

Gama Işınları İle Işınlanan Bazı Oksim Bileşiklerinde Oluşan İminoksi Radikallerinin İncelenmesi

Ayhan ÖZMEN¹, Fevzi KÖKSAL², Hüseyin YÜKSEL¹

Özet:Gama ışınları ile ışınlanan *o*-tolilaminogliksim ve *p*-metilizonitroseasetofenon tek kristalleri ile anilinofenilgliksim, *p*-tolidinofenilgliksim, *p*-anisidinofenilgliksim, naftilaminofenilgliksim polikris-tallerinin oda sıcaklığında alınmış olan ESR spektrumları incelendi. Bu kristallerde tuzaklanan radikallerde çiftlenmemiş elektron spin yoğunluk dağılımları ve CNO bağ açıları hesaplandı. Polikristal oksim bileşiklerinde tuzaklanan radikallerin iminoksi radikalleri olduğu sonucuna varıldı.

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

Investigation Of Iminoxy Radicals Produced Gamma-Irradiated Some Oxime Compounds

Abstract:The electron spin resonance(ESR) spectra of gamma-irradiated *o*-tolylaminoglyoxime and *p*-methylisonitroseacetophenone single crystals, and anilinophenylglyoxime, *p*-tolydinophenylglyoxime, naphthylaminophenylglyoxime polycrystals have been examined. Experiment were performed at room temperature. Observed triplet and dublet lines due to ¹⁴N and proton respectively have been determined the spectra of single crystals. Spin density distribution of unpaired electron and CNO bond angle have been calculated for the mentioned crystals. It has been understood that radicals trapped in polycrystals oxime compound is iminoxy radicals.

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

Giriş

Oksim bileşiklerinde oluşan iminoksi radikalleri genel olarak RC = NO şeklinde gösterilir. Burada R bir atom grubunu temsil eder. Radikal, hidroksil grubundaki hidrojenin kopması ve çiftlenmemiş elektronun NO üzerine yerleşmesiyle oluşur. Bu radikaller sıvı ortamlarda oksitasyon veya başka yollarla elde edilerek geniş bir şekilde çalışılmıştır[1-4]. Bu çalışmalarda radikallerin spektrumlarında ¹⁴N çekirdeğinin neden olduğu tripletler ve protondan kaynaklanan dubletler gözlenmiştir. Bu radikallerde proton yarılımları karakteristiktir. Proton, iminoksi grubunun oksijeni ile *cis*- durumda olduğunda (25-30) G luk bir yarılma verirken, *trans*- durumda (5-7) G luk değerler vermektedir. Ayrıca *cis*- durumda ¹⁴N yarılması *trans*- izomerine göre biraz küçüktür. Tek kristallerle ve polikristallerle yapılan deneylerde de büyük ¹⁴N yarılımları ve karakteristik proton yarılımları gözlenmiştir [5, 6, 7].

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

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

Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan oksim bileşikleri S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarlarında sentezlenmiştir. *o*-tolilaminogliksimi (OTGH₂) saflaştırmak ve tek kristallerini elde etmek için bileşik alkolde çözülerek tekrar kristallendirilmiştir. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra 3x2x1 mm boyutlarında plaka şeklinde şeffaf, beyaz renkli tek kristaller elde edilmiştir. *p*-metilizonitrosoasetofenon bileşiği ise birkaç kez benzende çözülerek saflaştırılmış ve tek kristalleri elde edilmiştir. Oluşan her iki tek kristalin dış görünüşü ve açık kimyasal formülü Şekil 1 de verilmiştir.

(a) (b) (a) (b)
(1) (2)

Şekil 1. 1) OTGH₂ nin 2) *p*-metilizonitrosoasetofenonun a) açık kimyasal formülü.
b) Tek kristalin dış görünüşü ve ESR spektrumlarını almak için seçilen eksenler.

