

İzonitrosoasetofenon ve Fenilgliksim Tek Kristallerinde Tuzaklanmış İminoksi Radikallerinin Elektron Spin Rezonansı

Ayhan ÖZMEN¹, Recep TAPRAMAZ², Fevzi KÖKSAL², Hüseyin YÜKSEL¹

Özet:Gama ışınlarıyla ışınlanan izonitrosoasetofenon ve fenilgliksim tek kristallerinde tuzaklanan iminoksi radikallerinin Elektron Spin Rezonansı (ESR) ile çalışılmıştır. Bu kristallerde tuzaklanan iminoksi radikalleri izomerik iminoksi radikalleri olduğu anlaşılmış, her iki kristalde de **site** yarılmaları gözlenmiştir. Her radikal için ¹⁴N ve proton aşırı ince yapı(aş. i. y.) ve **g** tensörlerinin esas eksen değerleri; radikaldeki çiftlenmemiş elektron yoğunluk dağılımı, azot üzerindeki spin yoğunluğunun s ve p karakterleri ile CNO bağ açıları hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: ESR, İminoksi Radikal, Aşırı İnce Yapı Tensörü, **g** Tensörü

Electron Spin Resonance Of Iminoxy Radicals Trapped Isonitrosoacetophenone And Phenylglyoxime Single Crystals

Abstract:The Electron Spin Resonance(ESR) of iminoxy radicals trapped in gamma-irradiated isonitrosoacetophenone and phenylglyoxime single crystals have been studied. It has been understood that iminoxy radicals trapped in these crystals is isomeric iminoxy radicals. In addition **site** splittings have been observed for both of crystals for every radicals, principal components of the **g** and hyperfine tensors of ¹⁴N and proton; distribution spin density of unpaired electron in radicals; s and p characters of spin density on the nitrogen, and CNO bond angle have been calculated.

Key Words : ESR, iminoxy radicals, hyperfine tensors, **g** tensors

Giriş

σ radikalleri olarak bilinen iminoksi radikalleri üzerinde sıvı ortamlarda çok geniş bir şekilde çalışılmış olmasına rağmen[1-4] az sayıda tek kristallerle yapılan çalışma vardır. İlk olarak Miyagawa ve Gordy gama ışınlarıyla ışınlanmış dimetilgliksim tek kristalinde ¹⁴N çekirdeğinin neden olduğu triplet yarılmaları gözlemişler[5], Symons, elektronun azot ve oksijen atomları üzerinde delokalize olmasıyla oluşan iminoksi radikalleri olduğunu göstermiştir[6]. Aynı kristal UV ile ışınlandığında farklı ¹⁴N çiftlenimine sahip iminoksi radikallerinin meydana geldiği[7]; düşük sıcaklıkta ışınlanan dimetilgliksim tek kristallerinde ise radikal çiftlerinin de oluştuğu ancak bu radikal çiftlerinin oda sıcaklığında kısa sürede bozunduğu sadece iminoksi radikallerinin kaldığı gösterilmiştir[8,9]. Fox ve Symons bir seri polikristal oksimin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi radikallerinde ¹⁴N yarılmalarının radikaldeki karbon gruplarının kompleksliğine rağmen değişmediğini, ayrıca bir kısım oksim bileşiklerinde ¹⁴N etkileşmelerinin yanısıra proton etkileşmeleri de gözlemişlerdir[10]. Gliksim tek kristalinin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi radikalindeki aldehit protonu 22 G luk bir yarılma vermiş, bu durumda protonun N-O parçasına göre *cis*- durumda olduğu gösterilmiştir[9].

¹ S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 42031, Kampüs/KONYA

² 19 Mayıs Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, SAMSUN

Materyal ve Metot

Fenilgliksim ve izonitrosoasetofenon bileşikleri Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında %92 verimle sentezlenmiştir. Fenilgliksimin üç izomeri vardır. Bu izomerler aylarca kararlı kalabilirler. Ancak ilk kristallendirme alkol-su içinde yapıldığından sadece *anti*-izomeri elde edilir. Kristal büyütme işlemleri alkol-su içinde yapılmış, bu işlemler tekrarlanarak açık kahverengi kristaller oluşturulmuştur.

