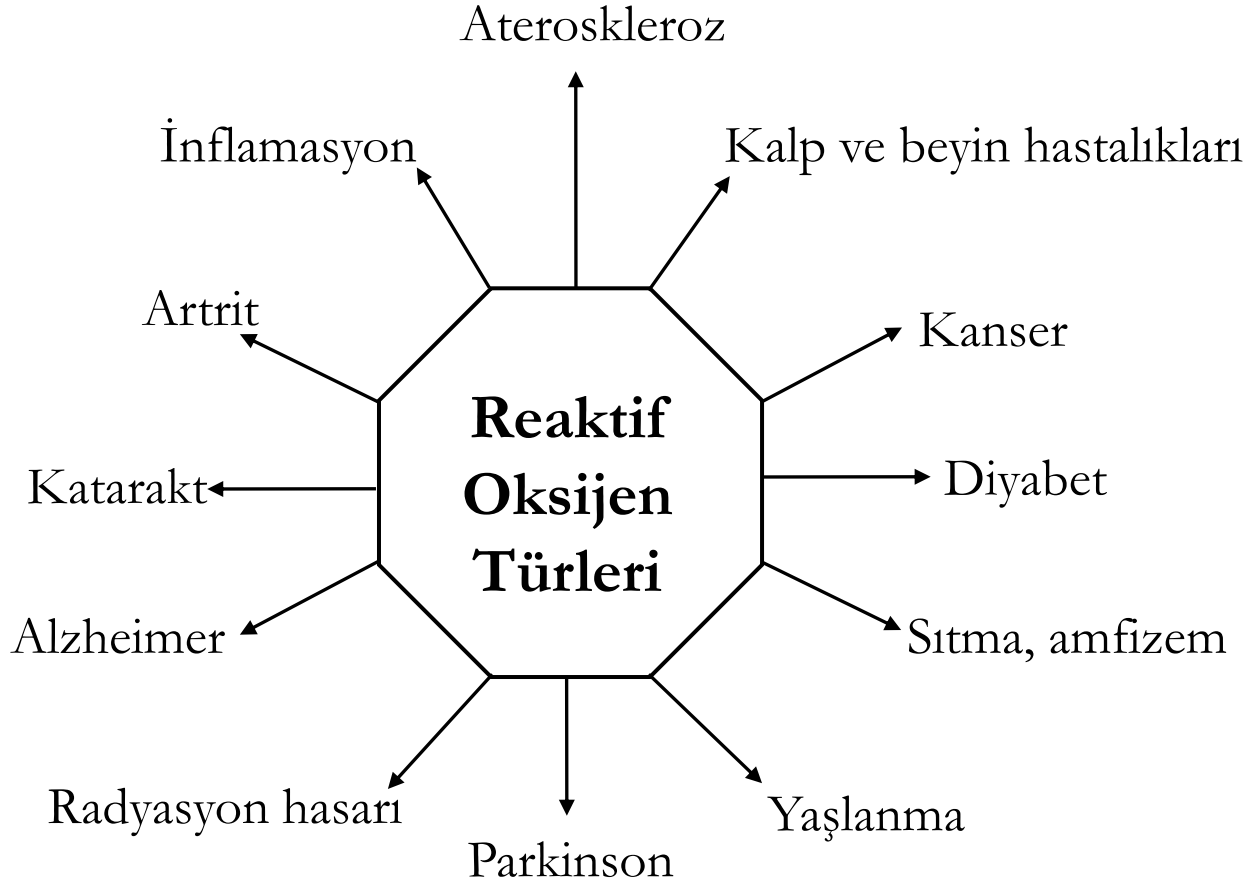


Serbest radikallerin etkileri ve oluşum mekanizmaları

- Serbest radikallerin yapısında, çoğunlukla oksijen yer almaktadır. (reaktif oksijen türleri=ROS)
- **ROS** oksijen içeren, küçük ve oldukça reaktif moleküllerdir.
- Serbest radikaller (ROS) kararsız bir yapıdadırlar ve kararlı hale gelmek için **hücrelere saldırarak hasar oluştururlar.**

Reaktif Oksijen Türlerinin (ROS) Etkileri

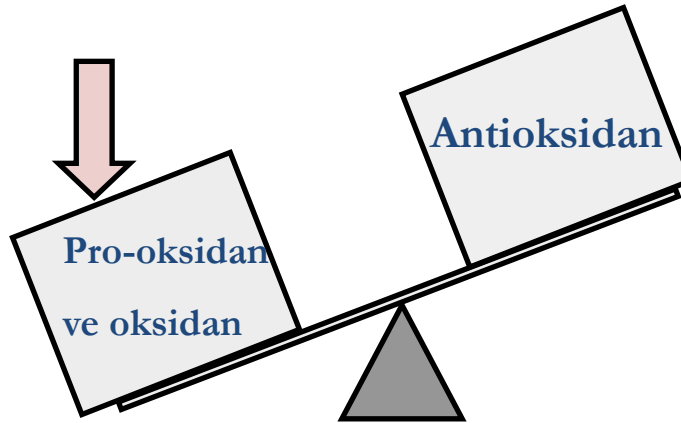


Antioksidanlar

- Serbest radikal oluşumunun, temelinde oksijen olduğu için, gerçekte bir oksidasyon (oksidan) faaliyetidir.
- Vücudumuz, bu faaliyete karşı “**antioksidan**” larla cevap vermektedir.