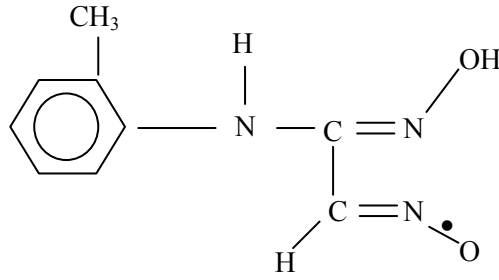
Anilinojenilgliksim, *p*-tolidinofenilgliksim, *p*-anisidinofenilgliksim ve naftil-aminogliksim bileşiklerinin çeşitli çözücülerde kristallendirme çalışması sonucunda ancak çok küçük iğne kristaller elde edilebilmiştir.

0.05 Mrad/saat gücünde ⁶⁰Co gama kaynağında oda sıcaklığında 24 saat süreyle ışınlanmış kristallerin renginin değişmediği tesbit edilmemiştir. 24 saat sonra Varian X-band E-109C ESR spektrometresi ile kristallerin ESR spektrumları alınmıştır. Tek kristallerde ölçümler, Şekil 1 de görülen eksenler etrafında 10° aralıklarla, çizgilerin iç içe girdiği durumlarda ise 5° aralıklarla alınmıştır. *g* faktörü DPPH numunesinin *g*=2.0036 değeri ile karşılaştırılarak bulunmuştur.

Sonuçlar ve Tartışma

OTGH₂ tek kristalinin spektrumlarında Şekil 2 de görüldüğü gibi oldukça fazla çizgi gözlenmiştir. Çizgilerin çoğu bazı yönelimlerde görülmemekte, bazı yönelimlerde ise bunların sayısı artmakta ya da üst üste binmektedir. Bu çizgilerden üzerinde işaretlenen 1:2:2:1 şiddetindekiler tüm eksen boyunca takip edilebilmiş olup bunların ¹⁴N çekirdeğinin neden olduğu tripletlerin protondan dolayı dubletlere yarılması ile oluştuğu anlaşılmıştır.

¹⁴N ve proton aşırı ince yapı (aş. i. y.) yarılmalarının ve *g* faktörünün her üç eksenindeki yönelime bağlı değişimleri Şekil 3 ve Şekil 4 te verilmiştir. Radikallerin aş. i. y. çiftlenim tensörü ve *g* tensörünün esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri Tablo 1 de verilmiştir. OTGH₂ tek kristalinde tuzaklanan radikal izotropik bileşeni çok büyük olan bir ¹⁴N yarılması ile büyük ve izotropik bir proton yarılması vermiştir. Bu özellik *anti*-iminoksi radikalinin karakteristik özeliğidir[7-10]. Radikal, oksim grubundaki hidroksil hidrojenlerinden birinin kopmasıyla oluşmaktadır. Oksim grubundaki oksijen ile karbona bağlı hidrojen *cis*- durumdadırlar. Oluşan iminoksi radikalinin açık kimyasal formülü



şeklindedir.

Çiftlenmemiş elektron tümüyle s orbitalinde olsaydı ^{14}N ün izotropik bileşeni

552 G olurdu. Tersine elektron tümüyle ^{14}N ün p orbitalinde olsaydı hesaplanan dipolar aş. i. y. yarılması 17.1 G olurdu[11]. Çiftlenmemiş elektron orbitalinin s karakteri Tablo 1' deki ^{14}N ün izotropik bileşeninden

$$|C_s|^2 = 32/552 = 0.058$$

olarak ^{14}N dipolar yarılmasındaki silindirik simetriden sapmalar gözönüne alınmazsa orbitalin p karakteri

$$|C_p|^2 = 6.65/17.1 = 0.39$$

olarak bulunur. Böylece çiftlenmemiş elektron spin yoğunluğunun $|C_p|^2 + |C_s|^2 = 0.45$ i azot çekirdeği üzerinde, 0.55 oksijen üzerindedir.

