

**T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI İYONLARLA KATKILANDIRILMIŞ ÇEŞİTLİ TAÇ ETER
TÜREVLERİNİN YÜKSEK ALAN NMR SPEKTROMETRESİ İLE
İNCELENMESİ**

Harun KOR

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Şubat 2012

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Harun KOR tarafından yapılan "FARKLI İYONLARLA KATKILANDIRILMIŞ ÇEŞİTLİ TAÇ ETER TÜREVLERİNİN YÜKSEK ALAN NMR SPEKTROMETRESİ İLE İNCELENMESİ" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ali TUTAY

Üye : Prof. Dr. Ali YILMAZ

Üye : Prof. Dr. Zülküf GÜLSÜN

Üye : Doç. Dr. Mahmut TOĞRUL

Üye : Doç. Dr. Muzaffer AŞKIN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 03/02/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2012

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŐEKKÖR

DeneySEL ve teorik çalıőmalarım sűresince her tűrlű katkısını benden esirgemeyen danıőman hocam Doç. Dr. Muzaffer AŐKIN'a, araőtırma kapsamında kullanılan molekűllerle ilgili bilgi ve birikiminden faydalandıėım Doç. Dr. Mahmut TOėRUL'a, deneylerin yapılması aőamasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bűlűmű Doktora űėrencisi Sevil ŐEKER'e, Fizik Bűlűmű çalıőanlarına ve benden moral desteėini esirgemeyen eőime teőekkűrlerimi sunarım.

Bu tez Dicle Ŭniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri Koordinatűrlűėű (DŬBAP) tarafından 2009-FF-42 nolu proje olarak desteklenmiőtir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
ÇİZELGE LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
KISALTIMA VE SİMGELER	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri	5
2.1.1 Yalıtılmış Spinlerin Hareketinin Klasik İncelemesi	9
2.1.2 Statik Alan İçinde Bir Spinin Hareketinin Kuantum Mekaniksel İncelenmesi	13
2.1.3 T_1 Spin-Örgü Durulma Zamanı	16
2.1.4 Durulma Mekanizmaları	22
2.1.4.1 Rastgele Hareket Türleri	22
2.1.5 Durulma Mekanizması Türleri	23
2.1.5.1. Dipolar Durulma Mekanizması	23
2.1.5.2 Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma	26
2.1.5.3 Spin Dönmesi İle Oluşan Durulma (Spin Rotation)	26
2.1.5.4 Kuadropolar Durulma	26
2.1.5.5 Kimyasal Kayma Anizotropisi Tarafından Durulma	26
2.2. Taç Eterler	27
2.3. Moleküler Tanımanın Nicel Tayin Yöntemleri	29
2.3.1. Bağlanma Sabiti K_a 'nın NMR Verilerinden Hesaplanması (Fielding)	29
2.3.1.1. Stokiyometrinin Hesaplanması	31
2.3.1.2. Grafikselsel Metotlar	32
2.3.1.2.1. Benesi-Hildebrand (Hanna-Ashbaugh) İşlemi	32
2.3.1.3. Deneysel Hatalar, Güvenilirlik ve Sınırlamalar	33
2.3.1.3.1. NMR Gözlemi	33
2.3.1.3.2. Çözelti Derişimleri	34
3. MATERYAL VE METOT	37
3.1. Materyal	37
3.1.1. Taç Eterler	37
3.1.2. İyonlar	38
3.2. Metot	39
3.2.1. Örneklerin Hazırlanması	39
3.2.2. Ölçümlerin Yapılması	40
3.2.3. Stokiyometrinin Belirlenmesi	40
3.2.4. Kompleksler için Bağlanma Sabitlerinin Hesaplanması	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
4.1. Durulma Zamanı Değişimine Ait Bulgular	43
4.2. Titrasyon Deneyleri	46
4.3. NMR Spektrumları	59
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
6. KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	74

ÖZET
FARKLI İYONLARLA KATKILANDIRILMIŞ ÇEŞİTLİ TAÇ ETER
TÜREVLERİNİN YÜKSEK ALAN NMR SPEKTROMETRESİ İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ
Harun KOR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada, 400 MHz AVANCE BRUKER Marka NMR Spektrometresi kullanılarak, Aceton- d_6 ortamında çözülmüş üç farklı taç etere (4-Aminobenzo-15-Taç-5, 1-Aza-18-Taç-6, 1-Aza-15-Taç-5); Sodyumperklorat ($NaClO_4$) ve Lityumperklorat ($LiClO_4$) tuzları eklenerek oluşan komplekslerin T_1 durulma zamanları ölçüldü. Bu ölçümlerin değerlendirilmesinden yola çıkılarak modifiye edilmiş Benesi-Hildebrand denklemi kullanılarak bağlanma (K_a) sabitleri hesaplandı.

Aynı zamanda daha önceki araştırmacılar tarafından rutin olarak kullanılan “kimyasal kaymalarda meydana gelen değişim yöntemi” kullanılarak da bu bağlanma sabitlerinin hesaplamaları yapıldı ve her iki ölçüm tekniği arasında anlamlı bir uyum olduğu gözlemlendi. Bu çalışmada kullanılan taç eterlerin $NaClO_4$ ile güçlü ($10373,8 M^{-1}$) ve $LiClO_4$ ile kısmen zayıf ($69,7 M^{-1}$) olmak üzere bire bir bağlanma gösterdiği gözlemlendi. Ayrıca Job Plots yöntemi kullanılarak stokiyometrinin belirlenmesinden hareketle bire bir kompleksleşme olduğu doğrulandı.

Sonuç olarak kimyasal kayma sonuçlarının ölçülmesinin zor veya imkânsız olduğu durumlarda uygulanabilir bir teknik olarak T_1 durulma zamanlarının kullanılmasının çok daha uygun olacağı düşüncesinden hareketle Benesi-Hildebrand denklemi bu parametreye bağlı olarak bu çalışmada modifiye edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: NMR, Taç Eterler, Kimyasal Kayma, T_1 Durulma Zamanı

ABSTRACT

THE EXAMINATION OF A VARIETY OF DIFFERENT IONS ADDED TO THE CROWN ETHER DERIVATIVES WITH HIGH FIELD NMR SPECTROMETER

PhD THESIS

Harun KOR

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

2012

In this study, T_1 relaxation time of complexes were measured which consisting of three different crown ethers (4-Aminobenzo-15-Crown-5, 1-Aza-18-Crown-6, 1-Aza-15-Crown-5) and two different ions sodiumperchlorate (NaClO_4), lithiumperchlorate (LiClO_4) by a BRUKER AV 400 MHz NMR spectrometer. The association constants (K_a) of the complexes were determined on the basis of the evaluation of these measurements using the modified Benesi-Hildebrand equation.

Also, the association constants (K_a) of the complexes were determined on the basis of the change occurring in the chemical shifts which is a method routinely used by previous researchers. It was observed that a significant consistency between the two measurement techniques. It's shown that the crown ethers which used in this study were tightly coupled to NaClO_4 ($10373,8 \text{ M}^{-1}$) and partly weak coupled to LiClO_4 ($69,7 \text{ M}^{-1}$). One to one binding was confirmed from the determination of stoichiometry using Job Plots method.

As a result, the Benesi- Hildebrand Equation has been modified depending on T_1 relaxation time that can be applied as a technique to calculate the binding constants when the measuring of chemical shifts difficult or impossible.

Key Words: NMR, Crown Ethers, Chemical Shifts, T_1 Relaxation Time

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan taç eter ve iyon konsantrasyonları	39
Çizelge 4.1. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri (Δδ)	46
Çizelge 4.2. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri (ΔR)	47
Çizelge 4.3. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri (Δδ)	48
Çizelge 4.4. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (ΔR)	49
Çizelge 4.5. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (Δδ)	50
Çizelge 4.6. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (ΔR)	51
Çizelge 4.7. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (Δδ)	52
Çizelge 4.8. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (ΔR)	53
Çizelge 4.9. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (Δδ)	54
Çizelge 4.10. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (ΔR)	55
Çizelge 4.11. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (Δδ)	56
Çizelge 4.12. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon verileri. (ΔR)	57
Çizelge 4.13 Tüm Sonuçlar	58

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Magnetik alan varlığında ve yokluğunda spinlerin hareketi	6
Şekil 2.2. (a) spini 1/2 olan, (b) spini 1 olan çekirdeklerin açısal momentum vektörlerinin izin verilen yönelmeleri	7
Şekil 2.3. Spini 1/2 olan bir çekirdeğin enerji düzeylerinin manyetik alanda yarılması	9
Şekil 2.4. Spin kuantum sayısı 1/2 olan çekirdek spinlerinin manyetik alana göre yönelmeleri	17
Şekil 2.5. Proton ve karbon çekirdeklerinin magnetik alan içerisinde yönelmesi	25
Şekil 2.6. Stokiyometrinin belirlenmesi için Job Plot's örneği	32
Şekil 3.1. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Molekül yapısı	37
Şekil 3.2. 1-Aza-18-Taç-6 Molekül yapısı	37
Şekil 3.3. 1-Aza-15-Taç-5 Molekül yapısı	38
Şekil 3.4. NaClO ₄ Molekül Yapısı	38
Şekil 3.5. LiClO ₄ Molekül Yapısı	39
Şekil 3.6. 4-Aminobenzo-15-Taç-5'in NaClO ₄ ile vermiş olduğu grafik	40
Şekil 4.1. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Çözeltisine NaClO ₄ eklenmesiyle T ₁ 'in G ₀ /H ₀ 'a karşı grafiği	43
Şekil 4.2. Aminobenzo-15-Taç-5 Çözeltisine LiClO ₄ eklenmesiyle T ₁ 'in G ₀ /H ₀ 'a karşı grafiği	43
Şekil 4.3. 1-Aza-18-Taç-6 Çözeltisine NaClO ₄ eklenmesiyle T ₁ 'in G ₀ /H ₀ 'a karşı grafiği	44
Şekil 4.4. 1-Aza-18-Taç-6 Çözeltisine LiClO ₄ eklenmesiyle T ₁ 'in G ₀ /H ₀ 'a karşı grafiği	44
Şekil 4.5. 1-Aza-15-Taç-5 Çözeltisine NaClO ₄ eklenmesiyle T ₁ 'in G ₀ /H ₀ 'a karşı grafiği	45
Şekil 4.6. 1-Aza-15-Taç-5 Çözeltisine LiClO ₄ eklenmesiyle T ₁ 'in G ₀ /H ₀ 'a karşı grafiği	45
Şekil 4.7. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (Δδ)	46