İzonitrosoasetofenon bileşiği de aynı laboratuvarında sentezlenmiş, kristaller alkol içinde büyütülmüş ve saflaştırılmıştır. Kristallendirme sonucunda yaklaşık 4x2x0.6 cm boyutlarında plaka şeklinde renksiz tek kristaller elde edilmiştir. İzonitrosoasetofenon tek kristali monoklinik simetriye sahiptir. Her iki kristalin dış görünüşü Şekil 1 de verilmiştir.

Tek kristaller oda sıcaklığında 0.05 Mrad/saat gücündeki ⁶⁰Co gamma ışın kaynağında 24 saat ışınlanmıştır. Işınlama sonucunda kristalin rengi değişmemiştir.

Işınlamadan 12 saat sonra oda sıcaklığında kristaller Şekil 1 de gösterilen dik eksenler etrafında 10° aralıklarla 0° den 180° ye kadar döndürülerek Varian X-band E-109 Line Century Series EPR spektrometresinde spektrumlar alınmıştır. **g** faktörü standart DPPH numunesinin **g** değeri olan 2.0036 ile karşılaştırılarak alınmıştır.

Araştırma Sonuçları

Fenilgliksim tek kristali Şekil 1 de görülen eksenler etrafında döndürülerek alınan spektrumlardan Eksen-2 de 12 şiddetli çizgi görülmekte, Eksen-1 ve Eksen-3 te alınan spektrumlarda 6 çizgi gözlenmiştir. Ayrıca birçok yönelimde görülmeyen fakat her üç ekseninde de ortaya çıkan 3 zayıf çizgi görülmüştür. İzonitrosoasetofenon tek kristalinde ise her üç ekseninde de 12 şiddetli çizgi gözlenmiş, pek çok yönelimde bu çizgiler üst üste binerek 6 çizgi oluşmuştur. Bu şiddetli çizgilerden farklı olarak birkaç yönelimde oldukça zayıf 6 çizgi gözlenmiştir. Kristallere ait örnek spektrumlar Şekil 2 de verilmiştir.

(a) (b)
Şekil 1. a) Fenilgliksim b) izonitrosoasetofenon tek kristallerinin dış görünüşü ve ESR spektrumlarının alındığı eksenler.

Radikallerin Tanımlanması

Fenilgliksim tek kristalinden alınan spektrumlarda Şekil 2 de A ile etiketlenen radikalde ¹⁴N e ait tripletler ve protondan kaynaklanan dubletlere yarılmıştır. B ile gösterilen ve konsantrasyonu A radikalinin

- Şekil 2. 1) Fenilglioksimde magnetik alan xy düzleminde ve $H \parallel x$ iken gözlenen çizgiler.
2) İzonitrosoasetofenon tek kristalinde alan xz düzleminde ve z ekseniyle 30° lik bir açıyla yöneldiğinde gözlenen çizgiler.

%10-15 i civarında bulunan radikalde ise ^{14}N yarılmaları gözlenmiş fakat protona ait yarılmalar ortaya çıkmamıştır. A radikalinde ^{14}N aşırı ince yapı yarılmaları bir miktar anizotrop olmasına rağmen proton yarılmaları büyük ve izotropiktir. İzonitrosoasetofenon tek kristalinde A ile etiketlenen radikal de büyük ve bir miktar anizotropik ^{14}N yarılmalarına sahip olmasına rağmen fenilglioksimdeki A radikalinin aksine proton yarılmaları küçüktür. İzonitrosoasetofenon tek kristalinde B ile etiketlenen radikal sadece bir eksen, birkaç yönelimde görülmekte, konsantrasyonu A ya göre %5-10 oranındadır. Bu radikalın proton yarılması hemen hemen izotropik olup değeri 25 G kadardır. Her iki kristalde oluşan A radikallerini ayıran I ve II rakamları kimyasal olarak aynı, magnetik olarak farklı radikallere ait **site** yarılmalarını göstermektedir.

