

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

H₂O/D₂O KARIŞIMLARINDAKİ D₂O'NUN SUYUN
KİMYASAL KAYMASI ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN NMR
YOLUYLA İNCELENMESİ

Mahir ÖZGEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran 2014

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Mahir ÖZGEN tarafından yapılan “H₂O/D₂O karışımlarındaki D₂O’nun Suyun Kimyasal Kayması Üzerine Olan Etkisinin NMR Yoluyla İncelenmesi ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

<u>ÜNVANI</u>	<u>ADI SOYADI</u>	<u>İMZA</u>
Başkan : Prof. Dr.	Ali YILMAZ
Üye : Doç. Dr.	Işıl AYDIN
Üye : Yrd. Doç. Dr.	Nil ERTEKİN BİNBAŞI (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 27/06/2014

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../2014

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Enstitü Müdürü

(MÜHÜR)

TEŐEKKÖR

Çalıőmamın her aőamasında beni yönlendiren, tezimle ilgili ihtiyaç duyduğum hiçbir konuda benden yardımlarını esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nil Ertekin BİNBAŸ'a ve eői Veysel BİNBAŸ'a ayrıca, görüş ve engin deneyimlerinden istifade ettiğim Prof. Dr. Ali YILMAZ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
KISALTMA ve SİMGELER.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Önceki Çalışmalar.....	5
2.2. Nükleer Manyetik Rezonans.....	8
2.3. NMR Spektrofotometresi.....	20
2.4. Durulma(Rölaksasyon) Olayı.....	24
2.4.1. RF Pulsu (H_{RF}) ve Uygulanışı.....	25
2.4.2. RF Pulsunun Bir Spin Topluluğuna Uygulanışı.....	27
2.4.3. Sıcak Spinlerin Çevreye Enerji Aktarması Ve T_1 Süreci.....	30
2.4.4. Spinlerin Defaze Olması Ve T_2 Süreci.....	31
2.4.5. T_1 Ve T_2 Durulmalarının Makroskopik Bakış İle Anlatımı.....	32
2.4.6. NMR Sinyalinin (FID) Kayıt Edilmesi.....	33
2.4.7. Puls Adımları.....	35
2.4.7.1. Inversion Recovery Puls Adımları.....	35
2.4.7.2. Spin-Echo Puls Adımı.....	37
2.5. Kimyasal Kayma.....	39
2.6. Kimyasal Kaymayı Etkileyen Faktörler.....	44
2.6.1. Diamagnetik Akımların Etkisi.....	44
2.6.2. Magnetik Anizotropinin (Non-uniformity) Etkisi.....	47
2.6.3. Benzen Halkasındaki Protonlar.....	48
2.6.4. Karbon-Karbon Çift Bağlardaki Protonlar.....	49

2.6.5.	Karbon-Oksijen Çift Bağlardaki Protonlar.....	50
2.6.6.	Karbon-Karbon Üçlü Bağlardaki Protonlar.....	51
2.7.	Kimyasal Kayma (Shift) ile Yapının İlişkisi.....	52
2.8.	NMR Sinyallerinde Yarılmalar.....	54
2.8.1.	Spin-Spin Splitting Koşulları.....	56
2.8.2.	(n + 1) Kuralı.....	58
2.8.3.	Kompleks Spin-Spin Splitting Paternleri.....	64
2.9.	Kimyasal Yer Değiştirmenin Spektroya Etkisi.....	73
2.10.	İntegrasyon; Pik Alanı Ve Proton Sayma.....	76
3.	MATERYAL ve METOT.....	79
3.1.	Materyal.....	79
3.2.	Metot.....	79
4.	BULGULAR ve TARTIşMA.....	81
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	85
6.	KAYNAKLAR.....	87
	ÖZGEÇMİş.....	89

ÖZET

H₂O/D₂O KARIŞIMLARINDAKİ D₂O'NUN SUYUN KİMYASAL KAYMASI
ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN NMR YOLUYLA İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mahir ÖZGEN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2014

Bu çalışmada amaç kontrollü bir şekilde oranları değiştirilerek hazırlanmış D₂O- H₂O çözeltilerinde D₂O oranının, suya ait pikin kimyasal kayma değeri üzerindeki etkisini incelemektir.

Kimyasal moleküllerin NMR incelemelerinde D₂O'nun çözücü olarak kullanıldığı gayet iyi bilinmektedir. Bu çalışmada saf D₂O ve çeşitli oranlarda H₂O içeren H₂O / D₂O karışımlarının proton NMR incelemesi yapıldı. Ölçümler, 400 MHz AVANCE BRUKER NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçüm için, D₂O' dan 1 mL alınarak 5 mm çapındaki NMR tüpüne kondu. Her bir sıcaklık değişiminde, numunenin sıcaklığının kararlı hale gelmesi için 15 dakika beklendi.

Sonuç olarak elde edilen datalar H₂O - D₂O karışımlarında D₂O oranının suyun kimyasal kayması üzerinde etkili olduğun ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: NMR, D₂O, Kimyasal Kayma

ABSTRACT

OBSERVING THE EFFECT OF D₂O ON CHEMICAL SHIFT OF WATER IN THE H₂O/D₂O MIXTURES BY NMR

Ms.C. THESIS

Mahir ÖZGEN

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2014

The aim of this study is to examine the effect of D₂O's ratio that was prepared by varying the ratio in a controlled manner of D₂O/H₂O solution, on chemical shifts of the peaks of water.

It's well known that D₂O is a good solvent in investigation of chemical molecules with NMR. In this study pure D₂O and variety of H₂O / D₂O mixtures was examined by proton NMR. Measurements were carried out using a 400 MHz AVANCE BRUKER NMR spectrometer. 1 mL taked from D₂O and put in NMR tube with 5 mm diameter for NMR measurement. 15 minutes are waited for coming stable status of sample temperature in every temperature change.

As a result, the received data show that the ratio of D₂O in the mixture of H₂O / D₂O is effective on the chemical shift of water.

Key Words: NMR, D₂O, Chemical Shift

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1.	Elektronegatiflik.....	47
Çizelge 2.2.	Bitişik atomların hibridizasyonu ve π -bağlarının diamagnetik etkisi.....	48
Çizelge 2.3.	Karakteristik ^1H Kimyasal Kaymalar.....	54
Çizelge 2.4.	Birinci derece çoklukların relatif şiddetleri ($I = \frac{1}{2}$).....	58
Çizelge 4.1.	Toplam 1 ml olan $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ karışımlarındaki değişen H_2O miktarlarına karşılık kimyasal kayma değerleri.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Döteryumun enerji seviyeleri.....	10
Şekil 2.2.	Çubuk mıknatıs gibi davranan çekirdeklerin dış manyetik alan yokken rastgele yönelimleri ve dış manyetik alanda paralel ve antiparalel yönelimleri.....	11
Şekil 2.3.	Birinci çekirdek dış alanla aynı yönde (düşük enerjili), ikinci çekirdek dış alana zıt yönde (yüksek enerjili).....	12
Şekil 2.4.	Bir I spininin H_0 manyetik alanı içerisindeki presesyon hareketleri.....	13
Şekil 2.5.	I spininin H_0 manyetik alanı içerisindeki hareketlerine karşılık gelen enerji seviyeleri.....	14
Şekil 2.6.	Bir spin topluluğunun H_0 manyetik alanı içerisindeki hareketleri ve bu hareketlere karşılık gelen enerji seviyeleri, alt enerji seviyesinde daha fazla nüfus bulunması, alt ve üst enerji seviyeleri arasındaki nüfus farkı bir M_0 manyetizasyonunu vermektedir.....	15
Şekil 2.7.	Çekirdek spin açısai momentumu ve onun dış manyetik alan boyunca olan bileşenleri.....	19
Şekil 2.8.	Manyetik alanda enerji düzeylerinin yarıılması ve çekirdek manyetik rezonans geçişi.....	20
Şekil 2.9.	NMR cihazı modeli.....	21
Şekil 2.10.	D_2O daki etanol pikleri.....	23
Şekil 2.11.	$CDCl_3$ daki etanol pikleri.....	23
Şekil 2.12.	Spinin enerji soğurması ve enerji salması.....	26
Şekil 2.13.	Spin üst seviyeye çıkmasını ve üst seviyeden inmesini temsil eden olasılıklar.....	27

Şekil 2.14.	Tüp içindeki spinlere H_{RF} in uygulanması.....	28
Şekil 2.15.	H_{RF} ya da α pulsunun etkisiyle enerji seviyeleri arasında geçişler.....	29
Şekil 2.16.	H_{RF}' in spin sistemine etkisi.....	30
Şekil 2.17.	Çevrenin etkisiyle spin sisteminde geçişler.....	31
Şekil 2.18.	Spinlerin defaze olma süreci.....	32
Şekil 2.19.	Spinlerin defaze olma süreci.....	33
Şekil 2.20.	NMR sinyalinin elde edilmesi.....	34
Şekil 2.21.	Inversion recovery puls adımları.....	36
Şekil 2.22.	T1 zamanını veren IR eğrisi.....	37
Şekil 2.23.	Spin-echo puls adımı.....	38
Şekil 2.24.	T2 bozunum eğrisi.....	39
Şekil 2.25.	Elektron akımı nedeniyle çekirdeğin bulunduğu yerde oluşan iç alan yöneldmesi.....	41
Şekil 2.26.	Perdeleme etkisi.....	42
Şekil 2.27.	A ve B çizgilerinin arasındaki kimyasal kayma.....	43
Şekil 2.28.	Farklı çevredeki protonların kimyasal kayması.....	45
Şekil 2.29.	Bir çekirdeğin diyamagnetik korunması (shielding).....	46
Şekil 2.30.	Halka akımı ile aromatik protonların korunmadan çıkması (deshielding).....	49
Şekil 2.31.	Elektronik akımlar sonucu etilende korunmanın kalkması (deshielding).....	50
Şekil 2.32.	Aldehitlerde korunmanın kalkması (deshielding).....	51
Şekil 2.33.	Asetilende korunma (shielding) oluşması.....	52
Şekil 2.34.	Bazı grupların 1H NMR kayma aralıkları.....	53
Şekil 2.35.	1H NMR kimyasal kayma tablosu.....	53
Şekil 2.36.	Bir H_A atomunun sırasıyla bir, iki ve üç eşdeğer H_B atomuyla spin spin kaplingi.....	55

Şekil 2.37.	H_A protonunun bölünmesi ve kapling sabitleri (J).....	55
Şekil 2.38.	Molekül dizilimi.....	56
Şekil 2.39.	Molekül dizilimi.....	56
Şekil 2.40.	Molekül dizilimi.....	57
Şekil 2.41.	Molekül dizilimi.....	57
Şekil 2.42.	Molekül dizilimleri ve sinyal yarılımları.....	59
Şekil 2.43.	Molekül dizilimleri ve sinyal yarılımları.....	60
Şekil 2.44.	Molekül formülü ve NMR sinyal yarılımları.....	60
Şekil 2.45.	$BrCH_2$ 'deki protonun sinyal yarılımları.....	62
Şekil 2.46.	Br_2CH 'deki protonun sinyal yarılımları.....	62
Şekil 2.47.	Molekül formülü ve NMR sinyal yarılımları.....	63
Şekil 2.48.	Metilenin NMR sinyal yarılımları.....	64
Şekil 2.49.	Molekül formülü ve NMR sinyal yarılımları.....	65
Şekil 2.50.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	66
Şekil 2.51.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	67
Şekil 2.52.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	68
Şekil 2.53.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	70
Şekil 2.54.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	71
Şekil 2.55.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	72
Şekil 2.56.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	72
Şekil 2.57.	Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılımları.....	73
Şekil 2.58.	Etanolün 1H NMR spektrumu.....	74
Şekil 2.59.	(a) Çok az asit içeren etanol OH ppm (b) Saf, kuru etanol OH sinyal yarılımları.....	75
Şekil 2.60.	Pik alanları (İntegrasyon).....	77
Şekil 4.1.	Saf D_2O için kimyasal kayma değeri 4,7175 ppm.....	81

Şekil 4.2.	H ₂ O - D ₂ O karışımındaki 0,30ml H ₂ O için kimyasal kayma değeri 4,7216 ppm.....	82
Şekil 4.3.	Değişen H ₂ O oranlarına karşılık kimyasal kayma değerleri.....	83

KISALTMA VE SİMGELER

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
FT	: Fourier Transform
FID	: Serbest Bozunum Sinyali
MD	: Mikrodalga
RF	: Radyofrekans
IR	: Inversion Recovery
RD	: Radyasyon Damping
T1	: Spin-Örgü durulma zamanı
T2	: Spin-Spin durulma zamanı
1/T1	: Spin-Örgü rölaksasyon oranı
1/T2	: Spin-Spin rölaksasyon oranı
μ	: Manyetik moment
γ	: Jiromanyetik oran
ℓ	: Yörünge açısai momentum
S	: Spin açısai momentum
g	: Spektroskopik yarıilma çarpanı
μ_B	: Bohr magnetonu
H_0	: Dış manyetik alan
B_0	: Dış manyetik alan
N_0	: Rezonans frekansı
τ	: İlgi zamanı
σ	: Perdeleme Sabiti

δ	: Kimyasal kayma ölçeği
ω	: Dönme açısal hızı
D	: Deuterium
RF	: Radio Frekans
Hyerel	: H yerel alanı
I, S	: Elektron spinleri
IÇ	: Spin çevresi
IR	: Inversion Recovery
$J\omega$: Spektral Yoğunluk
M(Z)	: Manyetizasyon Değişimi
NMRD	: Nükleer Manyetik Rezonans Dispersion
TRD	: Radiation damping zamanı
TR	: Pulse Repetation Time
CW	: Sürekli Dalga
ν	: Frekans

1.GİRİŞ

Manyetik Rezonans, manyetik momentleri ve açıl momentumu olan manyetik sistemlerde gerçekleşen bir olaydır. Atomik spektrumun belirgin frekansları arasındaki benzerliği ve manyetik rezonans frekanslarının tipik olarak radyo frekans bölgesine (çekirdek spinleri için) ya da mikrodalga frekansı bölgesine (elektron spinleri için) düşmesi nedeniyle çoğu zaman radyo frekans spektroskopisi veya mikrodalga spektroskopisi terimleri kullanılır. Çekirdek spinlerinin uygulanan manyetik alanla etkileşmelerine benzer şekilde, elektronların spinlerinin de manyetik alanla etkileşme içinde oldukları bilinmektedir. Ancak bu etkileşmeler enerji bakımından çekirdeklere ait etkileşmelerden 1000 kat daha büyüktür ve elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesine düşmektedir.

Genelde, bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların, üzerine uygulanan manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ya da Elektron Spin Rezonans (ESR) adını alır. Çoğu zaman bu iki spektroskopiyi birden ifade eden Manyetik Rezonans ifadesi de kullanılır.

Burada Rezonans deyimini dış bir etkenin, manyetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirlemek üzere kullanılmaktadır. Doğal frekans, manyetik alan içindeki manyetik momentlerin Larmor dönü hareketinin frekansıdır. Dış etken de, Larmor dönü frekansı ile uyum içinde olacak şekilde bir frekansa sahip mikrodalga (MD) radyofrekans (RF) enerjisidir. NMR'de sözü edilen manyetik moment, sıfırdan farklı çekirdek spinleri ile uyuşan nükleer momenttir. Yani, NMR yalnızca çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekleri inceler. Teorik olarak NMR ve EPR aynı temel ilkelere bağlıdır. Ancak elektronla çekirdek arasındaki farktan dolayı deneysel yöntem ayrıntıda farklılaşır.

Manyetik Rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığında: Rezonans çizgi genişliği, rezonans çizgi şiddeti, rezonans çizgi yarılmaları, rezonans çizgi kayması, rezonans çizgi şekli ve durulma zamanları gibi fiziksel nicelikleri ölçer. Spinlerin hem kendi aralarında hem de çevresi ile etkileşimleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını çözümlmeye götürür. Bu

nedenle, manyetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür.

Yirminci yüzyılın, spektroskopi alanında yapılan en önemli buluşlardan biri olan manyetik rezonansın bilim ve teknolojiye olan katkısı sayılamayacak kadar çoktur. Manyetik rezonansın çalışma alanı 1946' da, Harvard' da Purcell, Pound, Torrey ve Stanford' dan Bloch, Hansen ve Packard' ın ilk başarılı deneylerinden sonra büyük bir hızla gelişti (Slichter 1963).

Başlangıçta fizikte kullanılan NMR daha sonra, kimya, biyoloji, biyofizik, biyokimya, tıp ve eczacılık alanlarında da kullanılmaya başlanmıştır (Bahçeli 1996).

Manyetik rezonansın diğer spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. Bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile hastalıklı dokuları ayırt etmede çok başarılı sonuçlar vermiştir.

Manyetik rezonansın bir tomografi aracı olarak düşünülmesi (Mansfield ve Morris 1970) tekniği bugün NMR görüntüleme ya da NMR tomografi tekniği olarak bilinmektedir ki, bu teknik, tıpta teşhis ve tedavi amacıyla kullanılmaktadır.

Biyofizikte NMR spektroskopisinin birçok uygulaması vardır. Bir yapıdaki baz durumu ve hidrojen bağlarının durumu, proteinlerde geçici helis sarmalın gözlenmesi, proteinlerin ligandları ile etkileşmesi ve biyolojik zarların yapısının ve davranışlarının incelenmesinde NMR spektroskopisi geniş ölçüde kullanılmıştır (Yıldırım 1985).

Bilindiği üzere NMR çalışmaları ağırlıklı olarak çözeltiler hazırlanarak yürütölmektedir. Her ne kadar çalışmaların genel hedefi asıl olarak çözelti içerisindeki çözünmüş materyale ait pikleri elde etmek ve incelemek olsa da, elde edilen spektrumlarda çözücünün de kaçınılmaz olarak katkısı ve etkisi bulunmaktadır.

Örneğin su içerisinde çözünmüş bir materyalin ^1H proton spektrumuna bakılmak istendiğinde genel olarak sudaki hidrojenlere ait protonların sinyali, gözlemek istediğimiz asıl materyale ait sinyallerden kat kat güçlü olabilmekte ve sağlıklı sonuçlar almamızı engellemektedir.

Bu etkiden korunmak için genel olarak NMR çözeltileri hazırlanırken hidrojen(H) yerine deuterium (D) içeren deuterio-solvent'ler tercih edilir. Örneğin standart su (H₂O) yerine ağır su (D₂O) , ya da cloroform (CHCl₃) yerine CDCl₃ gibi.

Kimyasal moleküllerin NMR incelemelerinde D₂O'nun çözücü olarak kullanıldığı gayet iyi bilinmektedir. Aynı şekilde birçok molekül, özellikle protein ve enzimler D₂O ortamında incelenmektedir . Bunun nedeni ortamdaki suyun etkisini azaltmak ve proteine bağlı suyun etkisini çoğaltmaktır.

Ancak ne kadar istense de saf, yani yüzde 100 deuterio-solventler (tüm Hidrojen'lerin yerini Deuterium' ların aldığı çözücüler) hazırlamak imkânsızdır. Saflaştırılmaya çalışılan çözücülerde residual diye tabir edilen bir miktar artık hidrojen kalmaktadır.

Bu artık hidrojenler kendilerine ait sinyal pikleri üretmekte ve ayrıca tüm sıvı içerisindeki elektromanyetik ortamı değiştirerek, yerel elektronik perdelemelerden doğan kimyasal kayma değerlerini, yani piklerin spektrumdaki konumlarını ve ayrıca genişlik yükseklik gibi, piklere ilişkin diğer bir takım parametreleri değiştirebilmektedirler.

NMR deneylerinde kullanılan ağır su (D₂O) en önemli ve en yaygın kullanılan çözücülerden biridir. Yüzde yüz saf olamayacağı bilinen bu çözücü içerisindeki standart su (H₂O) oranı da suya ait NMR pikinde, ve hatta paralel olarak incelenmek istenen materyale ait piklerde değişimlere yol açmaktadır. Bu değişimlerin farkında olmak ve bunları detaylı olarak inceleyip, yaptığımız NMR deneylerinde hesaba katmak, genel olarak sağlıklı sonuçlar alıp, doğru analizler yapabilmek için elzemdir.

Bu çalışmada da kontrollü bir şekilde oranları değiştirerek hazırlanmış D₂O-H₂O çözeltilerinde D₂O oranının, suya ait pikin kimyasal kayma değeri üzerindeki etkisi incelenecektir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Önceki Çalışmalar

D₂O ve H₂O karışımındaki su protonlarının durulmasını incelemek için direkt bir metot kullanılmıştır. %10 H₂O-%90 D₂O karışımında saf suyun durulma zamanı 2.7 saniyeden 9.0 saniyeye artar. Bu artış bize paramanyetik iyonlar yüzünden gerçekleşen durulma oranlarını direkt olarak ölçme imkanı tanır. Sığır serumunda bulunan manganezin bağlayıcı parametreleri bu metotla ölçülmüş ve daha önceki eğrisel metotlarla elde edilen sonuçlarla birebir uyduğu gözlemlenmiştir (Sherry Birnbaum ve Darnall 2004).

D₂O, H₂O ve HOD arasındaki dengenin NMR daki analizi, HOD spektrumunun gözlenmesindeki zorluk nedeniyle hilelidir. Bu problemler esasen kimyasal değişim etkileri yüzünden gerçekleşir. Bu nedenle çok az NMR metodu bu dengeyi incelemek için önerilir. Denge sabiti K nin eklentiler kullanılmadan direkt ölçümü, dengenin doğasını bozabilir. Deneysel data, yeniden oluşturma programı tarafından, HOD çizgisinin H₂O çizgisi kadar iyi gözlemlendiği sonuç spektrumunu verecek yeni sinyallere dönüştürülür. Bu katsayılara karşılık gelen alanlar ölçülür ve denge sabiti K hesaplanır. $298 K = 3.86 (\pm) 0.01$ olarak bulunur ki bu değer diğer ölçümlerle ve teorik hesaplamalarla çok iyi bir şekilde örtüşür (Duplan ve ark. 2005).

İnsan serum albümini içeren H₂O ve D₂O çözeltileri için proton ve deutron rölaksasyon zamanları incelenmiş, T₁ ile T₂'nin sıcaklığa, konsantrasyona ve frekansa bağımlılıkları araştırılmıştır. Durulma mekanizmaları için hızlı kimyasal değişim mekanizmaları açıklanmıştır. Moleküller arası dipol-dipol rölaksasyonunun da hesaba katılması gerektiği belirtilmiştir (Zhuravlev ve Gangardt 1987).

Bu çalışmada diamagnetik hemoglobin çözeltilerindeki su protonlarının ve protein protonlarının NMR de T₁ ve T₂ durulmaları incelenmiştir. Bu inceleme yapılırken su ve proteinin T₁ ve T₂'si H₂O-D₂O karışımlarında incelenmiştir. T₁ ve T₂ rölaksasyon mekanizmalarını açıklamak için teoriler geliştirilmiştir (Eisenstadt 1985).

H₂O, HDO ve D₂O molekülleri ele alınarak, bir çekirdeğin spini ve molekülün rotasyonel açıl momentumu arasında ki eşleşmeyi temsil eden tensörün diagonal

elemanları hesaplanmıştır. Buradan hareketle H₂O, HDO ve D₂O için spin-rotasyon sabitleri hesaplanmıştır (Bluyssen ve ark. 1967).

H₂O-D₂O karışımlarındaki denge sabitinin NMR tayini yapılmıştır. Bu olgu 300 Mhz den elde edilen spektrum üzerinde yapılan özel bir işleme dayandırılmıştır. Denge sabitleri ile ilgili bir teori geliştirilerek, denge sabitleri saptanmıştır (Duplan ve ark.2005).

Proton-spin lattice zamanı olan T₁ hem suda hem de amonyumda incelenmiştir. Suda yapılan incelemede H₂O-D₂O karışımları kullanılmıştır. T₁ bu karışımların yüzdesine ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Dipolar ve spin rotasyon röleksasyon mekanizmaları arasında ki ilişkiler derinlemesine ele alınmış, çeşitli röleksasyon mekanizmaları için bir teori geliştirilmiştir. Elde edilen sonuç amonyum ile mukayese edilmiştir (Smith ve Powles 1966).

Su protonlarının T₁ durulma zamanlarını, farklı statik manyetik alanlarda ve %5'lik protein çözeltilerinde ölçmüşlerdir. Döteryumlu örneklerin T₁ ölçümleri de 2 ile 7 T arasındaki alanlarda gerçekleştirmişlerdir. Döteryumlu örneklerin ölçümlerini, dönel ilgi zamanlarını tahmin etmek için kullanmışlardır. Proton T₁ çalışmalarından çözücü ve çözünen protonlar arasındaki çapraz röleksasyon oranını ve örneklerdeki paramanyetik safsızlıkların katkısını elde etmişlerdir. Protein çözeltileri üzerinde yapılan ölçümlerden elde edilen verileri incelemeleri sonucunda, protein protonları, bulk su protonları ve su protonları olmak üzere üç farklı proton durulma özellikli üç fazın olduğunu kabul etmiş ve göz önüne almışlardır. Hidratlı su ve protein molekülleri arasındaki çapraz röleksasyon etkisinin önemli rol oynadığını fakat rezonans alanı artışlarına göre önemli şekilde azaldığını göstermişlerdir (Zhong ve ark. 1990).

Radyasyon dampingin NMR sinyalleri üzerine etkileri bildirildi. %90 H₂O-%10 D₂O örneklerinde radyasyon dampingin etkisinin proton bozunum zamanı alan sinyalleri üzerinde etkisinin baskın olduğu durumlarda frekans alanındaki yoğunluğun dönme açısına bağlı grafiği açının küçük δ değerleri için pozitif ve negatif maksimumda $\theta_0=180\pm \delta$, 90 ve 270 derecedeki dönme açılarındaki sinüsoidal durumlara göre daha düzgün bir profil sergilediği görüldü (Mao ve ark. 1993).

Katıların manyetik rölaksasyonu kreatinle karıştırılabilir. ve sınırlı hızlarda çift kutup sırası kaybolabilir. Dokularda moleküler ve döngüsel dinamikler suyun göreceli yüksek konsantrasyonundan dolayı önemli seviyede farklı olabilir. Doku için manyetik modeller gibi hizmet eden ve ıslak protein sistemlerindeki çift kutup rölaksasyon hızlarını ölçmek için modifiye edilmiş bir Jeneer-Broekaert sıklığını uyguladılar. Liofize ve kuru serum albüminin çift kutup rölaksasyon zamanı T_1 , 1 ms civarında gözlenmiş olup, önceki raporlarla tutarlı olduğunu görmüşlerdir. Döteryum oksit ile sulandırıldığında çift kutup rölaksasyon zamanları 10 mikro saniyeler civarında ölçülmüştür. Paramagnetik merkezler, proteinlere katıldığında Jeneer-Broekaert yansım-bozulma zamanları, transvers magnetizasyonunun bozulma sırası olmuştur. Örneğin, 10 μ s veya daha az sırası. Sulandırılmış ya da paramagnetik sistemlerde çift kutup rölaksasyon zamanları magnetizasyon transfer deneylerinin kantitatif analizlerinde katılmaya gereksinimi çok kısadır (Danek ve Bryant 1999.).

Bu çalışmada farklı miktarda H_2O , albümin ve manganez için H_2O/D_2O karışımlarının T_1 ve T_2 eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 400 MHz proton NMR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. T_1 ve T_2 eğrileri IR ve Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) teknikleri ile belirlenmiştir. Artık su rölaksasyon süreleri 0,05 ml H_2O için albümin varlığında ve yokluğunda bulunmuştur. Sonra 0.1 ml ya da daha fazla H_2O içeren karışımlar incelenmiştir (Zengin ve ark. 2013).

Suyun ve sulu çözeltilerdeki pulluan katılma polimerinin protonun dinamik özellikleri yüzünden 1H -NMR ve DSC deki T_2 zamanları buz fazından analiz edilmiştir. Pulluan D_2O çözeltilinde H_2O protonlarının uzun katılma polimerinin daha kısa T_2 zamanları verdiği görülmüştür. Ayrıca, pulluan sulu çözeltilerde hidratlı ve saf su arasında hızlı değişimler olduğu ispatlandı. -11 °C de donmuş fazda, donmuş su kristalindeki protonlar ($T_2 \sim 17$ ms), devingen su ($T_2 > 17$ ms) ve polimer katılmasındaki inert kararsız protonlar ($T_2 \sim 0.1$ ms), katı echo eğilim dizisi kullanılarak \pm ID eğrilerine ayrıldı. Sıcaklığın artışı ile inert kararsız protonlar farklı eğilimler gösterdiler. 0 °C' den yüksek sıcaklıklarda inert kararsız protonlar Car-Percell-Meiboom-Gill methodu ile ayrı olarak fark edilirler. Kararsız protonlar su protonları ile hızlı kimyasal değişimlere girerler. Bu bulgular, su içindeki katılı polimerazyonun aşırı esneklik gösterdiğine işaret eder (Okada ve ark. 2001).

2.2.Nükleer Manyetik Rezonans

NMR tekniği, 1945'te birbirinden bağımsız olarak Stanford'da Bloch, Hansen ve Packard ile Harvard'da Purcell, Purrey ve Pound tarafından bulunmuştur. Başlangıçta sadece çekirdeklerin manyetik momentlerini saptamak için kullanılan NMR olayının kimyasal uygulamaları, 1950'de bir manyetik alana konulan örnek tarafından soğurulan ışımının kesin frekansının çekirdeklerin kimyasal çevrelerine bağlı olduğu gösterildiği zaman başlanılmıştır.