Şekil 4.8. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (ΔR)	47
Şekil 4.9. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (Δδ)	48
Şekil 4.10. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (ΔR)	49
Şekil 4.11. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (Δδ)	50
Şekil 4.12. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (ΔR)	51
Şekil 4.13. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (Δδ)	52
Şekil 4.14. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (ΔR)	53
Şekil 4.15. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (Δδ)	54
Şekil 4.16. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (ΔR)	55
Şekil 4.17. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (Δδ)	56
Şekil 4.18. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO ₄ 'ın ¹ H NMR Titrasyon Grafiği. (ΔR)	57
Şekil 4.19. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Titrasyonu NMR Spektrumu	59
Şekil 4.20. 4-Aminobenzo-15-Taç-5+NaClO ₄ Titrasyonu NMR Spektrumu	59
Şekil 4.21. 4-Aminobenzo-15-Taç-5+LiClO ₄ Titrasyonu NMR Spektrumu	60
Şekil 4.22. 1-Aza-18-Taç-6 Titrasyonu NMR Spektrumu	60
Şekil 4.23. 1-Aza-18-Taç-6+NaClO ₄ Titrasyonu NMR Spektrumu	61
Şekil 4.24. 1-Aza-18-Taç-6+LiClO ₄ Titrasyonu NMR Spektrumu	61
Şekil 4.25. 1-Aza-15-Taç-5 Titrasyonu NMR Spektrumu	62
Şekil 4.26. 1-Aza-15-Taç-5+NaClO ₄ Titrasyonu NMR Spektrumu	62
Şekil 4.27. 1-Aza-15-Taç-5+LiClO ₄ Titrasyonu NMR Spektrumu	63

KISALTMA VE SİMGELER

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
EPR	: Elektron Paramagnetik Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
ΔR	: Durulma Zamanı Farkı
$\Delta\delta$: Kimyasal Kayma Farkı
δ	: Kimyasal Kayma
T_1	: Spin-Örgü Durulma Zamanı
T_2	: Spin- Spin Durulma Zamanı
R_f	: Radyofrekans
H	: Manyetik Alan
μ	: Manyetik Moment
τ	: Korelasyon Zamanı
K_a	: Bağlanma Sabiti
CSA	: Kimyasal Kayma Anizotropisi
T	: Sıcaklık
J	: Açısal Momentum
h	: Planck Sabiti
k	: Boltzman Sabiti
v	: Frekans
p	: Momentum

1-GİRİŞ

Genel adıyla Magnetik Rezonans, magnetik momenti sıfırdan farklı olan maddelerle elektromagnetik enerjinin etkileşmesinden kaynaklanan bir tür rezonans olayıdır. Magnetik Rezonans, elektronun magnetik momenti ile mikrodalga enerjisinin etkileşmesi sonucu Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) ya da Elektron Spin Rezonans (ESR) ve çekirdek magnetik momenti ile radyofrekans enerjisinin etkileşmesi sonucu Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) adıyla bilinir.

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

Burada Rezonans deyimi dış bir etkenin, magnetik sistemin dogal frekansı ile uyum içinde oldugunu belirlemek üzere kullanılmaktadır. Doğal frekans, magnetik alan içindeki magnetik momentlerin Larmor dönü hareketinin frekansıdır. Dış etken de, Larmor dönü hareketi ile uyum içinde olacak şekilde bir frekansa sahip mikrodalga veya radyofrekans enerjisidir.

NMR'da sözü edilen magnetik moment sıfırdan farklı çekirdek spinleri ile uyuşan nükleer momenttir. Yani NMR spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekleri inceler. Rezonans yönteminin üstünlüğü, ilgilenilen örnekte bütünle karşılaştırıldığında çok zayıf olabilen bir katkıyı seçip ayırmayı mümkün kılmasıdır. En ilgi çekici örnek ise temel elektronik ferromagnetizmasına karşın demirin zayıf paramagnetizmasının gözlenmesidir. Bunların yanında rezonans, kesin, oldukça ayrıntılı ve başka yollarla elde edilemeyen tipte magnetik bilgi toplanmasını da mümkün kılar (Slichter 1963, Apaydın 1979, Hennel ve Klinowski 1993).

NMR, supramoleküler kimyada konukçu-konuk etkileşimlerinin incelenmesinde rutin olarak kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Moleküller arası birleşmenin nitel olarak ölçümünde NMR titrasyon yönteminin kullanıldığı yüzlerce çalışma vardır. Foster ve Fyfe (1969) 1964'e kadar olan literatürleri (lineer yöntemler) ayrıntılı olarak derlemişlerdir. O zamandan bu yana Connors (1987), Bradshaw ve araştırma grubu

1.GİRİŞ

(1994), Tsukube ve araştırma grubunun (1996) derlemeleri NMR metodolojisinin değişik uygulamalarına ait örnekler içermektedir.

Özellikle optikçe aktif makrosiklik reseptörlerin kiral bileşikleri enantiyoselektif tanımları çok fazla dikkat çekmiştir. İlk olarak 1973 yılında Cram ve çalışma arkadaşları kiral taç eterler sentezleyip karakterizasyonunu yapmış ve bunların başlıca amonyum tuzlarına karşı enantiyomerik ayırt ediciliklerini gerçekleştirmişlerdir. Moleküler tanımadaki hızlı gelişmeler sonucunda 1987 yılında Nobel ödülü, bu alandaki öncü kişiler olan Pedersen, Lehn ve Cram'a verilmiştir. Bunların öncülüklerinden beri kiral taç eterlerin kiral organik amonyum tuzlarını enantiyomerik tanıma çalışmaları çok ilgi çekmiştir.

Son yirmi yılda anyon ve katyon koordinasyon kimyasında önemli gelişmeler olmuştur. Anyonların biyolojik sistemler, çevre ve tıp alanındaki önemi, supramoleküler kimyanın bu alanındaki araştırmaların temel itici gücü olmuştur. Doğal sistemlere benzerliği ve seçiciliklerinin, yüklü ligandlardan daha iyi olmasından dolayı çalışmaların hedefi haline gelmiştir. Nötral konuklarda anyon bağlanması, genellikle hidrojen bağları üzerinden gerçekleşir. Tek bir hidrojen bağı genellikle zayıf olduğundan güçlü bir bağlanmanın meydana gelebilmesi, bu türden çoklu etkileşimlerin mevcut olmasını gerektirir. Hedef konuk ile mükemmel bir tamamlamanın oluşabilmesi, hidrojen bağı donörlerinin çok uygun bir şekilde host yapısı içinde düzenlenmesini gerektirir. Ancak ligandın yapısındaki küçük değişiklikler bağlanma özelliklerini önemli ölçüde değiştirir. Bu nedenle konuk-konukçu etkileşimlerinin hassas bir şekilde ayarlanabilmesine katkı yapan yapısal alt birimlerin sayısının çok olmasını gerektirir.

Moleküler tanıma, modern organik kimyanın önemli bir konusudur. Bu alandaki yayınların sonuçlarından bağlanma sabiti K_a 'nın önemine bakarsak, genellikle K_a 'nın ölçümü temel şarttır.

Bu bağlamda NMR tekniği, maddenin yapısı ve madde içindeki çeşitli molekül gruplarının dinamiğinin incelenip anlaşılabilmesinde temel bir öneme sahiptir ve bu sayede çeşitli molekül gruplarına ilişkin bağlanma sabitleri hesaplanarak, yapı ve molekül dinamikleri hakkında önemli bilgilere sahip olunabilmektedir.

Konu ile ilgili olarak bu güne kadar pek çok araştırmacı tarafından NMR titrasyon metodu kullanılarak yapılan araştırmalarda rutin olarak "kimyasal kaymalarda meydana gelen değişim yöntemi"

kullanılarak bağlanma sabitleri hesaplamaları yapılmıştır. Ancak bu rutin çalışmaların pek çoğunda gözlemlenemeyecek ölçüde hala muhtemel bazı zayıf kimyasal kayma etkilerinin olabileceği gerçeği yadsınamaz. Bu bağlamda yapılan bu çalışmada hem kimyasal kaymalarda meydana gelen değişim yöntemi kullanılarak (K_a) bağlanma sabitleri hesaplanmış, hem de T_1 durulma zamanları sonuçlarının kullanılmasını içerecek şekilde Benesi-Hildebrand denklemi yeniden modifiye edilerek bağlanma (K_a) sabitleri hesaplanmıştır.

Sonuç olarak kimyasal kayma sonuçlarının ölçülmesinin zor veya imkânsız olduğu durumlarda T_1 durulma zamanlarının kullanılmasının çok daha uygun olacağı düşünülmüş ve bu amaçla Benesi-Hildebrand denklemi bu parametreye bağlı olarak bu çalışmada modifiye edilmiştir.

2-KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Nükleer Manyetik Rezonansın Temel İlkeleri

Nükleer Manyetik Rezonans, spini olan çekirdekleri inceleyen bir bilim dalıdır. Kuantum mekaniğinin temel kurallarına göre, spini olan bir çekirdeğin toplam açısal momentumunun deneysel olarak gözlenebilen en büyük değeri $h/2\pi$ ' nin tam veya yarı tam katıdır h Planck sabiti olmak üzere, buradaki tam veya yarı tam sayıya spin kuantum sayısı veya kısaca spin denir. Çekirdeğin sahip olduğu açısal momentumun büyüklüğü

$$p = \frac{h}{2\pi} [I(I+1)]^{1/2} \quad (2.1)$$

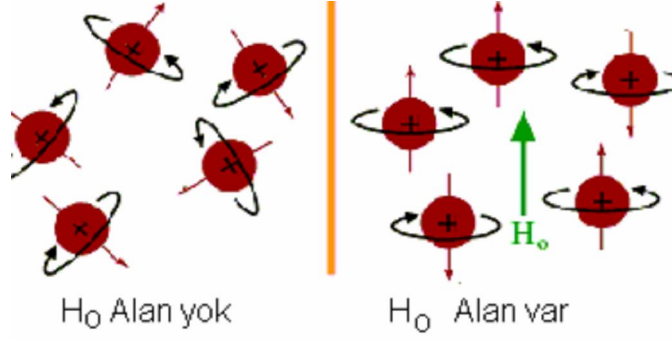
bağıntısı ile verilir. Bir çekirdeğin toplam açısal momentumu, çekirdeği oluşturan proton ve nötronların spin açısal momentumlarından ve bu parçacıkların çekirdek içindeki yerleşimlerinden kaynaklanır. Değişik tür çekirdeklerde I spin kuantum sayısı 0, 1/2, 1, 3/2,...değerlerini alabilir. Bir çekirdeğin spini çekirdeği oluşturan proton ve nötronların spinlerinin bileşkesidir. Her proton ve nötronun spini 1/2 dir. Fakat bir çekirdeğin bileşke spini spinlerin paralel veya antiparalel yöneldiklerine ilişkin ön bilgi olmadan belirlenemez. Bu güne kadar bu tür bilgiler yalnızca deneysel sonuçlardan elde edilmiştir. Örneğin bir nötron ve bir proton içeren bir döteryum çekirdeğinin spininin 1 veya 0 olacağı önceden tahmin edilebilir. Bu, nötronun spininin protonun spinine paralel veya antiparalel olabileceğine göre söylenebilir. Deneysel olarak döteryum çekirdeğinin spininin 1 olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre spinlerin paralel yöneldikleri anlaşılmaktadır.