Fenilglioksım tek kristalinde gözlenen Şekil 3 ve Şekil 4 te radikal A ya ait, Şekil 5 de Radikal B ye ait aş. i. y. yarılmalarının ve **g** faktörünün yönelime bağlı değişimleri görülmektedir. Bu radikallere ait aş. i. y. ve **g** tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 1 de verilmiştir.

Şekil 6 ve Şekil 7 izonitrosoasetofenon tek kristalinde tuzaklanmış olan radikal A ya ait aş. i. y. yarılmalarının ve **g** değerlerinin üç dik eksendeki değişimleri, Tablo 2 de bu radikale ait aş. i. y. ve **g** tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri verilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Fenilglioksım tek kristalinde A ve B radikallerine ait **g** faktörünün ortalama değerleri birbirine yakın, B nin ^{14}N aş. i. y. yarılmasının ortalama değeri (34.5 G) A ninkinden (29.5G) birazcık büyüktür. Radikal A da 25.3 G luk proton yarılması ve **site** yarılması gözlenmesine rağmen, bu yarılmalar B radikalinde gözlenememiştir.

İzonitrosoasetofenon tek kristalinde A radikali ortalaması 29.9 G olan ^{14}N aş. i. y. yarılmaları ve ortalama değeri 5.2 G olan proton yarılması vermiştir. Radikal B nin ölçülebilen ^{14}N aş. i. y. yarılması değerleri 26-43 G arasında değişmekte proton yarılması ise hemen hemen sabit 25 G olmuştur.

Oda sıcaklığında gama ışınlarıyla ışınlanan iki tek kristalde de iminoksi radikalleri oluşmaktadır. İminoksi radikalleri σ radikalleri olup onları π radikallerinden ayıran ilginç özellikleri vardır: Birincisi ^{14}N çiftlenim sabiti büyük ve değeri 28-35 G arasında değişir. Bu değerler π radikalleri olan NO için 10-17 G [4,11,12]; NH_3^+ için 18.1 G, NH_2^+ için 7-15 G [13,14] ve N_2H_4^+ için 11.5 G [13] tür. İminoksi radikallerinin ^{14}N aş. i. y. yarılmasının izotropik bileşeni π radikalinkinden daha büyük (çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbital daha fazla s karakterine sahip), dipolar bileşeni ise daha küçüktür (radikal daha az p karakterine sahiptir). İminoksi radikallerinin ikinci ilginç özelliği oksimlerin izomerlerinin proton yarılmalarından yararlanarak ayırt edilebilmesidir. 0.5 G ile 30 G arasında proton yarılmaları gözlenmiştir [2,4,15,16]. Glioksım tek kristalinin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi radikalindeki aldehit protonu 22G luk bir yarılma vermiş ve bu durumda protonun N-O parçasına göre *cis*-durumunda olduğu gösterilmiştir[9]. Anizotroplukları küçük olduğundan proton yarılmaları π radikallerindeki β proton yarılmalarına benzetilebilir. Bununla birlikte çiftlenmemiş elektronun protonla etkileşmesi π radikallerinde olduğu gibi p orbitali ile σ bağlarının üst üste binmesinden (hiperkonjugasyon) kaynaklanmaz. İminoksi karbon atomu üzerinde spin yoğunluğu olsa idi *syn*- ve *anti*- durumlarında protonlar aynı yarılmayı verirdi. π radikalinde olan bu durum σ radikalinde beklenmez. σ radikalinde spin yoğunluğu bağlar üzerinde ilerleme özelliği gösterir. İzomerik iminoksi radikallerinde *anti*-iminoksi radikalinde ^{14}N aş.i.y. yarılmalarının izotropik bileşeni *anti*-iminoksi radikalinde ^{14}N aş.i.y. yarılmasının izotropik bileşeni *syn*-iminoksi radikallerine göre birazcık küçük, proton yarılması ise *anti*-iminoksi radikallerinde çok büyük olmasına rağmen (25G-30G) *syn*-iminoksi radikallerinde çok küçüktür (0,5G-7G) Fenilglioksım tek kristalindeki oluşan A radikali olup, proton yarılmaları çok küçük olduğundan gözlenememiştir.

