling of new phosphonium cations with fluorine-18 as potential PET agents for myocardial perfusion imaging”, *Mol. Pharm.*, 11(11): 3823-3831, (2014).
- [36] Sogbein O. O., Pelletier-Galarneau M., Schindler T. H., Wei L., Wells R. G. and Ruddy T. D., “New SPECT and PET radiopharmaceuticals for imaging cardiovascular disease”, *Biomed. Res. Int.*, 2014: 1-24, (2014).
- [37] Ferraz R., Costa-Rodrigues J., Fernandes M. H., Santos M. M., Marrucho I. M., Rebelo L. P. N., Prudêncio C., Noronha J. P., Petrovski Ž. and Branco L. C., “Antitumor activity of ionic liquids based on ampicillin”, *ChemMedChem*, 10(9): 1480-1483, (2015).
- [38] Millard M., Pathania D., Shabaik Y., Taheri L., Deng J. and Neamati N., “Preclinical evaluation of novel triphenylphosphonium salts with broad-spectrum activity”, *Plos One*, 5(10): 1-18, (2010).
- [39] Spivak A. Y., Nedopekina D. A., Khalitova R. R., Gubaidullin R. R., Odinokov V. N., Bel’skii Y. P., Bel’skaya N. V. and Khazanov V. A., “Triphenylphosphonium cations of betulonic acid derivatives: Synthesis and antitumor activity”, *Med Chem Res*, 26(3): 518-531, (2017).
- [40] Caliskan B. and Caliskan A. C., “EPR study of free radical in gamma-irradiated bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 172(5-6): 507-516, (2017).
- [41] Caliskan B., Caliskan A. C. and Yerli R., “Electron paramagnetic resonance study of radiation damage in isonipecotic acid single crystal”, *J. Mol. Struct.*, 1075: 12-16, (2014).
- [42] Caliskan B. and Tokgoz H., “Electron paramagnetic resonance study of gamma-irradiated phenidone single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 169(3): 225-231, (2014).
- [43] Caliskan B., Caliskan A. C. and Er E., “Electron paramagnetic resonance study of gamma-irradiated potassium hydroquinone monosulfonate single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 171(5-6): 440-450, (2016).
- [44] Caliskan B., Civi M. and Birey M., “Electron paramagnetic resonance analysis of gamma irradiated 4-nitropyridine N-oxide single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 161(5): 313-317, (2006).

- [45] Caliskan B., Caliskan A. C., “Electron paramagnetic resonance study of the paramagnetic centers in gamma-irradiated oxalic acid dihydrate single crystal”, *Radiat. Phys. Chem.*, 188: 1-6, (2021).
- [46] Karakaş E., Türkkan E., Dereci Ö., Sayin Ü. and Tapramaz R., “EPR study of a gamma-irradiated (2-hydroxyethyl)triphenylphosphonium chloride single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 166(12): 942-950, (2011).
- [47] Aydın M., Baskan M. H. and Osmanoglu Y. E., “EPR study of gamma induced radicals in amino and iminodiacetic acid derivatives”, *Brazilian Journal of Physics*, 39(3): 583-586, (2009).
- [48] Çalışkan A. C. ve Çalışkan B., “Electron paramagnetic resonance study of the radiation damage centers in menadione single crystal”, *Politeknik Dergisi*, 25(1): 299-312, (2022).
- [49] Begum A., Lyons A. R. and Symons M. C. R., “Unstable intermediates. Part XCVII. Electron spin resonance spectra and structures of radicals in γ -irradiated aluminium alkyls, trialkyl phosphines, and alkylphosphonium salts”, *J. Chem. Soc. A*, 2388-2392. (1971).
- [50] Caliskan B., Civi M. and Birey M., “Electron paramagnetic resonance characterization of gamma irradiation damage centers in S-butrylthiocholine iodide single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 162(2): 87-93, (2007).
- [51] Caliskan B., “EPR study of gamma irradiated cholestanone single crystal”, *Acta Phys. Pol. A*, 125(1): 135-138, (2014).
- [52] Caliskan B., Aras E., Asik B., Buyum M. and Birey M., “EPR of gamma irradiated single crystals of cholesteryl benzoate”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 159(1): 1-5, (2004).
- [53] Geoffroy M., Ginet L. and Lucken E. A. C., “E.S.R. spectra of X-irradiated methylene diphosphonic acid. I. Carbon-centred radicals”, *Mol. Phys.*, 28(5): 1289-1295, (1974).
- [54] Caliskan B. and Caliskan A. C., “Electron paramagnetic resonance study of the radiation damage in phosphoryethanolamine single crystal”, *J. Mol. Struct.*, 1173: 781-791, (2018).
- [55] Caliskan B. and Caliskan A. C., “Electron paramagnetic resonance study of the paramagnetic center in gamma-irradiated sulfanilic acid single crystal”, *Acta Phys. Pol. A*, 135(3): 480-484, (2019).
- [56] Caliskan B., Caliskan A. C. and Er E., “Electron paramagnetic resonance study of radiation-induced paramagnetic centers in succinic anhydride single crystal”, *J. Mol. Struct.*, 1144: 421-431, (2017).
- [57] Caliskan B. and Caliskan A. C., “Electron paramagnetic resonance study of the radiation damage in trans-chalcone single crystal”, *Acta Phys. Pol., A* 136(1): 92-100, (2019).
- [58] Caliskan B. and Caliskan A. C., “EPR study of radiation damage in gamma irradiated 3-nitroacetophenone single crystal”, *Radiat. Eff. and Deff. in Sol.*, 172(5-6): 398-410, (2017).