Çekirdeklerin spin açısından sınıflandırılmasına yardımcı olan birkaç basit kural vardır

- 1) Bir atomun kütle numarası çift ise spini sıfır ya da tamsayı olur.
- 2) Bir atomun kütle ve atom numaralarının her ikisi de çift ise spini sıfır olur.
- 3) Bir atomun kütle numarası tek ise spini yarı tam sayıdır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Açısal momentum vektörel bir niceliktir. Bu vektör, bir dış manyetik alan altında, uzayda tanımlanan bir yöne göre sadece belli yönelmeler alabilir. Tanımlanan bu yön genelde H_0 dış manyetik alanın da uygulandığı $+z$ yönüdür.



Şekil 2.1. Magnetik alan varlığında ve yokluğunda spinlerin hareketi.

Açısal momentum vektörünün izinli yönelmeleri m manyetik kuantum sayısı ile belirlenir m kuantum sayısı

$$I, (I-1), (I-2), \dots, -I$$

değerlerinden herhangi birini alabilir. Yani m , toplam olarak $2I + 1$ tane değer alabilir. Dolayısıyla düzgün bir manyetik alan içindeki bir çekirdek açısal momentum vektörü $2I + 1$ tane yönelime sahiptir Açısal momentum vektörünün z yönündeki bileşeni

$$L_z = m\hbar \quad (2.2)$$

dır. Spini $1/2$ olan tüm izotoplar (1_1H , 3_1H , ${}^{12}_6C$, ${}^{19}_9F$) için $m = \pm 1/2$, spini 1 olan 6_3Li gibi bir izotop için $m = \pm 1, 0$ değerlerini alacaktır. Spini $1/2$ ve 1 olan çekirdekler için izin verilen yönelmeler Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, spini $1/2$ olan bir çekirdek için $L_z = \pm \hbar/2$, spini 1 olan bir çekirdek için $L_z = \pm \hbar, 0$ değerlerini alacaktır. Spini yani toplam açısal momentumu sıfırdan farklı olan bir çekirdek üzerindeki yükten dolayı etrafında manyetik alan oluşturacaktır. Yani böyle bir çekirdeğin manyetik dipol momenti vardır. Manyetik moment vektörünün büyüklüğü açısal momentum vektörü ile orantılı ve genelde aynı yöndedir. Çekirdeğin manyetik momenti

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (2.3)$$

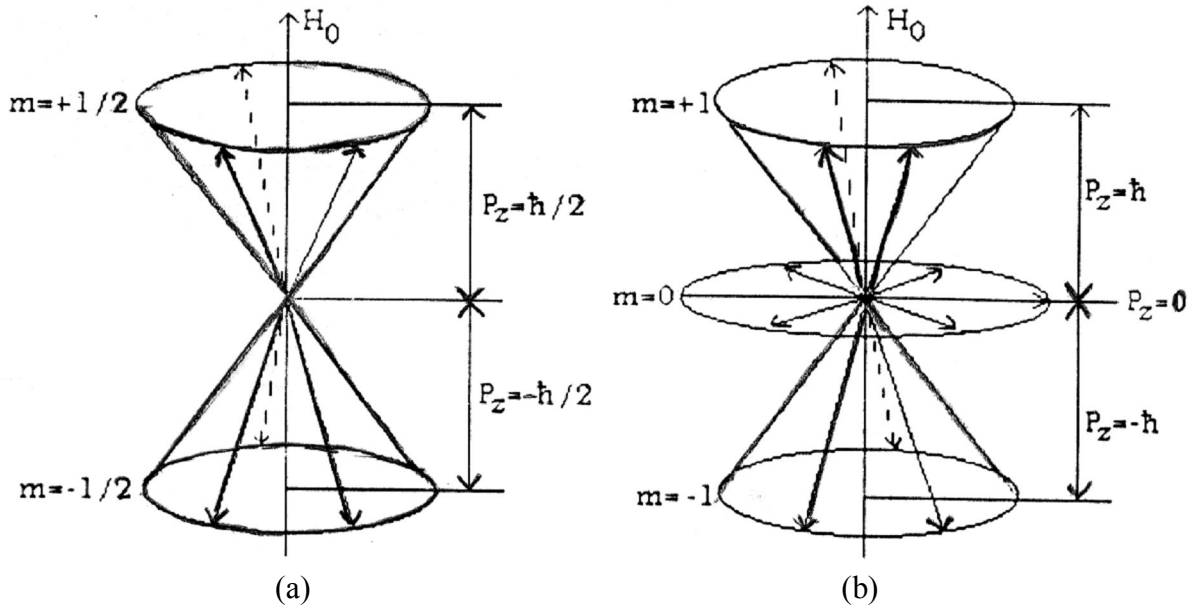
dir. γ orantı sabitidir ve jiromanyetik oran olarak adlandırılır. γ değeri her çekirdek için farklıdır. Toplam açısal momentum vektörü uzayda belli yönlemelere sahip olabileceği için manyetik moment vektörü de belli yönlemeler alabilecektir. P ' nin büyüklüğü I ile belirlendiğine göre μ , 'nin büyüklüğü de I ile belirlenmiştir. Denk. 2.2 gereğince manyetik dipol momentin z bileşeni

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad (2.4)$$

olacaktır. Çekirdek z yönünde bir dış alan içine sokulduğunda manyetik alanla çekirdeğin etkileşme enerjisi

$$E = -\mu_z H_0 \quad (2.5)$$

dır. Denk. 2.4' ten yararlanarak



Şekil 2.2 (a) spini 1/2 olan, (b) spini 1 olan çekirdeklerin açısal momentum vektörlerinin izin verilen yönlemeleri.

$$E_m = -\gamma \hbar m H_0 \quad (2.6)$$

2. KAYNAK ÖZETLERİ

elde edilir. m manyetik kuantum sayısı $2I+1$ tane değer alabildiği için toplam olarak $2I+1$ tane enerji düzeyi vardır. Manyetik alan uygulanmadığı zaman tüm düzeylere karşı gelen enerji aynıdır. Yani enerji düzeyleri dejeneredir. Temel ilke olarak NMR, manyetik dipol momenti sıfırdan farklı olan çekirdeklerin dejenere olmuş enerji düzeylerinin, dışardan uygulanan durgun alan yardımıyla birbirinden ayrılması ve oluşan bu enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin, durgun alana dik yönde uygulanan uygun frekanslı çizgisel polarize ikinci bir alanla gerçekleştirilmesine dayanır. Yani enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin oluşturulabilmesi için spin sistemine bu düzeyler arasındaki enerji farkının aktarılması gerekir. Spin sistemine bu enerji, elektromanyetik dalga biçiminde verilir. Dolayısıyla elektromanyetik dalganın taşıdığı enerji $h\nu_0$, ΔE enerji farkına eşit olmalıdır. NMR deneylerinde ν_0 frekansı genellikle radyofrekans bandına karşı gelir. Çizgisel polarize alan, örnek etrafına sarılan bobine, uygun frekansta (Larmor frekansında) sinüsel akım süren osilatör yardımıyla oluşturulur. Kuantum mekaniğine göre sadece manyetik kuantum sayısı değişimi $\Delta m = \pm 1$ olan geçişler olanaklıdır. Spini 0 olan çekirdekler manyetik momente sahip olmadığı için bu tip çekirdeklerle Manyetik Rezonans deneyleri gerçekleştirilemez. Yüksek çözünürlü NMR çalışmaları spini $1/2$ olan çekirdeklerle yapılabilir. Çünkü çekirdeklerin spini büyüdükçe çizgiler genişlemekte ve duyarlık azalmaktadır. Spini $1/2$ olan çekirdeklerin manyetik alan içinde iki enerji düzeyi olacaktır. Bu iki düzey arasındaki enerji farkı

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = \gamma \hbar H_0 \quad (2.7)$$

dır. Dolayısıyla düzeyler arasındaki enerji farkı, uygulanan manyetik alana ve maddenin manyetik özelliklerine doğrudan bağlıdır (Şekil 2.2).

Bu düzeyler arasındaki geçişleri sağlayacak elektromanyetik dalganın frekansı

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 = 2\gamma \hbar \nu_0 \quad (2.8)$$

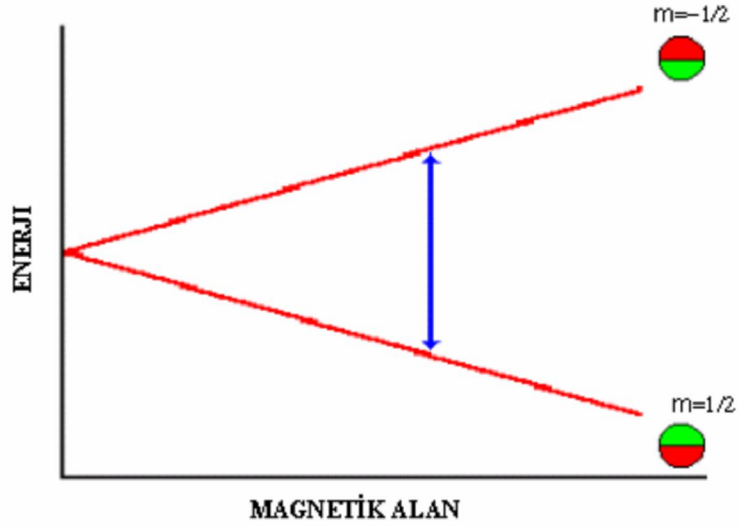
eşitliği kullanılarak

$$\nu_0 = \gamma H_0 / (2\pi) \quad (2.9)$$

olarak bulunur.

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \text{ olduğu için} \quad (2.10)$$

$\omega_0 = \gamma H_0$ bağıntısı elde edilir.



Şekil 2.3 Spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdeğin enerji düzeylerinin manyetik alanda yarılması.

2.1.1 Yalıtılmış Spinlerin Hareketinin Klasik İncelemesi

Temel kuramın incelenmesine, zamanla değişebileceğini de varsayabileceğimiz bir \vec{H} dış magnetik alanı içinde bir spinin hareketini klasik olarak tanımlamakla başlıyoruz. \vec{H} magnetik alanı içindeki bir \vec{H} magnetik momentine etki eden tork $\vec{\mu} \times \vec{H}$ dir. Bir mıknatıs çubuğu bir magnetik alana konduğunda, bir çeşit titreşim hareketinin sonucunda \vec{H} alanı doğrultusunda yönelir.

\vec{H} zamana göre sabit ve yataklar sürtünmesiz olursa mıknatıs denge durumu etrafında titreşimler yapar. Eğer yataklar sürtünmeli olursa mıknatıs yataklara enerji vereceğinden titreşimler söner ve en sonunda \vec{H} boyunca yönelir.