İzonitrosoasetofenon tek kristalinde tuzaklanan A radikali *syn*-iminoksi, radikal B ise *anti*-iminoksi radikalidir. Bu radikallerin açık formülleri Şekil 9 da verilmiştir. Her iki tek kristalde tuzaklanmış olan A radikaline ait çizgiler bazı yönelimlerde ikiye yarılmaktadır. Bu yarılmalar radikal çiftlerinden kaynaklanamaz. Çünkü radikal çiftleri sıvı azot sıcaklığında gözlenmiş oda sıcaklığında kısa sürede bozunmakta [1,8,9] ve bu yarılmalar oldukça büyük anizotropiktir.

Şekil 3. Fenilgliksim tek kristalinde gözlenen radikal A ya ait a) ¹⁴N aş.i.y. yarılmalarının b) Proton aş.i.y. yarılmalarının üç dik düzlemdeki yönelimlere göre değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzlemleri içindedir. (I ve II rakamları site yarılmalarını "o"Site I deki, "•" Site II deki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel eğrilere en iyi uyan eğrilerdir.)

Şekil 4. Fenilglioksim tek kristalinde radikal A ya ait **g** değerlerinin üç dik düzlemdeki değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzlemleri içindedir. (I ve II rakamları site yarılımlarını; "O" **Site** I e ait deneysel değerleri, "•" **Site** II ye ait deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

Bu radikaller, aş.i.y. ve **g** tensörlerinin esas eksen değerleri deneysel hata sınırları içinde aynı olduğundan farklı iminoksi radikalleri olamazlar. Bu durumda bunlar yönelimleri farklı, aynı iminoksi radikallerinden gelen **site** yarılımlarıdır. İminoksi radikallerinde çiftlenmemiş elektron oksijenin p orbitali ile azot atomunun bağ yapmayan sp² hibrid orbitalinden oluşan bir orbitalde bulunur. İç kabuklardaki spin kutuplanması göz önüne alınmazsa iminoksi radikallerinde ¹⁴N aş.i.y. yarılmasının izotropik bileşeni sırasıyla çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitale s ve p orbitallerinin katkısını gösterir. Çiftlenmemiş elektron, tümüyle ¹⁴N ün s orbitalinde olsa idi aş.i.y. yarılması tümüyle izotropik 552 G, p orbitalinde olması durumunda dipolar aş.i.y. yarılması 17,1 G olur [17]. Bu değerlerden yararlanarak orbitalin s ve p karakterinin bir ölçüsü olan ρ_s ve ρ_p spin yoğunlukları bir orantıyla bulunur.

Çiftlenmemiş elektronun bulunduğu orbitalin s ve p bileşenleri ile C=N-O bağ açısı arasında

$$\theta = 2 \cos^{-1} \left[(\lambda^2 + 2)^{-1/2} \right] \quad \lambda^2 = \left| C_p \right|^2 / \left| C_s \right|^2$$

şeklinde bir ilişki vardır[18]. Bu bağıntıdan yararlanılarak bağ açıları hesaplanabilir. Fenilglioksim ve izonitrosoasetofenon tek kristallerinde oluşan iminoksi radikalleri için hesaplanan değerler Tablo 3 te verilmiştir.