Oksidatif Stres

- Antioksidanların miktarı oluşan serbest radikalleri dengeleyemez ve serbest radikal seviyesi, antioksidan seviyesine **göre artar ise** serbest radikaller hücrelerde oksidatif hasarlara yol açar ve bu duruma **oksidatif stres** denir.



Serbest radikaller başlıca 3 temel mekanizma ile oluşur

- **Kovalent bağların homolitik kırılması ile**

(Yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar ve yüksek sıcaklık) Kırılma sırasında bağ yapısındaki iki elektronun her biri ayrı ayrı atomlar üzerinde kalır.

- **Normal bir molekülün elektron kaybetmesi ile**

Örneğin; askorbik asit ve glutatyon gibi hücresel antioksidanlar, radikal türlere tek elektron verip radikalleri indirgerken, kendilerinin radikal formu oluşur.

- **Normal bir moleküle elektron transferi ile**

Örneğin, moleküler oksijenin tek elektron ile indirgenmesi, radikal formu olan **süperoksidin** oluşumuna neden olur.

Homolitik bölünme

- Kovalent bağlı normal bir molekülün, her bir parçasında ortak elektronlardan birisinin kalarak bölünmesi.



Heterolitik bölünme

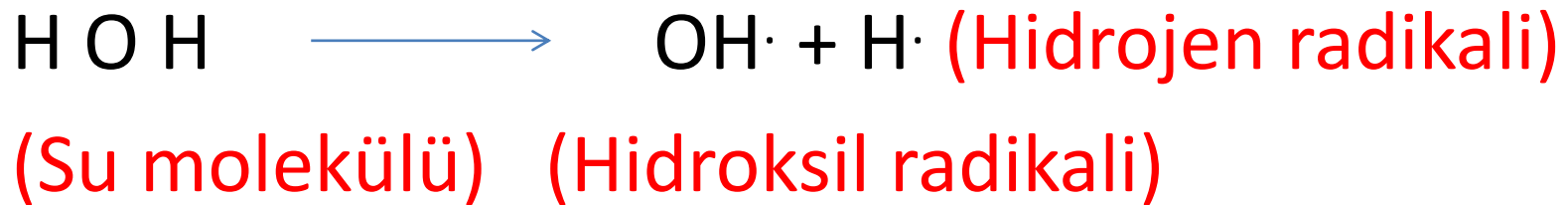
- Heterolitik bölünmede kovalent bağı oluşturan her iki elektron, atomların birinde kalır. Böylece serbest radikaller değil, iyonlar meydana gelir.



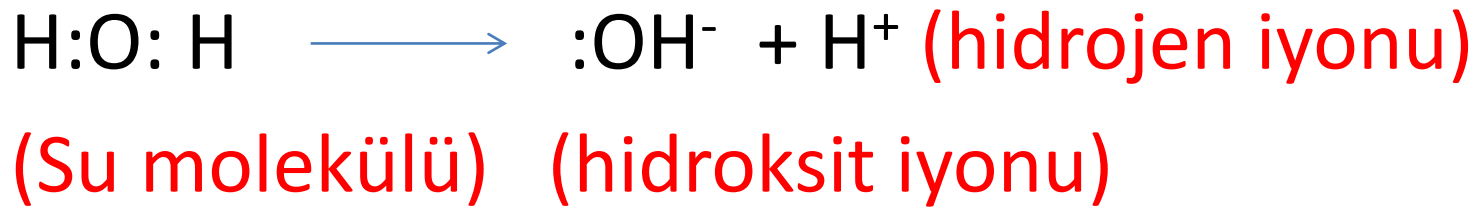
Serbest radikal ve iyon arasındaki fark

- Serbest radikallerin ve iyonların arasındaki farkı hidroksil radikal ($\text{OH}\cdot$) ve hidroksit iyonu (OH^-) ile gösterilir.

Bir su molekülü homolitik olarak bölündüğünde



Su molekülü heterolitik olarak bölündüğünde



Hidroksit iyonu (-) yüklüdür. 9 proton ve 10 elektrona sahiptir.