Mıknatıs aynı zamanda bir açısal momentuma da sahip olduğu zaman durum değişiktir ve o zaman bir jiroskop gibi davranır. İlerde görüleceği gibi yatakların sürtünmesiz olması halinde moment \vec{H} ile sabit açı yaparak (\vec{H} ' nin zamana göre sabit

2. KAYNAK ÖZETLERİ

olması koşuluyla) \vec{H} etrafında presesyon hareketi yapar. Enerjinin, potansiyel ve kinetik enerji arasında ileri geri gidip gelmesi olmaz. Bununla birlikte yataklar sürtünmeye sahip olursa mıknatıs en sonunda durgun \vec{H} alanına paralel olur. Görüleceği üzere sürtünme, T_I durulma sürecine karşılık gelir. Mıknatısın hareket denklemini, torku \vec{J} açısal momentumundaki değişikliğe eşitleyerek bulunur.

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.11)$$

$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$ olduğundan \vec{J} 'yi aradan çıkarabilir ve

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \quad (2.12)$$

elde ederiz.

\vec{H} 'nin zamana bağlı olup olmadığına bakmaksızın geçerli olan bu eşitlik bize herhangi bir anda $\vec{\mu}$ 'deki değişimlerin hem $\vec{\mu}$ hem de \vec{H} 'ya dik olduğunu söylemektedir.

Denk. (2.12)'nin çözümüne diferansiyel denklemlerin standart yöntemleri ile ve \vec{H} 'nin varsayılan zamana bağılıklarının çeşitli şekilleri halinde devam edebilir. Ancak biz dönen koordinat sistemine geçmeyi tercih edeceğiz.

Zamanın fonksiyonu olan bir $\vec{F}(t)$ vektörü düşünelim, bu vektörü bir dik koordinat sisteminin eksenleri boyunca $F_x(t)$, $F_y(t)$, $F_z(t)$ bileşenleri cinsinden yazabiliriz. Eksen sistemine karşılık gelen birim vektörleri $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ cinsinden

$$\vec{F} = \hat{i} F_x + \hat{j} F_y + \hat{k} F_z \quad (2.13)$$

yazarız. Yaygın olarak \hat{i} , \hat{j} ve \hat{k} zamana göre sabit düşünülür, fakat biz daha genel olmayı seçeceğiz. Uzunlukları sabit olan bu vektörler en çok dönme hareketi yapabilirler. Bunların Ω ani açısal hızıyla döndüklerini varsayalım. O zaman

$$\frac{d \hat{i}}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{i} \quad (2.14)$$

olduğundan \vec{F} 'nin zamana göre türevi

$$\begin{aligned} \frac{d \vec{F}}{dt} &= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{d \hat{i}}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{d \hat{j}}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{d \hat{k}}{dt} \\ &= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + \vec{\Omega} \times (F_x \hat{i} + F_y \hat{j} + F_z \hat{k}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\frac{\delta \vec{F}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{F}$$

dir, burada $\frac{\delta \vec{F}}{\delta t}$ gösterimi \vec{F} 'nin $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ koordinat sistemine göre zamanla değişme

miktarını temsil etmek için kullanılmıştır. Örneğin $\frac{\delta \vec{F}}{\delta t} = 0$ olduğu zaman \vec{F} 'nin $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ boyunca bileşenleri zamanla değişmez.

Denk. (2.15)' kullanarak $\vec{\mu}$ 'nün hareket denklemini keyfi $\vec{\Omega}$ açısal hızıyla dönen bir koordinat sistemi cinsinden yeniden.

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \quad (2.16)$$

veya

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\mu} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H} + \vec{\Omega}) \quad (2.17)$$

2. KAYNAK ÖZETLERİ

şeklinde yazabiliriz. Denklem (2.17) $\vec{\mu}$ 'nün dönen koordinat sistemindeki hareketinin laboratuvar sistemindeki denklemi, gerçek magnetik alan yerine etkin bir \vec{H}_{et} magnetik alanı

$$\vec{H}_{et} = \vec{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (2.18)$$

yerleştirme koşuluyla sağladığını söyler.

Durgun $\vec{H}_o = \hat{k} H_o$ alanında $\vec{\mu}$ nün hareketini, $\vec{\Omega}$ 'yı $_{et}\vec{H}=0$ olacak şekilde seçersek derhal çözebiliriz. Yani $\vec{\Omega} = -\gamma H_o \hat{k}$ alırız. Bu görelî çerçevede $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = 0$ olduğundan $\vec{\mu}, \hat{i}, \hat{j}$ ve \hat{k} 'ya göre sabit kalır. Bundan ötürü laboratuvara göre hareket, bir eksen sisteminde sabit bir vektörün eksenlerle birlikte $\vec{\Omega} = -\gamma H_o \hat{k}$ hızı ile dönmesidir. Başka bir deyişle $\vec{\mu}$ laboratuvara göre $\vec{\Omega} = -\gamma H_o \hat{k}$ hızı ile döner. Açısal frekans γH_o "Larmor frekansı" diye adlandırılır. Böylece magnetik rezonans olması için gereken, açısal frekansın klasik presesyon frekansı $\vec{\Omega}$ 'nın büyüklüğü ile aynı olması gerçeğine ulaşmış olduk.

Ayrıca toplam mıknatıslanma vektörü

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu} \quad (2.19)$$

olduğundan denklemi

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times (\gamma \vec{H}) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir (Slichter 1996).

2.1.2 Statik Alan İçinde Bir Spinin Hareketinin Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

Statik bir alan içindeki bir spinin hareketinin kuantum mekaniği ile incelemesinde; statik alanda ayrıışan enerji seviyeleri H_0 statik alanına paralel yöndeki spinin I_z bileşeninin özdeğeri olan m magnetik kuantum sayısı ile enerji

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m \quad (2.21)$$

olarak verilir. Buna karşılık gelen, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin öz fonksiyonlarını $u_{I,m}$ ile gösterirsek, m ' in özel bir değerine karşı gelen zamana bağlı çözüm;

$$\psi_{(t)} = u_{I,m} e^{-(i/\hbar)E_m t} \quad (2.22)$$

ve zamana bağlı en genel çözüm

$$\Psi_{(t)} = \sum_{m=-1}^{m=+1} c_m u_{I,m} e^{-(i/\hbar)E_m t} \quad (2.23)$$

olur. Burada, c_m 'ler kompleks sabitlerdir. Herhangi, gözlenebilir bir büyüklüğün ortalama değerini $\Psi(t)$ yardımıyla hesaplayabiliriz. Bunu, magnetik momentin x -bileşeni için gösterelim.

$$\langle \mu_{x(t)} \rangle = \int \Psi^+_{(t)} \mu_x \Psi_{(t)} d\tau \quad (2.24)$$

ile bulunur. $\langle \mu_x \rangle$ in zamanla değiştiğini söylemek için, bunu zamanın mutlak fonksiyonu olarak yazmamız gerekiyor.

$\mu_x = \gamma \hbar I_x$ ve (2.22 ve 2.23) ile;

$$\langle \mu_{(x)}(t) \rangle = \sum_{m,m'} \gamma \hbar c_m^* c_m \langle m | I_x | m' \rangle e^{(i/\hbar)(E_m - E_{m'})t} \quad (2.25)$$

burada

$$\langle m | I_x | m \rangle = \int u_{lm}^+ I_x u_{lm} d\tau \quad (2.26)$$

zamandan bağımsız bir matris elemanıdır. Ortalama değer, genel olarak, zamana bağlı, harmonik titreşim yapan bir kısım terimlerden ibaret ve olası frekansları

$$\frac{E_m' - E_m}{\hbar} \quad (2.27)$$

olan ve $m - m^1$ seviyeleri arasındaki soğurma ve salma frekanslarına karşı gelen terimlerin fonksiyonudur. $\langle m^1 | I_x | m \rangle = 0$ $m^1 = m+1$ olmadığı hallerde sıfır olduğundan (2.25) deki bütün terimlerin açısal frekansı γH_0 veya $-\gamma H_0$ dır. Bunların toplamı da gene tam γH_0 'i kapsamalıdır. Bu nedenle $\langle \mu_x(t) \rangle$ beklenen değeri zamana göre klasik presesyon frekansı ile titreşir.

Bu noktada, kuantum mekaniğinden iyi bilinen yükseltme ve indirme (I^+ ve I^-) operatörlerini tanımlarsak;

$$I^+ = I_x + iI_y \quad I^- = I_x - iI_y \quad (2.28)$$

I_x ve I_y , I^+ ve I^- cinsinden yazılarak

$$I_x = \frac{1}{2}(I^+ + I^-) \text{ ve } I_y = \frac{1}{2i}(I^+ - I^-) \quad (2.29)$$

bulunur. I^+ ve I^- operatörlerinin $u_{l,m}$ fonksiyonuna etkisi,

$$\begin{aligned} I^+ u_{l,m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} u_{l,m+1} \\ I^- u_{l,m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} u_{l,m-1} \end{aligned} \quad (2.30)$$

ile verilir. $m^1 = m+1$ $\langle m^1 | I^+ | m \rangle = 0$ ve $m^1 \neq m-1$ için $\langle m^1 | I^- | m \rangle = 0$ dır.

(2.25) eşitliğinde $\langle \mu_x(t) \rangle$ için bulunan genel ifadenin fiziksel önemini daha iyi anlamak için, spini 1/2 olan bir sistem için alacağı şekli düşünelim. I_x 'in köşegen matris elemanlarının sıfır olduğunu kullanarak;

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar \left[c_{1/2}^* c_{-1/2}^* \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) e^{-i\gamma H_0 t} + c_{-1/2}^* c_{1/2}^* \left(-\frac{1}{2} |I_x| + \frac{1}{2} \right) e^{i\gamma H_0 t} \right] \quad (2.31)$$

buluruz.

$\omega_0 = \gamma H_0$ olarak tanımlayalım. ω_0 rezonansı meydana getirmek için uygulamamız gereken açısal frekanstır. Bu, aynı zamanda, klasik presesyon frekansıdır.

$\left\langle \frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right\rangle, \left\langle -\frac{1}{2} |I_x| + \frac{1}{2} \right\rangle$ nin kompleks eşleniği olduğundan,

$$\langle \mu_x(t) \rangle = 2\gamma \hbar \left[c_{1/2}^* c_{-1/2}^* \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) e^{-i\omega_0 t} \right] \quad (2.32)$$

Matris elemanları, 29 ve 30 ile hesaplayarak $\left\langle \frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}$ buluruz. $c_{1/2} = a e^{i\alpha}$ ve $c_{-1/2} = b e^{i\beta}$; $a^2 + b^2 = 1$ (Burada, a ve b reel ve pozitif sayılar, α ve β pozitif veya negatif sayılardır).

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar a b \cos(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (2.33.a)$$

$$\langle \mu_y(t) \rangle = -\gamma \hbar a b \sin(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (2.33.b)$$

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \gamma \hbar \left(\frac{a^2 - b^2}{2} \right) \quad (2.33.c)$$

buluruz.