Şekil 5. Fenilgliksim tek kristalinde gözlenen radikal B ye ait a) ^{14}N aş.i.y. yarılımalarının b) g değerlerinin düzlemlerdeki yönelimlere göre değişimleri. ("□" xy düzlemindeki, "O" xz düzlemindeki, "Δ" yz düzlemindeki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

Tablo 1. Işınlama sonucu fenilglioksimde oluşan A ve B ile gösterilen radikalin ESR tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. (Ölçüm hataları g değeri için ± 0.0002 , ^{14}N ve proton a.ş.i.y. değeri için ± 2 G tur.)

| A radikaline ait | | | Esas eksen değerleri | Yön Kosinüsleri |
|---|--|--|---|---|
| Tensörler | | | | |
| SITE I = 2 $g =$ | | | $g_{xx} = 2.0055$ $g_{yy} = 2.0083$ $g_{zz} = 2.0017$ $g_{ort} = 2.0052$ | $\begin{bmatrix} -0.78 & 0.62 & 0.02 \\ 0.48 & 0.63 & -0.61 \\ 0.39 & 0.47 & 0.79 \end{bmatrix}$ |
| $\begin{bmatrix} 4.015124 & -0.010193 & -0.008177 \\ 0.010193 & 4.0232465 & 0.000831 \\ -0.008177 & 0.000831 & 4.022353 \end{bmatrix}$ | | | | |
| ^{14}N için $\bar{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 1542 & 388 & 386 \\ 388 & 656 & 25 \\ 386 & 25 & 675 \end{bmatrix}$ | | | $A_{xx} = 42.5$ G $A_{yy} = 25.3$ G $A_{zz} = 20.6$ G $A_{ort} = 29.5$ G | $\begin{bmatrix} 0.90 & 0.31 & 0.31 \\ 0.02 & 0.68 & -0.73 \\ -0.44 & 0.66 & 0.61 \end{bmatrix}$ |
| Proton için $\bar{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 617 & 76 & 2 \\ 76 & 636 & -61 \\ 2 & -61 & 677 \end{bmatrix}$ | | | $A_{xx} = 27.2$ G $A_{yy} = 25.6$ G $A_{zz} = 23.2$ G $A_{ort} = 25.3$ G | $\begin{bmatrix} 0.40 & 0.66 & -0.64 \\ -0.64 & -0.29 & -0.71 \\ -0.66 & 0.69 & 0.31 \end{bmatrix}$ |
| SITE II = 2 $g =$ | | | $g_{xx} = 2.0054$ $g_{yy} = 2.0081$ $g_{zz} = 2.0018$ $g_{ort} = 2.0051$ | $\begin{bmatrix} 0.01 & 0.52 & 0.85 \\ 0.59 & -0.69 & 0.42 \\ -0.81 & -0.50 & 0.32 \end{bmatrix}$ |
| $\begin{bmatrix} 4.015973 & -0.010193 & 0.006336 \\ -0.010193 & 4.0232465 & -0.000831 \\ 0.006336 & -0.000831 & 4.025156 \end{bmatrix}$ | | | | |
| ^{14}N için $\bar{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 1527 & 385 & -428 \\ 385 & 652 & -84 \\ -428 & -84 & 691 \end{bmatrix}$ | | | $A_{xx} = 42.8$ G $A_{yy} = 24.2$ G $A_{zz} = 21.2$ G $A_{ort} = 29.4$ G | $\begin{bmatrix} 0.88 & 0.31 & -0.35 \\ 0.03 & 0.70 & 0.71 \\ 0.47 & -0.64 & 0.61 \end{bmatrix}$ |
| Proton için $\bar{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 671 & -61 & -2 \\ -61 & 637 & 76 \\ -2 & 76 & 623 \end{bmatrix}$ | | | $A_{xx} = 27.2$ G $A_{yy} = 25.6$ G $A_{zz} = 23.2$ G $A_{ort} = 25.3$ G | $\begin{bmatrix} 0.60 & 0.67 & 0.44 \\ -0.74 & 0.24 & 0.63 \\ 0.32 & -0.70 & 0.64 \end{bmatrix}$ |
| = 2 $g =$ | | | B radikaline ait $g_{xx} = 2.0058$ $g_{yy} = 2.0086$ $g_{zz} = 2.0027$ $g_{ort} = 2.0057$ | $\begin{bmatrix} -0.04 & -0.03 & 0.82 \\ 0.82 & 0.57 & -0.05 \\ -0.05 & -1.00 & 0.00 \end{bmatrix}$ |
| $\begin{bmatrix} 4.0267215 & 0.011007 & -0.000411 \\ 0.011007 & 4.018537 & -0.000318 \\ -0.000411 & -0.000318 & 4.023322 \end{bmatrix}$ | | | | |
| ^{14}N için $\bar{\mathbf{A}} = \begin{bmatrix} 1523 & -767 & -43 \\ -767 & 1448 & -95 \\ -43 & -95 & 856 \end{bmatrix}$ | | | $A_{xx} = 47.5$ G $A_{yy} = 30.1$ G $A_{zz} = 25.8$ G $A_{ort} = 34.5$ G | $\begin{bmatrix} 0.72 & -0.69 & 0.02 \\ 0.34 & 0.32 & -0.87 \\ 0.60 & 0.65 & 0.46 \end{bmatrix}$ |