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur. Nükleer Manyetik Rezonans'ın Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğu 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir. NMR spektroskopisinin çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği bu başarısı onu daha sonraki yıllarda biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

NMR spektroskopisi yalnız moleküllerin yapılarının incelenmesinde uygulanan bir yöntem değildir. Aynı zamanda, molekül içerisinde mevcut olan dinamik dengelerin araştırılmasında, bu olayların doğrudan gözlenmesinde ve belirlenmesinde de uygulanan bir yöntemdir.

Organik bir molekülün yapısının tespitinde ideal olarak istenen bir mikroskopla çıplak gözle bakma tekniğidir. Bu şekilde moleküldeki bütün atomların yerleri, cinsleri ve konformasyonları kesin olarak tanımlanır. Bugün NMR bazı nükleusların magnetik özelliklerini kullanarak onların tanımlanmalarını sağlar. NMR deneyi belirli bir nükleusa ayarlanabilir, bu şekilde bir molekül içerisinde o atomun portresi çıkarılabilir. Hayali mikroskop benzetmesinde düşünüldüğu gibi, NMR molekülün tam şeklini vermez, ancak veriler işlenerek önemli sonuçlara ulaşılır.

NMR, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Hareket eden yüklü parçacıklar bir magnetik alan oluştururlar ve bir magnetik momente sahiptirler. Genellikle atom ve özellikleri anlatılırken, çekirdek etrafında bulunan elektronların hem çekirdek etrafında hem de kendi eksenini etrafında döndüğünün anlatılması yanında, çekirdekte bulunan proton ve nötronların hareketleri hakkında pek

açıklama yapılmaz. Bu da çekirdeğin hareketi hakkında az bilgi ve fikir sahibi olmamıza neden olur.

Aslında çekirdekdeki protonlar da kolay anlaşılması açısından çekirdek etrafında hareket eden elektronların kendi ekseni etrafında dönmesi gibi kendi ekseni etrafında dönme hareketleri yapar demek çok da yanlış olmaz. NMR yönteminin temeli çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Atomda bulunan çekirdek kendi ekseni etrafında bir dönme hareketi yapar. Çekirdek pozitif yüklü olduğu için çekirdeğin sahip olduğu yük te bu dairesel yörüngede hareket eder. Bu yörüngesel hareket elektrik akımı oluşturur. Her elektrik akımı çevresinde manyetik bir alan oluşturur. Çekirdek kendi ekseni etrafında döndüğü için açısal momentuma da sahiptir.

Nükleer manyetik rezonans, açısal momentumu ve manyetik momenti olan sistemlerde gözlenebilir.

Elektronlarda olduğu gibi çekirdeklerde de spin kuantum sayıları vardır. Çekirdeğin spin kuantum sayısı I, çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Spin kuantum sayısı bir elementin izotopları için farklı değerler alır. Çekirdekte bulunan nötron ve proton sayısına göre spin kuantum sayıları belirlenemez. Fakat aşağıdaki kurallarla açıklanabilir.

1) Çift-çift çekirdek: Kütle ve atom numaraları çift olan elementler. ^{12}C , ^{16}O örnek verilebilir. C'un çekirdeğinde 6 proton , 6 nötron bulunur . Bu gruba dahil olan tüm izotopların spin kuantum sayıları $I= 0$ dır.

2) a) Tek –tek çekirdekler: Kütle ve atom numaraları tek olan elementler. Bu gruptaki elementlerin proton sayıları tek, nötron sayıları çifttir. ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P izotopları örnek verilebilir. H'in 1 protonu sıfır nötronu vardır. Florun 9 protonu (tek) ve 10 nötronu (çift)vardır.

b) Tek-çift çekirdekler: Kütle numaraları tek, atom numaraları çift olan elementler. Bu gruptaki elementlerin proton sayıları çift, nötron sayıları tektir. ^{13}C , ^{17}O , ^{33}S izotopları örnek verilebilir. C 'un 6 protonunu (çift), 7 nötronu (tek) vardır. 2a ve 2b deki elementlerin spin kuantum sayıları $I= \frac{1}{2}$ ve bunun tek katlarıdır.

$$I= 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2 \dots\dots\text{gibi}$$

3) Çift-tek çekirdekler: Kütle numaraları çift, atom numaraları tek olan elementlerdir. Bu gruptaki izotopların nötron ve proton sayıları tektir. $^2\text{H}(\text{D})$, ^{10}B , ^{14}N , ^{18}O örnek olarak verilebilir. H'in 1 (tek) protonu ve 1(tek) nötronu bulunmaktadır. Bu gruptaki elementlerin spin kuantum sayıları tam sayılardan oluşmaktadır.

$$I = 1, 2, 3, 4, \dots \text{ gibi}$$

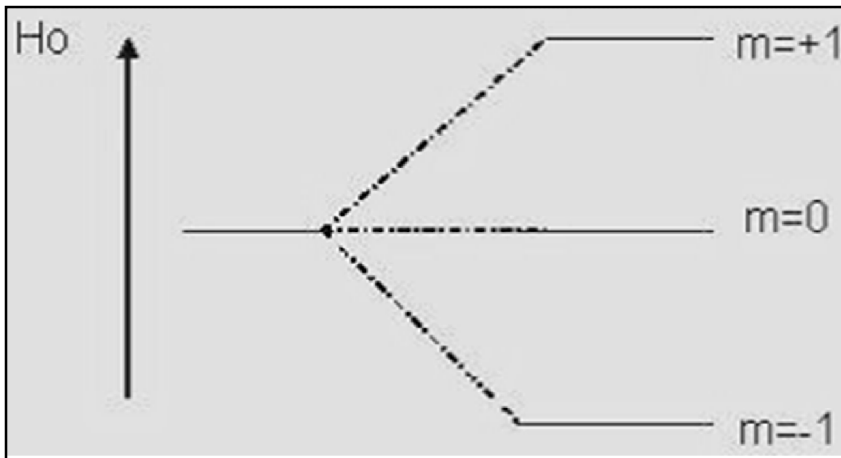
Bir elementin NMR spektroskopisinin gözlenebilmesi için $I=0$ olmaması gerekmektedir. Bu nedenle 1. gruptaki izotoplar NMR da aktif değildirler.

Bir çekirdeğin açısal momentumu I , o çekirdeğin manyetik kuantum sayılarına göre değişir. Manyetik kuantum ile spin kuantum arasında $m = (2I+1)$ bağıntısı vardır. Bu eşitliğe göre spin kuantum sayısı $I = \frac{1}{2}$ olan bir çekirdeğin $m = (2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2$ manyetik kuantum sayısı vardır.

Bu manyetik kuantum sayıları bize çekirdeğin manyetik bir alana girdiği zaman yarıldıkları enerji seviyelerini verir. Manyetik kuantum sayıları spin kuantum sayılarının (+) ve (-) değerleri arasında bulunan bütün değerleri alırlar. Ancak iki kuantum sayısı arasındaki fark Δm yalnız 1 olabilir.

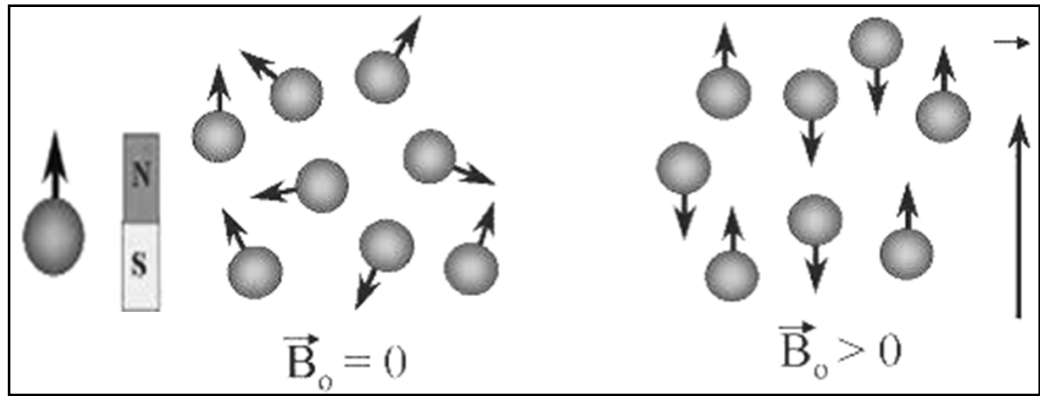
Bu olay döteryum için incelenirse $I = 1$ olduğundan $m = (2I+1)$ 'den $m = 3$ tür. $m = +1, m=0, m = -1$.

Döteryum manyetik alan içerisine girdiğinde enerji seviyesi 3'e yarılacaktır.



Şekil 2.1. Döteryumun enerji seviyeleri

NMR, kütle ve yüklerine ek olarak spin ve manyetik moment özelliğine sahip atomik çekirdeklerde gözlenir. Bu özelliklerinden dolayı; çekirdekler kendi eksenleri etrafında dönen küçük magnetler şeklinde davranırlar. NMR spinleri $\frac{1}{2}$ olan çekirdeklerde en ideal gözlenebilir.



Şekil 2. 2. Çubuk mıknatis gibi davranan çekirdeklerin dış manyetik alan yokken rastgele yönelimleri ve dış manyetik alanda paralel ve antiparalel yönelimleri

NMR'da en önemli çekirdekler ^1H , ^{13}C izotoplarının çekirdekleridir. Bu çekirdeklerin spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olduğundan ($2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$) 2 spin yönlenebilir. Dönen bir proton (^1H çekirdeği), güçlü bir manyetik alan içine yerleştirilirse; manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin yer alabileceği iki enerji seviyesi olur. Biri manyetik alanla aynı yönde (paralel) olan düşük enerjili bir seviye, diğeri manyetik alana ters (antiparalel) yönde olan yüksek enerjili bir seviyedir.

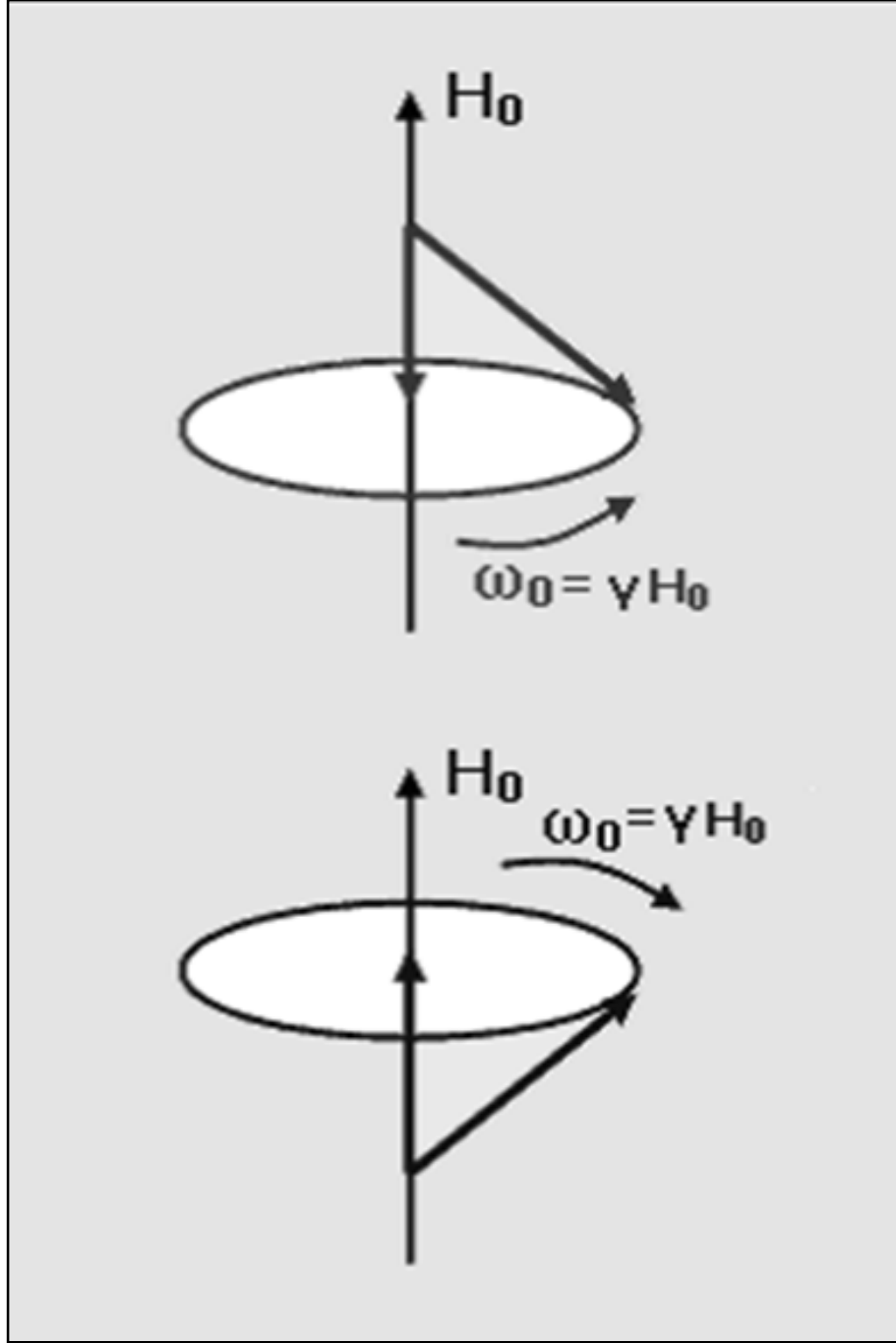


Şekil 2. 3. Birinci çekirdek dış alanla aynı yönde(düşük enerjili), ikinci çekirdek dış alana zıt yönde (yüksek enerjili)

Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir ve o frekansta bir rezonans gözlemlenir. Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntüleme için kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir.

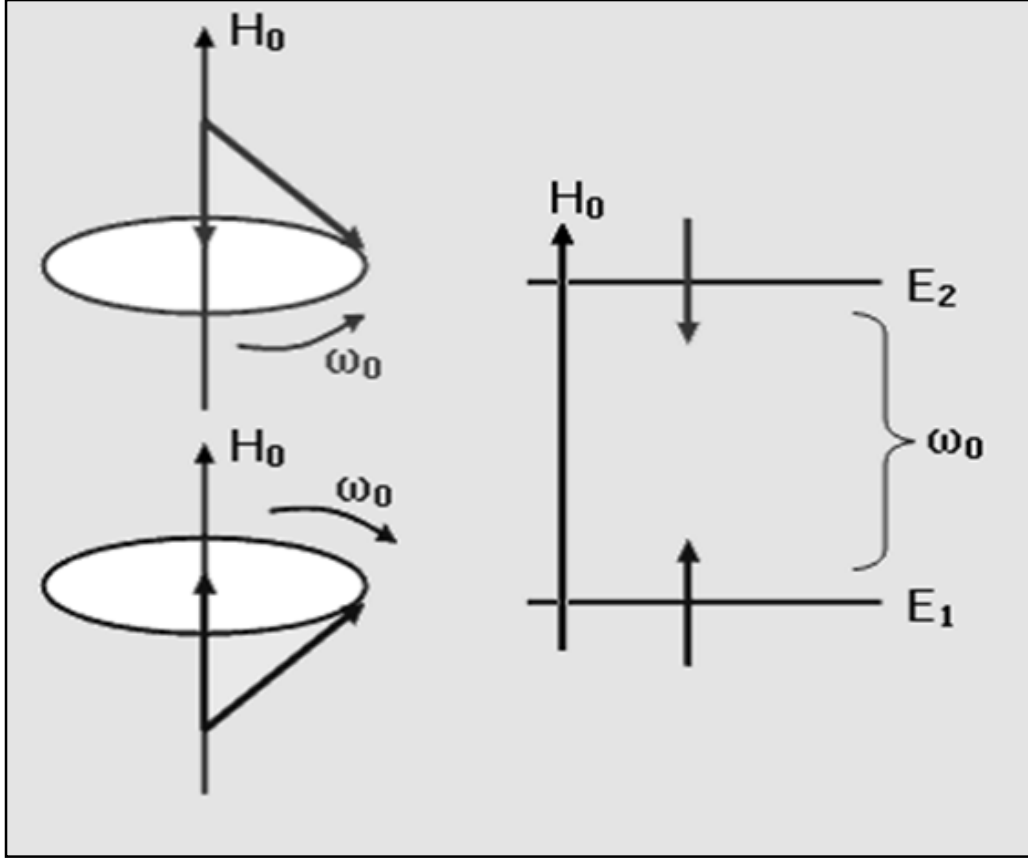
Spin içeren bir atom, bir dış H_0 manyetik alanına konulduğunda; spin H_0 etrafında ya aynı yönde ya da ters yönde döner. Dönme hızı ω , H_0 alan şiddeti ile orantılıdır. ($\omega = \gamma H_0$, γ jiromanyetik oran).

Manyetik alana yerleştirilen tüpteki tüm protonlar da, ya bir yön ya da ters yönde dönerler. Bunlardan sadece 2 tanesinin yan yana getirilmesiyle, Şekil 2.4.'teki hareket diyagramı elde edilir.



Şekil 2.4. Bir I spininin H_0 manyetik alanı içerisindeki presesyon hareketleri

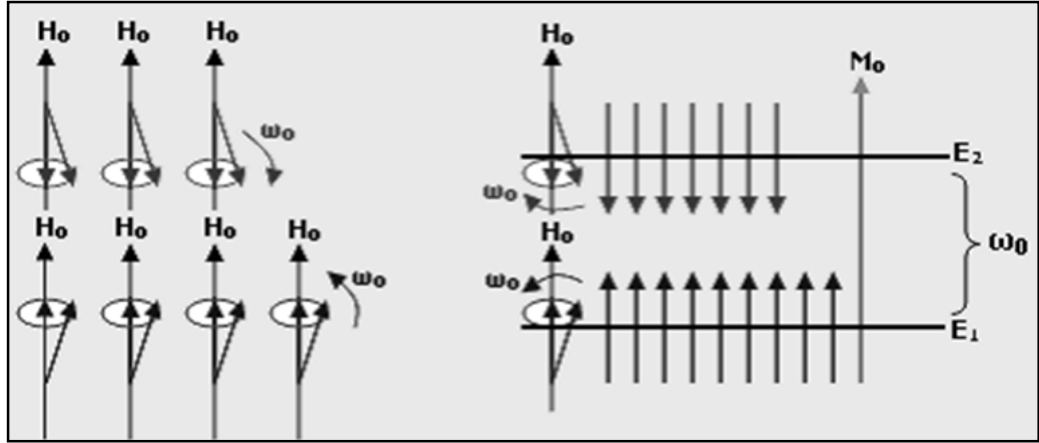
I_z bileşeni H_0 'a paralel olan spinin enerjisi az; I_z bileşeni H_0 'a antiparalel olan spinin enerjisi ise daha fazladır. Şekil 2.4'teki hareket diyagramı enerji seviyelerini de kapsayacak şekilde genişletilebilir. (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5. I spininin H_0 manyetik alanı içerisindeki hareketlerine karşılık gelen enerji seviyeleri

Bir dış H_0 alanı içine yerleştirilen örnek tütünün içinde 2 tane değil, avogadro sayısı kadar spin vardır. Bu spinlerin her biri H_0 etrafında ya bir yönde ya da ters yönde dönerler. Daha önce söylendiği gibi saat yönünde dönen(huni yüzeyinde) spinler az enerjili ve ters yönde (ters huni yüzeyinde) dönen spinler ise daha fazla enerjili olmaktadır.

Aynı hareket ya da aynı enerjiye sahip olan spinlerden bazıları yan yana dizdirilirse, Şekil 2.6.'daki gibi, temsili bir hareket-enerji diyagramı elde edilir.



Şekil 2.6. Bir spin topluluğunun H_0 manyetik alanı içerisindeki hareketleri ve bu hareketlere karşılık gelen enerji seviyeleri, alt enerji seviyesinde daha fazla nüfus bulunması, alt ve üst enerji seviyeleri arasındaki nüfus farkı bir M_0 manyetizasyonu vermektedir

Şekil 2.6.'nın E_1 seviyesinde yukarı yönlü olarak gösterilen oklar, spinlerin H_0 alanına paralel bileşenini; E_2 seviyesinde aşağı yönlü olarak gösterilen oklar ise spinlerin H_0 alanına antiparalel olan bileşenini göstermektedir.

İstatistik Fizik'e göre: huni dönüşü yapan spinlerin sayısı, ters huni dönüşü yapan spinlerin sayısından daha fazladır. Bu nedenle alt enerji seviyesine fazla spin dizdirilir. Diğer bir söyleyişle alt enerji seviyesinde daha fazla ve üst enerji seviyesinde daha az spin vardır. Bu nüfuslar Boltzman denklemleri ile uyumludur.

Çekirdeklerin veya protonların temel özellikleri, kütleleri, yükleri ve kendiliğinden olan spin açıl momentumlarıdır. Spin açıl momentumundan doğan manyetik dipol momentini;

$$\mu_I = g_N \frac{e}{2m_p} \hbar \sqrt{l(l+1)} = g_N \beta_N \sqrt{l(l+1)} = \gamma \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

dir.

Burada g_N , çekirdek g çarpanı, m_p , protonun kütlesi, e , elektronik yük, β_N , çekirdek manyetonu ve $\sqrt{l(l+1)}$ ise spin açısal momentum vektörünün büyüklüğüdür. γ jromanyetik orandır ve bu oran;

$$\gamma = \frac{\text{Manyetik Momentum}}{\text{Açısal momentum}} = \frac{\mu_1}{\sqrt{l(l+1)}\hbar} \quad (3.1)$$

olarak tanımlanır.

$$\mu_1 = \gamma\hbar I = g_N\beta_N I \text{ 'dir.}$$

$$\text{Yani, } \gamma\hbar = g_N\beta_N \text{ 'dir.}$$

Burada N harfi çekirdeği temsil etmektedir. Jiromanyetik oran , g, her bir atom için değişik değere sahip bir sabittir (H , için $26\,753\text{ s}^{-1}\text{gaus}^{-1}$). 14092 gaussluk bir alan içinde, proton manyetik alanının doğrultusunu tersine çevirmek için 60 MHz frekansa sahip bir fotonun absorplanması gerekir.

Proton, düzgün ve şiddeti H olan bir manyetik alana konulduğunda çekirdek manyetik momenti alanın eksenini etrafında presesyon hareketi yapar. Şekil 2.3. 'te, bu presesyon hareketi gösterilmiştir. Çekirdeğin açısal momentumunun zamana göre türevi torka eşittir.

Yani;

$$\frac{d}{dt}(\hbar I) = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.2)$$

bu ifadenin sol tarafını γ ile çarpıp bölersek

$$\frac{1}{\gamma}\gamma\hbar I = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.3)$$

olur ve buradan da,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.4)$$

yazılır.

$$\vec{\mu} = \hat{i} \mu_x + \hat{j} \mu_y + \hat{k} \mu_z \quad (3.5)$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \hat{i} \frac{d\mu_x}{dt} + \hat{j} \frac{d\mu_y}{dt} + \hat{k} \frac{d\mu_z}{dt} \quad (3.6)$$

olduğundan denklem 3.6'da vektörel çarpım yapılır ve her iki tarafın bileşenlerini eşitlenirse,

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma (\mu_y H_z - \mu_z H_y)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = \gamma (\mu_z H_x - \mu_x H_z) \quad (3.7)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = \gamma (\mu_x H_y - \mu_y H_x)$$

elde edilir. Bu eşitliklerden γ ve \vec{H} bilirse μ_x , μ_y ve μ_z bulunabilir.

Özel olarak, alan z eksenine boyunca uygulanırsa

$$H_x = 0, H_y = 0 \text{ ve } H_z = H_0$$

olur.

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma \mu_y H_0$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = \gamma \mu_x H_0 \quad (3.8)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0$$

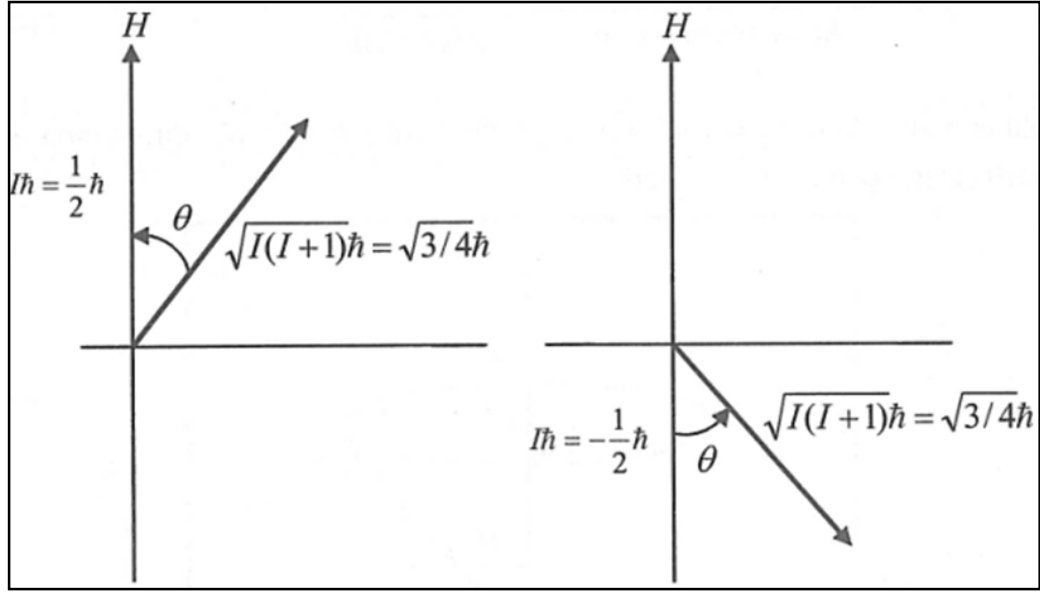
olur.

Manyetik alanla $\vec{\mu}_J$ arasındaki manyetik etkileşme enerjisi,

$$E = \vec{\mu}_J \cdot \vec{H} = \mu_J H \cos \theta \quad (3.9)$$

dir.

Burada θ dipolün eksenine manyetik alanın doğrultusu arasındaki açıdır. Bununla birlikte, kuantum mekaniği, açısal momentumun uzayda kuantumlandığını ve θ ' nın belli değerlerinin izinli olabileceğini ortaya koymaktadır. Şekil 2.7. açısal momentumun kuantumlanma eksenine, yani manyetik alan doğrultusu arasındaki vektör bağıntılarını göstermektedir. Spini $I = 1/2$ olan bir proton için θ nın sadece iki mümkün değeri vardır. Spin açısal momentumun kuantumlanma eksenine izdüşümü $1/2 \hbar$ ve $-1/2 \hbar$ değerlerini verir. Bu $m_J \hbar$ olarak yazılır, burada m_J manyetik spin kuantum sayısıdır ve $\pm 1/2$ değerlerine sahiptir.



Şekil 2.7. Çekirdek spin açısal momentumu ve onun dış manyetik alan boyunca olan bileşenleri

Bu durumda $\theta=35^{\circ}15''$ veya $144^{\circ}45''$ dir. Bu durum manyetik moment vektörü için de aynıdır.

Eğer değeri μ_H nın μ_I alan doğrultusundaki değeri ise,

$$\cos\theta = \frac{\mu_H}{\mu_I} \quad (3.10)$$

olur ve,

$$E = -\vec{\mu}_H \vec{H} \quad (3.11)$$

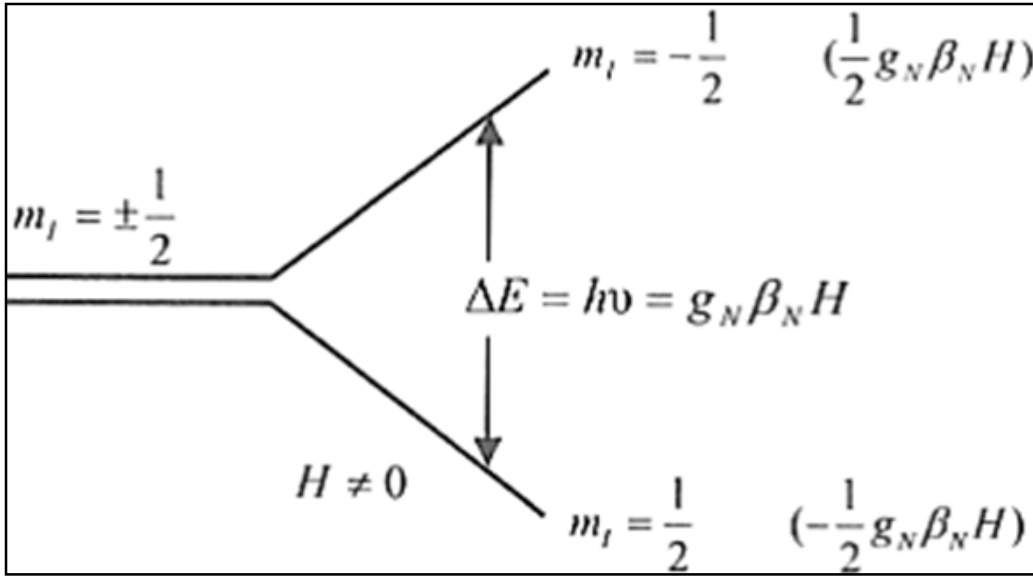
olur.