$\langle \mu_x \rangle$ ve $\langle \mu_y \rangle$ 'nin ikisinin de zamana göre γH_0 Larmor frekansında titreştiğine fakat $\langle \mu_z \rangle$ 'nin hareketi zamana bağlı değildir. $\langle \mu_x \rangle$ ve $\langle \mu_y \rangle$ 'nin maksimum genlikleri eşittir.

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \hat{i} \langle \mu_x \rangle + \hat{j} \langle \mu_y \rangle + \hat{k} \langle \mu_z \rangle \quad (2.34)$$

Olarak tanımlar ve $\langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2 = \text{sabit}$, $\langle \vec{\mu} \rangle$, z- doğrultusuyla sabit bir açı yapan ve x-y düzleminde presesyon hareketi yapan bir vektör gibi hareket eder. Kutupsal koordinatlarda; ve

$$\langle \mu_x \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \sin \theta \cos \phi \quad (2.35)$$

$$\langle \mu_y \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \sin \theta \sin \phi$$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \cos \theta$$

buluruz. Burada

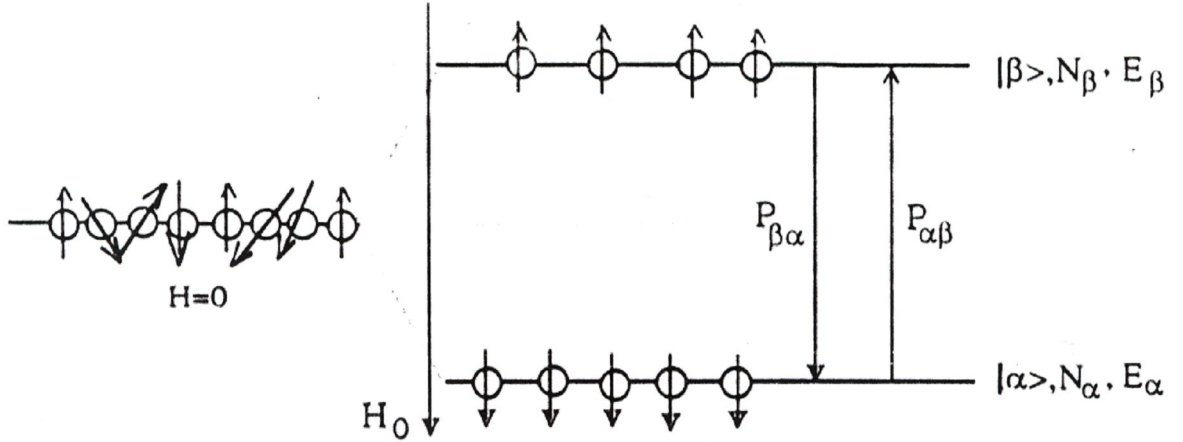
$$\phi = \beta - \alpha - \omega_0 t \text{ ve } a^2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} \text{ dir.}$$

Denk. (2.35)' nin sonuçları bize basit fiziksel bir anlam söylemektedir; μ operatörünün beklenen değeri, uzunluğu $\gamma \hbar / 2$ olan ve doğrultusu θ, ϕ koordinatlarıyla belirtilen bir vektör gibi davranır. Eğer herhangi bir andaki yönelme belli ise ω_0 açısal hızıyla negatif ϕ doğrultusunda presesyon yaptığı dikkate alınarak gelecekteki durumu bulunabilir (Oral 1972).

2.1.3 T₁ Spin-Örgü Durulma Zamanı

Spini 1/2 olan çekirdeklerden oluşmuş bir denek düşünelim. Böyle bir denek üzerine bir dış alan uygulandığı zaman spinlerin bazıları alana paralel (m=1/2), bazıları da alana antiparalel (m=-1/2) yönelirler (Şekil 2.4).

Büyüklüğü H_0 ile gösterilen manyetik alan ile aynı yönde yönelme $|\alpha\rangle$, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ durumu olarak adlandırılınsın. Ayrıca $|\alpha\rangle$ durumuna karşı gelen enerji E_α , spin sayısı N_α olsun. Benzer biçimde, $|\beta\rangle$ durumuna karşı gelen enerji E_β , spin sayısı da N_β olsun.



Şekil 2.4: Spin kuantum sayısı 1/2 olan çekirdek spinlerinin manyetik alana göre yönelmeleri

Çekirdekler arasında ısı dengesi kurulduğunda, bu iki yönelmeye karşı gelen enerji düzeyleri arasındaki fark ΔE , k Boltzman sabiti, T ise mutlak sıcaklık olmak üzere, iki durumun spin sayılarının oranı,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E / kT} \quad (2.36)$$

Maxwell-Boltzman yasası ile belirlenir. Oda sıcaklığı bölgesinde $\Delta E \ll kT$ olduğu için bu bağıntı

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.37)$$

biçiminde yazılabilir. Dolayısıyla iki durum arasındaki spin sayısı farkı çok küçüktür. Alt enerji düzeyinde küçük bir spin sayısı fazlalığı vardır. ΔE 'nin bu denli küçük olması NMR algılamasını güçleştirerek duyarlılığın azalmasına neden olur. Bu nedenle büyük alanlar kullanarak, ΔE enerji farkı büyütülür ve böylece duyarlı çalışmalar yapılabilir.

Sinyal şiddeti ile orantılı olan net mıknatıslanma,

$$M = [N\gamma^2 \hbar^2 I(I+1) / 3kT] H_0 \quad (2.38)$$

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Curie yasası ile verilir. Görüldüğü gibi mıknatıslanma γ^2, H_0 , ve N toplam spin sayısı ile orantılıdır. Bu eşitlik, NMR 'da yüksek alanlara gidilmesinin ve γ değeri büyük olan 1/2 spinli çekirdeklerin seçilmesinin nedenini açıklamaktadır.

Çekirdek spinlerinin örgü ile etkileşmediği bir durum varsayarak, bu çekirdeklerin üzerine durgun alanın ve H_1 genlikli rf alanının uygulandığını düşünelim, rf alanı enerji düzeyleri arasında, olasılıkları $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olan geçişler oluşturur. $P_{\alpha\beta}$, alana paralel bir spinin, alana antiparalel duruma geçme olasılığı, $P_{\beta\alpha}$ ise alana antiparalel bir spinin alana paralel duruma geçme olasılığı olmak üzere, enerji düzeylerindeki spin sayılarında

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = N_{\beta}P_{\beta\alpha} - N_{\alpha}P_{\alpha\beta} \quad (2.39)$$

ve

$$\frac{dN_{\beta}}{dt} = N_{\alpha}P_{\alpha\beta} - N_{\beta}P_{\beta\alpha} \quad (2.40)$$

eşitlikleri ile verilen değişimler olacaktır. Toplam spin sayısı değişmediği için Denk.2.39 ve 2.40' dan

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = -\frac{dN_{\beta}}{dt} \quad (2.41)$$

koşulu çıkar. Toplam spin sayısı $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$, düzeyler arasındaki spin sayısı farkı da

$$n = N_{\alpha} - N_{\beta} \quad (2.42)$$

$$N_{\alpha} = \frac{N + n}{2}$$

ve

$$N_{\beta} = \frac{N - n}{2}$$

dir. Zamana bağlı pertürbasyon kuramının sonucu olarak

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (2.43)$$

dır (Apaydın 1991). Spini 1/2 olan bir çekirdek için tek bir geçiş olasılığı vardır ve değeri

$$P = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) \quad (2.44)$$

dır. Bu eşitlikteki $g(\nu)$, biçim fonksiyonudur.

Denk. 2.39, 2.40, 2.42 ve 2.43' den yararlanarak, düzeyler arasındaki spin sayısı farkının zamana göre değişimi

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (2.45)$$

olarak bulunur. Bu diferansiyel denklemin çözümü

$$n = (0)e^{-2Pt} \quad (2.46)$$

biçimindedir. Burada $n(0)$, $t=0$ anında, iki düzey arasındaki spin sayısı farkıdır. Denk. 2.46, bu spin sayısı farkının zamanla üstel biçimde azalarak sıfıra gittiğini göstermektedir. Spinlerin, rf alanından birim zamanda soğurduğu net enerji

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha P \Delta E - N_\beta P \Delta E \quad (2.47)$$

$$\frac{dE}{dt} = P \Delta E (N_\alpha - N_\beta) = Pn \Delta E \quad (2.48)$$

olacaktır. Denk. 2.46, denk. 2.48 de yerine konursa

$$\frac{dE}{dt} = P \Delta E n(0) e^{-2Pt} \quad (2.49)$$

elde edilir. Bu bağıntıya göre, spin sisteminin rf alanından soğurduğu güç zamanla eksponansiyel olarak azalmaktadır. Yani belli bir süre sonra rezonans olayı gözlenemeyecektir. O halde spin sisteminin dış uyarıdan net bir enerji soğurması için,

2. KAYNAK ÖZETLERİ

düzeyler arasındaki spin sayısı farkının sıfır olmaması gerekir, n spin sayısı farkının, denk. 2.46' ye göre, zamanla sıfıra gitmesi demek, dN_α / dt 'nin sıfır olması, yani alana paralel yönelen spinlerin sayısının zamanla değişmemesi demektir. Alana paralel yönelen spinlerin sayısının zamanla değişebilmesi için, üst enerji düzeyindeki spinlerden bazılarının alt enerji düzeyine geçmesi gerekir. Üst enerji düzeyindeki spinlerin kendiliğinden bir enerji kuantumu yayınlamaya geçmesi alt enerji düzeyine geçme olasılığı çok düşüktür. Bu nedenle, üst enerji düzeyindeki spinlerin alt enerji düzeyine geçebilmeleri için, sahip oldukları ΔE enerji fazlalığını başka bir sisteme aktarmaları gerekir. Bu da spinlerin, içinde bulunduğu örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spinlerin bu biçimde örgüye enerji aktarması olayına, spin-örgü etkileşmesi adı verilir.

Spin-örgü etkileşmesi, spin sisteminin sıcaklığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Başlangıçta spin sisteminin, örgü ile ortak bir T_0 sıcaklığında ısıl dengede olduğunu varsayalım. Spin sistemi rf alanından enerji soğurduğu zaman sıcaklığı artacak ve daha önce spin sistemi ile örgü arasında kurulmuş olan ısıl denge bozulacaktır. Isıl dengenin yeniden kurulmasının tek yolu, spin sisteminin enerjisini örgüye aktararak yeniden ısıl dengeye ulaşmasıdır. Bunun için de spin sisteminin örgü ile etkileşmesi gerekir.