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

Coulson formülü[12] kullanılarak C=N-O bağ açısı 140.4° bulunur. Bütün bu değerler iminoksi radikalinin tipik değeridir.

p-metil izonitroseasetofenon tek kristalinden alınan spektrumlarda çizgi sayısı çok fazla, bazı yönelimlerde bu çizgilerin üst üste gelmesi ve anizotropiğin büyük olması çizgilerin takibini zorlaştırmıştır. Işınlamadan iki ay sonra alınan spektrumlarda bazı çizgilerin zayıfladığı ve yeni çizgilerin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu örneğin spektrumundaki şiddetli çizgilerin anizotropiğinin büyük olması ve yarılmaların 15 G ile 20 G arasında ölçülmesi iminoksi radikallerinin özelliklerine uymadığı izlenimini vermekle birlikte pek çok yönelimde ortaya çıkan büyük triplet yarılmaları iminoksi radikallerine ait bilinen özellikleri vermektedir. Anilinofenilgliksim polikristalinin spektrumu yorumlamak için toz dimetilgliksim spektrumu[13] referans alınmıştır. Bu iki spektrum Şekil 5 te verilmiştir. Spektrumda proton yarılmaları gözlenememiş, ^{14}N e ait aş.i.y. yarılmalarının bileşenleri $A_1 = 42.5$ G, $A_2 = 27$ G, $A_3 = 26$ G olarak ölçülmüştür. Radikalın *g* değerinin bileşenleri $g_1 = 2.0028$, $g_2 = 2.0075$ ve $g_3 = 2.0054$ bulunmuştur.

Bu değerler iminoksi radikalinin tipik özelliklerini yansıtmaktadır. Buna göre azot atomu üzerindeki toplam spin yoğunluğu 0.37 ve oksijen üzerindeki spin yoğunluğu 0.63 tür. Ayrıca C=N-O bağ açısı 136.7° olarak hesaplanmıştır.

p-tolidinofenilgliksim, *p*-anisidinofenilgliksim, naftilaminofenilgliksim polikris-tallerinin spektrumları Şekil 6 de verilmiştir. Bu spektrumlar iminoksi radikallerinin spektrumlarıdır. Ancak anilinofenilgliksim polikristallerinden farklı olarak ^{14}N yarılmaları yanında proton yarılmaları gözlenmiştir. Proton yarılmaları küçük olup (5-10)G sadece dik bileşenleri (A_{\perp}^H) gözlenmektedir. *p*-tolidinofenilgliksimin ESR spektrumundan ^{14}N aş. i. y. yarılmalarının bileşenleri ve radikalın *g* tensörünün bileşenleri sırasıyla $A_1 = 52.5$ G, $A_2 = 26.5$ G, $A_3 = 26$ G; $g_1 = 2.0035$, $g_2 = 2.0114$ ve $g_3 = 2.0134$ olarak ölçülmüştür.

Diğer polikristaller spektrumlarında geniş çizgiler vermiş olmasına rağmen proton yarılmalarının belirgin olması önemli sonuç olarak elde edilmiştir. Anilinofenilgliksimde gözlenemeyen proton yarılmalarının diğer polikristallerde görülmesinin nedeni azot atomuna bağlı protonun R grubunun Steric etkisinden dolayı iminoksi grubuna yakınlığından olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 2. OTGH₂ tek kristalinde magnetik alan; 1) H//x iken gözlenen çizgiler. 2) Magnetik alan yz düzleminde y eksenine 70° lik bir açıyla yöneldiğinde gözlenen çizgiler.

Şekil 3. OTGH₂ tek kristalinde gözlenen radikale ait a) ¹⁴N aş.i.y. yarılmalarının b) Proton yarılmalarının düzlemlerdeki yönelimlere bağlı değişimleri. ("o" xy düzlemindeki; "*" xz düzlemindeki; "□" yz düzlemindeki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler deneysel değerlere en iyi uyan eğrilerdir.)