Burada $\mu_H = g_N \beta_N m_I$ dır. Enerji ifadesinde yerine yazılırsa;

$$E = -g_N \beta_N m_I H \quad (3.12)$$

olur.

Buna göre spini $1/2$ ve $m_l = \pm 1/2$ için enerji, $-1/2 g_N \beta_N H$ ve $1/2 g_N \beta_N H$ değerlerini alır. Demek ki spin alanla aynı doğrultuda yöneldiğinde $-1/2 g_N \beta_N H$ ve zıt yönde yöneldiğinde $1/2 g_N \beta_N H$ enerji değerleri elde edilir. Şekil 2.8. de manyetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek manyetik rezonans geçişi verilmiştir.



Şekil 2.8. Manyetik alanda enerji düzeylerinin yarılması ve çekirdek manyetik rezonans geçişi

Çekirdek manyetik rezonans, işte bu iki enerji düzeyi arasındaki farka eşit, frekansı ν ve enerjisi $h\nu$ olan bir titreşkenden enerji alınarak gerçekleştirilir. Yani $\Delta E = h\nu = g_N \beta_N H$ koşulu oluştuğunda çekirdek manyetik rezonans geçişi olur.

2.3. NMR Spektrofotometresi

Rezonans deyimi dış bir etkenin, manyetik sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olduğunu belirlemek üzere kullanılmaktadır. Dış etken de Larmor dönü hareketi ile uyum içinde olacak şekilde bir frekansa sahip mikrodalga veya radyo frekans enerjisidir. Sözü edilen manyetik moment, sıfırdan farklı çekirdek spinleri ile uyuşan nükleer momenttir. Yani, NMR çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekleri

inceler. Bunun yanında rezonans, oldukça ayrıntılı ve başka yollarla elde edilemeyen tipte manyetik bilgi toplanmasını da mümkün kılar. APAYDIN, A., 1961

Bir sistemin NMR spektrumu farklı sıcaklıklarda kaydedilir ve gözlenen değişimler analiz edilerek yorumlanır.

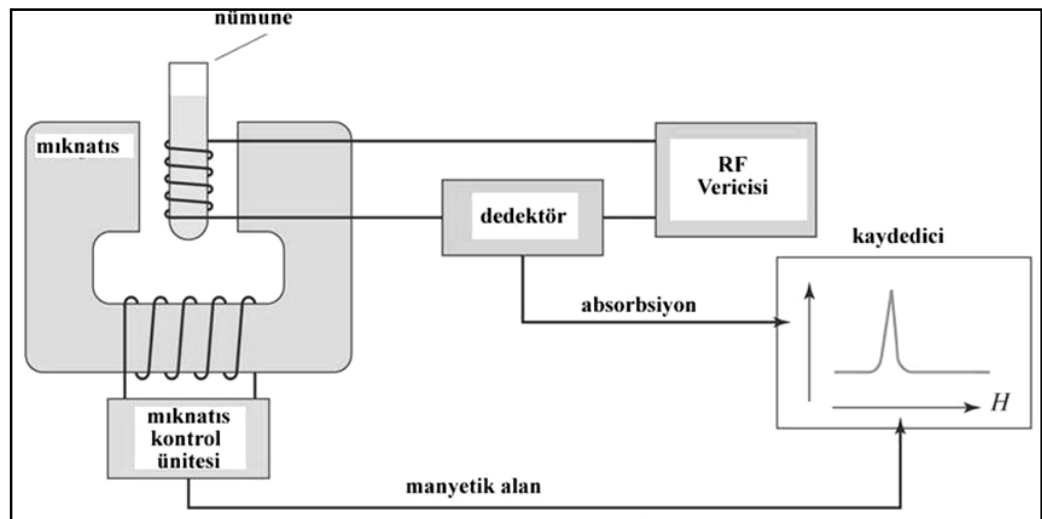
NMR spektrofotometresi için 1 mm-30 cm dalga boyundaki radyo dalgaları kullanılır.

Organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin kuvvetli bir manyetik alanda, radyo dalgalarını absorblaması esasına dayanır.

NMR spektroskopisinde radyo dalgaları, atom çekirdeği üzerinde etki gösterir.

NMR spektrofotometresi 4 ana bölümden oluşur. (Şekil 2.9.)

- 1- Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs
- 2- Radyo frekans vericisi
- 3- Radyo frekans alıcısı
- 4- Kaydedici



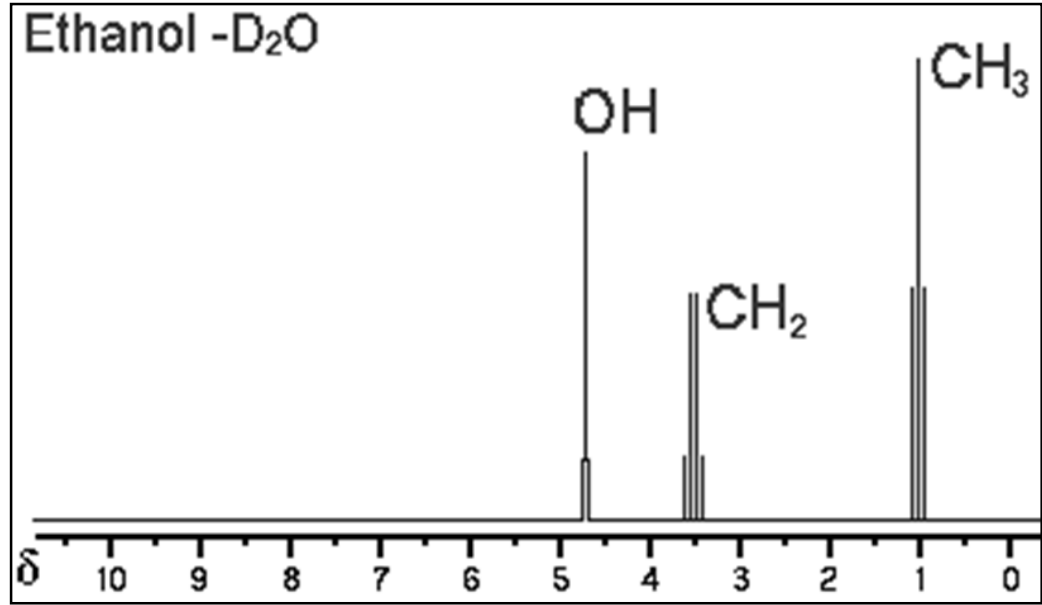
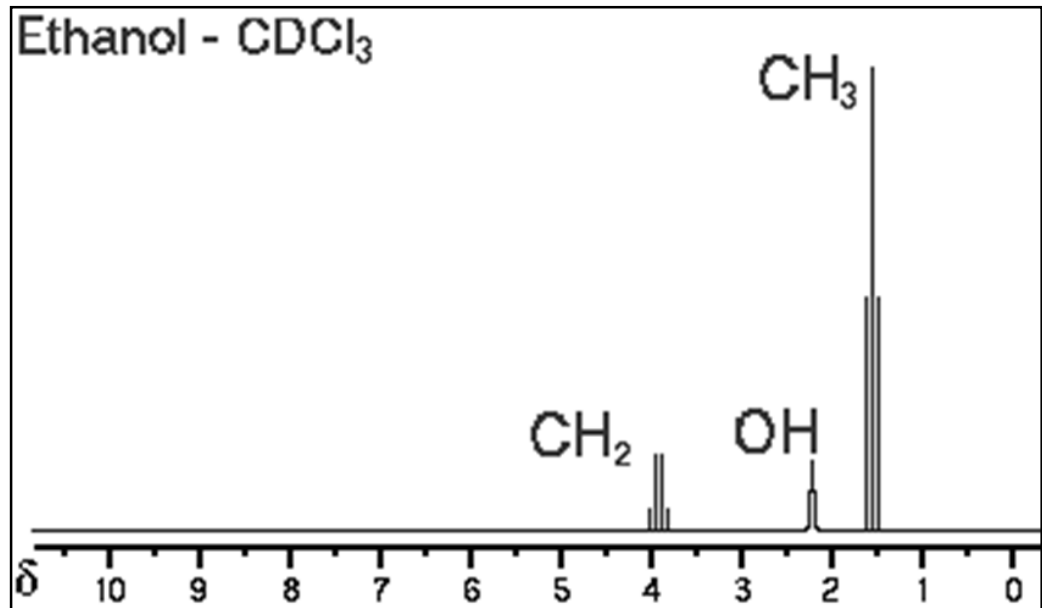
Şekil 2.9. NMR cihazı modeli

NMR spektrometresinde standart olarak genellikle tetrametilsilan (TMS) seçilmesinin sebebi ucuz olup alımının kolay olması, kimyasal maddeler ile reaksiyona girmemesi, kaynama noktasının 15°C olmasından dolayı spektrum alındıktan sonra numunenin hafif ısıtılması veya çözücünün vakum ile uçurulması ile kolayca ortamdaki uzaklaşması ve 12 tane eşdeğer protona sahip olması sebebiyle çok az kullanımında bile şiddetli sinyal vermesidir.

CW tekniği (değişken dalga) ile çalışılan NMR cihazlarında 10-50 mg madde, FT tekniği (Fourier Transform) ile çalışılan cihazlar için ise 1 mg madde analiz için yeterlidir. Numune uygun bir çözücüde çözdürülerek sonra içerisinden alınan 0.5 mL çözelti az miktarda TMS ile karıştırılarak çapı 5 mm uzunluğu 18 cm olan NMR tüplerine konulur.

Çözücü seçilirken protonunun olmamasına veya tüm proteinlerinin döteryumla yer değiştirmiş olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca çözücünün polaritesinin numuneyi çözmeye uygun olması da gerekmektedir. Proton NMR spektrometresinde örnek hazırlama sırasında kullanılan çözücünün yapısında bulunan proton (H), alınan spektrumda hatalara neden olacağından döterolanmış çözücüler ile çalışılması zorunludur. Uygulamaların doğru sonuç vermesi ve yöntemin hassasiyeti kullanılan bu döteryumlu bileşikler ile doğrudan ilişkilidir.

Bilinmeyen örneklerin analizi referans maddeler ile karşılaştırılırken hem bilinmeyen örneğin hem de referans maddesinin aynı çözücü içerisinde hazırlanmış olmasına dikkat edilmelidir. Farklı çözücüler kullanıldığında aynı maddenin pikleri farklılık göstermektedir. Etanol buna verilebilecek en güzel örnektir. (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’ de görüldüğü gibi)

Şekil 2.10. D₂O'daki etanol pikleriŞekil 2.11. CDCl₃'teki etanol pikleri

Bir NMR spektrumu bize şu bilgileri verebilir:

1- NMR spektrumunda kaç çeşit proton olduğunu

2- Sinyal gruplarının yerleri protonun türünü gösterir (aromatik, alifatik, olefinik)

3- Sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliğini verir.

4- Sıcaklık değiştirilerek moleküldeki bulunan prosesler belirlenebilir

5- Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu, protonların sayıları hakkında bilgi verir.

NMR deneyinde numune sabit ve homojen bir magnetik alan içine konur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülür. Manyetik alanda proton farklı enerji seviyelerine dağılır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilir. Radyo frekans vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı ışımaya enerjisi protonlar tarafından absorblanır ve protonlar alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçer Bu absorpsiyon sinyal olarak kaydedilir. Sinyallerin sayısı kaç değişik çeşit proton olduğunu gösterir. Sinyallerin pozisyonu protonun ne miktarda perdelendiğini(kimyasal kayma) gösterir. Sinyallerin şiddeti o tip protonlardan kaç adet olduğunu belirtir. Sinyallerin yarılmaları komşu atomların üzerinde kaç adet proton olduğunu belirtir.

2.4. Durulma(Rölaksasyon) Olayı

NMR spektroskopisinde rezonans olayı sonucunda üst enerji seviyesine geçen protonun, fazla enerjisini vererek tekrar alt seviyeye dönmesi gerekmektedir. Proton alt seviyeye dönmeden aynı örnekten tekrar sinyal alınması mümkün değildir. Protonun üst enerji seviyesindeyken fazla enerjisini vererek tekrar alt seviyeye dönmesi olayına *durulma* denir. Durulma için geçen zamana da *durulma zamanı* denir. İki çeşit durulma vardır.

1) *Spin-Örgü durulması*

2) *Spin –Spin durulması*

Protonun üst seviyeden alt seviyeye inerken fazla enerjisini ışın halinde dışarıya vermesi söz konusu değildir.


Bu olay radyo dalgaları bölgesinde olanaksızdır. Çözelti içerisinde bulunan gaz, sıvı, katı, çözücü moleküllerinin hepsine örgü denir. Bu moleküller termal hareketler

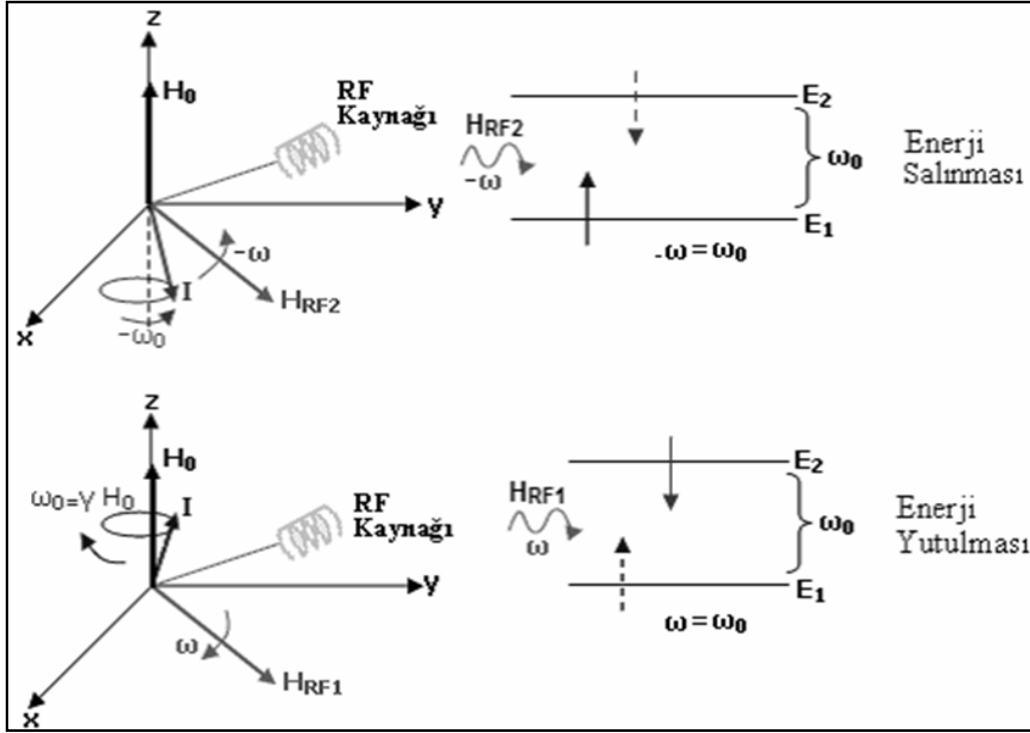
sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirirler. Bu yüklü taneciklerin kendilerine has dönme hareketleri vardır.

Bu oluşan alanların bazılarının frekansı, çekirdeğin presesyon hareketinin frekansına uyar ve rezonans koşulu olduğundan enerji örgüye verilir. Örgüye verilen enerji kinetik enerjiye çevrilir. Spin-örgü durulması için geçen zaman T_1 10^{-2} ile 10^2 s arasında değişir.

Spinleri farklı iki çekirdekten bir tanesi üst seviyeden alt seviyeye geçerken, ikinci çekirdek alt seviyeden üst seviyeye geçer. Böyle bir durumda genel popülasyonda bir değişiklik olmaz. Bu olaya spin-spin durulması denir ve bu olay için geçen süre T_2 dir. Genel olarak $T_2 > T_1$ dir. Sıvılarda ve gazlarda T_1 ve T_2 genelde birbirine eşittir. Durulma zamanları NMR spektrumundaki piklerin genişliği ile direkt bağlantılıdır. Durulma zamanının fazla olması rezonansın dar bir frekans bölgesinde olduğunu gösterir ve bu da pik genişliğinin dar olduğunu gösterir. Bu durumu daha detaylı inceleyelim;

2.4.1. RF Pulsu (H_{RF}) ve Uygulanışı

RF pulsu enerji taşıyan bir dalga olmaktadır. Bu puls  ya da \square - ile sembolize edilir. Tek bir RF pulsunun dalgası, bir spin tarafından şöyle algılanır: Spini, laboratuvar (X,Y,Z) sisteminin başlangıç noktasına koyalım. Gözlem altındaki spin olarak da nitelendirilen bu spin, H_0 alanı etrafında $\omega = \gamma H_0$ hızı ile döner. RF dalgası ise, RF kaynağı tarafından, X-Y düzleminde ω hızı ile dönen bir H_1 alanı şeklinde üretilir. $\omega = \omega_0$ a eşit olunca spin, H_1 ' den enerjiyi alır. Alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçer ve $\omega = -\omega_0$ olunca, üst seviyede olan bir spin alt seviyeye iner. Bu durum, Şekil 2.12' deki gibi gösterilebilir.

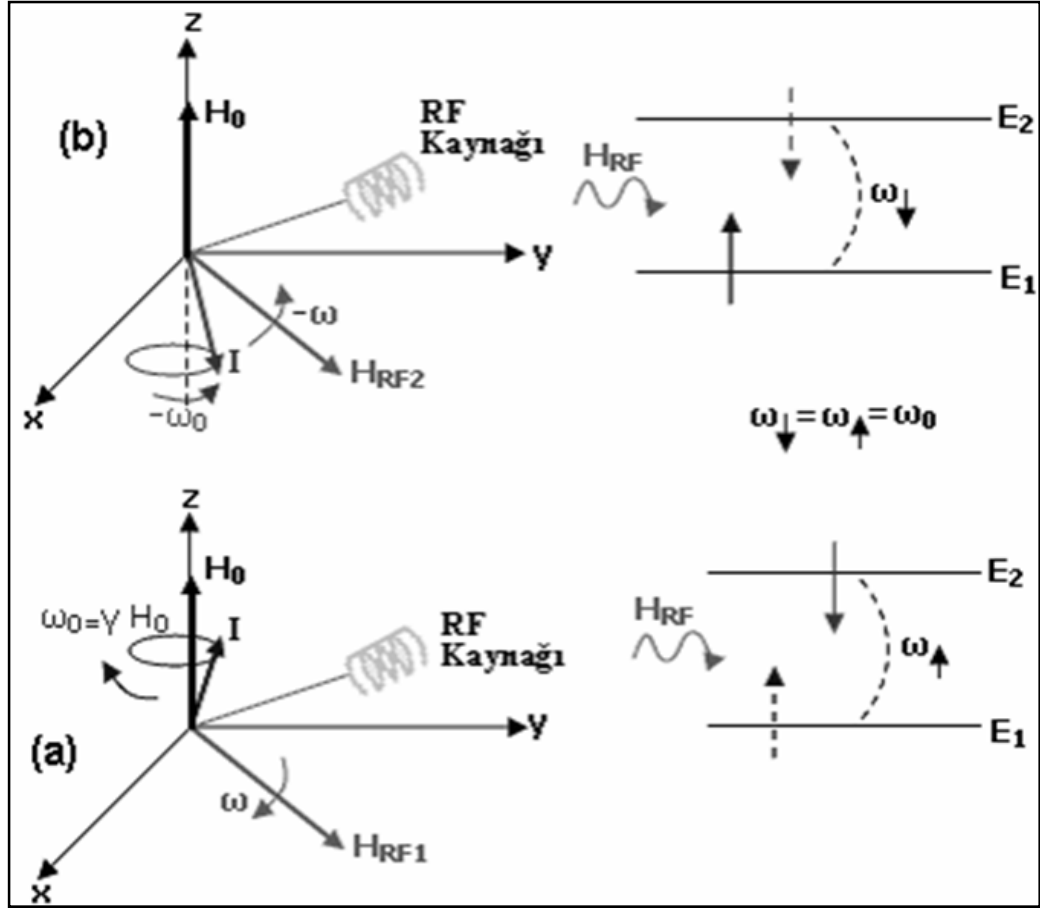


Şekil 2.12. Spinin enerji soğurması ve enerji salması

$\omega = \omega_0$ durumuna rezonans denir. Rezonans esnasında H_{RF} ' in enerjisi, iki seviye arasındaki enerji farkına eşittir ($\hbar\omega = E_2 - E_1$). Şekil 2.16 da RF alanını üreten kaynağın yeri temsilen verilmişti. Esasında RF alanı, H_0 ' ı üreten bobinin üzerine farklı şekilde sarılmış, diğer bir bobin tarafından üretilir. $H_{RF} \ll H_0$ ve H_{RF} H_0 'a diktir.

Şekil 2.12 de gösterildiği gibi iki tane H_{RF} vardır. Bunlardan biri, huni yüzeyinde dönen spini rezonansa götürür. Diğer ise ters huni yüzeyinde dönen spini rezonansa götürür.

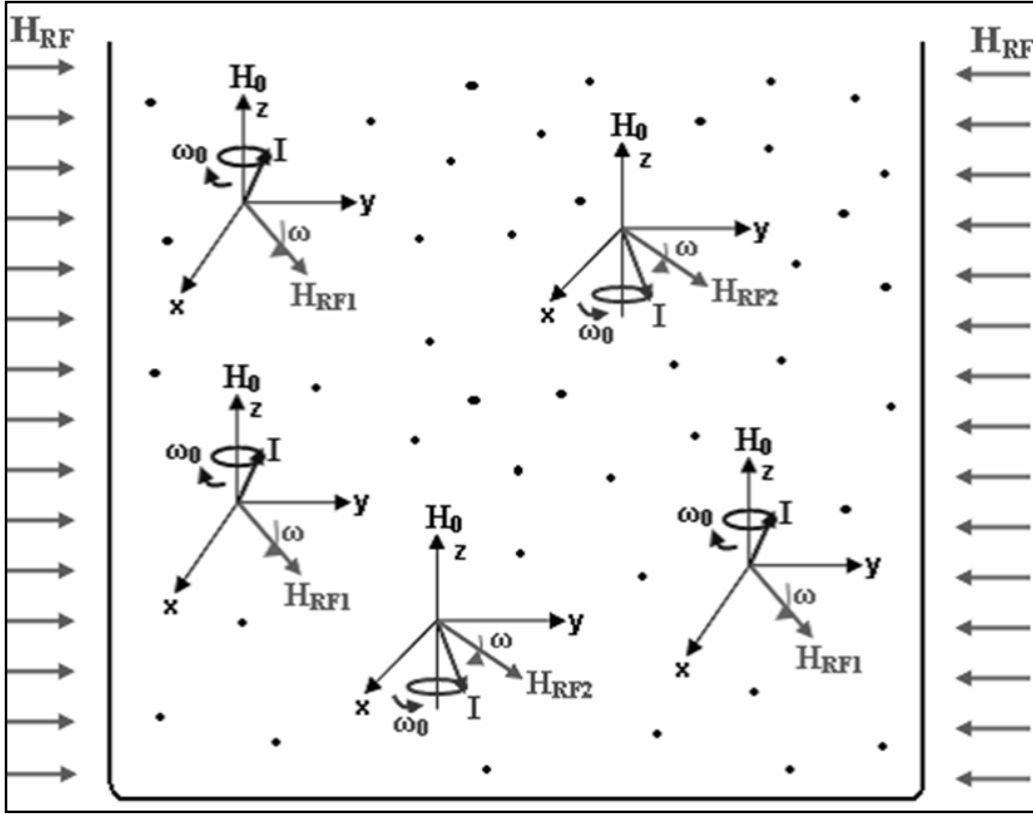
Bu iki alan birbirine zıt yönde döner. H_{RF} ' in etkisi ile bir spinin üst enerji seviyesine çıkma olasılığı olan ($w \uparrow$), alt enerji seviyesine inme olasılığı olan ($w \downarrow$) ile aynıdır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Spin üst seviyeye çıkmasını ve üst seviyeden inmesini temsil eden olasılıklar

2.4.2. RF Pulsunun Bir Spin Topluluğuna Uygulanışı

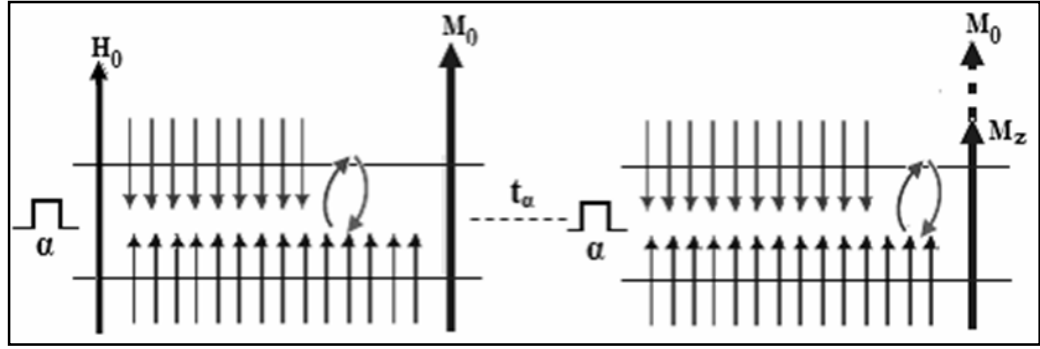
X-Y düzleminde dönen H_{RF} (H_1 olarak da yazılır) alanı şeklinde üretilen RF dalgası, aslında tüm örneğe uygulanır. Bu nedenle de örnek içindeki tüm spinler, bu alanı hisseder. Durum temsilen, Şekil 2.14 teki gibi çizilebilir.



Şekil 2.14. Tüp içindeki spinlere H_{RF} in uygulanması

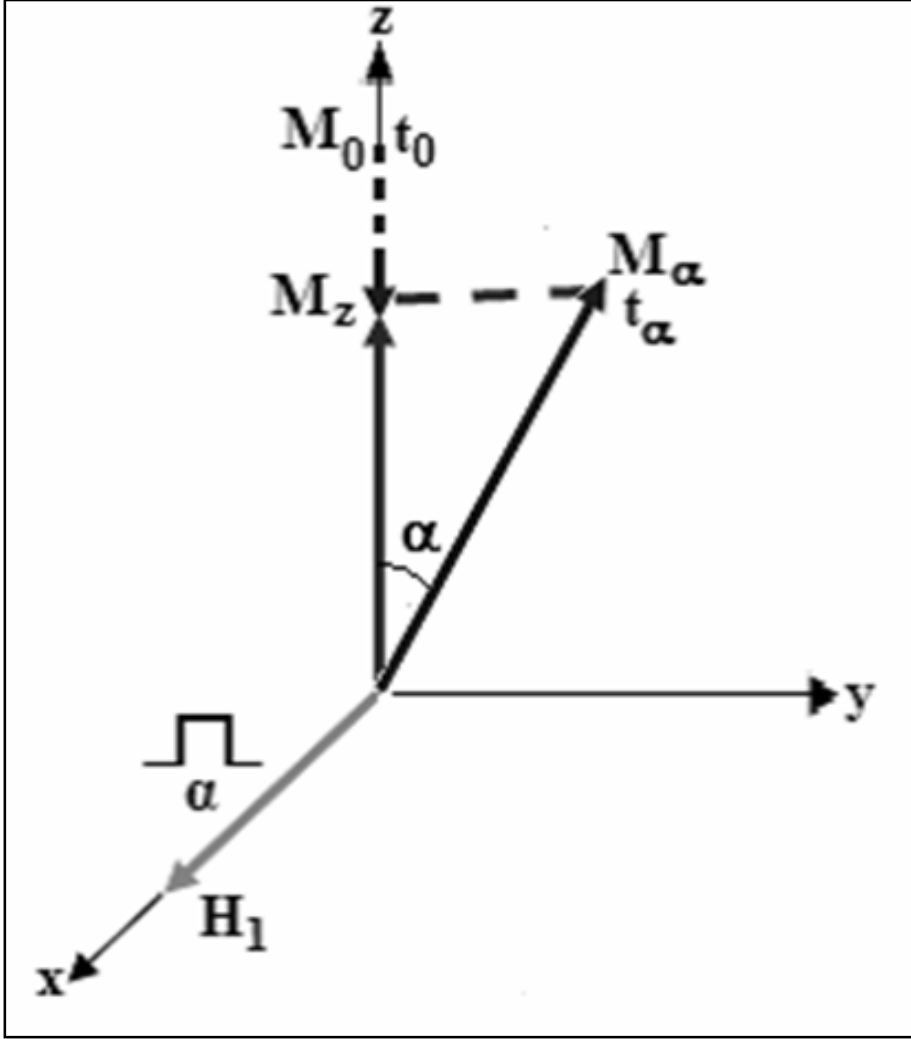
Şekil 2.14'teki süreci, spinleri görebilen bir gözlükten izlediğimizi varsayalım. Sisteme bir H_{RF} pulsu bir t zamanı kadar uygulayalım. Spin gözlüğü ile bakıldığında, örnekteki spinlerin bir kısmı H_1 ' den enerji kazanır ve üst seviyeye geçer. Bazı spinler, H_1 ' den enerji kaybederek alt seviyeye iner.

Alt seviyenin nüfusu fazla olduğundan, üst seviyeye geçişler daha fazla olur. Bu nedenle üst seviyedeki spin sayısı giderek artar. Bu esnada M_z miktarıslanması giderek küçülür. Durum Şekil 2.15 teki gibi olur.