Spin-örgü etkileşmesi sonucunda alt ve üst enerji düzeyleri arasında, elektromanyetik ışınım geçişleri türünden olmayan geçişler oluşur. Bu durumda alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş olasılığını $W_{\alpha\beta}$, üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş olasılığını da $W_{\beta\alpha}$ olarak gösterirsek, N_α alt enerji düzeyindeki, N_β ise üst enerji düzeyindeki spin sayılarını göstermek üzere, spin sayılarının zamana göre değişim hızları, denk. 2.39 ve denk. 2.40' a benzer biçimde

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (2.50)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (2.51)$$

olacaktır. $W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları, elektromanyetik ışınım geçiş olasılıklarının tersine, birbirine eşit değildir. Yalnız ısıl dengedeki bir spin sistemi için, alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ve üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçen spin

sayıları aynıdır. Yani ısıl denge durumunda $N_\alpha W_{\alpha\beta} = N_\beta W_{\beta\alpha}$ dir. Buradan, toplam spin sayısı $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin sayısı farkı da $n = N_\alpha - N_\beta$ olmak üzere

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = \frac{N-n}{2} W_{\beta\alpha} - \frac{N+n}{2} W_{\alpha\beta} \quad (2.52)$$

bağıntısı elde edilir. Matematik işlemler yapıldıktan sonra

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \left\{ N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} - n \right\} \quad (2.53)$$

bağıntısı bulunur. Burada

$$W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta} = \frac{1}{T_1}$$

ve

$$N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} = n_0$$

tanımları yapılırsa.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.54)$$

bağıntısı bulunur. $W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları $1/s$ biriminde olduğu için, T_1 s birimindedir (Apaydın 1991). Bu eşitliğin çözümünden de

$$n - n_0 = (n - n_0)_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.55)$$

elde edilir. Burada n_0 , ısıl denge durumunda iki düzey arasındaki spin sayısı farkı $n_0 - n$ ise, herhangi bir t anında iki düzey arasındaki spin sayısı farkının azalma miktarıdır. denk. 2.53, bu azalma miktarının zamanla sifira gittiğini, yani spin sisteminin kendisini ısıl denge durumuna getirmeye çalıştığını göstermektedir. Bu ısıl dengenin kurulma zamanını T_1 belirler. Yani T_1 , spin sisteminin örgü ile etkileşerek

2. KAYNAK ÖZETLERİ

durulmasının ölçütü olan belirgin zamandır. Bu nedenle T_1 'e spin-örgü durulma zamanı denir. Denk. 53'e göre, T_1 zamanının büyük olması, spin örgü etkileşmesinin yavaş, küçük olması da hızlı olduğunu gösterir. Spin-örgü etkileşmesi, denekte H_0 durgun alanı doğrultusunda oluşan mıknatıslanmanın değişimi ile ilişkili olduğu için, T_1 durulma zamanına, boyuna durulma zamanı da denir.

2.1.4 Durulma Mekanizmaları

Durulma, geçişe uğrayan spinin bulunduğu yerde kurulan pertürbasyon alanı yolu ile olur. Bu rastgele hareket türlerini açıklayalım. Ardından ise farklı kaynaklara dayalı durulma süreçlerini açıklayalım.

2.1.4.1 Rastgele Hareket Türleri

a) Düzgün dönme (Molekül simetrik). Düzgün dönmede rastgele hareket oluşmaz. Hareket dolayısıyla kurulan alanlar kimyasal kaymaya yol açar. Durulma olmayabilir.

b) Düzgün dönme (Molekül asimetrik). Dönme düzgün ise H_{yemel} 'in de düzgün davranması gerekir. Rastgele hareket oluşmamalı. Durulma olmayabilir.

c) Molekül taklası (Tumbling) Molekül 1,2,3,...,n olarak işaretlenen istikametlerde, rastgele dönüşler yapar ve rastgele hareket oluşur. Hareketleri karakterize eden zaman, τ_r ilgi zamanıdır.

d) Moleküler öteleme. I 'li moleküle göre, I_ζ 'li molekül rastgele ileri geri hareketler yapar. Hareketleri karakterize eden zaman, τ_d ilgi zamanıdır.

e) I, I_ζ molekülüne dönmesiz bağlı. Molekülün takla hareketi, rastgele hareketin kaynağıdır. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{irb}$ ilgi

zamanıdır. I_{ϕ}, I' 'nin bulunduğu yerdeki alanı, molekülün takla hareketinden dolayı kuruyor.

f) I, I_{ϕ} büyük molekülüne dönmeli bağlı. Küçük molekül büyük moleküle, rastgele dönerek bağlıdır. Bu durumda, küçük moleküldeki I için;

i) Küçük molekülün rastgele dönmesinden I_{ϕ}, I' 'nin bulunduğu yerde rastgele değişen bir alan kurar. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{i\phi}$ 'dir.

ii) Büyük molekülün taklası nedeniyle de I_{ϕ} -I etkileşimi rastgele hareketle anlatılabilir. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{makro}$ 'dir.

iii) I_{ϕ} hareket varlığında dönmeli bağlı grubun hareketi her iki τ cinsinde ifade edilir.

g) Paramanyetik iyon davranışı. S'nin etrafında bir koordinasyon küresi oluşur ve I'ler bu kürede yer alır (örneğin H_2O 'lar).

S'nin flip-flop hareketi, ya da içinde yer aldığı kompleksten ayrılıp tekrar birleşmesi hareketleri durulmaya yol açar (Köylü 2004).

2.1.5 Durulma Mekanizması Türleri

2.1.5.1. Dipolar Durulma Mekanizması

Eğer uyarılmış (rezonans olmuş) bir çekirdek, manyetik momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlı ise, bu çekirdeğin çok etkin bir şekilde durulma olasılığı ortaya çıkar. Bir protonun doğrudan bağlı olduğu ^{13}C çekirdeğini örnek olarak ele alalım. ^{13}C ve 1H çekirdeklerini atom merkezlerinde lokalize olmuş iki dipol olarak düşünebiliriz. Protonun çevresinde bulunan manyetik alan ^{13}C - çekirdeği üzerine az da olsa bir etki yapacaktır. Protonun manyetik momentinin $(\mu_H)^{13}C$ - çekirdeği üzerine olan

2. KAYNAK ÖZETLERİ

etkisi $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ bağının, spektrometrenin dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açıya bağlı olacaktır. Proton tarafından ^{13}C -çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan

$$H_{DD} = \mu_H \frac{3 \cos^2 \phi - 1}{r^3}$$

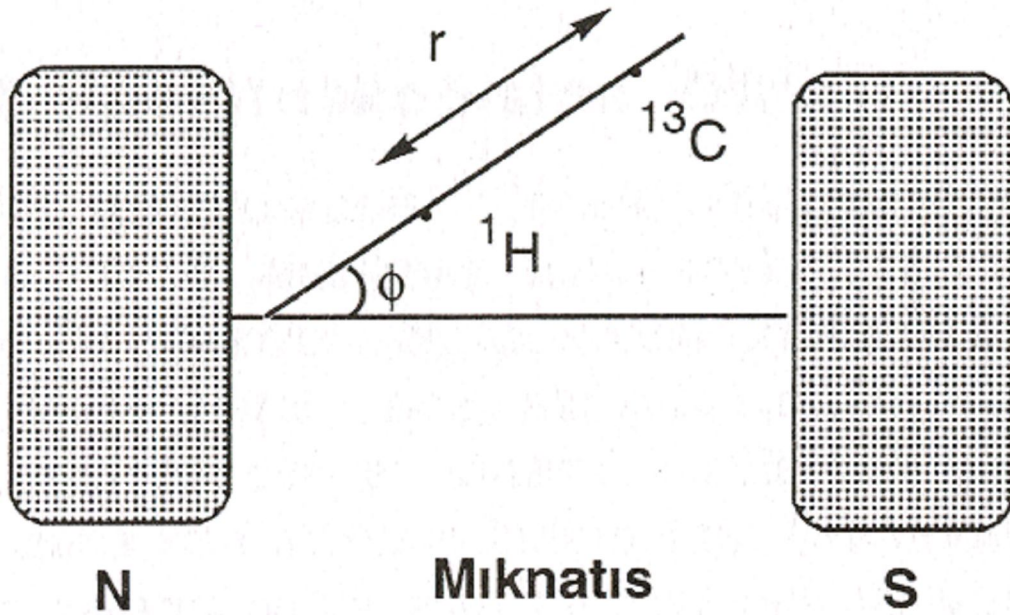
formülü ile ifade edilir.

Çözelti içerisinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden, ϕ açısı değişecek, dolayısıyla manyetik alan H_{DD} de sürekli olarak değişecektir. Durulma; çekirdek etrafında salınan elektrik ve ya manyetik alanların frekansı ile çekirdeğin Larmor frekansı eşit olduğu zaman meydana gelecektir. Manyetik alan sürekli salınımı durulma için gerekli bir olaydır. Proton ile doğrudan bağlı olan karbon atomlarının durulmasında rol oynayan en etkili ve çoğu kez de en önemli mekanizma dipolar mekanizmadır. Bu mekanizmanın durulmaya olan katkısının artan sıcaklık ile azaldığı tespit edilmiştir (Balcı 2004).

Bu durulma benzer ya da benzer olmayan spinlerin, geçişe uğrayan spinin bulunduğu yerde kurulduğu yerel alan yolu ile olur. Benzer spinler durumunda, T_1 değeri aşağıdaki gibi verilir.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2} + \frac{4\tau_e}{1 + 4\omega^2 \tau_e^2} \right] \quad (2.56)$$

Spinlerden biri proton, diğeri elektron spini ise etkileşime, paramanyetik etkileşim ve durulmaya da paramanyetik durulma denir (Kitamaru 1990).



Şekil.2.5 Proton ve karbon çekirdeklerinin magnetik alan içerisinde yönelmesi

2.1.5.2 Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma

Dipolar karakterdedir ve benzer spinlerin dipolar etkileşmesi yoluyla meydana gelen durulmadan çok şiddetlidir. Protonun durulmasına yol açan yerel alan dalgalanması iki türlü meydana gelebilir.

- Elektronun proton ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun komplekstekki yaşam süresi τ_h (buna değiş tokuş zamanı da denir) ilgi zamanını karakterize eder.
- Elektron spininin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde değişen bir alan kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{2s} 'dir. (Köylü 2004).

2.1.5.3 Spin Dönmesi İle Oluşan Durulma (Spin Rotation)

Çekirdeğin bulunduğu konumda çekirdek ihtiva eden molekülün dönmesinden oluşan manyetik alan ile çekirdek manyetik momentinin etkileşimine spin dönme etkileşmesi denir. Bu etkileşimde molekül döndüğü zaman, rasgele bir yönelmeden diğer bir yönelmeye sıçrar. Bu bir dipolar etkileşme türü değildir. Daha açık olarak, çekirdeğin bulunduğu yerde dalgalanan ve çekirdeğin durulmasına yol açan yerel alan, molekül içindeki elektron dağılımından ileri gelen molekül manyetik momentinin hareketi ile oluşturulur. Örneğin; molekül içindeki elektronun dönmesinden kaynaklanır.