Şekil 4. OTGH₂ tek kristalinde oluşan radikalın g değerinin birbirine dik üç ekseninde dönme açısına göre değişimi. ("o" xy düzlemindeki; "•" xz düzlemindeki; "□" düzlemindeki deneysel değerleri göstermektedir. Sürekli çizgiler değişime en iyi uyan eğrilerdir.)

Şekil 5. a) Dimetilglioksimde ışınlama ile oluşan ve referans olarak kullanılan iminoksi radikalinin spektrumu. b) APGH₂ polikristallerinin ışınlanmasıyla oluşan iminoksi spektrumu ve analizi.

Şekil 6. a) PTOGH₂, b) PAPGH₂ ve c) NAPGH₂ polikristallerinin ESR spektrumları

Tablo 1. Işınlanmış OTGH₂ tek kristalinde meydana gelen radikalın ESR tensörleri esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

		Esas eksen	
		değerleri	Yön kosinüsleri
g	tensörü	$g_{x'x'} = 2.0079$	$\begin{bmatrix} 0.82 & 0.58 & -0.04 \\ -0.56 & 0.81 & 0.16 \\ 0.12 & -0.11 & 0.99 \end{bmatrix}$
		$g_{y'y'} = 2.0059$	
g	tensörü	$g_{z'z'} = 2.0053$	
		$g_{ort} = 2.0053$	
^{14}N aşş.i.y.Çiftlenim tensörü		$A_{XX} = 45.3 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.26 & -0.18 & 0.95 \\ 0.62 & 0.78 & -0.19 \\ -0.74 & 0.59 & 0.32 \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} 726.0 & -5.4 & 366.8 \\ -5.4 & 705.7 & -260.7 \\ 366.8 & -260.7 & 1901.0 \end{bmatrix}$		$A_{YY} = 26.6 \text{ G}$	
		$A_{ZZ} = 24.0 \text{ G}$	
		$A_{ort} = 32.0 \text{ G}$	
Proton aşş.i.y. Çiftlenim tensörü		$A_{XX} = 28.0 \text{ G}$	$\begin{bmatrix} 0.32 & -0.05 & -0.95 \\ 0.81 & 0.54 & 0.24 \\ 0.49 & -0.84 & 0.21 \end{bmatrix}$
$\begin{bmatrix} 670.6 & 16.9 & -38.2 \\ 16.9 & 639.0 & 13.8 \\ -38.2 & 13.8 & 768.6 \end{bmatrix}$		$A_{YY} = 26.0 \text{ G}$	
		$A_{ZZ} = 25.0 \text{ G}$	
		$A_{ort} = 26.3 \text{ G}$	

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-Gilbert, B.C., and Norman, R.O.C., **Electron Spin Resonance Studies. Part XII. Characteristics of the Iminoxy-radicals from the 1-Halogenofluorenone Oximes.**, *J. Chem. Soc.(B)*, 981, (1967)
- 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-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)
- 5-Miyagawa, I., and Gordy, W., **Electron Spin Resonance in an Irradiated Single Crystal of Dimethylglyoxime.**, *J. Chem. Phys.* 30(6), 1590, (1959)
- 6-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)
- 7-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)
- 8-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)

- 9-Gilbert, B.C., and Norman, R.O.C., **Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. Part VII. Iminoxy Radicals. Part II. Radicals from Benzaldoximes and Related Oximes.**, *J. Chem. Soc.(B)*, 722, (1966)
- 10-Thomas, J.R., **Electron Spin Resonance Study of Iminoxy Free Radicals.** *J. Am. Chem. Soc.* 86:1446, (1964)
- 11-Morton, J.R., **Electron Spin Resonance Spectra of Oriented Radicals.**, *Chem. Rev.* 64, 453 (1964)
- 12-Symons, M.C.R., and Atkins, P.W., **The Structure of Inorganic Radicals**, Elsevier Publishing Com., Amsterdam. (1967)
- 13-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)