Şekil 2.15. H_{RF} ya da α pulsunun etkisiyle enerji seviyeleri arasında geçişler

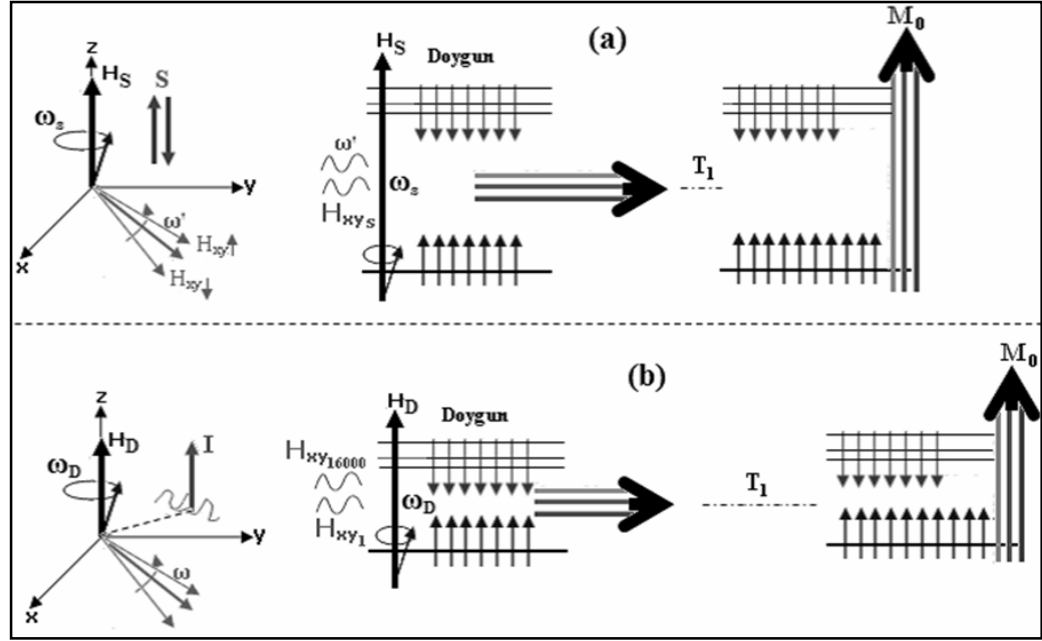
M mıknatıslanmasını gören bir sistemden bakıldığında, M_0 mıknatıslanmasının, H_1 etrafında, α açısı kadar döndüğü görülür. Bu nedenle M_z mıknatıslanması da giderek küçülür. Durum, Şekil 2.16 'daki gibi şematize edilebilir.



Şekil 2.16. H_{RF} ' in spin sistemine etkisi

2.4.3. Sıcak Spinlerin Çevreye Enerji Aktarması Ve T_1 Süreci

Bu süreç, RF uygulaması sonunda, sistemin doyum (iki seviyenin nüfusu eşit) durumuna ulaşmasından sonra ortaya çıkar. Diğer bir deyişle süreç, H_{RF} nin kesildiği andan itibaren başlar. Bu andan itibaren bu spinlerin çevrelerinde S varsa, S nin kurduğu yerel alanın H_{XYS} bileşeni; komşu I varsa, I in kurduğu yerel alanın H_{XYI} bileşeni; i varsa, i in kurduğu yerel alanın H_{XYi} bileşeni devreye girer. Komşunun devreye girişi, spin sisteminin enerji seviyeleri arasında geçişlere yol açar. Durum Şekil 2.17 de özetlenmiştir.



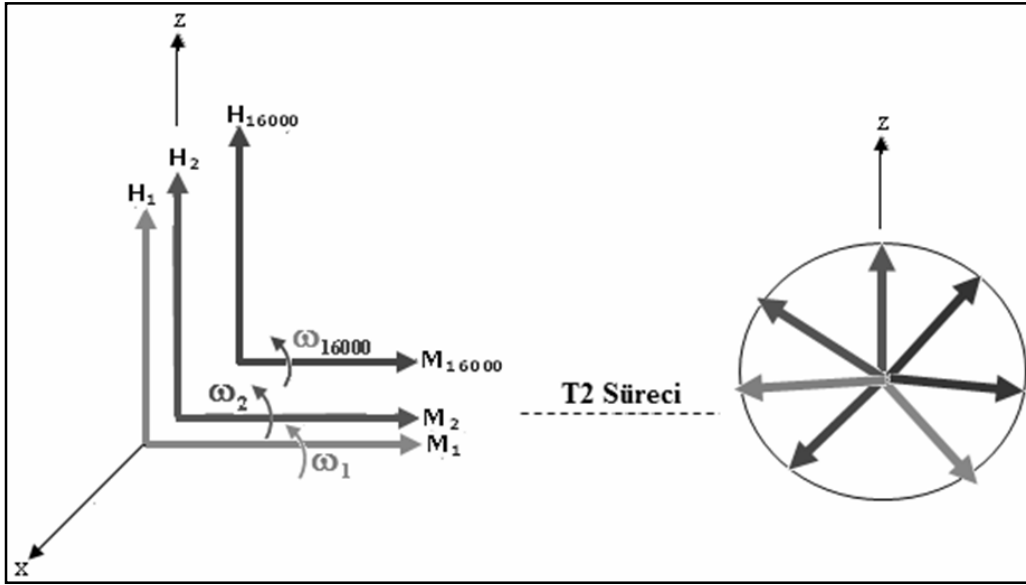
Şekil 2.17. Çevrenin etkisiyle spin sisteminde geçişler

Bu şeklin sol kısmı, gözlem altındaki bir spinin S ya da I çevresi ile nasıl etkileştiğini gösteriyor. Bu etkileşim, sistem içerisindeki her spin için benzer şekilde meydana gelir. S tarafından xy düzleminde kurulan H_{xys} ya da I tarafından kurulan H_{xyI} 'nin dönme frekansı, gözlem altındaki I spininin H_z alanı etrafındaki dönme frekansına eşit olunca enerji yutulur veya salınır. Bu esnada bazı spinler enerji alarak yukarı geçer, bazıları da enerji salarak aşağı iner (şeklin orta kısmı). Saniye başına aşağı inen spin sayısı, yukarı çıkandan fazla olacağından; spin sistemi gittikçe enerji kaybeder ve orijinal denge durumuna döner. Orijinal duruma dönüş süresi T_1 olarak verilir. Bu esnada M_z manyetizasyonu M_0 değerine ulaşmıştır.

2.4.4. Spinlerin Defaze Olması Ve T_2 Süreci

T_1 süreci anlatılırken, sürece daha çok spin gözlüğünden bakıldı. T_2 sürecine ise makroskopik gözlükten bakmak daha öğreticidir. 90° derece pulsu kesildikten sonra, laboratuvar sistemine döndüğümüzü belirtmiştik. Laboratuvar sisteminde görebileceğimiz H_d alanları, z-boyunca yönelmiş, $H(1)_1, H(1)_2, \dots, H(1)_{16000}$ alanları olmaktadır. Bunlarla birebir ilişkili $M(1)_1, M(1)_2, \dots, M(1)_{16000}$ alanları da artık y- yönüne

yatmıştır. $M(1)_1, H(1)_1$ etrafında $\omega(1)_1$ hızı ile ; $M(1)_2, H(1)_2$ etrafında $\omega(1)_2$ hızı ile ; ..., $M(1)_{16000}, H(1)_{16000}$ etrafında, $\omega(1)_{16000}$ hızı ile döner. . Bu hızlar farklı olduklarından $M(1)_1, M(1)_2, \dots, M(1)_{16000}$ alanları zamanla defaze olur. Durum Şekil 2.18 de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Spinlerin defaze olma süreci

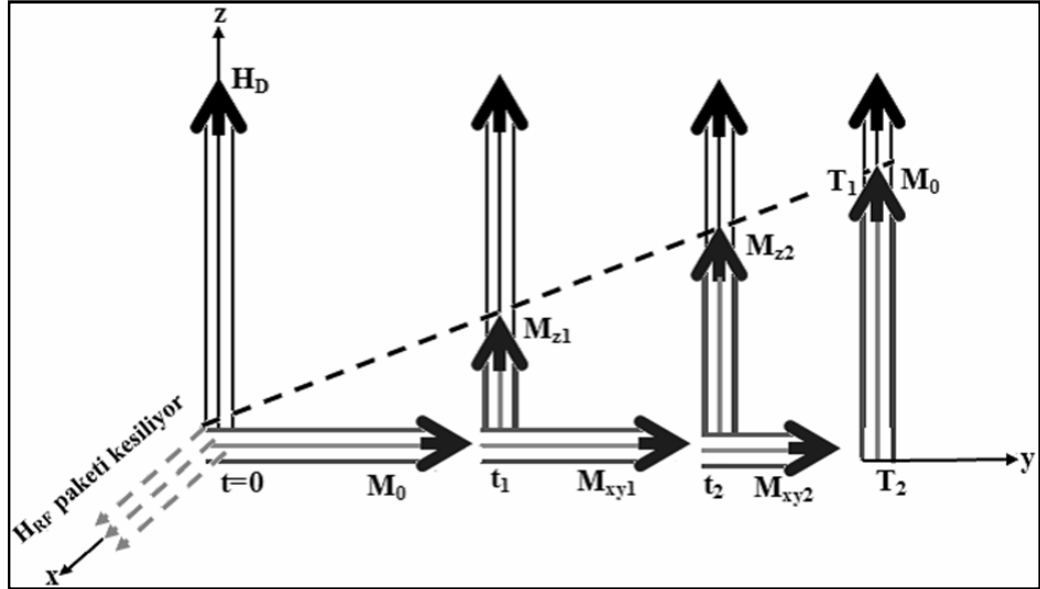
Şekilde görüldüğü gibi defaze olma süreci T_2 zamanı içinde gerçekleşmiştir. Tüm spinlerin aynı yönde olduğu durumdan (ilk resim), spinlerin rastgele dağıldığı (son resim) kadar geçen süreye T_2 spin-spin durulma zamanı denir.

2.4.5. T_1 ve T_2 Durulmalarının Makroskopik Bakış İle Anlatımı

Örneğe x -ekseni boyunca 90 derecelik bir RF puls paketi uygulanırsa, $M_1, M_2, \dots, M_{16000}$ bileşenlerini içeren M_0 mıknatıslanması dönerek y -ekseni boyunca uzanır (Şekil 2.18).

RF pulsü kesildikten sonra, spinlerin enerjilerini çevrelere aktarmaları sonucu, mıknatıslanma z -ekseni boyunca artarak yeniden kurulur. (xy) düzlemindeki M_{xy} ise,

$M(1)_1, M(1)_2, \dots, M(1)_{16000}$ bileşenlerinin defaze olmaları sonucu, gitgide azalarak sıfıra gider (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Spinlerin defaze olma süreci

Spin-örgü durulma zamanı (T_1), mıknatıslanmanın z - eksenine boyunca artarak denge (M_0) değerine ulaşma sürecini karakterize eder. Spin-spin durulma zamanı T_2 ise, M_{xy} mıknatıslanmasının sıfıra gitme süresini karakterize eden bir zamandır. $1/T_1$ spin-örgü, $1/T_2$ ise spin-spin durulma oranlarını gösterir.

2.4.6. NMR Sinyalinin (FID) Kayıt Edilmesi

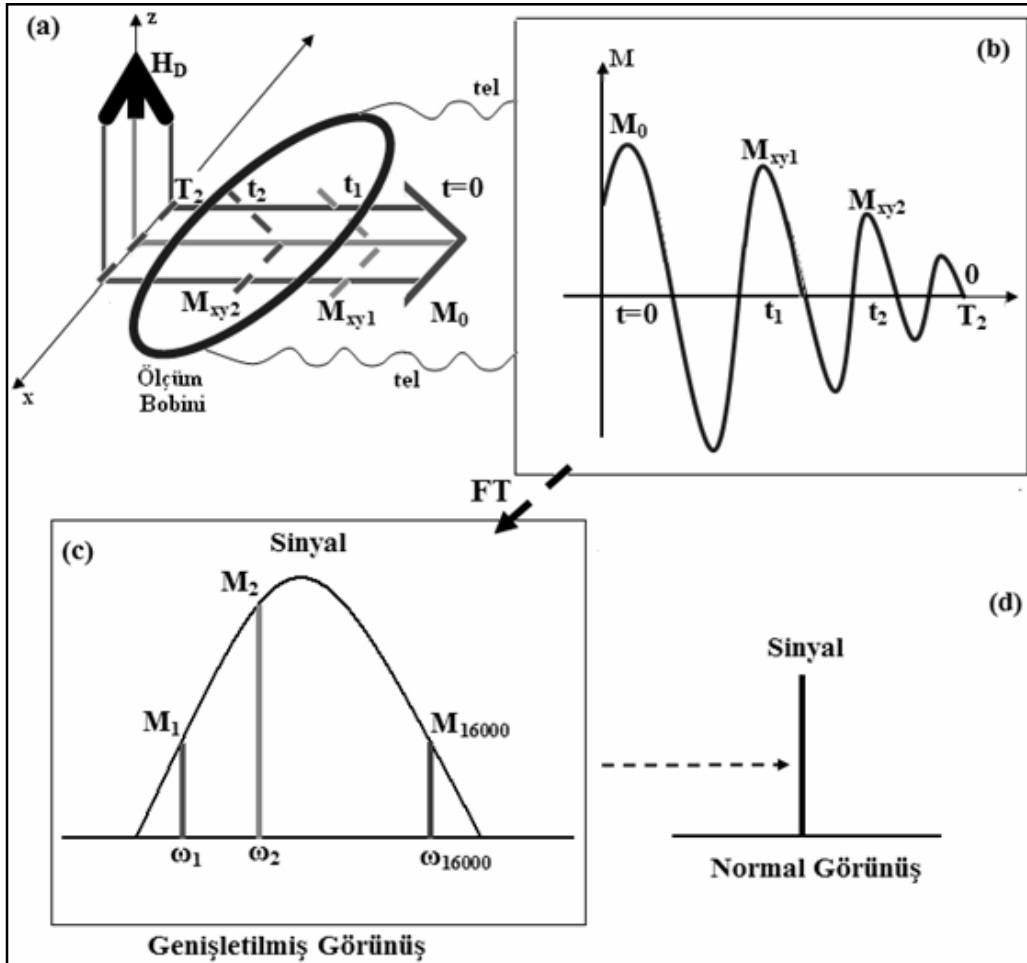
NMR sinyalini ölçen bobin y -eksenine boyuncadır. Yani y -ekseni, silindirik ölçüm bobinin de eksenidir. Şekil 2.20.'de görüldüğü gibi, mıknatıslanma y -yönüne yatırıldıktan sonra, RF pulsu hemen kesilmiştir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Bu nedenle de artık laboratuvar sisteminde bulunuyoruz. Şeklin (a) kısmında z-yönündeki H_D alanını görmekteyiz. Bu alanın bileşenleri $H_1, H_2, \dots, H_{16000}$ olmaktadır. Ayrıca y-yönüne yatmış bileşke M_0 manyetizasyonu da görüyoruz.

Bunun da bileşenleri $M_1, M_2, \dots, M_{16000}$ olmaktadır. M_1 H_1 etrafında ω_1 , M_2 H_2 etrafında $\omega_2, \dots, M_{16000}$ H_{16000} etrafında ω_{16000} ile döndüğünü biliyoruz. Bu farklı dönüş hızları nedeniyle, M_0 'ın bileşenleri defaze ediyordu.

Bu nedenle bileşke mıknatıslanma gitgide küçülerek, t_0 anında M_0 , t_1 anında M_{xy1} ve t_2 anında M_{xy2}, \dots, T_2 anında ise sıfır oluyordu. M_{xy1}, M_{xy2} ve .. M_{xy3} bileşke alanlarının her birinin bünyesinde 16000 alt alanı bulunduğunu unutmayalım.



Şekil 2.20. NMR sinyalinin elde edilmesi

Şeklin (a) kısmında y -yönüne yatmış mıknatıslanmayı saran bir sinyal ölçüm bobini vardır. Bileşke alanın küçülmesi esnasında, manyetik akı değişmesi sonucu, ölçüm bobininde bir indüksiyon akımı doğar. İndüksiyon akımı, M_{xy} mıknatıslanması ile orantılı olduğundan, zamanla gitgide küçülür. Bu akımın değişimi, teller üzerinden ekrana taşınır (b). Akımın değişimi ile M 'nin değişimi paralel olduklarından; bileşke alanın t_1 anında M_1 değeri, t_2 anında M_2 değeri ve t_3 anında M_3 değeri ve T_2 anındaki sıfır değeri ekrana taşınmış olur. Ekranda görülen sinyale Free Induction Decay (FID) ya da Serbest Bozunum sinyali denir. FID, bileşke alanın zamana göre değişimidir. Bileşke alan T_2 süresinde defaze olduğundan FID'in süresi T_2 mertebesindedir. Bunun fourier Transformu (FT) alınarak, spektrum elde edilir. FT, M_1 alt bileşenini ω_1 , M_2 alt bileşenini $\omega_2, \dots, M_{16000}$ alt bileşenini ω_{16000} frekansına yerleştirilir. ω' lar bir birine bitişik olduklarından; alt bileşenler de bitişik olur ve tek sinyal gözlenmiş gibi gözükür .

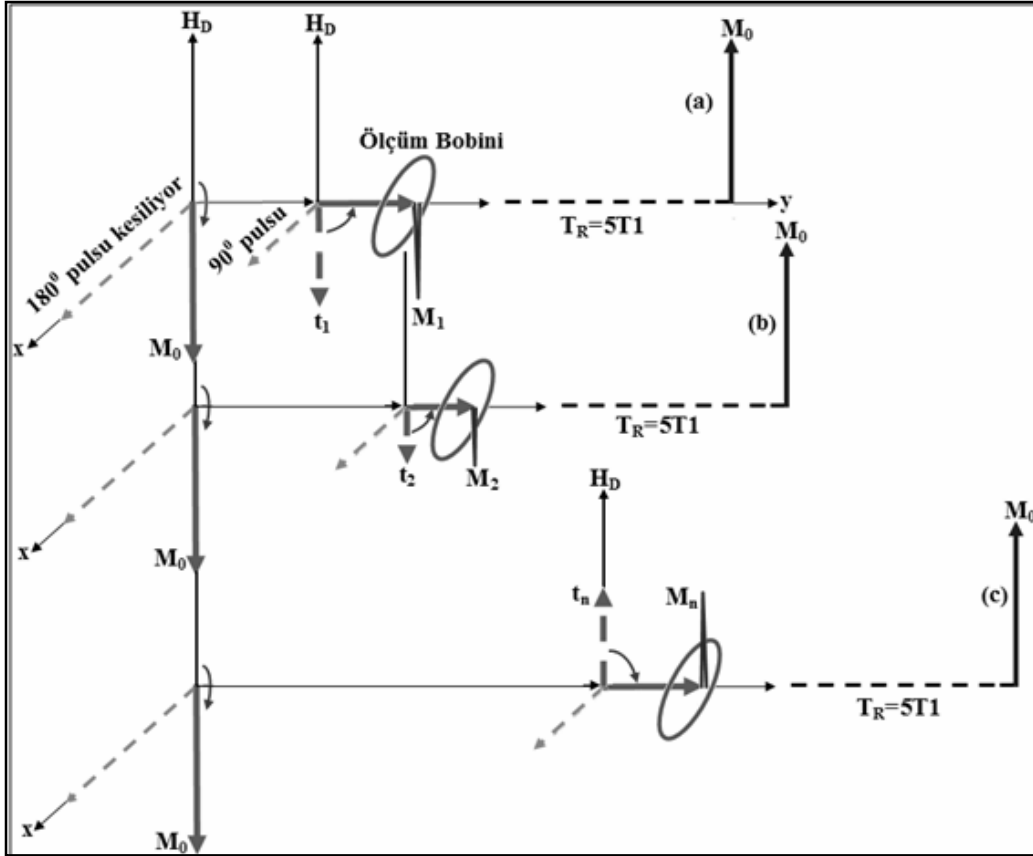
2.4.7. Puls Adımları

2.4.7.1. Inversion Recovery Puls Adımları

Inversion recovery Puls adımı (180° puls uygulama- M nin kısılması için bekleme- 90° puls uygulama- sinyal ölçme ve z yönündeki M nin ilk M_0 değerine varması için bekleme) aşamalarını kapsar. Kısaca ($180^\circ-t - 90^\circ-T_R$) olarak gösterilir. Bu adım T_1 ölçümünde kullanılır.

Bir tek adımın aşamalarının açıklanması şöyledir: Örneğe önce 180° derece pulsu uygulanarak mıknatıslanma terslenir ve 180° derece pulsu kesilir. Sonra bir t_1 süresi beklenerek z -yönündeki mıknatıslanmanın biraz kısılması sağlanır. Bu süreye inversion delay denir ve T_1 ile gösterilir.

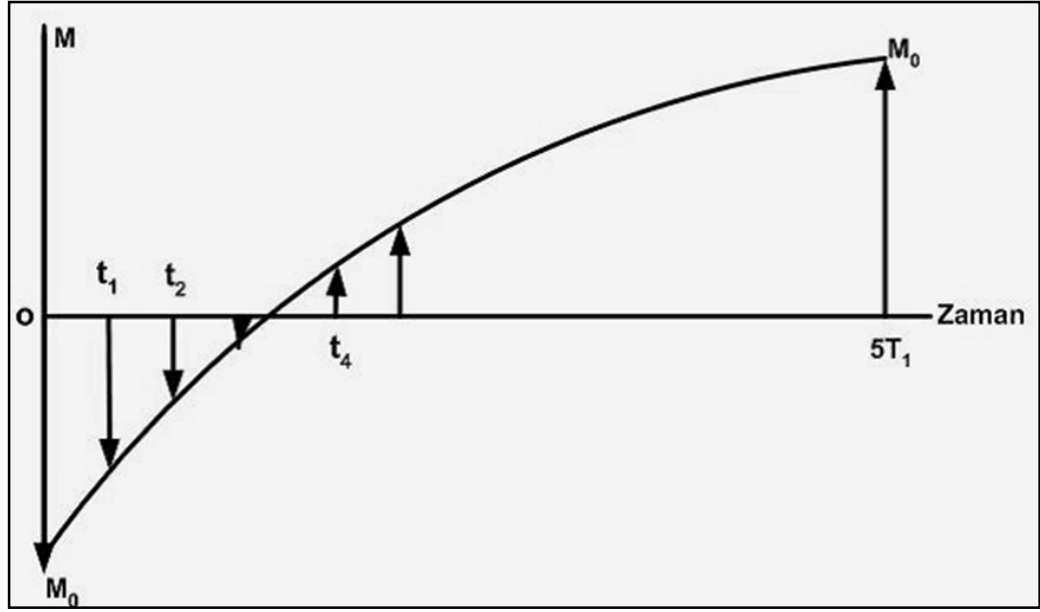
Sonra örneğe 90° derece pulsu uygulanarak, mıknatıslanma y -yönüne çevrilir ve M_{11} sinyali ölçülür. Ölçmeden sonra mıknatıslanmanın ilk M_0 değerine ulaşması için yeteri kadar uzun bir süre beklenir. Bu süreye de puls repetition time denir ve T_R ile gösterilir. Bu işlemler sonunda 1. adımın uygulanması bitmiştir. Bu adım Şekil 2.21. deki gibi resmedilebilir:



Şekil 2.21. Inversion recovery puls adımları

Yukarıda anlatılan, ($180^\circ-t-90^\circ-T_R$) adımı, sadece bekleme süreleri olan t 'lar arttırılarak peş peşe uygulanır. T_1 bekleme süresine karşılık M_1 (b) , t_2 bekleme süresine karşılık M_2 (c), t_n bekleme süresine karşılık M_n (d) sinyalleri elde edilir.

M_{t_1} , M_{t_2} , , M_{t_n} sinyallerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesinden, Şekil 2.22. deki gibi elde edilen bir IR eğrisi bu eğrinin temsil ettiği bağıntıdan da de T_1 süresi elde edilir.



Şekil 2.22. T_1 zamanını veren IR eğrisi

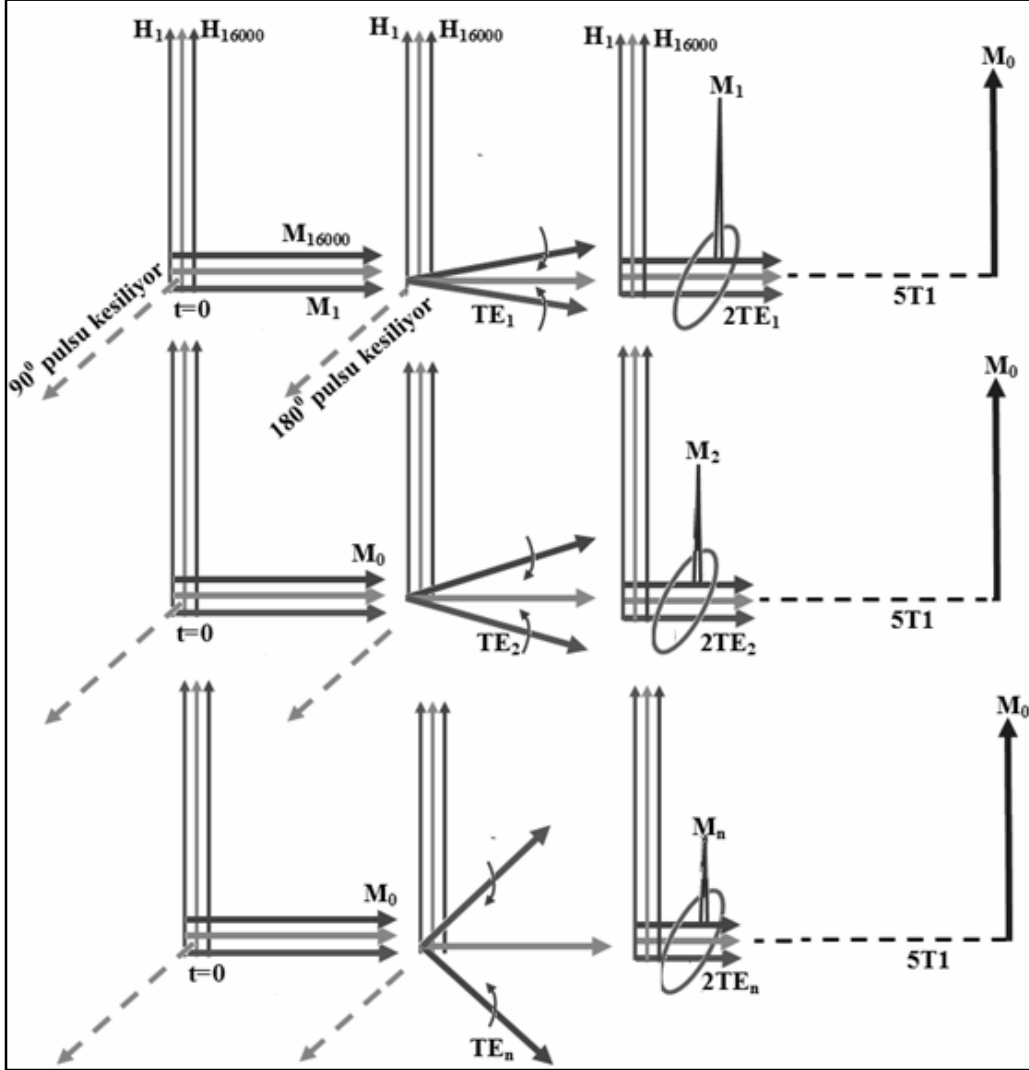
Bu eğri aşağıdaki formüllere uyar ve T_1 bu formülden elde edilir.

$$M_z = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (3.13)$$

2.4.7.2. Spin-Echo Puls Adımı

Bu adım (90 derece pulsu uygulama – M_{xy} nin kısılması için bekleme-180 derece pulsu uygulama – aynı süre bekleme - sinyal ölçme - z-yönündeki M_z ' nin ilk M_0 değerine ulaşması için bekleme) aşamalarını kapsar. Kısaca (90°-t-180°-t- T_R) ile gösterilir. Bu aşamaların açıklanması şöyledir: Örneğe önce 90 derece pulsu uygulanarak mıknatıslanma y-eksenine yatırılır. Sonra bir T_e süresi beklenerek y-yönündeki mıknatıslanmanın biraz kısılması sağlanır. Bu bekleme (T_e) süresine echo time denir. Sonra örneğe 180° pulsu uygulanarak defaze olan spinlerin yönleri terslenir ve daha sonra T_e kadar beklenerek spinlerin Y- yönünde toplanması sağlanır ve M_1

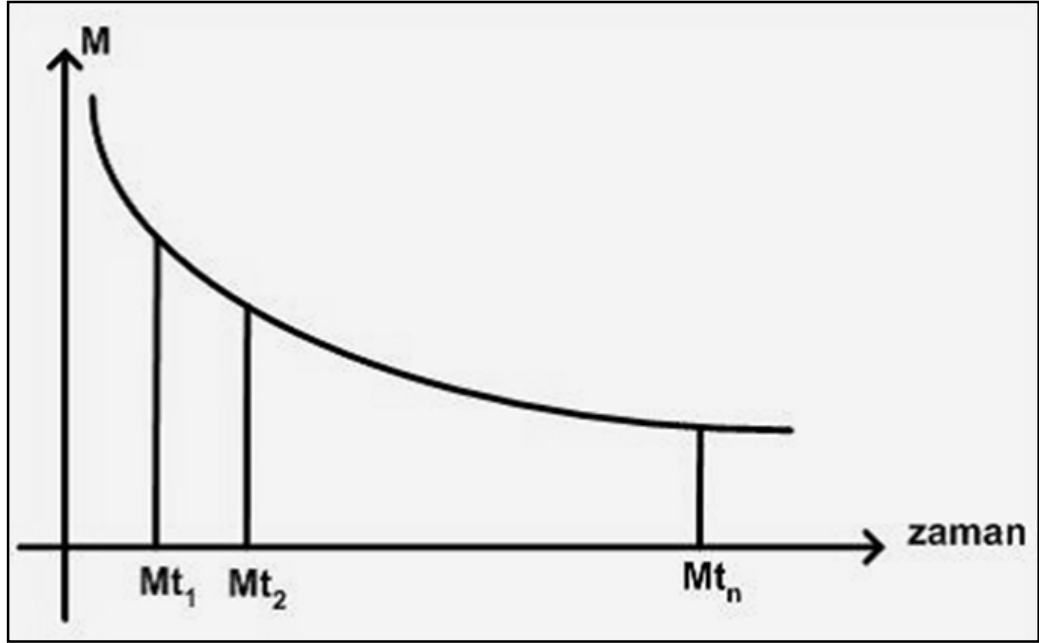
sinyali ölçülür. Sonra da z -yönündeki mıknatıslanmanın ilk M_0 değerine ulaşması için T_R süresi kadar beklenir. Birinci adımın uygulanması Şekil 2.23 te verilmiştir.