2.1.5.4 Kuadropolar Durulma

I spin değeri $\frac{1}{2}$ 'den büyük olan çekirdeklerin elektrik alan gradyenti ile etkileşmesinden kuadropolar durulma ortaya çıkar. Elektrik alan gradyenti dalgalanması (zamana bağlılık) moleküler hareket yoluyla modüle edilir. Bu tip çekirdekleri ihtiva eden moleküllerin yük dağılımı küresel değildir. Dolayısıyla bunların kuadropolar manyetik momentleri vardır. Elektrik alan gradyenti ile etkileşen de bu manyetik momenttir (Balcı 2004).

2.1.5.5 Kimyasal Kayma Anizotropisi Tarafından Durulma

NMR spektrumunda kimyasal kayma, bir dış manyetik alanda yerleşen çekirdeğin elektron perdelemesinin bir ölçüsüdür. $H_{lok}=H_0(1-\sigma)$ bağıntısı vardır. Rastgele moleküler hareketler kimyasal kayma anizotropisinden bir çekirdek dalgalı manyetik alanda spin durulmasına neden olabilir. Bu nedenle kimyasal kayma anizotropisi tarafından durulma oranları;

$$\frac{1}{T_1}(\text{CSA}) = \frac{1}{15} \gamma_1^2 B^2 (\Delta\sigma)^2 \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (2.57)$$

$$\frac{1}{T_2}(\text{CSA}) = \frac{1}{90} \gamma_1^2 B^2 (\Delta\sigma)^2 \left[8\tau_c + \frac{6\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (2.58)$$

denklemleri ile verilir.

Modern NMR deneylerinde kullanılan aşırı yüksek manyetik alanlarda bu mekanizma nispeten düşük $\Delta\sigma$ değerleri ($\approx 20\text{ppm}$) ile protonlar için önemli olabilir (Dong 1999).

2.2-Taç Eterler

Heteroatom olarak sadece oksijen içeren makrosiklik eterlere taç eter, hem oksijen hem azot içeren makrosiklik eterlere aza-taç eter adı verilir. Bu moleküller IA ve IIA grubu katyonlarıyla kararlı ve kristal yapıda kompleksler oluştururlar (Pedersen 1967, 1970). Çözeltide ise bu katyonları seçimli olarak bağlarlar (Takagi ve Ueno 1984). Alkil amonyum tuzları ve nötral organik moleküller ile konut (host)-konuk (guest) türünde seçimli kompleksler oluştururlar (Cram ve ark. 1974, Johnson ve ark. 1985, Cram ve ark. 1988, Weber 1998). Bu özelliklerden yararlanarak optikçe aktiflik gösteren aminoasitler ve başka organik moleküller izomerlerinden kolon kromatografisi ile ayrılabilir. Ayrıca optikçe aktif taç eterler, kompleks oluşum yolu ile α -aminoasitlerin (+) ve (-) formlarını ayırabilir (Cram ve ark. 1978). Bu amaçla silikaya bağlanmış taç eter dolgu maddeleri hazırlanmış ve kromatografik ayırma işlemlerinde olumlu sonuçlar alınmıştır.

Taç eterler reaksiyon hızını ve verimini artırdıklarından dolayı, faz transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır (Guida ve Mathre 1980, Bartsch ve

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Yand 1984). İyon seçici elektrot yapımında ve hücrelerde Na⁺/K⁺ seçiciliğinin düzenlenmesinde önemli bileşiklerdir (Katayama ve ark. 1985). Aza-taç eterler birbirlerine bağlanarak poli-aza-taç eterleri oluştururlar (Gokel ve ark. 1995). Bis-imino taç eterlerin en önemli özelliği, çapı taç eter halkasının boşluğundan daha büyük olan alkali ve toprak alkali katyonlarını iki taç eter halkası arasında sandviç tipi kompleks vererek koordine etmesidir. Bu tür kompleksler, tek halkalı taç eter komplekslerinden daha karardır (Bourigon ve ark. 1975, Handyside ve ark. 1982, Beer 1986). Çapı taç eter halka boşluğundan daha küçük olan katyonlar, taç eter halkasına kolay yerleşebildiğinden, bis-imino taç eter ligandları bu tür katyonlarla iki aktif bölgeye sahip ditopik kompleksler oluştururlar.

Aza-taç eter bileşiklerindeki azot atom ve/veya atomlarına ya da karbon atom ve /veya atomlarına fonksiyonel grupları bağlı olduğu kollu tek halkalı eter bileşiklerine lariat eterler denir (Gokel 1991). Lariat eterler Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarına karşı seçicidirler ve tıpta görüntüleme maddeleri olarak kullanılırlar (Hancock ve ark. 1988, Hancock ve ark. 1996). Aza-taç eter halkasına bağlanan fonksiyonlu gruplar değişikçe oluşan lariat eterler farklı özellik gösterir. Ferrosen içeren lariat eterlerin, redoks aktif iyon yakalayıcı (iyonofor) olduğu bilinmektedir (Beer ve ark. 1994).

Taç eterler ile karbon elektrotların modifiye edilerek, bu elektrotta voltametik metotlarla kurşun tayini yapıldığı ve bu metodun ticari numunelere başarıyla uygulandığı bilinmektedir (İjeri ve Srivastava 2001).

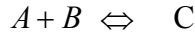
Bunların yanı sıra son yıllarda taç eterlerin kanser hücrelerinde kullanıldığına dair yayınlara rastlanılmaktadır (Ihara ve ark. 1997; McPhee ve ark. 2000). Fosfazen bileşikleri endüstriyel ve tıbbi alanlarda önemli bir yer tutarlar. Bazı amino fosfazenlerin antikarsinojen (Laberre ve ark. 1979) ve antibakterial özelliklerine sahip olduğu ve HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdiği (Brandt ve ark. 2001) ve bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı (Beak ve ark. 2000) belirlenmiştir. Tümör önleyici etkisi nedeniyle halkalı etilendiamin bileşiği olan aziridin ve pirolidin sübstitüentleri içeren siklofosfazen türevleri özellikle önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücresel aktif bileşikler gibi dezavantajları vardır (Brandt ve ark. 2001). Son yıllarda makrohalkalı siklofosfazenlerin stereojenik ve anizokronik özellikleri incelenmektedir (Bilge ve ark. 2004a; Bilge ve ark. 2004b; Bilge ve ark. 2006; Porwollik- Czomperlik ve ark. 2002).

2.3- Moleküler Tanımının Nicel Tayin Yöntemleri

Yeni kiral makrosikliklerin moleküler tanıma yeteneğini ölçmede, İnfrared (IR) spektroskopisi, FAB-MS, floresans spektroskopisi, ultraviolet-visible (UV-Görünür), moleküler modelleme ve NMR titrasyon gibi çeşitli spektroskopik metotlar kullanışlı araçlardır. Moleküler tanımının derecesi, bu metotlarla nicel olarak ölçülebilir.

2.3.1. Bağlanma Sabiti K_a 'nın NMR Verilerinden Hesaplanması (Fielding 2000)

Moleküler tanıma, modern organik kimyanın önemli bir konusudur. Bu alandaki yayınların sonuçlarından bağlanma sabiti K_a 'nın önemine bakarsak, genellikle K_a 'nın ölçümü temel şarttır. Bu bölümde, konukçu-konuk kimyasındaki K_a 'nın ölçümünde en çok kullanılan tekniklerden biri olan NMR spektroskopisinin ardındaki metodoloji tartışılacaktır.



şeklindeki basit bir reaksiyon için denge sabitinin hesaplanabilmesi A, B ve C türlerinin denge derişimlerinin (doğrusu termodinamik aktivite) bilinmesini gerektirir (Connors 1987). Tepkimede verilen A ve B, konukçu (H) ve konuk (G) kompleks oluşturan türleri, birbirlerini hidrojen bağı veya Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf moleküller arası etkileşimlerle bir arada tutan bir kompleks oluştururlar. Bu durumda denge sabiti, genellikle bağlanma sabiti veya birleşme sabiti olarak adlandırılırken; C türü, ürünün kimyasal özelliklerinin serbest moleküllerinkine çok benzediğini ifade edecek şekilde H•G olarak yazılabilir.

$$K_a = \frac{[H \bullet G]}{[H][G]} \quad (2.59)$$

Eşitlik (2.59)'da sunulan karışımın NMR spektrumunun görünümü K_a reaksiyon hızına bağlı olacaktır. Bu bölüm NMR zaman ölçeğindeki ve konuk spektrumunun sadece anlık bir ortalama hızındaki konukçu-konuk kompleksinin gözlenen reaksiyon hızı ile ilgilidir. Burada gözlenen tür konukçu olsaydı; formüldeki konuk yerine,

2. KAYNAK ÖZETLERİ

konukçu yazılırdı. Bu durumda gözlenen her kimyasal kayma, serbest ve kompleksleşmiş moleküllerde gözlenen kaymaların mol kesirlerinin ağırlıklı ortalamasıdır.

$$\delta_{göz} = X_G \delta_G + X_{HG} \delta_{HG} \quad (2.60)$$

ve 1:1 kompleks oluşumu için

$$[G] + [HG] = [G]_0 \quad (2.61)$$

$$[H] + [HG] = [H]_0 \quad (2.62)$$

(2-59)-(2-62) eşitlikleri tanımlanmış parametreler (G ve H türlerinin gerçek veya başlangıç derişimleri); deney gözlemleri ($\delta_{göz}$ ve δ_G) hesaplanarak (K_a) arasındaki ilişkiyi tanımlar. $\delta_{göz}$ ve K_a arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığına dikkat edilirse, bir başka parametre (δ_{HG}) genellikle doğrudan hesaplanamaz. Aynı zamanda H ve G türlerinin denge derişimleri (çözültideki gerçek derişim) başlangıç veya make-up işlemi sonucu oluşan derişimlerle aynı değildir. Bilinmeyen parametrelerin (K_a ve δ_{GH}) hesaplanması için, $[G]_0$ ve $[H]_0$ 'ın bir dizi farklı derişimlerinin ölçümüyle ve sonra verilerin işlenip; ardından bazı doğrusallaştırma yöntemleriyle, ya da doğrusal olmayan eğri uyumlandırma işlemleriyle başarılır.

Bu yöntem, 1960'ların başlarında hidrojen bağı ve yük transfer komplekslerinin denge sabitlerinin çalışılmasında başarıyla uygulandı. Geliştirilen bu tekniklerle (fast exchange: hızlı değiş-tokuş) 1:1 ikili kompleksleri için bağlanma denklemi çözüldü. Daha sonraki çalışmalar, denklemleri üçlü sistemler için bilgisayar temelli uyumlandırma metotlarına genellemiştir. Moleküler tanıma (Lehn 1995, Walliman ve ark. 1997) ve konukçu-konuk kimyasındaki (Schneider 1998) çalışmalardan, özellikle küçük konukların siklodekstrinler (Connors 1997, Schneider 1998) Taç eterler, kaliksarenler (Böhmer 1995) ve kriptofanlarla (Collet 1987) oluşturdukları nötral komplekslere (Izatt ve ark. 1992, Webb ve Wilcox 1993) ait literatürlerden elde edilen yakın örnekler burada özetlenmiştir.