**Serbest radikallerin oluşumlarının
genel olarak gösterimi**

1- Eksite moleküllerin ayrılması (basit molekül veya atomların ayrılması)



2- Diğer moleküllerle eksite olan moleküllerin reaksiyonu (H atom transferi)



3-Radyasyonla üretilen (+) yüklü iyon radikalın ayrılması ile iyon ve serbest radikal vermesi



4- İyon-radikal ve nötr moleküller arasındaki iyon molekül reaksiyonu



5- Pozitif iyonla veya nötr moleküle elektron yakalanması



Serbest radikallerle oluşan reaksiyonları

Serbest radikal reaksiyonları

Stabil molekül ile radikal reaksiyona girdiğinde ara ürün bir radikaldir.



- Meydana gelen radikallerin reaksiyonu sonucunda **iki radikal arasındaki reaksiyon** veya **radikal ve iyon reaksiyonu** ile son bulur.



Yeni ve daha stabil radikal

- Serbest radikaller düşük konsantrasyonlarda diğer moleküllerle reaksiyona girme eğilimindedir. Böylece sistemde yeni ve daha stabil bir radikal verir.



Stabil molekül oluşumu

- Serbest radikaller yüksek konsantrasyonlarda birbirileri ile reaksiyona girerek stabil bir molekül verir.



Intra-site reaksiyonlar

- Elektronlar çok hareketlidir. Ağır (+) yüklü iyondan daha hızlı yayılırlar. Pozitif iyonlar, geriye çekilen negatif iyonlarla nötrleşir ve bu da **eksite durumdaki orijinal molekülü** verir. Bu duruma **Intra-site reaksiyonlar** adı verilir.



Bu eksite moleküller **bir foton yayınlayarak temel hale dönerler**. Hiçbir net reaksiyon vermezler.

Homolitik ve heterolitik bölünme sonucu oluşur

- Eksite moleküller **homolitik** bölünme ile **iki serbest radikal verir** veya **heterolitik** bölünme ile **bir iyon çifti verirler** veya molekülleri oluştururlar.



Hot radikaller

- Yüksek olarak eksite olan radikaller, radikal iyonların nötrleşmesiyle oluşur.



Eksite radikaller normal radikallerden daha reaktiftir ve dolayısıyla bunlara **'hot radikaller'** denir.

Bir iyonla H çıkartılması sonucu oluşur

- İyon molekül reaksiyonlarının bir çok bileşiminin radyoliz boyunca önemli adımlar olduğu kabul edilir. Bir iyonla H çıkartılması geneldir.



Nötrleşme sonucu oluşur

- Negatif iyonlar pozitif iyonlar ile nötrleşir.



Yayılan türlerin reaksiyonları

- Spurs, blobs ve short-tracks lardan kaçan türler **primer türler** ismini alır. Daha stabil türler uzağa yayılabilir ve sistemin diğer bileşikleri ile reaksiyona girer.



- Elektronlar e^-_{termal} halde yayılırlar ve yakalanırlar. **Solvated elektronlar** su, alkol ve sıvı amonyak gibi polar çözücülerde çok önemlidir.
- $e^- + \text{çözücü} \longrightarrow e^-_{\text{solv}}$

Termal elektron veya solvated elektron bir **elektron scavenger** ile reaksiyona girebilir.



Işınlama sonrası ürünleri

- Burada ışınlamanın bitmesinden sonraki saatlerde reaksiyonun devam ettiği bazı ürünler kalır. Katılarda tutulan radikaller yüksek ısılarda reaksiyona girerler.
- Havalandırılmış sulu solüsyonlarda H_2O_2 oluşur ve Fe^{+2} iyonları ile yavaş olarak reaksiyona girer.



Radyasyon kimyası verimi veya G değeri

- Burada G değeri absorbe edilen enerjinin her 100 eV'da değişen **moleküllerin sayısıdır** veya sisteme transfer edilen her 100 eV'un **değiştirdiği molekül sayısıdır**.

$$G = \frac{\text{Değişen molekül sayısı}}{100 \text{ eV}}$$

Scavengers (yakalayıcı)