Şekil 2.23. Spin-echo puls adımı

Yukarıda anlatılan, $(90^\circ-t-180^\circ-t-TR)$ adımı, sadece bekleme süreleri olan t 'lar artırılarak peşpeşe uygulanır. T_1 bekleme süresine karşılık M_1 (b) , t_2 bekleme süresine karşılık M_2 (c), t_n bekleme süresine karşılık M_n (d) sinyalleri elde edilir.

Bu sinyallerin T_e zamanlarına karşı grafiğe geçirilmesinde aşağıdaki Şekil 2.24 ile gösterilen spinecho bozunum eğrisi elde edilir. Bu eğrinin temsil ettiği bağıntıdan da T_2 süresi elde edilir.



Şekil 2.24. T_2 bozunum eğrisi

Bu eğri aşağıdaki formüllere uyar ve T_2 bu formülden elde edilir.

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (3.14)$$

2.5. Kimyasal Kayma

NMR yönteminde protonlar bağlı oldukları atomlara ve konumlara göre farklı bölgelerde rezonans olurlar. Eğer bütün protonlar aynı manyetik alan içinde aynı miktarda enerji absorblasalardı çok fazla bilgi sağlanamazdı. Protonların çevresinde

bulunan manyetik alan dış manyetik alandan farklıdır. Bu nedenle de protonlar farklı frekanslarda rezonans olurlar.

Elektronlar yüklü cisimler oldukları için bir manyetik alan uygulandığında ekstra hareket yaparlar ve bu hareket bir elektrik akım oluşturur.

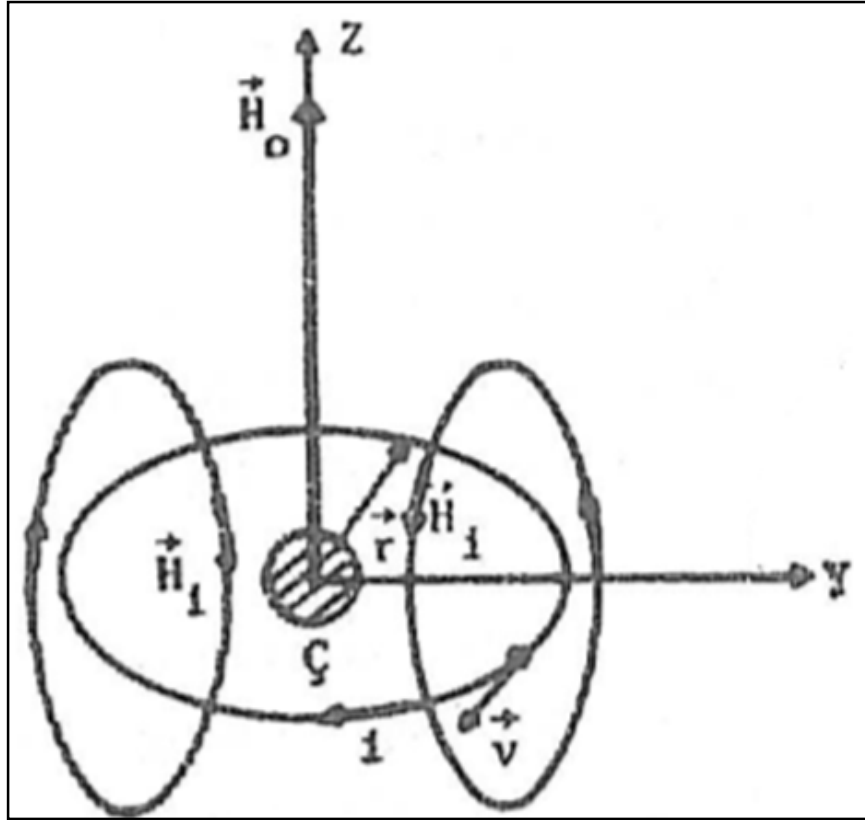
Bu nedenle de çekirdek etrafında sekonder manyetik alan oluşur. Lenz yasasına göre dış manyetik alan, elektron akımı ile ikinci bir lokal manyetik alan meydana getirirse, oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alanın yönüne zıttır. Bu nedenle çekirdek etrafındaki dış manyetik alan (H_0) şiddeti azalır. Yani dış manyetik alan elektronlar tarafından perdelenir. Bu olaya perdelenme (shielding) denir. Kimyasal çevre şartlarına bağlı olarak moleküllerdeki protonlar değişik miktarlarda perdelenirler.

Kimyasal kaymanın genel kuramı Ramsey tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu incelemede, kimyasal kaymanın, bir elektronun uygulanan dış manyetik alanla etkileşmesi ile bir çekirdeğin bir elektronla aynı anda etkileşmesi gibi iki aşamalı bir etkileşmeden kaynaklandığını düşünmek olmuştur. Bu nedenle kimyasal kaymanın kuramsal incelenmesi iki ayrı kısımda ele alınabilir.

Bunlardan birisi, dış manyetik alan etkisiyle molekül içinde oluşturulan elektrik akımını hesaplamak ve ikincisi de bu elektrik akımının çekirdeğin bulunduğu yerde oluşturduğu ve İç Manyetik Alan olarak isimlendirilen alanı hesaplamaktır.

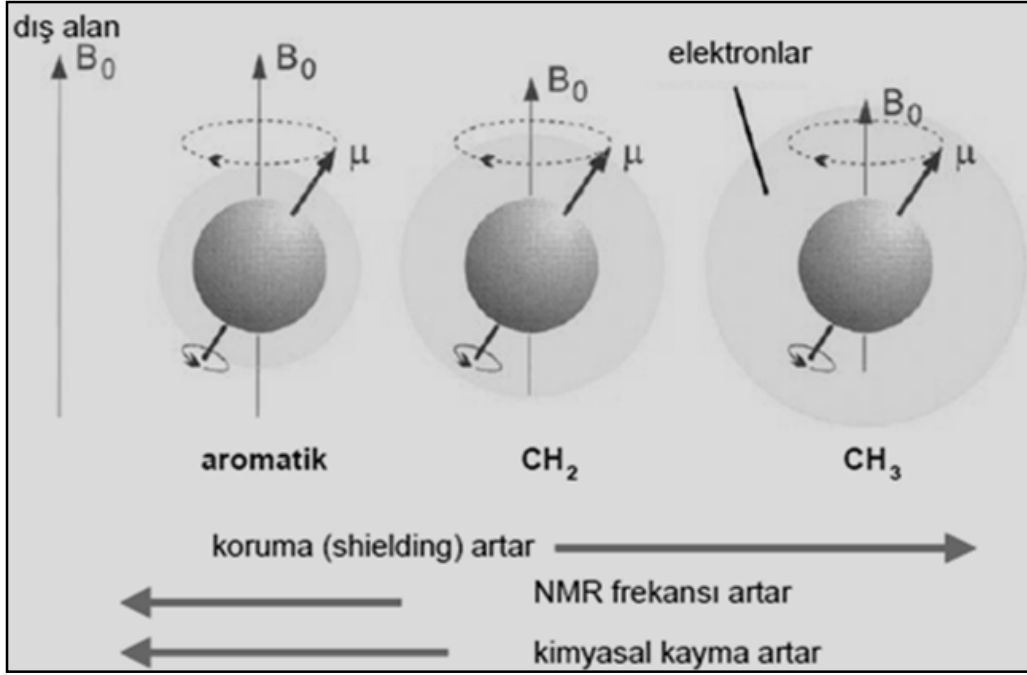
Sistem üzerine uygulanan dış manyetik alan öncelikle küresel yapıdaki elektron dağılımında bir kutuplanma oluşturur. Yani molekül içinde bir elektriksel akım doğar. Bu elektriksel akım, çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile bir manyetik alan yaratır. Bu manyetik alana; sinyal veren çekirdeğin etrafında sirküle eden elektronlar tarafından yaratılan manyetik alan ve moleküldeki başka yerlerde bulunan elektronlar tarafından yaratılan yerel manyetik alanlar sebep olur.

Bu yerel manyetik alanlar moleküldeki elektron yoğunluğuna dolayısıyla yakındaki atomların elektronegatifliğine, bitişik atomların hibridizasyonuna ve bitişik π bağlarındaki diamagnetik etkilere bağlıdır.



Şekil 2.25. Elektron akımı nedeniyle çekirdeğin bulunduğu yerde oluşan iç alan yönelmesi

Bu şekilde oluşan iç manyetik alanın yönü \vec{H}_0 dış manyetik alanı ile ters yöndedir. Böylece incelenen çekirdek yalnızca dışarıdan uygulanan \vec{H}_0 'ın etkisinde değil, \vec{H}_0 'ın büyüklüğüne bağlı olan \vec{H}_i alanının da etkisinde kalır. O halde, \vec{H}_0 'dan farklı bir toplam manyetik alan gören çekirdekte rezonans frekansında bir kayma olacaktır. İşte bu kayma NMR spektrumlarında Kimyasal Kayma olarak nitelendirilmiştir ve büyüklüğü, çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğu ile uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır.



Şekil 2.26. Perdeleme etkisi

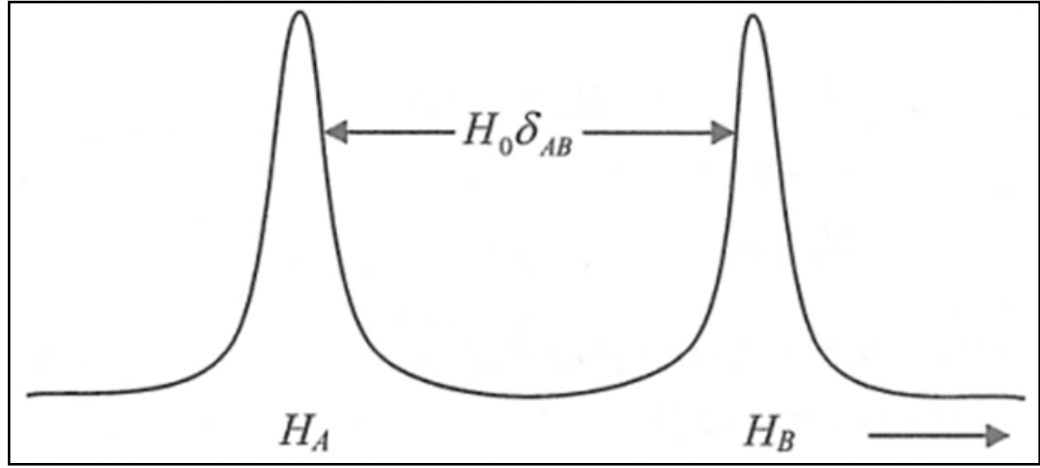
Buna göre çekirdeğin gördüğü etkin alan;

$$H = H_0 - H_i = H_0(1 - \sigma) \quad (3.15)$$

yazılabilir.

Burada σ boyutsuz bir sabittir ve adına perdeleme sabiti denir. Perdeleme sabiti σ 'nin değeri sadece çekirdeğin etrafındaki elektronik yerleşimine bağlıdır. Protonlar için bu değer 10^{-5} dir.

Şekil 2.27'de görüldüğü gibi A ve B nin rezonans çizgisini göz önüne alalım. A ve B nin rezonans alanları veya frekansları arasındaki fark kimyasal kayma olarak adlandırılır.



Şekil 2.27. A ve B çizgilerinin arasındaki kimyasal kayma

Buna göre,

$$H_A - H_B = H_0(1 - \sigma_B) - H_0(1 - \sigma_A) = H_0(\sigma_A - \sigma_B) = H_0 \sigma_{ab} \quad (3.16)$$

$$\nu_A - \nu_B = \nu_0(1 - \sigma_B) - \nu_0(1 - \sigma_A) = \nu_0(\sigma_A - \sigma_B) = \nu_0 \delta_{AB} \quad (3.17)$$

dir.

Burada δ_{AB} kimyasal kaymadır ve çoğu kez frekans birimleri cinsinden verilir,

$$\delta_{AB} = \frac{\nu_b - \nu_a}{\nu_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (3.18)$$

olarak ifade edilir.

Denkem 3.16'da 10^6 çarpanı kullanılır ve böylece ifadenin uygun sayılar cinsinden ifade edilmesi sağlanır.

Uygulamalarda organik bileşiklerde protonların kimyasal kaymaları tetrametilsilan (TMS)'a göre verilir. $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}=\text{TMS}]$. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ iç standart olarak kullanılır, çünkü kimyasal olarak asaldır, 12 protonu vardır ve bunlar aynı tiptendir

buna göre, şiddetli bir çizgi verir. TMS e göre referans alınmış bir çizgi için kimyasal kayma,

$$\delta_{\text{örnek,TMS}} = \frac{\nu_{\text{örnek}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (3.19)$$

dir.

Parts per million= ppm= milyonda bir kısım olarak ölçülür. TMS sinyallerine göre olan kayma miktarının (Hz cinsinden) spektrometre frekansına (MHz cinsinden) oranı olarak ifade edilir. 60, 100, veya 300 MHz vb. cihazlar için aynı büyüklüğe sahiptir. Delta (δ) ölçeği olarak adlandırılır.

Çeşitli fonksiyonel gruplardaki protonlarının δ 'ları farklı olduğundan gerekli uygulama alanı gruptan gruba değişir. Örneğin, etanoldeki hidroksil protonu en düşük uygulanan alanda çıkar, sonra metilen protonları, daha sonra da metil protonları görülür. Burada iki önemli noktayı belirtmek gerekir:

Herhangi bir gruba bağlı olmayan teorik bir hidrojen çekirdeği için hesaplanan uygulama alanı, NMR spektrumun en solunda bir noktadadır ve etanole ait üç pik için de bundan daha büyük uygulama alanları gerekir.

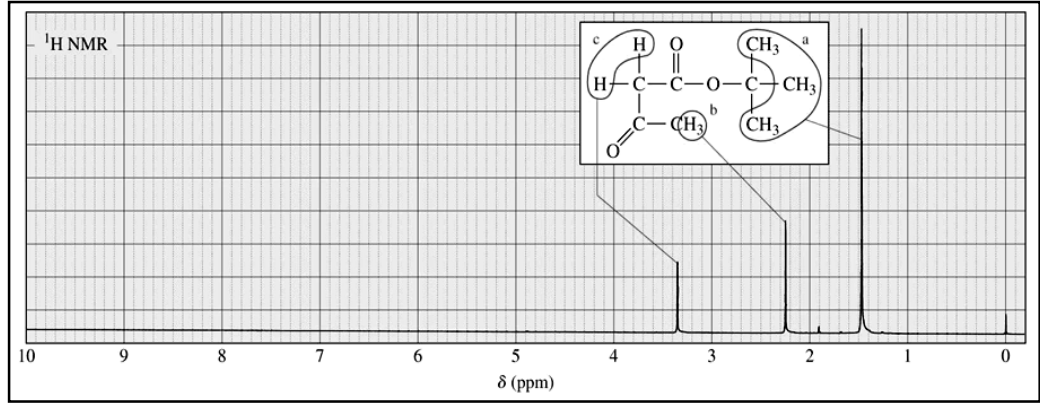
Uygulanan alanın, metil protonunu uyuracak bir seviyede sabit tutulması durumunda metilen protonlarını rezonansa sokabilmek için frekansın artırılması gerekir.

2.6. Kimyasal Kaymayı Etkileyen Faktörler

2.6.1. Diamagnetik Akımların Etkisi

Daha önce açıklandığı gibi, kimyasal kayma moleküldeki elektronların akımlarıyla (dolaşmalarıyla) üretilen ikincil magnetik alanlardan meydana gelir. Bu elektronik akımlar (yerel "diamagnetik akımlar") sabit magnetik alandan etkilenecek, bir protonu belirleyen alanı azaltan veya yükselten ikincil alanlar oluştururlar.

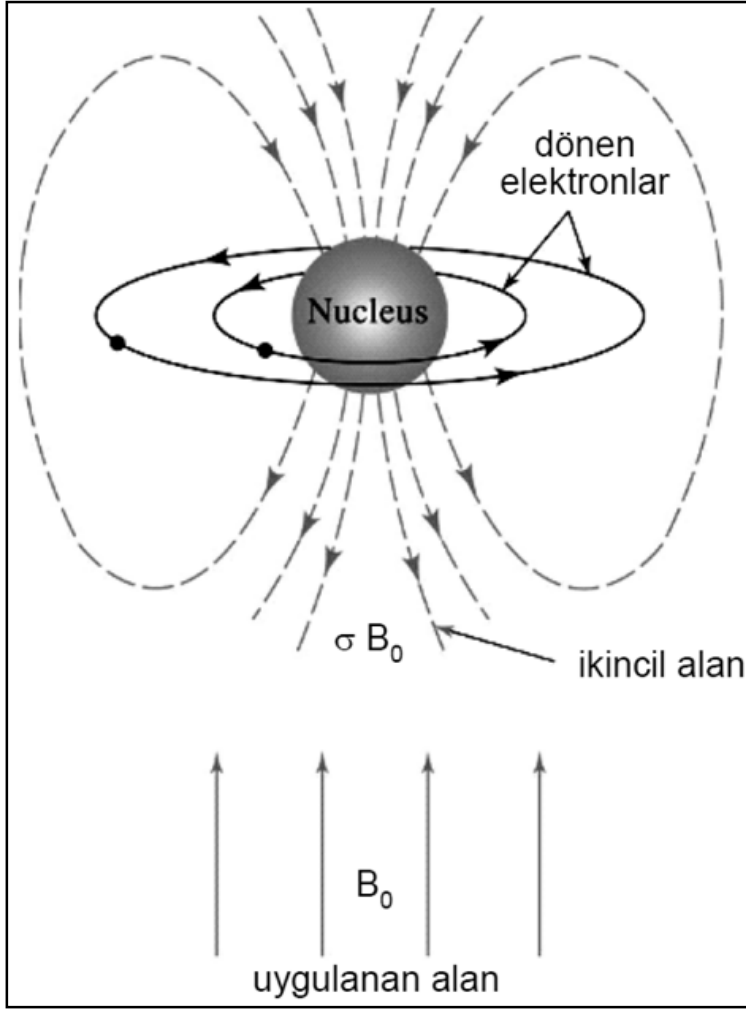
Aşağıda şekli gösterilen molekülde H grupları farklı kimyasal çevreye sahipler. Bu nedenle protonlar spektrumda farklı bölgelerde rezonans olurlar.



Şekil 2.28. Farklı çevredeki protonların kimyasal kayması

Protona bağlı elektronlar magnetik alanın etkisi altında, magnetik alana dik bir düzlem içinde, çekirdeğin etrafında dolaşırlar. Bu hareketin sonunda dış (birincil) alana zıt yönünde bir ikincil alan doğar; buradaki olay elektronların tel bir luptan geçişine benzer.

Böylece çekirdek, daha küçük olan alanın etkisine girer ve dış alana karşı korunur; nükleer rezonansın oluşması için, sonuçta, dış alanın artırılması gerekir. Elektronların hareket frekansı, ve buna bağlı olarak da ikincil alanın büyüklüğü, dış alanın kuvveti ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.29. Bir çekirdeğin diyamagnetik korunması (shielding)

Bir çekirdeğin karşılaştığı korunma, onu saran elektron yoğunluğuna bağlıdır. Diğer etkenlerin bulunmadığı bir durumda, çekirdeğe bağlı diğer grupların elektronegatif özelliklerinin artmasıyla korunma da azalır. Bu etki metil halidlerdeki (CH_3X) protonların δ değerleri ile açıklanabilir.

En az elektronegatif olan I protonlardan elektronları en zor çeker; böylece iyodun elektronlarının korunma etkisi en fazladır. Benzer şekilde, metanolün metil protonlarının etrafındaki elektron yoğunluğu, oksijene bağlı olan protonun etrafındaki elektron yoğunluğundan daha fazladır, çünkü oksijen karbondan daha elektronegatif bir elementtir.

Bu durumda metil pikleri hidroksil piklerinden daha yüksek alanda çıkarlar. Silikon oldukça elektropozitif bir element olduğundan TMS'deki proton piklerinin konumu bu modelle de açıklanabilir. Asidik protonun elektron yoğunluğunun çok düşük olması nedeniyle, RSO₃H veya RCOOH daki proton piki çok düşük alanda çıkar ($\delta > 10$).

Çizelge2.1. Elektronegatiflik

CH ₃ – X	X'in elektro- negatifliği	Kimyasal kay- ma, δ (ppm)
CH ₃ F	4.0	4.26
CH ₃ OH	3.5	3.47
CH ₃ Cl	3.1	3.05
CH ₃ Br	2.8	2.68
CH ₃ I	2.5	2.16
(CH ₃) ₄ C	2.1	0.86
(CH ₃) ₄ Si	1.8	0.00

2.6.2. Magnetik Anizotropinin (Non-uniformity) Etkisi

Çift veya üçlü bağlar içeren bileşiklerin spektrasındaki bazı proton piklerinin konumları yerel diamagnetik etki ile açıklanamaz.

Örneğin, artan asidite veya protonların bağlı olduğu grupların artan elektronegativite özelliklerine göre sıralanan aşağıdaki hidrokarbonlardaki protonların değerleri düzensiz bir durum gösterirler:

Çizelge 2.2. Bitişik atomların hibridizasyonu ve π -bağlarının diamagnetik etkisi

Hidrojen tipi (R = alkil)		δ (ppm)
RCH ₃ , R ₂ CH ₂ , R ₃ CH	alkil	0.8 – 1.7
R ₂ C = C(R)CHR ₂	alilik	1.6 – 2.6
RC \equiv CH	asetilenik	2.0 – 3.0
R ₂ C = CHR, R ₂ C = CH ₂	vinilik	4.6 – 5.7
RCHO	aldehidik	9.5 – 10.1

Aldehit protonu RCHO ($\delta \sim 10$) ve benzen protonu ($\delta \sim 7.3$), bunların bağlı oldukları grupların elektronegatiflik özelliklerine göre bulunmaları gereken alandan çok daha düşük değerlerde çıkarlar.

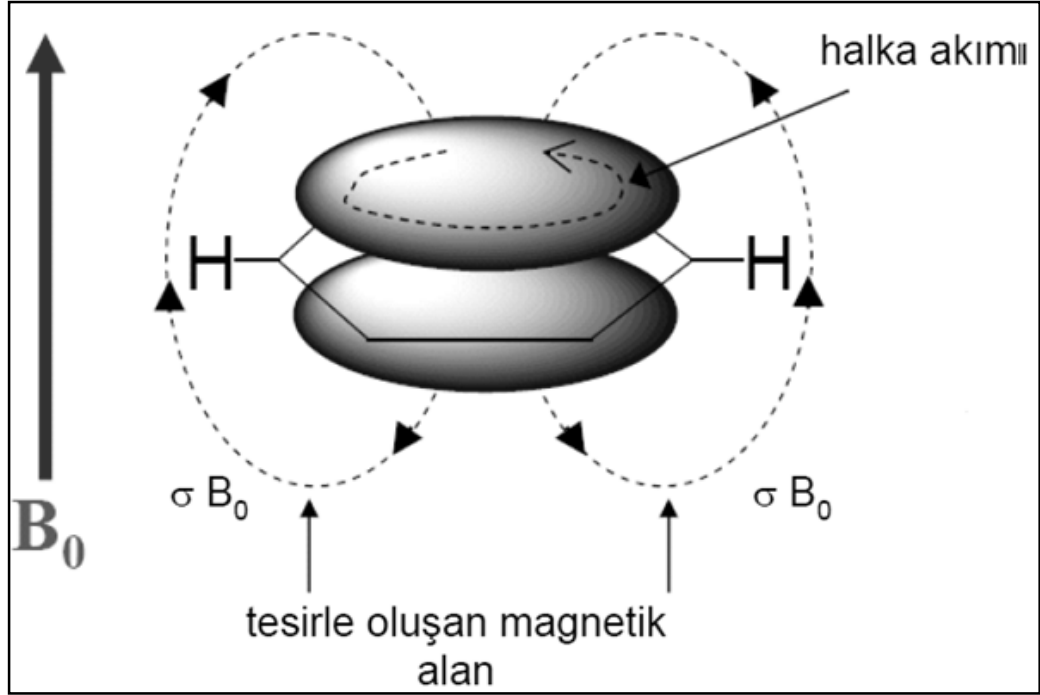
Bu durum iki veya üçlü bağların kimyasal kaymada etkili olduğunu gösterir. Etkiler bu tip bileşiklerin anizotropik magnetik özellikleriyle açıklanır.

2.6.3. Benzen Halkasındaki Protonlar

Bunun için önce "magnetik hassasiyet" ifadesini açıklayalım: Bir maddenin magnetik hassasiyeti bir dış alan tarafından tesirle magnetik hale getirilebilme kolaylığı olarak tarif edilir. Kristal aromatik bileşiklerin magnetik hassasiyetleri, aromatik halkanın uygulanan alana göre olan konumuna (yönüne) göre önemli derecede değişir. Bu anizotropi Şekil 2.30. daki modelden açık olarak görülmektedir.

Burada aromatik halka düzlemi magnetik alana diktir; bu konumda alan π elektronları etkileyerek halkanın etrafında dönmesine neden olur (bir halka akımı). Sonuç bir tel lupta oluşan akıma benzer; uygulanan alana zıt yönde hareket eden ikincil bir alan oluşur. Bu ikincil alan halkaya bağlı protonlara uygulanan dış alanla aynı yönde bir magnetik etki de yapar.

Bu durumda, aromatik protonların rezonans haline getirilmesi için düşük bir dış alana gerekir. Bu etki halkanın alana göre diğer konumlarında ya hiç bulunmaz veya kendi kendini yok eder.

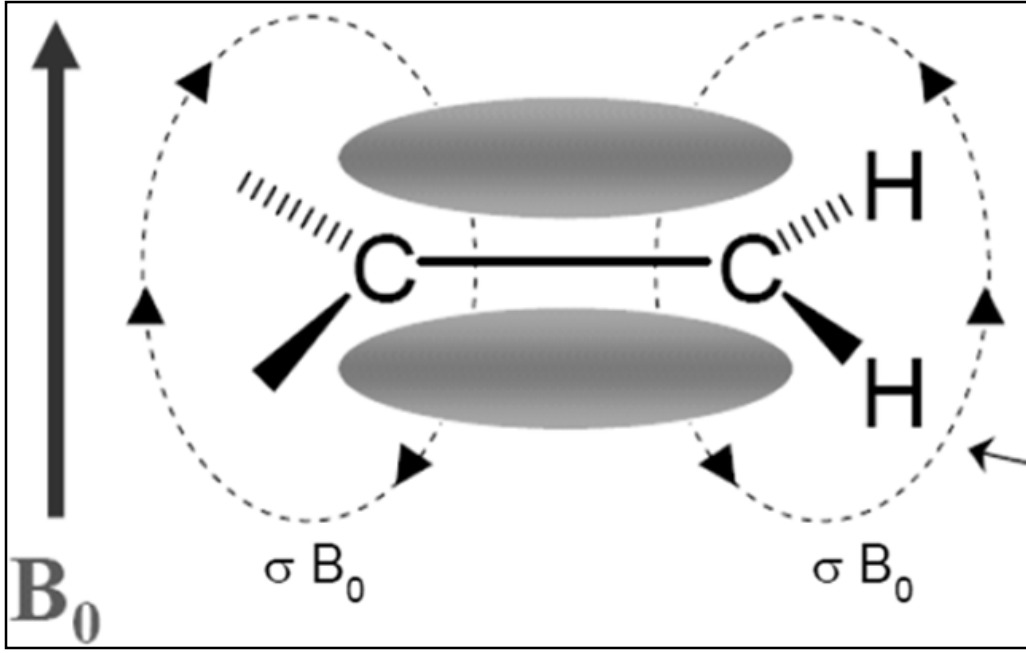


Şekil 2. 30. Halka akımı ile aromatik protonların korunmadan çıkması (deshielding)

Sirkülasyon halindeki π elektronları bir halka akımı yaratır. Tesirle oluşan magnetik alan aromatik protonlar civarında B_0 alanını kuvvetlendirir. Aromatik protonlar korunmasızlaşır(deshilding). Düşük alanda absorpsiyon yapar. ($\delta = 7.3$ ppm)

2.6.4. Karbon-Karbon Çift Bağlardaki Protonlar

Etilenik çift bağı için de benzer bir model şekillendirilebilir. Molekül alana göre, Şekil 2.31. deki gibi bir konumda bulunursa, π elektronların bağ eksenine düzleminde dolaştığı düşünülür; oluşan ikincil alan protona etki ederek uygulanan alanı kuvvetlendirir. Böylece korunmanın bozulmasıyla pik daha yüksek δ değerine kayar.