Tablo 2. İzonitrosoasetofenon tek kristalindeki radikal A'nın ESR tensörleri, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri. (Ölçüm hataları g değeri için ± 0.0003 , ^{14}N ve proton aş.i.y. değerleri için ± 2 gausstur.)

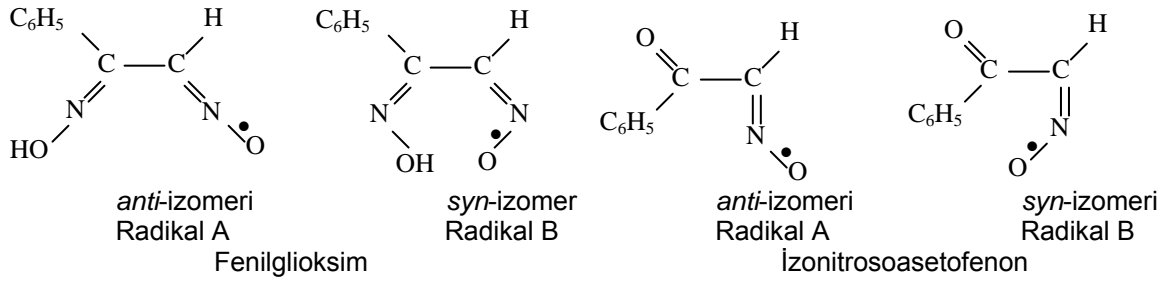
| Tensörler | Esas eksen değerleri | Yön Kosinüsleri |
|---|--|---|
| $\frac{\text{Site}_I}{g^2}$ g^2 Tensörü $\begin{bmatrix} 4.01794 & -0.00156 & -0.00816 \\ 0.00156 & 4.06999 & -0.00297 \\ -0.00816 & -0.00297 & 4.01377 \end{bmatrix}$ ^{14}N aş.i.y. çiftlenim tensörü ($\overline{\text{A}^2}$) $\begin{bmatrix} 811.5 & 416.5 & 336.4 \\ 416.5 & 944.1 & 469.2 \\ 336.4 & 469.2 & 1134.7 \end{bmatrix}$ Proton aş.i.y. çiftlenim tensörü ($\overline{\text{A}^2}$) $\begin{bmatrix} 25.3 & -24.1 & 8.7 \\ -24.1 & 50.7 & -17.3 \\ 8.7 & 17.3 & 20.9 \end{bmatrix}$ | $g_{xx}=2.0052$ $g_{yy}=2.0061$ $g_{zz}=2.0017$ $g_{\text{ort}}=2.0043$ $A_{xx}=42.4$ G $A_{yy}=25.4$ G $A_{zz}=22.1$ G $A_{\text{ort}}=29.9$ G $A_{xx}=8.5$ G $A_{yy}=3.8$ G $A_{zz}=3.2$ G $A_{\text{ort}}=5.2$ G | $\begin{bmatrix} -0.27 & 0.95 & -0.09 \\ 0.76 & 0.16 & -0.63 \\ 0.59 & 0.23 & 0.77 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0.47 & 0.59 & 0.66 \\ -0.57 & -0.37 & 0.74 \\ 0.68 & -0.72 & 0.16 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0.48 & -0.81 & 0.35 \\ 0.48 & -0.01 & -0.87 \\ 0.74 & 0.58 & 0.34 \end{bmatrix}$ |
| $\frac{\text{Site}_{II}}{g^2}$ g^2 Tensörü $\begin{bmatrix} 4.01760 & -0.00377 & 0.00719 \\ -0.00377 & 4.01906 & 0.00326 \\ 0.00719 & 0.00326 & 4.01412 \end{bmatrix}$ ^{14}N aş.i.y. çiftlenim tensörü ($\overline{\text{A}^2}$) $\begin{bmatrix} 765.2 & 213.7 & -317.0 \\ 213.7 & 921.4 & -518.8 \\ -371.0 & -518.8 & 1101.9 \end{bmatrix}$ Proton aş.i.y. çiftlenim tensörü ($\overline{\text{A}^2}$) $\begin{bmatrix} 25.1 & -24.9 & -9.6 \\ -24.9 & 47.6 & 24.4 \\ -9.6 & 24.4 & 21.2 \end{bmatrix}$ | $g_{xx}=2.0052$ $g_{yy}=2.0059$ $g_{zz}=2.0016$ $g_{\text{ort}}=2.0042$ $A_{xx}=41.5$ G $A_{yy}=24.8$ G $A_{zz}=21.2$ G $A_{\text{ort}}=29.2$ G $A_{xx}=8.7$ G $A_{yy}=3.7$ G $A_{zz}=2.9$ G $A_{\text{ort}}=5.1$ G | $\begin{bmatrix} 0.81 & -0.31 & 0.51 \\ 0.03 & 0.88 & 0.48 \\ -0.59 & -0.37 & 0.72 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0.40 & 0.57 & -0.71 \\ -0.80 & 0.59 & 0.02 \\ 0.43 & 0.57 & 0.70 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0.46 & -0.78 & -0.43 \\ 0.77 & 0.11 & 0.63 \\ -0.45 & -0.62 & 0.64 \end{bmatrix}$ |