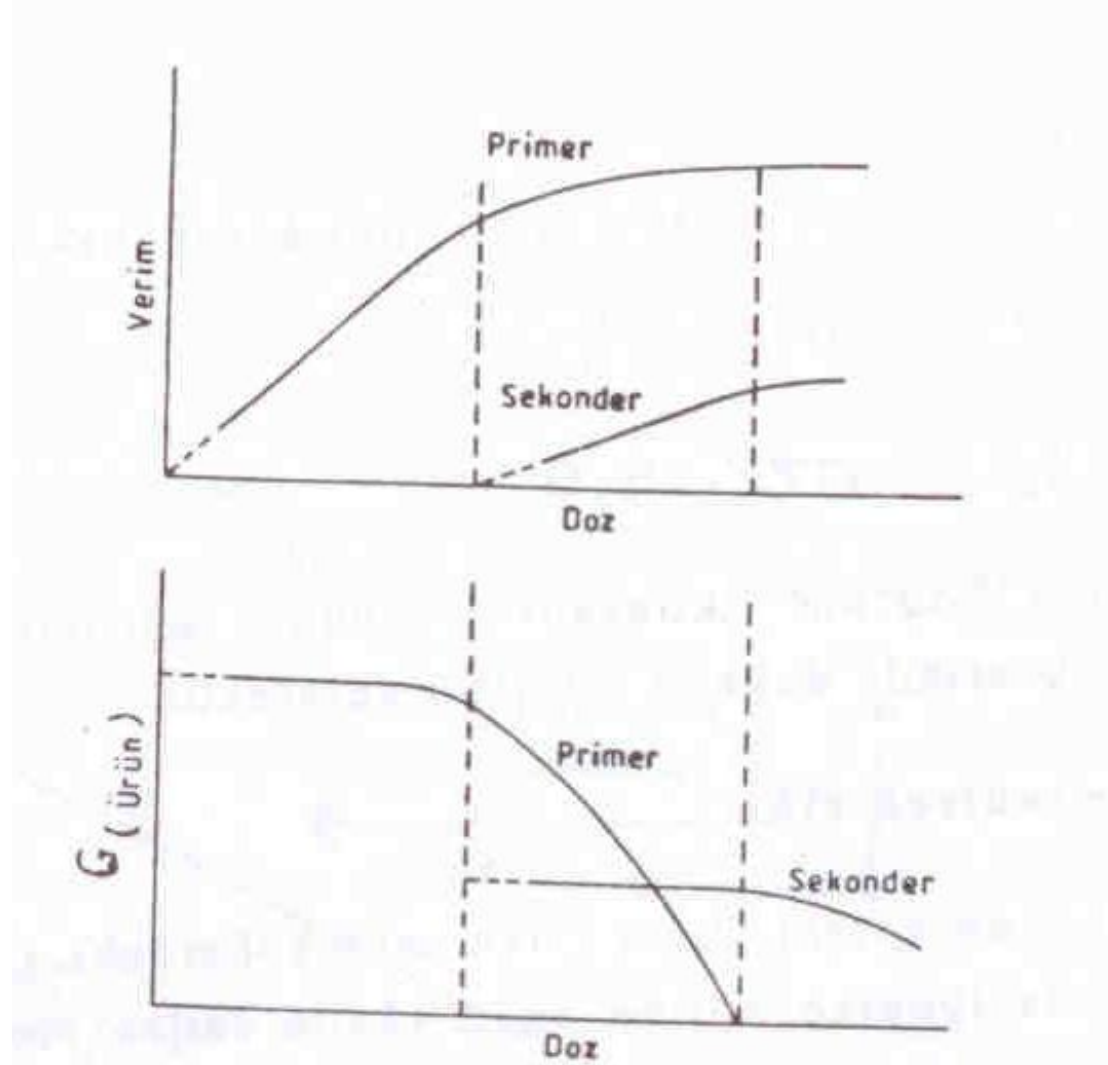
- Scavenger bazen primer radikal türleriyle reaksiyona girmek için sisteme bilinçli bir şekilde katılır. Bazen scavengerler elektron gibi belirli bir çeşit için spesifiktir.

Primer ve sekonder ürünler

- Işınlanmadan önce sistemde mevcut olan substrat bileşikler veya scavengerler ile primer türler arasındaki reaksiyonların sonucu oluşan son ürünler **primer ürünler** olarak isimlendirilir.
- Işınlamada primer ürünler **birikir**. Primer ürünler ile primer türlerin reaksiyonun sonuçları **sekonder ürünler** olarak isimlendirilir.

Işınlanmada çözünen maddeden çıkan primer ve sekonder ürünlerin oluşumu

- Primer ürün verimleri dozla orantılı iken, sekonder ürün verimleri dozun karesi ile orantılıdır.
- Ürünlerin radyasyon kimyası verimi (G değeri) yüksek dozda azalacağı gibi belirli bir konsanstrasyon sonunda daimi sınır durumuna ulaşacaktır.



Daimi durum

- Primer radikal türler, sabit doz hızında ışınlama boyunca çıkartılan bileşik veya scavenger ile reaksiyona girecektir ve böylece daimi durum konsantrasyonuna ulaşacaktır.



Daimi durum

- Belli sistemlerde, genellikle basit olanlarda, yani suyun radyolizi sonucu meydana gelen H_2O_2 gibi ürünler yine sabit duruma ulaşır.