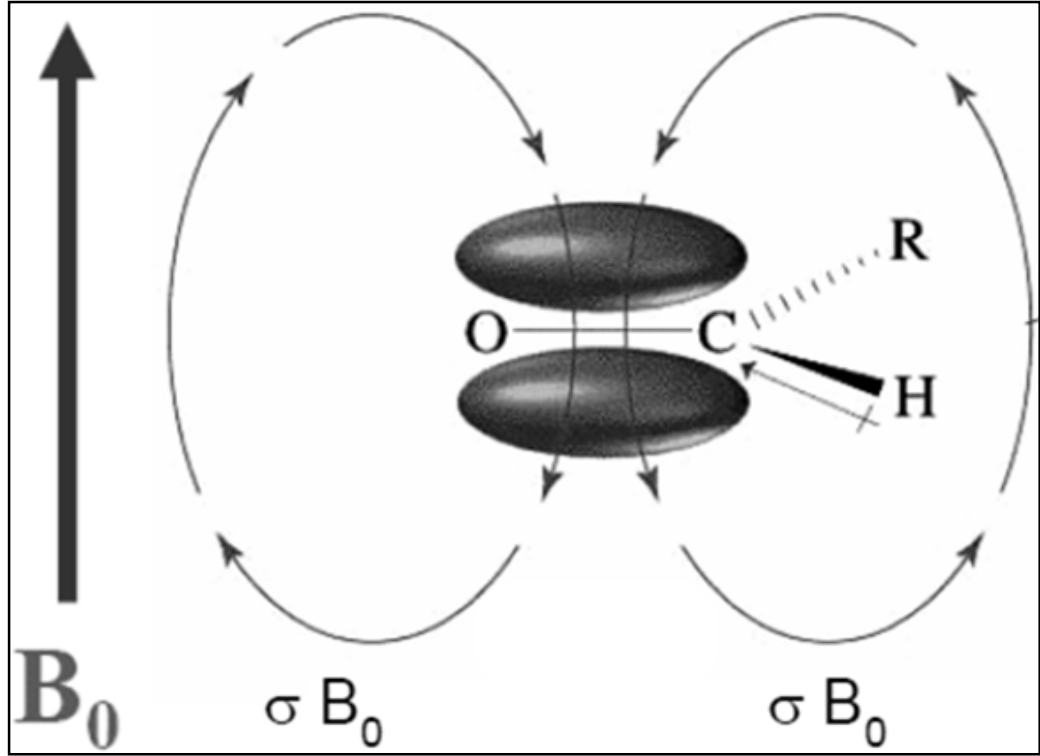


Şekil 2.31. Elektronik akımlar sonucu etilende korunmanın kalkması (deshielding)

Tesirle oluşan magnetik alan; vinyl protonları civarında B_0 alanını kuvvetlendirir. Korunma bozulur (deshielding), pik daha yüksek δ değerine(düşük alana) kayar: $\delta = 4.5 - 6$ ppm

2.6.5. Karbon-Oksijen Çift Bağlardaki Protonlar

Bir aldehit molekülünde bu etki, karbonil grubunun elektronegatif yapısından kaynaklanan etki ile birleşir ve sonuçta çok büyük δ değerlerine çıkılır. (Şekil 2.32.)



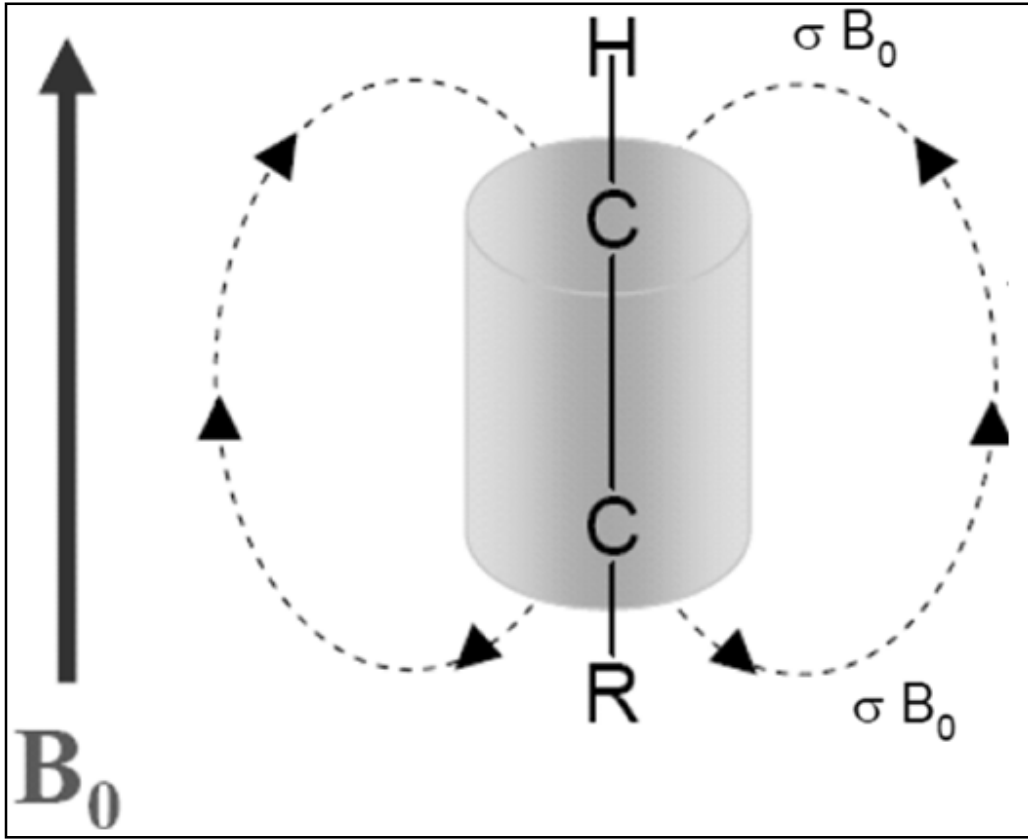
Şekil 2.32. Aldehitlerde korunmanın kalkması (deshielding)

Tesirle oluşan magnetik alan B_0 alanını kuvvetlendirir. Korunma bozular (deshielding), pik daha yüksek δ değerine (düşük alana) kayar: $\delta = 9 - 10$ ppm.

2.6.6. Karbon-Karbon Üçlü Bağlardaki Protonlar

Asitilenik bir bağda, bağ eksenindeki simetrik π elektronların dağılımı, elektronların bağ etrafında dolaşmalarına yol açar (tersine, bir çift bağın elektron dağılımındaki hareketsiz düzlem böyle bir dolaşmayı engeller). Şekil 2.33. te bu düzenlenmede protonların kaydırıldığı görülmektedir.

Bu etki, protonların asiditesinden ve bağın dik konumundan oluşan elektronik akımların etkisini (korunmanın kalkması) yok etmeye yetecek kadar büyüktür.



Şekil 2. 33. Asetilende korunma (shielding) oluşması

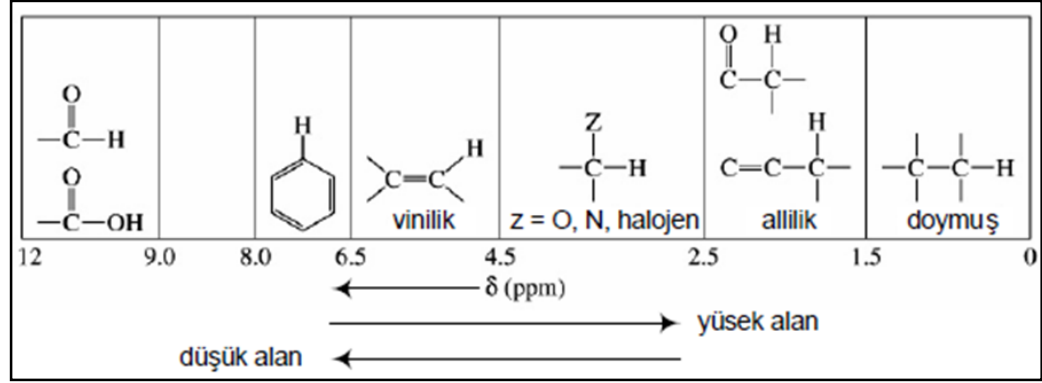
Tesirle oluşan magnetik alan alkinil protonları civarında B_0 alanına karşı koyar ve alanı zayıflatır. Alkinil protonlar korunur (shielding), pik düşük δ değerine (yüksekalana) kayar. ($\delta \sim 2.5$ ppm)

2.7. Kimyasal Kayma (Shift) ile Yapının İlişkisi

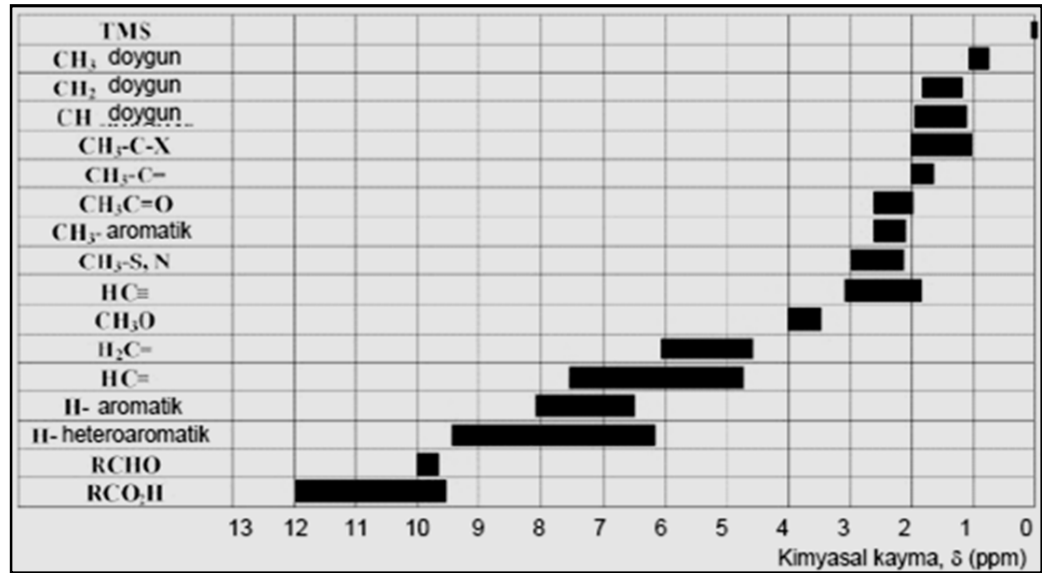
Kimyasal kayma fonksiyonel grupların tanımlanmasına ve grupların yapısal düzenlenmelerinin açıklanmasında kullanılır. Bu uygulamalar yapı ve kayma arasındaki deneysel ilişkilere dayanır. δ 'nin gerçek değeri madde konsantrasyonuna olduğu kadar solventin yapısına da bağlıdır.

Bu konuda çeşitli şekillerde düzenlenmiş ilişki grafikleri ve tabloları hazırlanmıştır. Çeşitli yapısal ortamlarda protonun absorpsiyon konumlarını gösteren

ilişki çizelgeleri ve tablolar hazırlanmıştır. Aşağıda, örnek grafikler ve ilişki çizelgesi verilmiştir.



Şekil 2.34. Bazı grupların ^1H NMR kayma aralıkları



Şekil 2.35. ^1H NMR kimyasal kayma tabosu

Çizelge 2.3. Karakteristik ^1H kimyasal kaymalar

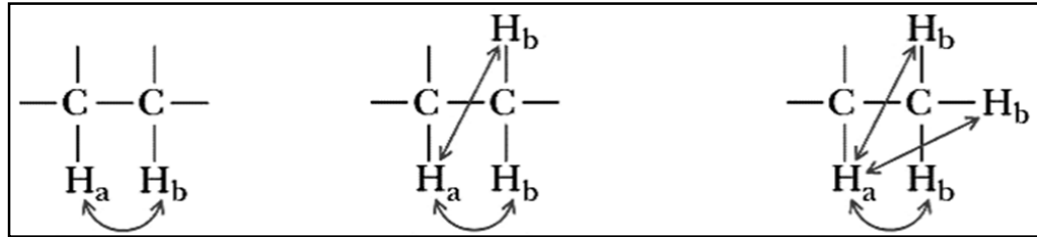
Proton Tipi	Yapı	δ , ppm
Siklopropan	C_3H_6	0.2
Primer	$\text{R}-\text{CH}_3$	0.9
Sekonder	R_2-CH_2	1.3
Tersiyer	$\text{R}_3-\text{C}-\text{H}$	1.5
Vinilik	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.6-5.9
Asetilenik	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2-3
Aromatik	$\text{Ar}-\text{H}$	6-8.5
Benzilik	$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	2.2-3
Allilik	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.7
Fluorürler	$\text{H}-\text{C}-\text{F}$	4-4.5
Klorürler	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	3-4
Bromürler	$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$	2.5-4
İyodürler	$\text{H}-\text{C}-\text{I}$	2-4
Alkoler	$\text{H}-\text{C}-\text{OH}$	3.4-4
Eterler	$\text{H}-\text{C}-\text{OR}$	3.3-4
Esterler	$\text{RCOO}-\text{C}-\text{H}$	3.7-4.1
Esterler	$\text{H}-\text{C}-\text{COOR}$	2-2.2
Asitler	$\text{H}-\text{C}-\text{COOH}$	2-2.6
Karbonil bileşikleri	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	2-2.7
Aldehidik	$\text{R}-\text{(H)-C}=\text{O}$	9-10
Hidroksilik	$\text{R}-\text{C}-\text{OH}$	1-5.5
Fenolik	$\text{Ar}-\text{OH}$	4-12
Enolik	$\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	15-17
Karboksilik	RCOOH	10.5-12
Amino	RNH_2	1-5

2.8. NMR Sinyallerinde Yarılımlar

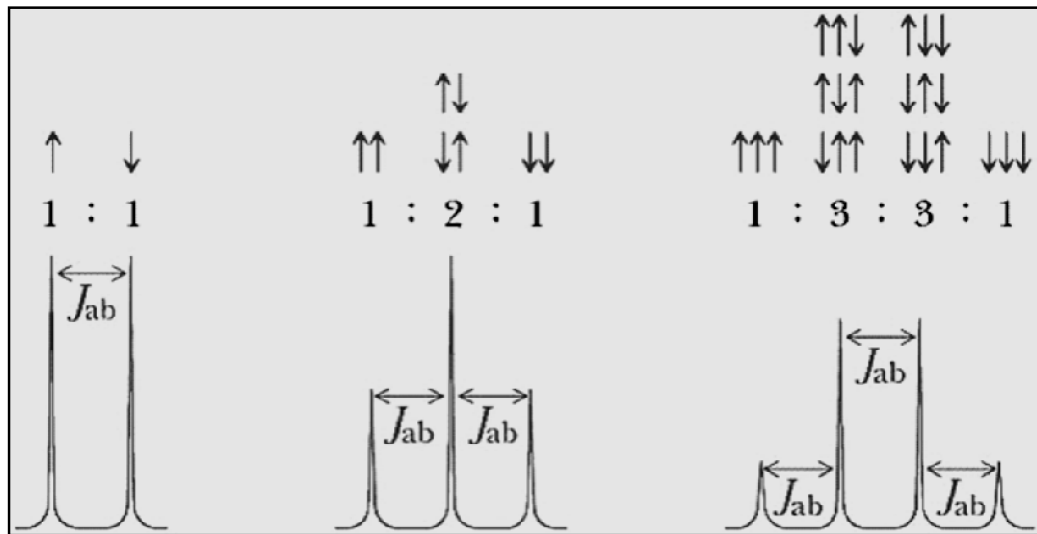
Spin-Spin Splitting (Bölünme): Aynı veya bitişik karbondaki eşdeğer olmayan protonlar arasındaki magnetik etkileşim nedeniyle piklerin, çoklu piklere bölünmesidir.

Spin-Spin Kapling (Eşleşme): İki proton birbirinin pikinin çoklaşmasına (split) neden oluyorsa, bu iki proton eşleşmiştir (kapıld). Eşleşmiş protonlar birbirinin NMR sinyalinin bölünmesine neden olurlar. n tane bitişik protonun kaplingi bir sinyali $n+1$ pike böler.

Kapling Sabiti, J Hz cinsinden sinyalin bölünme ölçüsüdür. Çoklu pikler (veya bölünen pikler) arasındaki mesafeye kapling sabiti denir. J 'nin büyüklüğü, sadece bir moleküldeki magnetik atomların neden olduğu alanlara bağlıdır, fakat dış alanın (B_0) gücünden bağımsızdır.



Şekil 2.36. Bir H_A atomunun sırasıyla bir, iki ve üç eşdeğer H_B atomuyla spin spin kaplingi



Şekil 2.37. H_A protonunun bölünmesi ve kapling sabitleri (J)

2.8.1. Spin-Spin Splitting Koşulları

Eşdeğer protonların birbirleri üzerinde splitting etkisi yoktur. Metil klorürde üç C-H protonu, dikloroetanda ise dört C-H protonu kimyasal olarak birbirleriyle eşdeğerdir; her iki molekülde de splitting olmaz. (Şekil 2.38)



Şekil 2.38. Molekül dizilimi

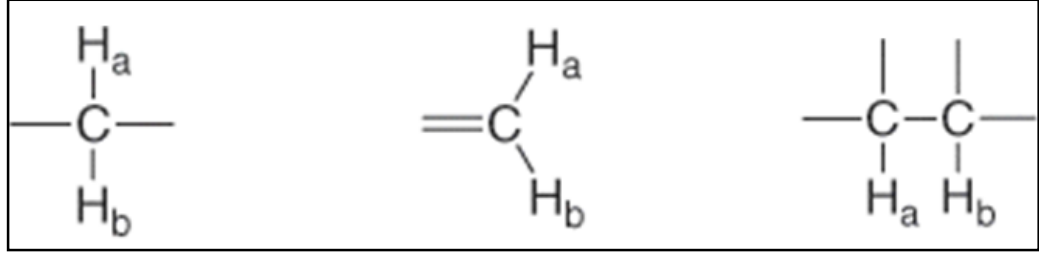
Bir molekülde protonların birbirlerinden uzaklıkları iki karbon atomu arasındaki mesafeden daha fazla olduğunda, birbirlerine split etkisi yapmazlar.

Aşağıdaki iki örnekten birincisinde splitting gözlenirken, ikincisinde genellikle splitting yoktur. (Şekil 2.39)



Şekil 2.39. Molekül dizilimi

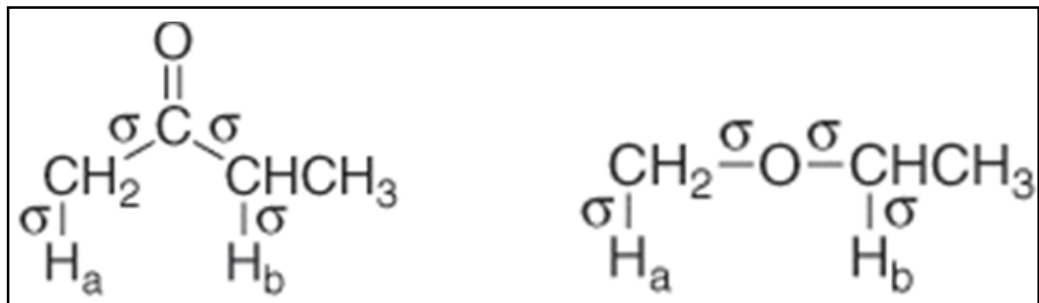
H_a ve H_b eşdeğer değilse, (a) ve (b) H_a ve H_b aynı karbon üzerinde olduğunda, ve (c) H_a ve H_b bitişik karbonlarda, olduğunda splitting gözlenir. (Şekil 2.40)



Şekil 2.40. Molekül dizilimi

Bir molekülde, protonlar birbirlerinden 3 σ bağından daha fazla sayıda σ bağıyla ayrılıyorsa, genellikle splitting gözlenmez.

2-Bütanon ve etil metil eterde H_a ve H_b arasında 4 σ bağı bulunduğundan, her iki molekülde de splitting olayı yoktur. (Şekil 2.41)




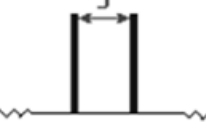
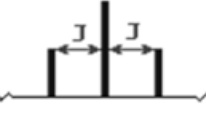
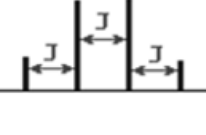
Şekil 2.41. Molekül dizilimi

2.8.2. (n + 1) Kuralı

Bir hidrojene bitişik atomda (veya atomlarda), kendisiyle eşdeğer olmayan, fakat kendi aralarında eşdeğer olan n tane hidrojen bulunuyorsa, bu hidrojenin sinyali n+1 adet pike bölünür. Spinleri (I) ½' den farklı olan çekirdekler için çoğalma (2nI+1) sayısına eşittir. Bir çoğalmanın relatif alanları bandın orta noktasına göre simetriktir ve $(x + 1)^n$ formülünün açılmasıyla elde edilen katsayılarla orantılıdır. Bu kuralın genel şeması aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 2.4. Birinci derece çoklukların relatif şiddetleri (I = ½)

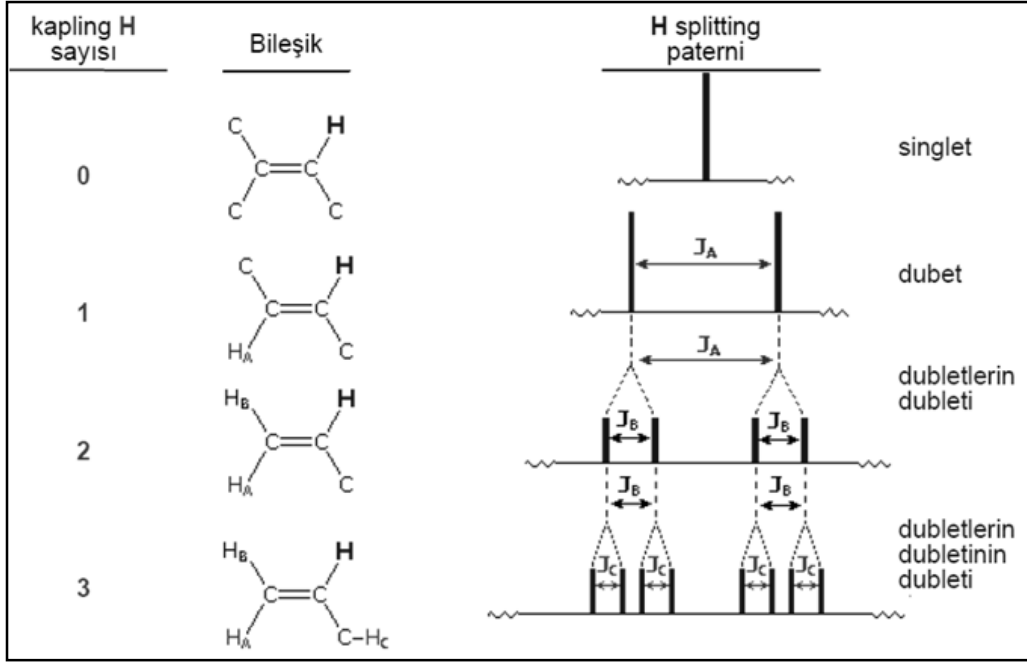
Eşdeğer protonların sayısı, n	Piklerin sayısı, n + 1	Relatif pik alanları (Paskal üçgeni)
0	1 (singlet)	1
1	2 (dublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (kuartet)	1 3 3 1
4	5 (kuintet)	1 4 6 4 1
5	6 (sekstet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septet)	1 6 15 20 15 6 1
7	8 (oktet)	1 7 21 35 35 21 7 1

kapling H sayısı	Bileşik	Piklerin sayısı, $n + 1$	H splitting paterni	
0	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$0 + 1 = 1$		singlet
1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$1 + 1 = 2$		dubet
2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$2 + 1 = 3$		triplet
3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$3 + 1 = 4$		kuartet

Şekil 2.42. Molekül dizilimleri ve sinyal yarılmaları

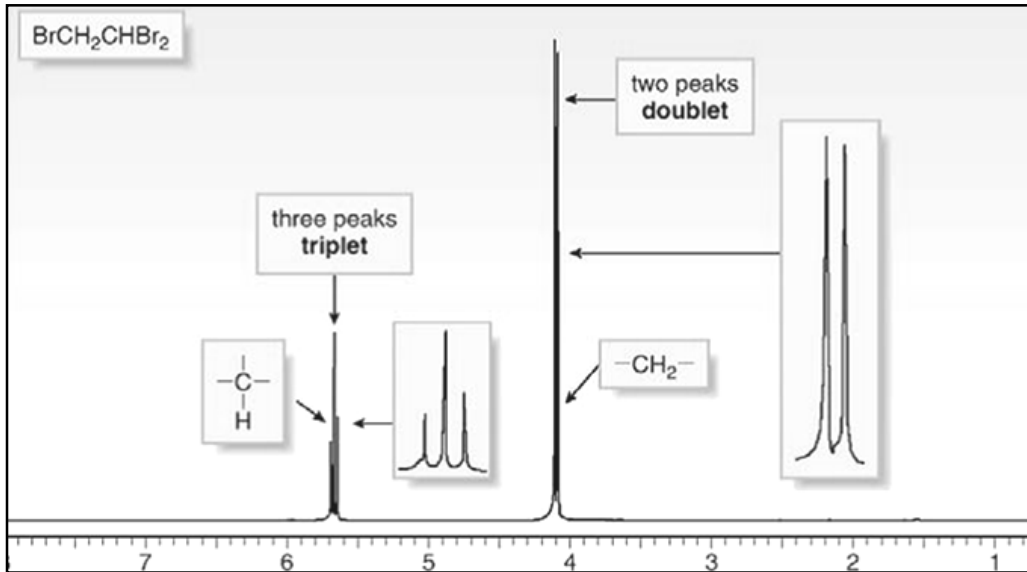
Bir çekirdek, farklı J değerlerindeki iki veya daha fazla komşu çekirdekle spin-kapling yaparsa, siplittig paternin tamamı $n+1$ kuralına uymaz; bir J değeri için olan splittingler, diğer bir J değerindekilerden etkilenerek farklı splitting şekilleri verirler.

Örneğin, alkenil protonlarının splittinginde, yakındaki bir proton, sinyali bir dublete bölerken, ikinci yakın proton, dubleti, dubletlerin dubleti halinde böler. Şekil 2.43. te ikinci derece spektra olarak yorumlanan bazı komplike spektra örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.43. Molekül dizilimleri ve sinyal yarılmaları

Örneğin $\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ (1,1,2-tribromoetan) incelenirse;



Şekil 2.44. Molekül formülü ve NMR sinyal yarılmaları

Metilen grubundaki protonlar için: $n+1 = 1+1 = 2$ pik dublet

Metin grubundaki proton, için $n+1 = 2+1 = 3$ pik triplet

Dublet pik grubu : Moleküldeki CH_2 grubunun neden olduğu dubletin oluşum mekanizmasını inceleyelim.

Bir magnetik alana (B_0) konulduğunda CH_2 grubuna bitişik karbondaki proton (CHBr_2), B_0 ile aynı yönde (\uparrow) veya ters yönde (\downarrow) yer alır. Bu durumda CH_2 protonları biri B_0 'dan biraz daha büyük ve diğeri B_0 'dan biraz daha küçük olan birbirinden çok az farklı iki magnetik alan algılar.

Absorbsiyon yapan protonlar NMR spektrumda iki farklı frekansta absorbsiyon yapar. Sonuçta tek absorbsiyon, eşit şiddetlerde iki pike (bir dublete) bölünür.