Şekil 6. İzonitrosoasetofenon tek kristalinde radikal A ya ait a) ^{14}N çekirdeğinin, b) protonun aş.i.y. yarılmalarının birbirine dik üç düzlemdeki değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzlemleri içindedir. (I ve II rakamları **site** yarılmalarını; "o" **site** I e ait; "•" **Site** II ye ait deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğilerdir.)

Şekil 7. İzonitrosoasetofenon tek kristalinde radikal A ya ait g değerlerinin dik düzlemlerdeki değişimleri. Magnetik alan (1) xy, (2) xz, (3) yz düzleminde dir. (I ve II rakamları **site** yarılmalarını; "o" **site** I e ait; "•" **Site** II ye ait deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

Tablo 3. Gama ışınları ile ışınlanmış fenilgliksim ve izonitrosoasetofenon tek kristalinde oluşmuş izomerik iminoksi radikallerinin geometrik ve elektronik yapısıyla ilgili parametreler.

| Parametreler | Fenilgliksim | | İzonitrosoasetofenon |
|----------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| | Radikal A | Radikal B | Radikal A |
| ρ_{2S}^N | 0.053 | 0.0625 | 0.053 |
| ρ_{2P}^N | 0.386 | 0.380 | 0.365 |
| P/s | 7.28 | 6.08 | 6.9 |
| $\angle C=N-O$ | 141.67 ^o | 138.8 ^o | 140.8 ^o |
| ρ_N | 0.439 | 0.443 | 0.418 |
| ρ_O | 0.561 | 0.557 | 0.582 |



Şekil 8. Fenilgliksimin ve izonitrosoasetofenonun oda sıcaklığında gama ışınıyla ışınlanması ile oluşan izomerik iminoksi radikalleri.