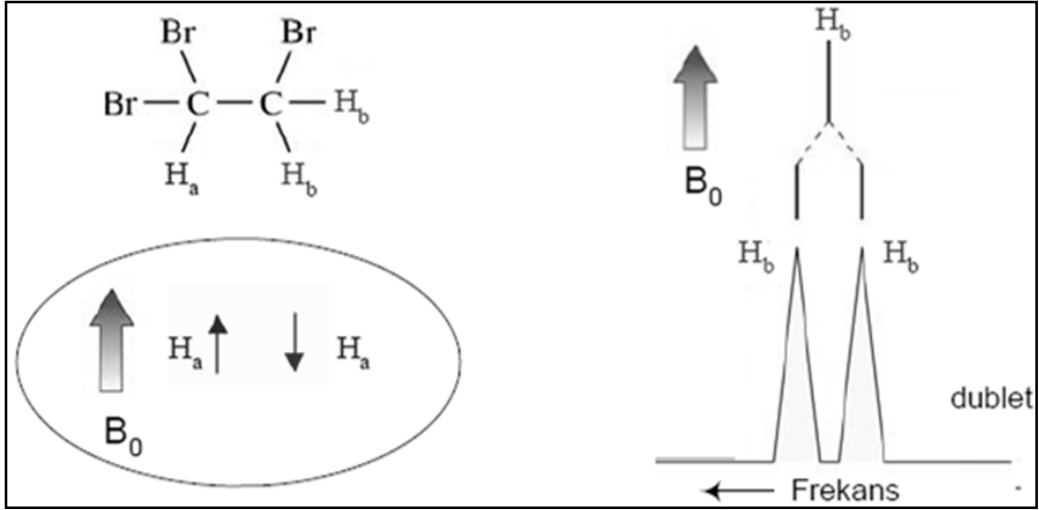
Triplet pik grubu: Bitişik karbon atomlarındaki H_a ve H_b , bir magnetik alan (B_0) uygulandığında, alan ile aynı (\uparrow) veya zıt (\downarrow) zıt yönde yönlenir. Absorbsiyon yapan proton birbirinden çok az farklı üç magnetik alan algıla

B_0 'dan biraz büyük B_0 ($\uparrow a \uparrow b$)

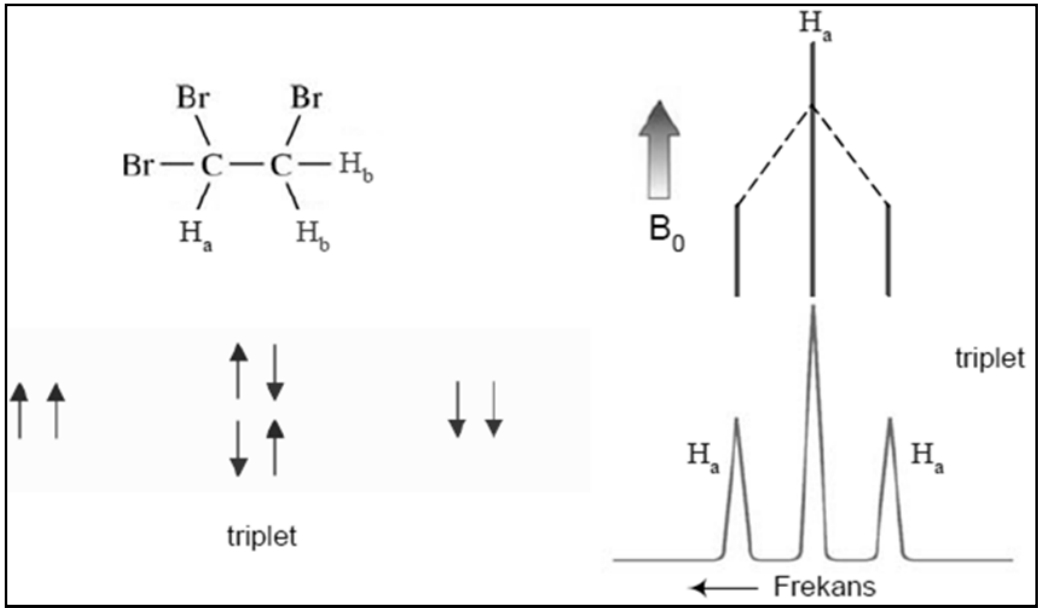
B_0 'dan biraz küçük B_0 ($\downarrow a \downarrow b$)

B_0 ile aynı B_0 ($\uparrow a \downarrow b$)

Absorblayan proton, üç farklı magnetik alan algıladığından üç farklı frekansta absorbsiyon yapar; dolayısıyla, tek absorbsiyon piki üçe (triplet) bölünür.

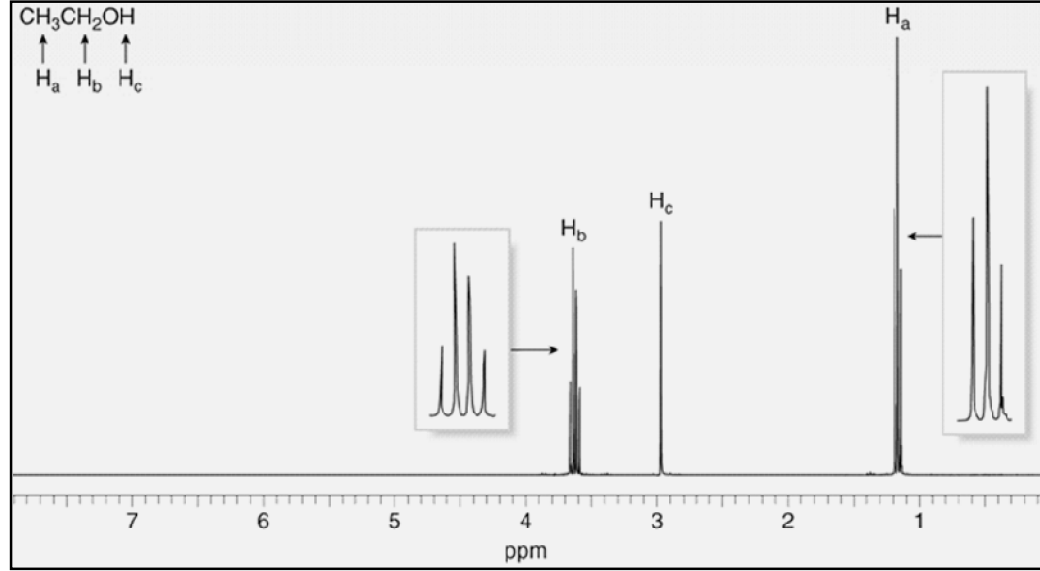


Şekil 2.45. $BrCH_2$ 'deki protonun sinyal yarılmaları



Şekil 2.46. Br_2CH 'deki protonun sinyal yarılmaları

Şimdi de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (etanol)'u inceleyelim;



Şekil 2.47. Molekül formülü ve NMR sinyal yarılmaları

Metil grubundaki protonlar için: $n+1 = 2+1 = 3$ pik triplet

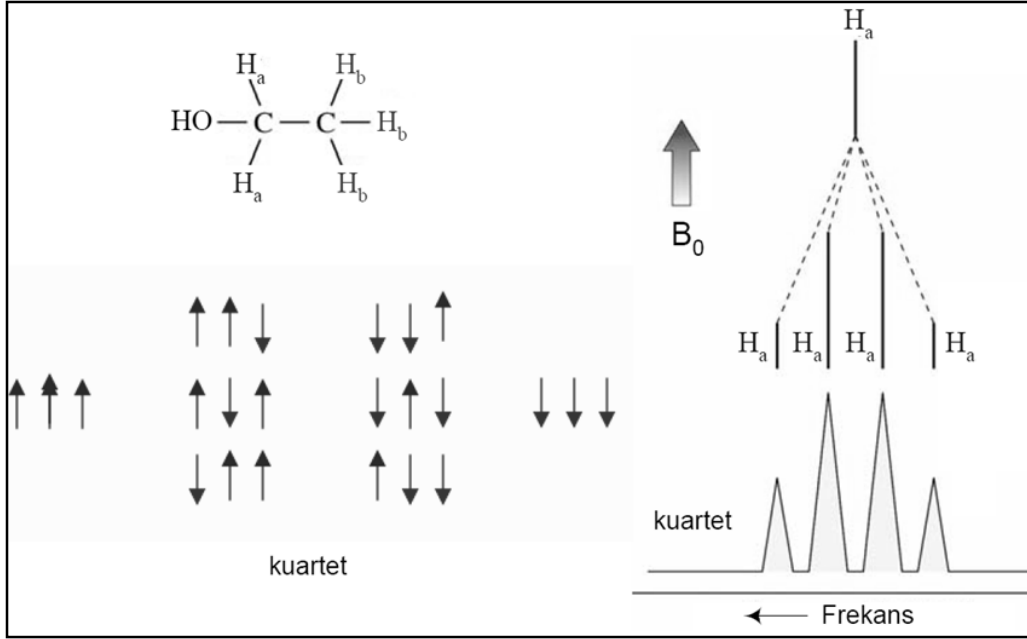
Metilen grubundaki protonlar için $n+1 = 3+1 = 4$ pik kuartet

OH grubundaki proton için $n+1 = 0+1 = 1$ pik singlet

Metil grubundaki protonlar, bir önceki örnekteki 1,1,2-tribromoetan örneğinde anlatıldığı gibi, metilendeki iki proton nedeniyle bir triplet pik grubu gösterirler. Alan oranları 1:2:1 dir.

Metilen bandının çoğalmasını bitişik metil grubundaki üç proton tayin eder. Bir moleküldeki iki metilen protonunun ($-\text{CH}_2-$) dört olası spin hali vardır ve tüm örnek içinde bu bileşimlerin her biri eşit olarak temsil edilirler; pik alan oranları 1:3:3:1 olan dört pike ayrılır. Burada sekiz olası bileşim vardır; bunlardan üçlü bileşimlerden ikişer grubun magnetik etkileri birbirine eşittir; metilen piki alan oranları 1:3:3:1 olan dört pike ayrılır; bir kuartet meydana gelir.

Etanoldeki OH protonu (çok saf etanol hariç) genellikle bitişigindeki protonların NMR sinyalini bölmez, bitişik protonlar da alkol OH sinyalini bölmezler; n=0.)

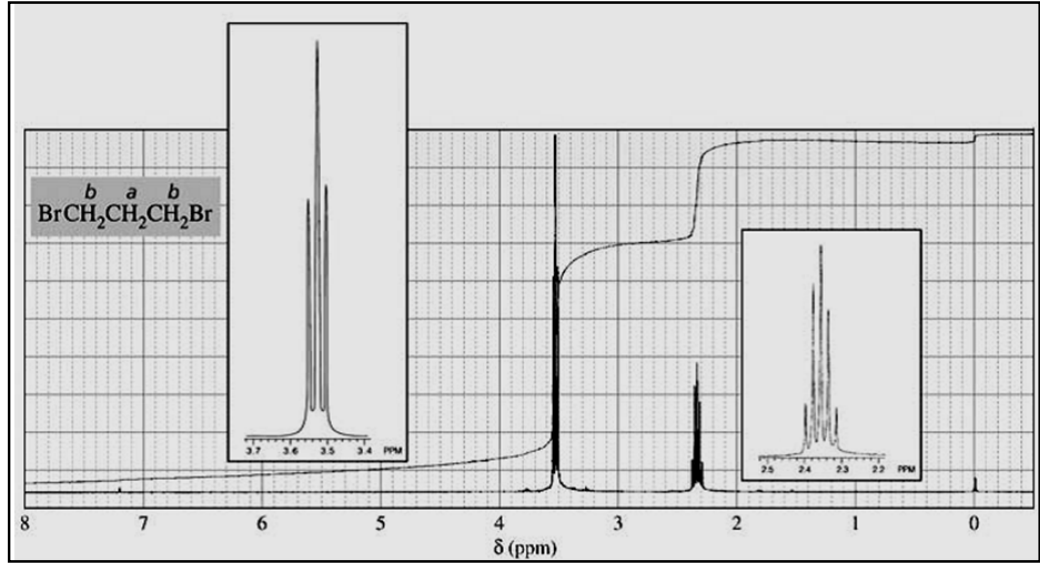


Şekil 2.48. Metilenin NMR sinyal yarılmaları

2.8.3. Kompleks Spin-Spin Splitting Paternleri

Işın absorblayan proton, bulunduğu karbon atomuna bitişik iki (veya daha fazla) karbon atomundaki eşdeğer olmayan protonlarla eşleştiğinde (kapıld) kompleks splitting meydana gelir.

$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (1,3-dibromopropan) incelenirse;



Şekil 2.49. Molekül formülü ve NMR sinyal yarılmaları

Protonun bulunduğu karbon atomuna bitişik karbon atomlarındaki eşdeğer olmayan protonlar birbirleriyle eşdeğerlerse $n+1$ kuralı hala geçerliliğini korur.

Molekülün iki ucundaki dört eşdeğer protonun grup bandı sayısını merkez karbondaki protonlar (iki tanedir) belirler; buna göre, uçlardaki CH_2 grupları için:

$$\text{H}_b \text{ için: } n+1 = 2+1 = 3 \text{ pik}$$

pik alanları oranı 1:2:1

Merkez karbondaki iki metilen protonunun çoğalma sayısını da uçlardaki eşdeğer dört proton saptar:

$$\text{H}_a \text{ için } n+1 = 4+1 = 5 \text{ pik}$$

$(x + 1)^4$ formülünün açılmasıyla 1:4:6:4:1 katsayıları bulunur ve pik alanları bu katsayılarla orantılıdır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

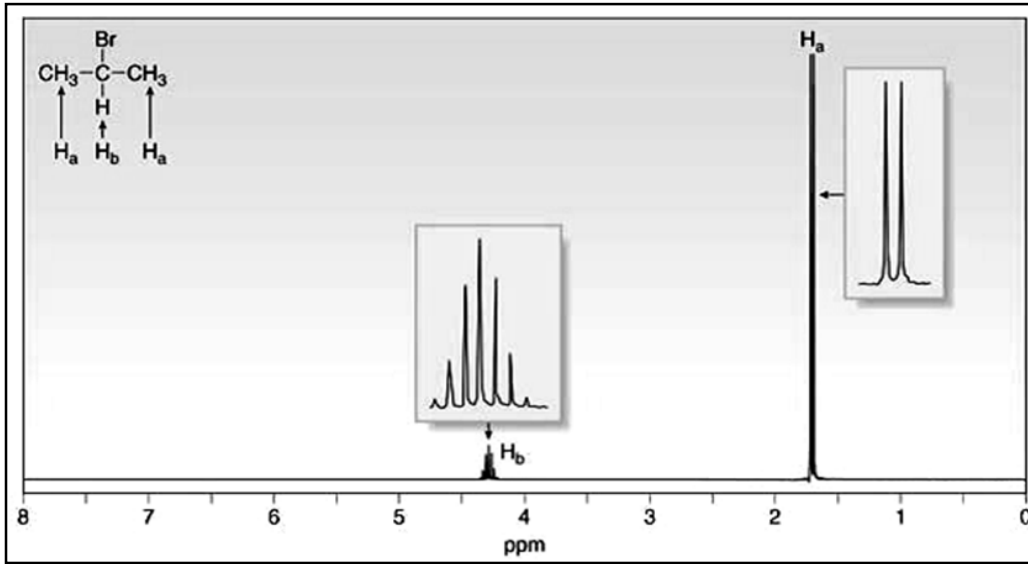
$$(x + 1)^4 = 1 x^4 + 4 x^3 + 6 x^2 + 4 x + 1$$

dir.

Her terimin katsayısı sıra ile yazılırsa

pik alanları oranı 1:4:6:4:1 olur.

Şimdi de $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ (2-bromopropan)'ı inceleyelim;



Şekil 2.50. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

2-Bromopropanda H_b 'ye bitişik karbon atomlarındaki H_a ile gösterilen eşdeğer olmayan protonlar birbirleriyle eşdeğerlerdir; dolayısıyla n+1 kuralı geçerlidir.

İki metil grubundaki altı metil protonu, merkez karbondaki proton sayısı $n = 1$ olduğundan,

$$\text{H}_a \text{ için } n+1 = 1+1 = 2 \text{ pik}$$

pik alanları oranı 1:1

Merkezdeki karbon atomuna bağlı bir proton için de uçlardaki 6 proton nedeniyle ($n = 6$), 7 pikli bir grup bandı oluşur.

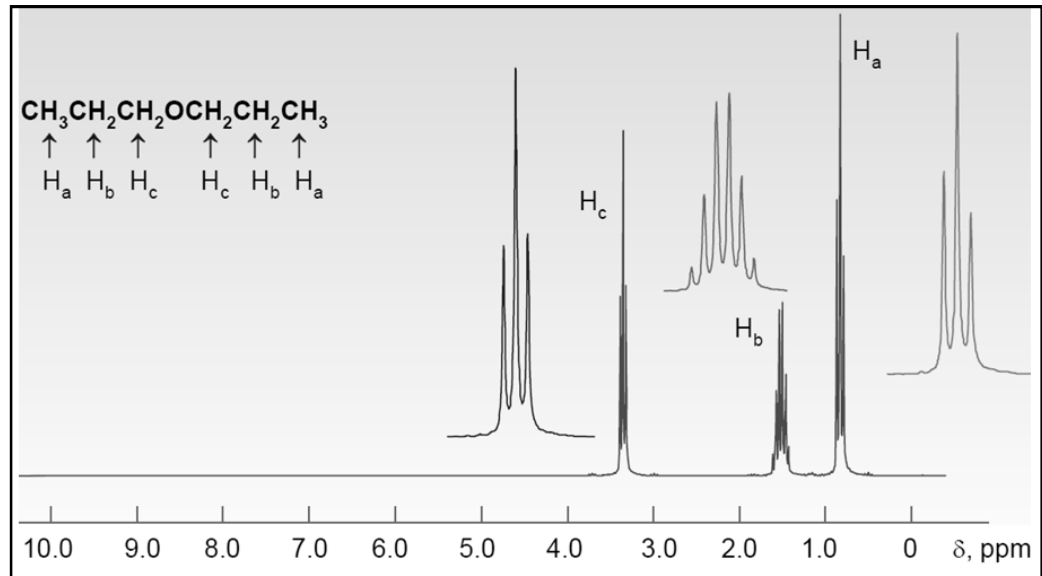
H_b için $n+1 = 6+1 = 7$ pik

Sözkonusudur.

Bu piklerin alanları $(x + 1)^6$ nın açılımıyla,

pik alanları oranı 1:6:15:20:15:6:1

$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$ (Dipropileter) incelenirse;



Şekil 2.51. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

Dipropilerde H_c ile eşdeğer olmayan, H_c 'ye bitişik karbon atomlarındaki H_b protonları, ve H_b ile eşdeğer olmayan H_b 'ye bitişik H_a ve H_c protonları kendi aralarında eşdeğerdir; moleküldeki çekirdekler için $n+1$ kuralı uygulanabilir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

H_a için: $n+1 = 2+1 = 3$ pik $\delta = 0.8$ ppm

pik alanları oranı 1:2:1

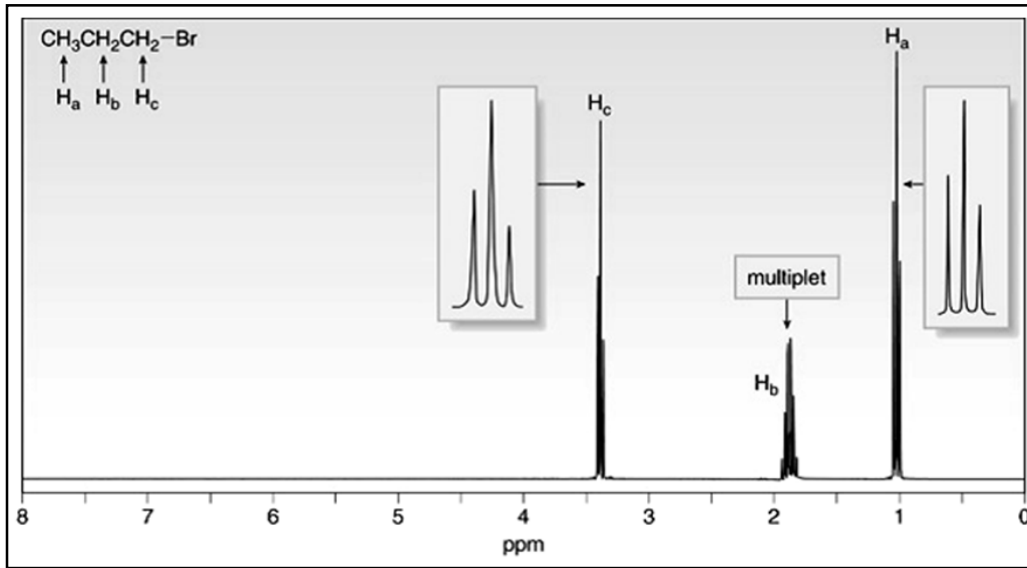
H_b için: $n+1 = 5+1 = 6$ $\delta = 1.4$ ppm

pik alanları oranı 1:5:10:10:5:1

H_c için: $n+1 = 2+1 = 3$ $\delta = 3.2$ ppm

pik alanları oranı 1:2:1

Şimdi de $CH_3CH_2CH_2-Br$ (1-bromopropan) örneğini inceleyelim;



Şekil 2.52. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

Metilen protonları (H_b) bandı, $J_{(ab)}$ ve $J_{(bc)}$ arasındaki fark nedeniyle, magnetiklikleri eşdeğer olmayan iki grup protonun etkisi altındadır; protonun (burada H_b) bulun-duğu karbon atomuna bitişik bir karbon atomunda n tane ve diğer bitişik

karbon atomunda da m tane eşdeğer olmayan protonlar bulunması halinde n+1 kuralı uygulanamaz; kapling sonucu sinyal, (n+1)(m+1) pike bölünür.

1-bromopropandaki H_a, H_b, H_c prtonları için pik sayıları:

H_a için: n+1 = 2+1 = 3 pik 1:2:1

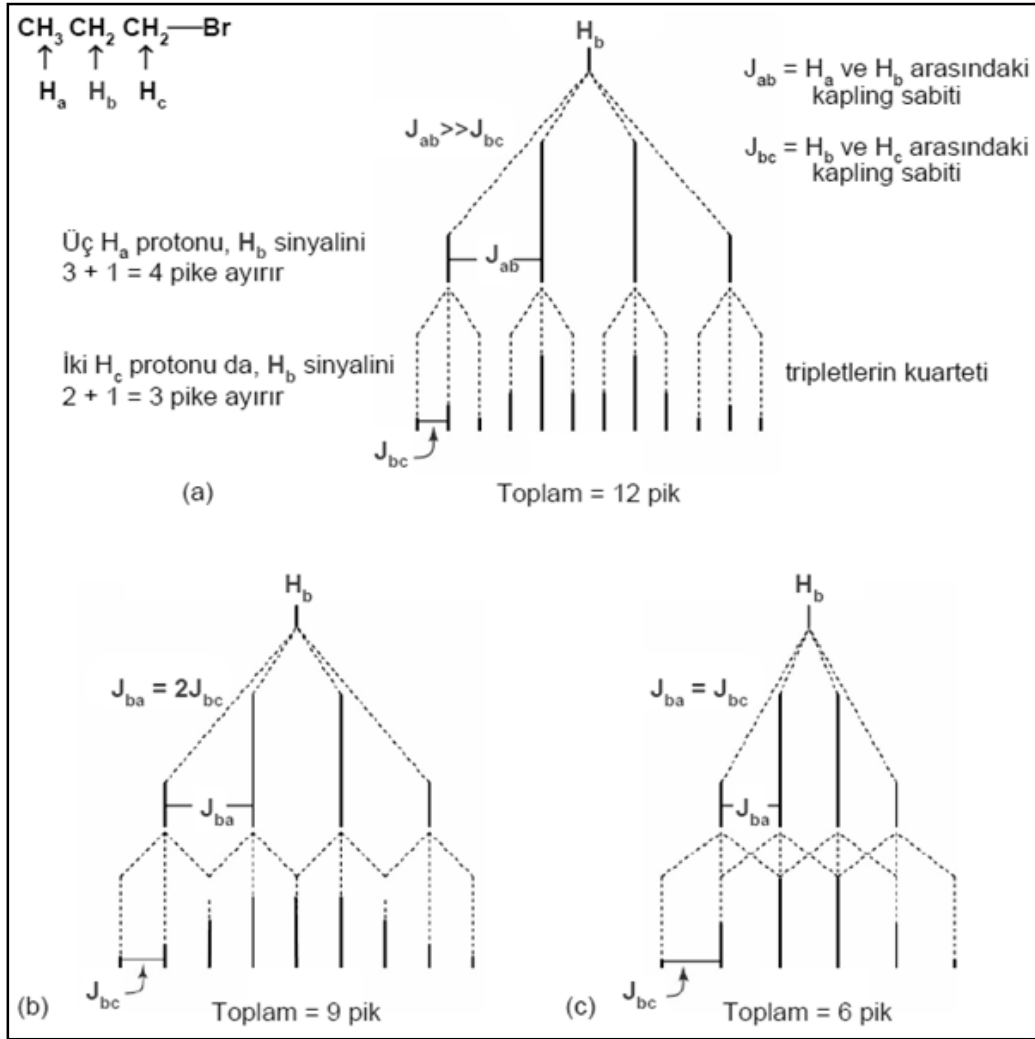
H_b için: (n+1)(m+1) = (3+1)(2+1) = 12 pik

H_c için: n+1 = 2+1 = 3 pik 1:2:1

Aşağıdaki şekil(a)'da 1-bromopropanın H_b protonları için splitting (bölünme) diyagramı verilmiştir; görüldüğü gibi sinyal, 12 pike ayrılır.

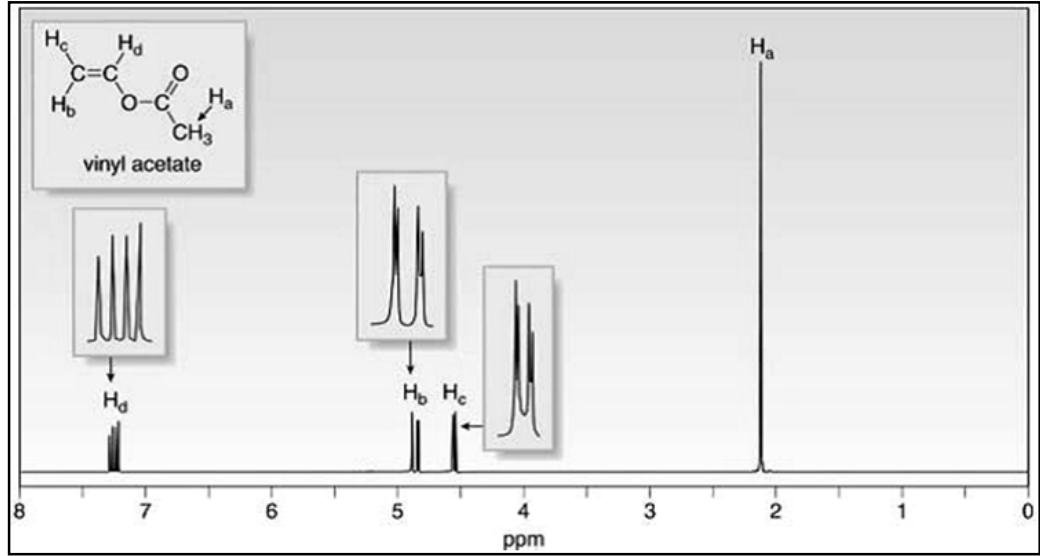
Bölünme tripletlerin kuarteti şeklindedir. (Çoklukların çoklukları, veya multiplerin multipleri)

Piklerin sayısı, kapling sabitleri J_a ve J_b'nin relatif büyüklüğüne bağlı olan sinyale göre belirlenir. J_a ve J_b birbirine yakın değerlerdeyse, pikler üst üste düşer ve daha az sayıda pik gözlenir (Şekil b ve c);



Şekil 2.53. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

CH₂CHOOCCH₃ (vinil asetat) incelenirse;



Şekil 2.54. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

Dubletlerin dubleti splitting (bölünme): İki proton birbirinin bölünmesine neden olduğunda, eşleşme (kapling) meydana gelir.

Vinil asetatda H_c ve H_b birbiriyle eşdeğer değildir; bu nedenle, n+1 kuralı uygulanamaz.

Bitişik konumdaki iki protonlar grubundan birinde n, diğerinde m tane olduğunda NMR sinyali = (n+1)(m+1).

Alkenil protonlarının splitting paternleri birbirlerinden farklıdır; bunun nedeni, kapling sabitlerinin büyüklüklerinin farklı olmasıdır.

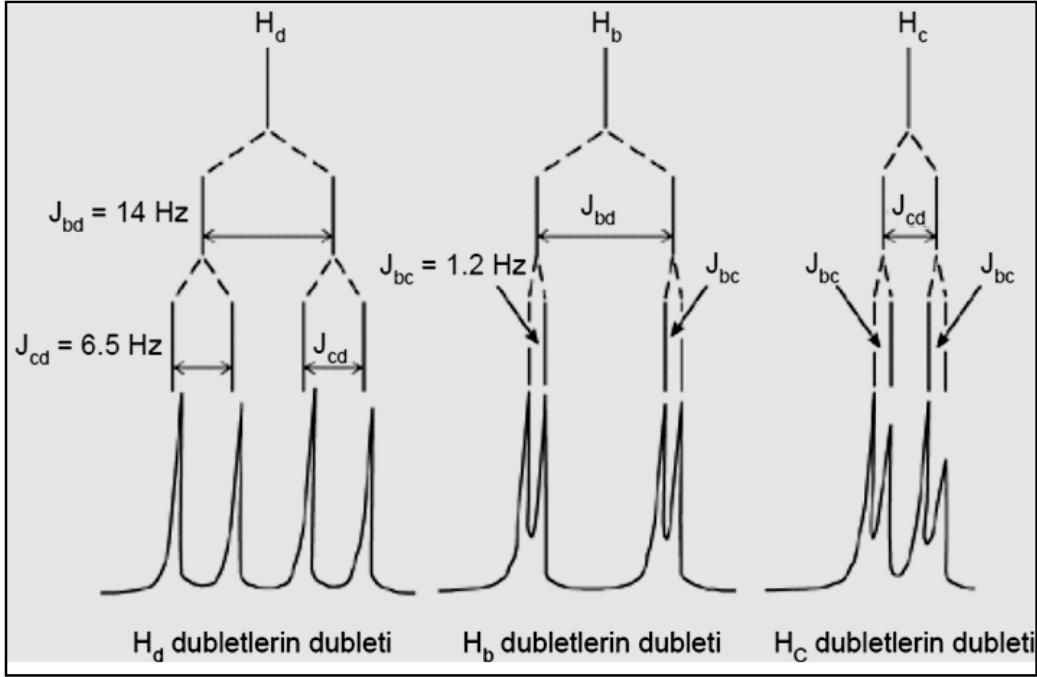
H_d dubletlerin dubleti $J_{bd} = 14 \text{ Hz}$, $J_{cd} = 6.5 \text{ Hz}$

H_b dubletlerin dubleti $J_{bd} = 14 \text{ Hz}$, $J_{bc} = 1.2 \text{ Hz}$

H_c dubletlerin dubleti $J_{cd} = 6.5 \text{ Hz}$, $J_{bc} = 1.2 \text{ Hz}$

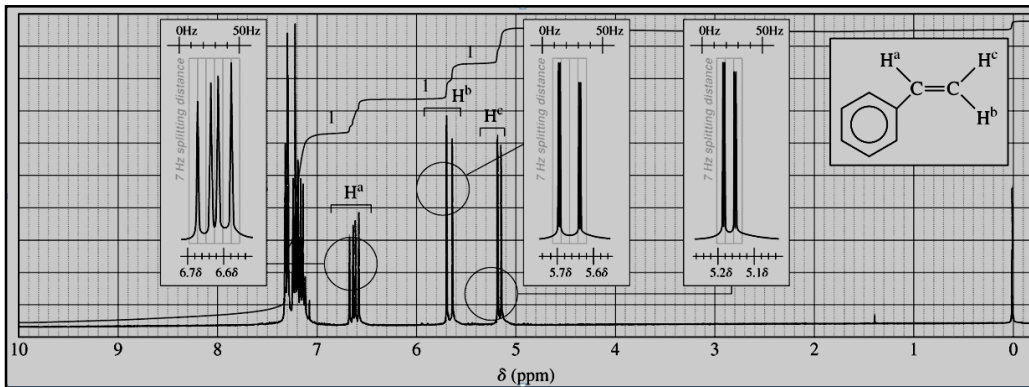
2.KAYNAK ÖZETLERİ

Aşağıdaki şekilde vinil asetatın alkenil protonlarının splitting diyagramı verilmiştir; görüldüğü gibi, yakındaki bir proton, sinyali bir dublete bölerken, ikinci yakın proton, dubleti, dubletlerin dubleti halinde böler.



Şekil 2.55. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

Son olarak ta $C_6H_5CH=CH_2$ (stiren)'i inceleyelim;



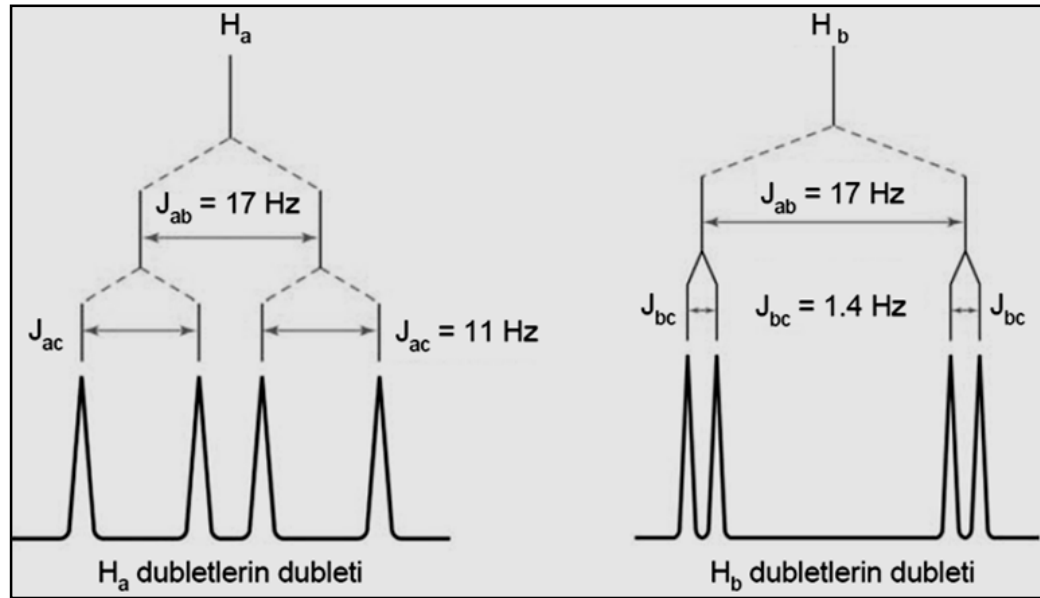
Şekil 2.56. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

Stirendeki H_a sinyali H_b ile kaplin ($J_{ab} = 17$ Hz) yaparak, ve sonra H_c ile kapling sonucu ($J_{ac} = 11$ Hz) bir kez daha bölünür.

Stirendeki H_b protonu H_a ile kaplin ($J_{ab} = 17$ Hz) yaparak bölünür, ve sonra H_c ile kapling ($J_{bc} = 1.4$ Hz) sonucu bir kez daha bölünür.

H_a ($\delta = 6.6$) H_a dubletlerin dubleti $J_{ab} = 17$ Hz, $J_{ac} = 11$ Hz

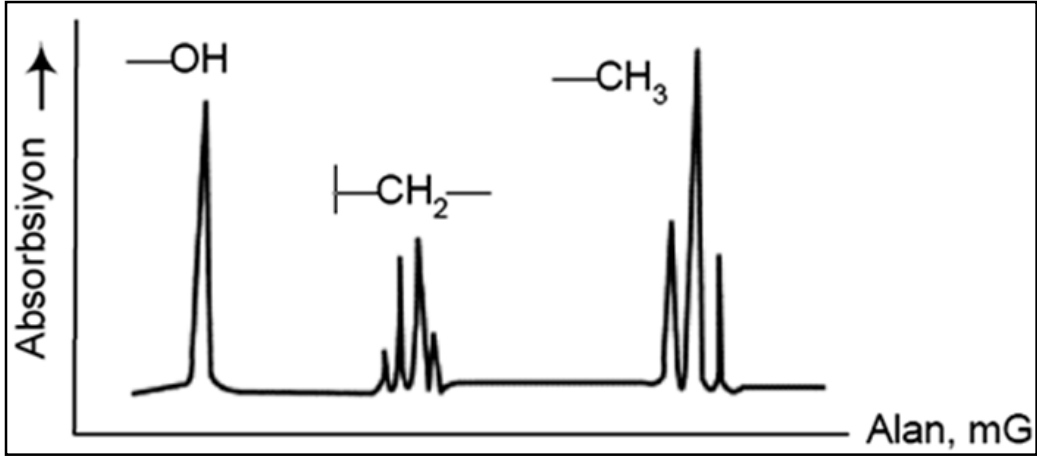
H_b ($\delta = 5.65$) H_b dubletlerin dubleti $J_{ab} = 17$ Hz, $J_{bc} = 1.4$ Hz



Şekil 2.57. Molekül dizilimi ve NMR sinyal yarılmaları

2.9. Kimyasal Yer Değiştirmenin Spektraya Etkisi

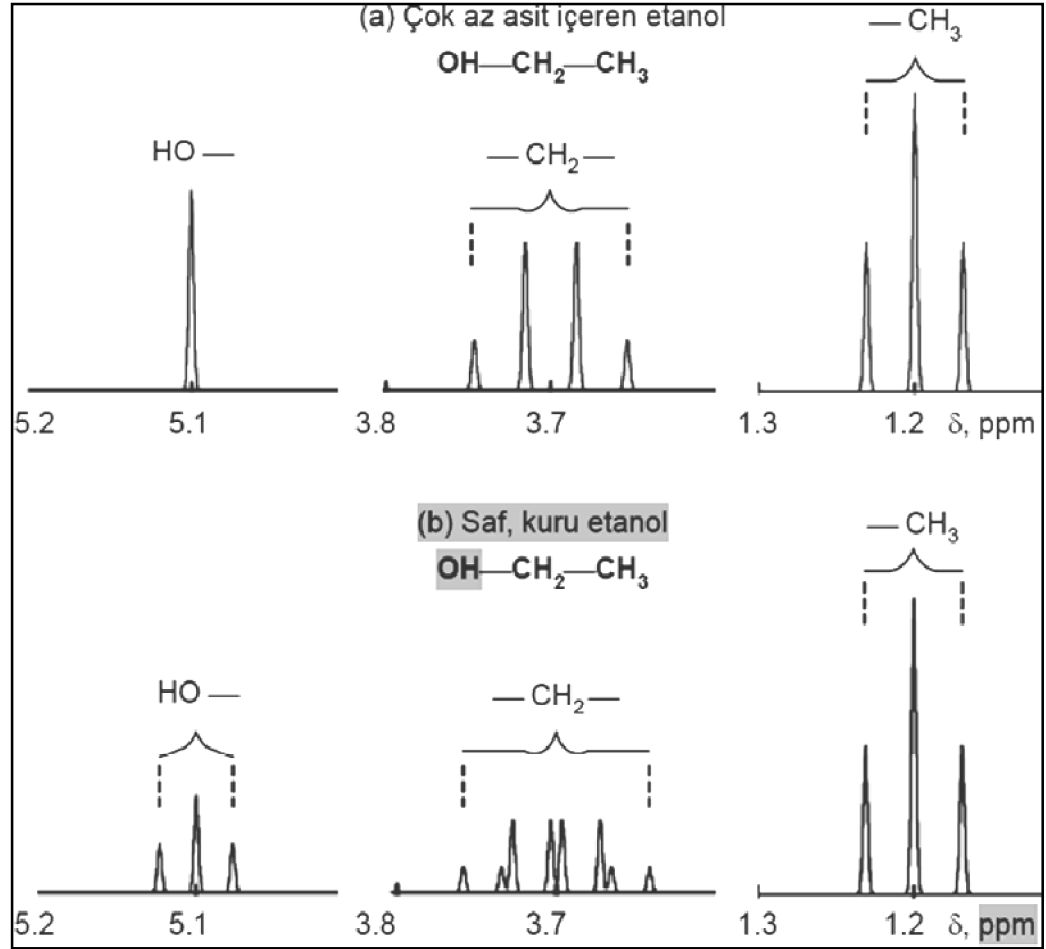
Kimyasal yer değiştirme NMR spektraya etkisini etanolün spektrumu üzerinde açıklayalım:



Şekil 2.58. Etanolün ¹H NMR spektrumu

Spektrumdaki OH protonunun bitişigindeki -CH₂ - nedeniyle bir üçlü (triplet) grup pikini beklenirken neden tek (singlet) bir pik görülür?

Metilen protonları ve OH protonları arasında sadece üç tane bağ vardır; OH ve metilen piklerinin sayısını artıracak, yani grup pikleri oluşturacak eşleşme olayı gerçekleşmelidir.



Şekil 2.59. (a) Çok az asit içeren etanol OH ppm (b) Saf, kuru etanol OH sinyal yarılmaları

Gerçekte, çok saflaştırılmış bir alkol örneği ile çalışıldığında şekil(b)'de görüldüğü gibi bir spektrum elde edilir; burada, beklenen üçlü OH pikleri ve metilenin sekizli grup piki gözlenebilmektedir. Saf örneğe eser miktarda bir asit veya baz ilave edildiğinde spektrum tekrar şekil(a)'daki görünümüne dönüşür.

OH protonlarının alkol molekülleri arasındaki yer değiştirmesinin ortamda bulunan safsızlıklarla olduğu kadar asitler ve bazlarla da katalizlendiği (artırılır) bilinmektedir. Bu katalistlerin varlığı durumunda dekapling olur (veya eşleşme bozulur). Yer değiştirme hızlı ise, her OH grubu kısa bir süre ile birkaç tane protona sahip olur; bu süre içinde, OH protonlarının hepsi metilen protonlarının üç spin düzeninin etkisinde kalırlar. Böylece alkolik protondaki magnetik etkilerin birbirini ortalamasıyla keskin ve tek bir pik oluşur. Yer değiştirme frekansı, etkileşen bileşikler

arasındaki ayrılma frekansından daha büyük olursa, daima spin dekapling olayı ile karşılaşılır.

Kimyasal yer değiştirme sadece spin-spin spektrasını değil, kimyasal kayma spektrasını da etkiler. Saflaştırılmış alkol-su karışımları iyi tanımlanmış ve kolaylıkla ayrılabilen iki OH proton piki verirler.

Katalist olarak bir asit veya baz ilave edildiğinde, iki pik birleşerek keskin tek bir hat şekline dönüşür. Burada katalist, alkol ve su arasındaki protonun yer değiştirme hızını artırarak korunma etkisini ortalama bir düzeye getirmiştir.

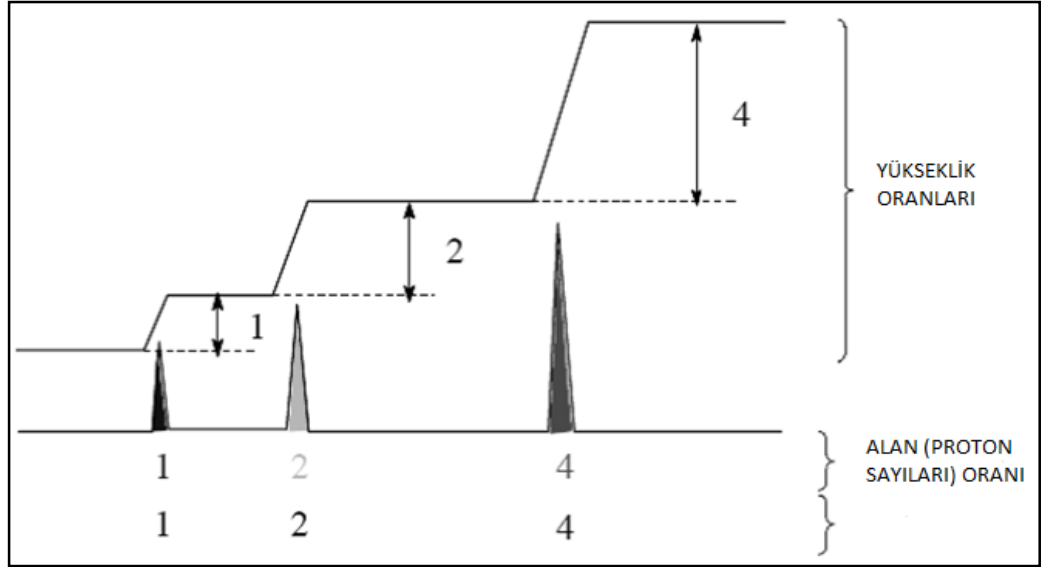
Yer değiştirme hızı alkol ve suyun kendi hatlarının ayrılma frekansından biraz daha büyük olduğunda tek bir keskin hat elde edilir.

Diğer taraftan, yer değiştirme frekansının bu frekans farkı ile aynı olması durumunda korunma etkisi ancak kısmen ortalanabileceğinden geniş bir hat çıkar. Hat genişliğinin yer değiştirme hızı ile olan ilişkisi, bu tür işlemlerin kinetikleri ile bağıntılıdır ve NMR'ın önemli bir uygulama alanıdır.

2.10.İntegrasyon; Pik Alanı Ve Proton Sayma

Bir NMR pikinin altındaki alan integrasyonla tayin edilir. Her bir sinyalin altındaki alan, molekülün her bir çevredeki hidrojen atomlarının relatif sayısını gösterir. İntegral eğrideki her kademenin yüksekliği o kademedeki sinyal alanıyla orantılıdır, yani, spektrumdaki sinyallerin alanlarının kıyaslaması moleküldeki hidrojen tiplerinin oranlarını verir.

İntegrasyon bilgilerinden yararlanılarak spektrumdaki her pik için olası fragmanlar bilinebilir; örneğin, bir pikin alanı 3 ise, bu pik bir CH₃ grubuna ait olabilir.



Şekil 2.60. Pik alanları (integrasyon)

3.MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

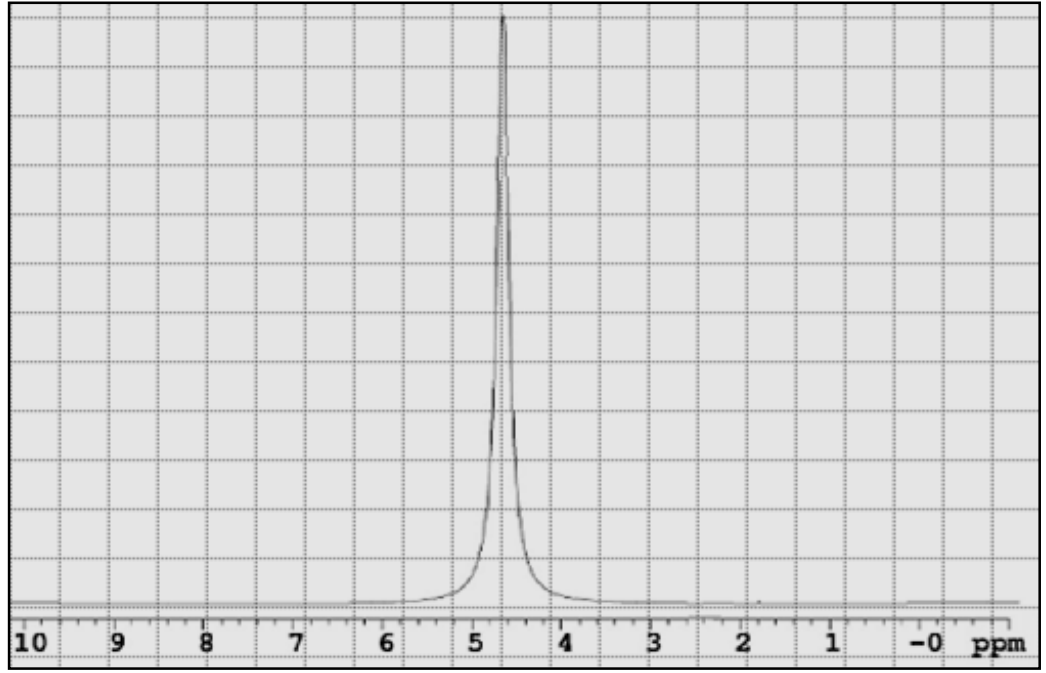
Bu çalışmada kullanılan olabildiğince saf H₂O ve deuterium oxide (D₂O) satın alındı. Bozulmayı önlemek için, bu materyaller ölçme anları dışında buzdolabında tutuldu. Çalışmada 5 mm çapında ve 18 mm uzunluğunda tüpler ve 400 MHz Avance Bruker Dpx-400 NMR cihazı kullanıldı.

3.2.Metot

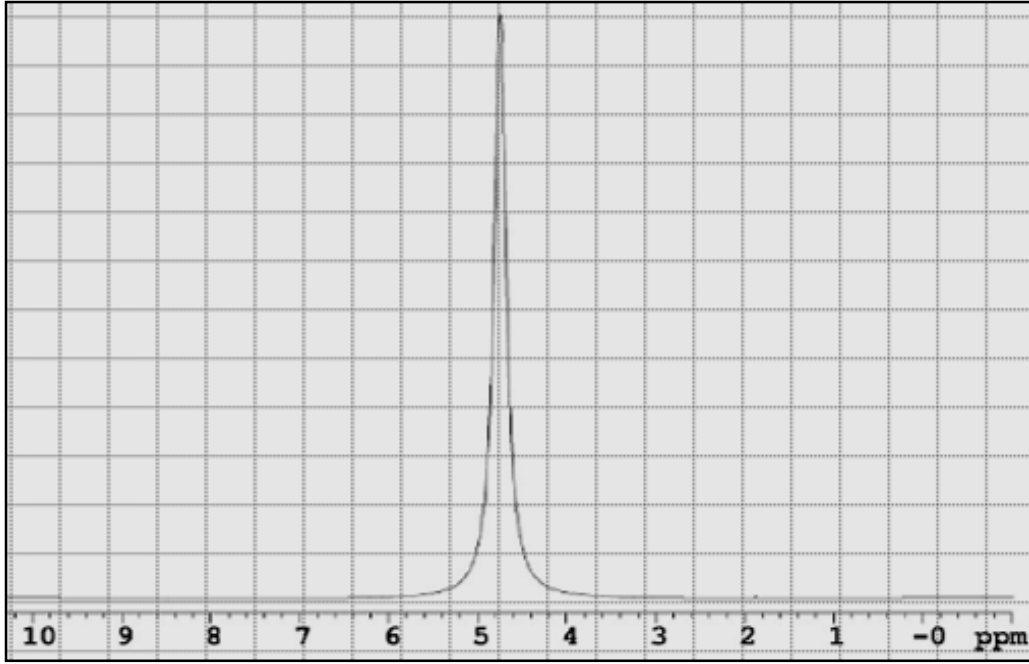
Çalışmada 5mm lik standart NMR tüplerinde % 0, %5, %10, %15, %20 ve %30 H₂O içeren D₂O – H₂O karışımları hazırlanmıştır. Karışımlar her bir NMR tüpünde toplam 1mL D₂O-H₂O karışımı olacak şekilde hazırlanmıştır. Söz konusu karışımlara ait proton spektrumları 25 C⁰ de ve 400 MHz AVANCE BRUKER DPX-400 NMR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Deneylerde dummy scan (DS) parametresi 4, Number of scan (NS) parametresi 16 seçilmiştir. Spektrometrenin tüpteki solüsyon içerisine denk gelen harici manyetik alanını homojenize etmek için her ölçüm öncesi ‘solvent lock’ ve ‘shim’ ayarları yapılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ilgili proton spektrumlarından elde edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tezde oranları kontrollü olarak değiştirilmiş H₂O-D₂O karışımlarına ait ¹H proton spektrumları alınmış ve bu spektrumlardan elde edilen kimyasal kayma değerlerini gösteren grafiklerden iki tanesi aşağıdaki şekillerdeki gibi olmuştur.



Şekil 4.1. Saf D₂O için kimyasal kayma değeri 4,7175 ppm

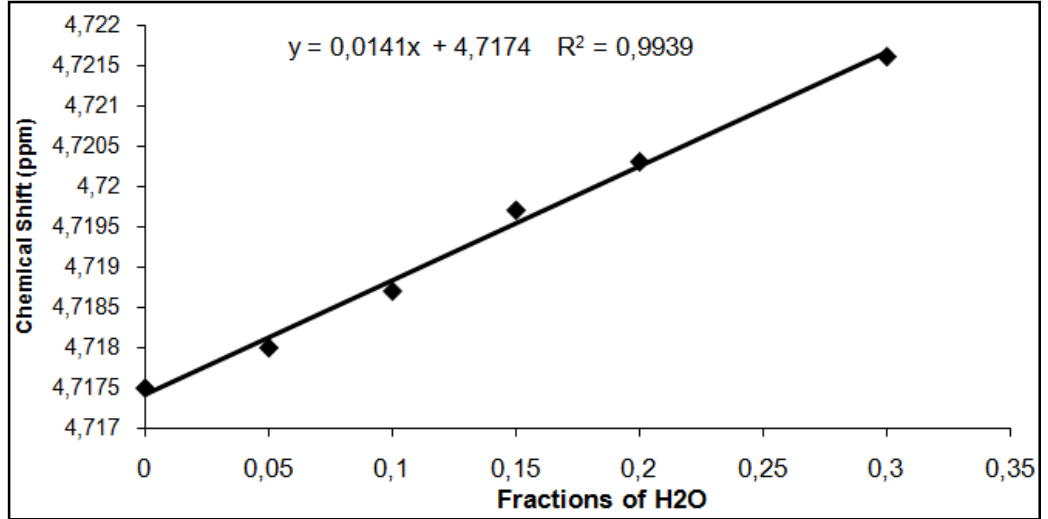


Şekil 4.2. H₂O-D₂O karışımındaki 0,30 H₂O için kimyasal kayma değeri 4,7216 ppm

Elde edilen bütün değerlerle aşağıdaki çizelge ve grafik oluşturulmuştur.

Çizelge 4. 1. Toplam 1 ml olan H₂O-D₂O karışımlarındaki değişen H₂O miktarlarına karşılık kimyasal kayma değerleri

H ₂ O miktarı (ml)	Kimyasal kayma değeri (ppm)
0	4,7175
0,05	4,718
0,1	4,7187
0,15	4,7197
0,2	4,7203
0,3	4,7216



Şekil 4.3. Değişen H2O oranlarına karşılık kimyasal kayma değerleri

Elde edilen datalar H₂O-D₂O karışımlarında D₂O oranının suyun kimyasal kayması üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen datalarda, karışımdaki H₂O miktarı arttıkça kimyasal kayma değerinin de arttığı, yani, çözelti içerisindeki H₂O moleküllerinin yoğunluğunun artışının, dış manyetik alana karşı üretilen yerel alanın azalmasına yol açtığı gözlenmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sonuç olarak elde edilen veriler D₂O – H₂O karışımlarında konsantrasyon oranlarının suyun kimyasal kayması üzerinde etkili olduğunu açıkça ortaya koymuştur.

Çizelge 4.1.'de ve aynı zamanda Şekil-4.3.'te görüldüğü üzere, karışımdaki H₂O miktarı arttıkça kimyasal kayma değeri de artmaktadır. Yani, çözelti içerisindeki H₂O moleküllerinin yoğunluğunun artışı, dış manyetik alana karşı üretilen yerel alanın azalmasına yol açmaktadır. Yerel alanın azalışı harici manyetik alan B₀ in ilgili protonca daha etkili hissedilmesine, yani etkin manyetik alanın artışına yol açmaktadır ve perdeleme etkisini azaltmaktadır. Sonuç olarak da Larmor frekans bağıntısına göre etkin manyetik alanın artışı, daha hızlı spin presesyonuna ve dolayısıyla daha yüksek frekanslı bir pike karşılık gelmektedir.

Ayrıca grafik dikkatlice incelendiğinde bu artışın hemen hemen doğrusal olduğu da görülmektedir. Yani D₂O-H₂O karışımından oluşan çözücüye ait kimyasal kayma değeri, karışımdaki H₂O nun oranı ile oda sıcaklığında doğrusal olarak değişmektedir.

Bilindiği üzere kimyasal kayma değerleri yalnızca çözücü oranlarıyla değil, çözücünün türü, sıcaklık, çözücü-çözülen ilişkisi gibi başka nedenlerden de etkilenebilmektedir. Ancak bu çalışmada ortaya konduğu üzere, özellikle de çözücü baskılama (solvent suppression), seçici filtreleme gibi ileri teknikler kullanıldığı durumlarda D₂O-H₂O karışımını içeren çözücülerdeki karışım oranlarının da kimyasal kayma üzerine etkileri itibarı ile dikkate alınması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

Apaydın, A. 1961. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Çağdaş Fizik.

Bahçeli S. 1996. Çekirdek Manyetik Rezonansın Temelleri (Çeviri) Ankara.

Bilgin Zengin Mehmet Zafer Koylu Sibel Korunur and Ali Yilmaz ,Chinese Journal of Physics vol. 51, no. 4 August 2013 Elimination of Radiation Damping Effects from the NMR Relaxation Curves of H₂O/D₂O Mixtures Containing Protein and Ions.

Bluyssen, H., Dymanus, A., Reuss, J. Verhoeven, J. 1967. Spin-rotation constant in H₂O, HDO and D₂O. Physics Letters.

Danek, A. N., Bryant, R. G., 1999. Decay of Dipolar Order in Diamagnetic and Paramagnetic Proteins and Protein Gels. Chemistry Department, University of Virginia, Charlottesville, VIRGINIA 22901.

Duplan, J.C., Mahi, L., Brunet, J.L. 2005. NMR determination of the equilibrium constant for the liquid H₂O-D₂O mixture. Chem. Phys. Lett.

Eisenstadt, M. 1985. NMR relaxation of protein and water protons in diamagnetic hemoglobin solutions. Biochemistry

Mao, X-A., Wu, D-H., Ye, C.H. 1993. Radiation Damping Effects on NMR Signal Intensities. Chem. Phys. Lett, (204): 123-127.

Okada, R. , Matsukawa, S., Watanabe, T., 2001. Hydration structure and dynamics in pullulan aqueous solution based on ¹H NMR relaxation time. Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, 4-5-7 Konan, Tokyo.

Sherry, A. D., Birnbaum, E. R., Darnall, D. W. 2004. The binding of manganese (II) to bovine serum albumin. Department of Chemistry, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico 88003, USA.

Slichter, C.P. 1963. Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row , Bölüm 2, New York.

Smith, D.W.G., Powles, J.G. 1966. Proton spin lattice relaxation in liquid water and liquid ammonia. Mol. Phys.

Yıldırım, H., 1985. Biyofizik. Anadolu Üniversitesi Basımevi, 352, Eskişehir.

Zhong, J., Gore, J.C., Armitage, I.M., 1990. Quantative Studies of Hydrodynamic Effects and Cross-Relaxation in Protein Solutions and Tissues with Proton and Deuteron Longitudinal Relaxation Times, Magnetic Resonance in Med. 13.

Zhuravlev, AK and Gangardt, M. G. 1987. 1H- and 2H- NMR relaxation in serum albumin solutions. Mol. Biol. (Mosk).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mahir ÖZGEN

Doğum yeri : DİYARBAKIR / Dicle

Doğum tarihi : 23/02/1975

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu : Lise – Diyarbakır Anadolu Lisesi

Lisans – Gazi Üniversitesi / Eğitim Fakültesi / Fizik