Kaynaklar

- 1-Gilbert, B.C., and Norman, R.O.C., **Electron Spin Resonance Studies. Part XV. Iminoxy-radicals from Acetophenone oxime and Related Oximes**, *J. Chem. Soc.(B)*,123 (1968)
- 2-Kirste, B., Grothe, K., and Kurreck, H., **Electron Spin Resonance and ENDOR Reinvestigation of Iminoxy Radicals from 1-Halogenofluorenone Oximes.**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **84(10)**, 3267 (1988)
- 3-Farmer, J.B., Gardner, C.L., Gerry, M.C.L., McDowell, C.A., and Raghunathan, P., **Electron Spin Resonance of Free Radicals Prepared by the Reactions of Methylene. Deuteriomethyl and Formaldiminoxy Radicals.**, *J. Phys. Chem.* **70(16)**, 2448, (1971)4.
- 4-Lin, T.S., **EPR Study of Diphenylnitroxide in Benzophenone.**, *J. Chem. Phys.* **57(6)**, 2260, (1972)
- 5-Miyagawa, I., and Gordy, W., **Electron Spin Resonance in an Irradiated Single Crystal of Dimethylglyoxime.**, *J. Chem. Phys.* **30(6)**, 1590, (1959)
- 6-Symons, M.C.R., **Unstable Intermediates. Part XIX. Electron-ejection and -trapping in Molecular Solids.**, *J. Chem. Soc. A*,1189, (1963)
- 7-Muto, H., and Iwasaki, M., **ESR Study of UV-Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime: Pairwise Formation of Isolated Dissimilar Iminoxy Radicals.**, *J. Chem. Phys.* **58(6)**, 2454, (1973)
- 8-Kurita, Y., **Electron Spin Resonance Study of Radical Pairs Trapped in Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime at Liquid-Nitrogen Temperature.**, *J. Chem. Phys.* **41(12)**, 3926 (1964)
- 9-Kurita, Y., and Kashiwagi, M., **Electron Spin Resonance Study of Radical Pairs Trapped in X-Irradiated Single Crystals of Dimethylglyoxime-O, O-d₂, Glyoxime, and Methylglyoxime at Liquid-Nitrogen Temperature.**, *J. Chem. Phys.* **44(5)**, 1727 (1966)
- 10-Fox, W.M., and Symons, M.C.R., **Unstable Intermediates Part XXXIX. The Structure of Iminoxy-radicals Deduced from Their Electron Spin Resonance Spectra in Rigid Media.**, *J. Chem. Soc.(A)*, 1503, (1966)
- 11-Baird, J.C., and Thomas, J.R., **Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Some Disubstituted Nitric Oxides.**, *J.Chem. Phys.* **35**, 1507, (1961)
- 12-Christidis, T.C., and Heineken, F.W., **Electron Spin Resonance and ENDOR Study of the Photochemical Decomposition of Substituted Quinoxaline Bis-N-oxides.**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* **84(10)**, 3263, (1988)
- 13-Köksal, F., Gümrükçü, İ., and Birey, M., **ESR of $\cdot\text{NH}_2$ and $\cdot\text{N}_2\text{H}_4^+$ Free Radicals Produced by Gamma Irradiation in NH_3OHCl , $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ and $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$.**, *Z. Naturforsch.* **40a**, 903, (1985)
- 14-Yu, J.T., and Chou, S.Y., **ESR of Gamma-irradiated LiCsSO_4 Crystals Doped with NH_4^+ .**, " *Molecular Phys.* **62(4)**, 971, (1987)
- 15-Norman, R.O.C., and Gilbert, B.C., **Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. IX. Some Interesting Properties of Iminoxy Radicals.**, *J. Phys. Chem.* **71(1)**, 14, (1967)

- 16-Gilbert, B.C., and Norman, R.O.C., **Electron Spin Resonance Studies. Part XII. Characteristics of the Iminioxy-radicals from the 1-Halogenofluorenone Oximes.**, *J. Chem. Soc.(B)*, 981, (1967)
- 17-Morton, J.R., **Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals.**, *Chem. Rev.* **64**, 453 (1964)
- 18-Symons, M.C.R., and Atkins, P.W., **The Structure of Inorganic Radicals**, Elsevier Publishing Com., Amsterdam. (1967)