NMR, supramoleküler kimyada konukçu-konuk etkileşimlerinin ölçümünde kullanışlı bir araç haline gelmiştir. Moleküller arası birleşmenin nitel olarak ölçümünde NMR titrasyon yönteminin kullanıldığı yüzlerce çalışma vardır. Foster ve Fyfe (1969)

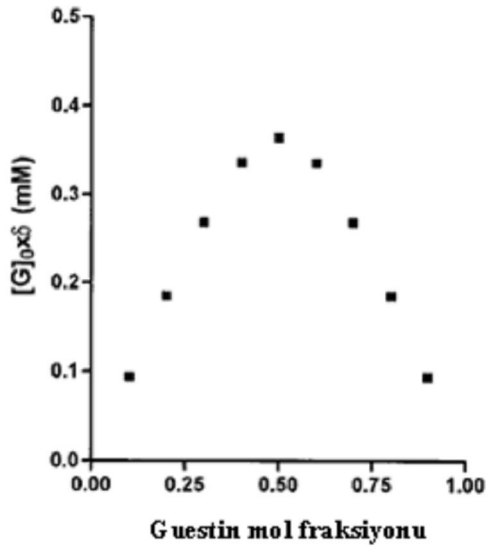
1964'e kadar olan literatürleri (lineer yöntemler) ayrıntılı olarak derlemişlerdir. O zamandan bu yana Connors (1987), Bradshaw ve araştırma grubu (1994), Tsukube ve araştırma grubunun (1996) derlemeleri NMR metodolojisinin değişik uygulamalarına ait örnekler içermektedir. Bunlar arasında Connors'ın kitabının beşinci bölümünün ve Tsukube ve araştırma grubunun derlemesinin okunması özellikle önerilir. Bu bölümde verilen derlenmiş literatür bilgileri, bu alanda çalışacak araştırmacılar için izlenecek deneysel prosedürlere ilişkin temel bilgi sunmaktadır.

2.3.1.1. Stokiyometrinin Hesaplanması

K_a 'nın belirlenmesinden önce, konukçu-konuk kompleksinin stokiyometrisinin belirlenmesi her zaman gereklidir (Connors 1987, Tsukube ve ark 1996). Bu, sürekli değişim metodu vasıtasıyla NMR verilerinden kolayca elde edilir (Job's yöntemi) (Job 1928, Gil ve Oliveira 1990).

Sürekli değişim yöntemi, konukçu-konuşun çeşitli oranlarını içeren bir seri çözeltilerin hazırlanmasını gerektirir. Bu sebeple mol oranları aralığı $0 < [H]_0 / ([H]_0 + [G]_0) < 1$ olacak şekilde bir seri örnek hazırlanır. Her bir örneğin $[H]_0 + [G]_0$ toplam konsantrasyonu sabittir. Deneysel olarak gözlenen parametre, konukçu veya konuşun kompleks oluşumuna duyarlı olan kimyasal kaymasıdır. Veriler X_G 'ye karşı $X_G \Delta\delta$ biçiminde grafikleştirilmiştir (Sekil 2-6). Mol oran metodu olarak bilinen bir diğer teknik, eğer $K_a > 10^5$ ise iyi çalışır. Bu metotta sabit $[G]_0$ ve uygun oranda $[H]_0$ içeren bir seri çözeltilerden elde edilen $[H]_0$ 'a karşı $\Delta\delta$ 'in grafiği, kompleksin stokiyometrisine uygun $[H]/[G]$ oranda kesişen iki düz çizgi oluşturur.

Stokiyometriyi belirlemek için elde edilen verilerin, bağlanma sabitinin belirlenmesi için en iyi veriler olmadığına dikkat edilmeli; bu yüzden farklı deneyler planlanmalı ve yapılmalıdır.



Sekil 2.6. Stokiyometrinin belirlenmesi için Job Plots örneği. $K_a=10000 \text{ M}^{-1}$, $\Delta\delta_{\text{max}} = 0.50 \text{ ppm}$ ve $\delta_G=0.0 \text{ ppm}$ olduğu ve 1:1 kompleks oluşumunda şekil 2-6'daki grafik elde edilmektedir. $[G]_0+[H]_0=2 \text{ mM}$, ve $[G]_0$, 0.2mM artışlarla 0.2 mM'dan 1.8 mM'a değiştirildiği koşullar altında ve konukçu/konuk oranının aralığı gerçek deney koşullarına göre yenilenir. Maksimumun yeri kompleksin stokiyometrisini belirtmektedir.

2.3.1.2. Grafiksel Metotlar

Grafiksel (ya da doğrusal) metotlar, δ_{obs} ve K_a arasında doğrusal bir ilişki üretmek üzerine tasarlanırlar. Öyle ki NMR verileri grafiksel olarak ele alınabilsin. 1:1 bağlanma izotermi tanımlayan eşitlikler, onların dik açılı hiperbolleridir. Bunların çözümleri için farklı grafiksel yöntemler vardır (Connors 1987).

2.3.1.2.1. Benesi-Hildebrand (Hanna-Ashbaugh) İşlemi

Yaygın yaklaşım, genellikle (ve biraz üstünkörü) Benesi-Hildebrand işlemi olarak adlandırılır. Orijinal gerçek Benesi-Hildebrand işlemi, iyodun aromatik hidrokarbonlarla yük transfer kompleksinin spektroskopik ölçümünde kullanılmıştır (Benesi ve Hildebrand 1949). Bu metodun temel özelliği, H bileşeninin aşırısı ile çalışarak, kompleksleşmemiş H'nin başlangıç derişimine eşit değerinde $[H]=[H]_0$

tutulmasıdır. Bilinen miktarlar (ilk derişimler) ve deneysel gözlemler arasındaki ilişki, bu koşulda türetilir.

Mathur ve çalışma grubu (1963) ve Hannah ve Ashbaugh (1964), Benesi-Hildebrand eşitliğinin NMR versiyonunu birbirlerinden bağımsız türetmişlerdir.

$$1/\Delta\delta = 1/(K_{ass}\Delta\delta_{max}[H]_0) + 1/\Delta\delta_{max} \quad (2.63)$$

burada $\Delta\delta = (\delta_G - \delta_{göz})$ ve $\Delta\delta_{max} = (\delta_G - \delta_{göz})$.

$1/[H]_0$ 'a karşı $1/\Delta\delta$ grafiği (genelde çift evrik grafik olarak bilinir), $1/K_a \Delta\delta_{max}$ eğimiyle ve $1/\Delta\delta_{max}$ kaymasıyla doğrusal olmalıdır. Eşitlik 2-63'ün ilave sınırlaması, H'nin yüksek derişiminde ekstrapolasyon yapılmasıdır. K_a 'nın küçük olduğu sistemlerde bu metot $\Delta\delta_{max}$ 'ta büyük hatalara ve sonuç olarak K_a 'nın yanlış değerlerine yol açabilir. Güncel yayınlarda çift evrik grafik terimi, Benesi-Hildebrand yaklaşımı ve Hannah ve Ashbaugh yaklaşımı, bu veri işleme yönteminde birbirinin yerine kullanılmaktadır.

2.3.1.3. Deneysel Hatalar, Güvenilirlik ve Sınırlamalar

K_a 'nın NMR'a bağılı olarak belirlenmesi, genellikle $10-10^4 \text{ M}^{-1}$ aralığındaki bağlanma sabitleri için güvenilirdir. Elbette bu ifade geniş bir genellemedir ve biraz açıklama gerektirir. Bir K_a ölçümünden elde edilen deneysel veriler, derişimler, kimyasal kaymalar ve durulma zamanlarıdır (ya da NMR'da gözlenebilen bir diğer özellik). Bu değerlerin kesin ve hassas olarak ölçülmesi gerekir. Ancak elde edilen verilerin doğruluğunu ne belirler? Anahtar faktör bağlanma izotermindeki $\Delta\delta$ 'da K_a ve $\Delta\delta_{max}$ 'ın birleşik katkılarına ayırmaktır.

2.3.1.3.1. NMR Gözlemi

Konuğun serbest ve bağılı halleri arasındaki kimyasal kayma farkı, olabildiğince büyük olmalıdır. Bu her zaman daha büyük olanın daha iyi olması durumudur. Konukçu-konuk kompleksleşmesinde gözlenen $^1H'_1$ için $\Delta\delta_{max}$, 0.5 ppm ya da daha büyük olabilir. İdeal durum, kompleksteki gözlenen protonun oldukça anizotropik gruba

2. KAYNAK ÖZETLERİ

(karbonil ya da aromatik halka) yakın olduğu durumdur. Gözlenen maksimum kayma bu değerin yarısı kadar olabilir ve bazı raporlarda $\Delta\delta_{\max}$ 0.1 ppm'e dayanmaktadır. ^1H frekansı 400 MHz olan tipik bir spektrometrede pik genişliği 0.2 Hz olan keskin bir singletin kimyasal kayması ± 0.0005 ppm'lik bir doğrulukla ölçülebilir. Bu nedenle NMR sinyalinin frekansını ölçmek çoğu kez verinin en doğru ölçüm seklidir.

2.3.1.3.2. Çözelti Derişimleri

Kompleksi oluşturan türlerin derişimi kritik önemdedir ve ilk bakışta görüldüğü kadar basit değildir. Sorun, sadece çözeltilerin hazırlanma ve kullanılmaları sırasında dikkatli olmak değil; bağlanma eğrisini doğru bir şekilde temsil eden bir dizi çözelti bulmaktır. Bu konu üzerinde çok şey yazılmıştır. 1960'larda Weber (Weber ve ark. 1965, Weber 1965) Person (1965) ve Deranleau (1969), (Wilcox 1991) bağlanma ölçümleri teorisini anlatan bir dizi makale yayımladılar. Bu ilk makaleler, spektroskopik verilerin grafiksel işlemlerini anlatır, ancak sonuçlar geneldir. Wilcox bu konuları daha çok NMR eğri uyumlandırma bağlamında tartışmıştır (Wilcox 1991).

Başlıca Bulgular Şöyledir;

1. "Bağlanma olasılığı" (p), kompleksin derişiminin, kompleksin erişilebilecek en yüksek derişimine oranı olarak tanımlanır. Bu tanımlama hem güçlü hem de zayıf kompleksler için iyidir. Çünkü titrasyon eğrileri çoğu kez $[G_0] = [HG]$ olduğu noktadan geçer. Bu formülasyon, kompleksin erişilebilecek en yüksek derişiminin her zaman küçük oranlı bileşenin başlangıç derişimine eşit olduğu anlamına gelir. "Doyma fraksiyonu" da kompleksin gerçek derişiminin, kimyasal kayması ölçülen bileşenin başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanır. Bu terim güçlü bağlanma durumunu ifade etme açısından daha az yararlıdır, çünkü bağlanma eğrisinin başlangıcında kompleksin derişimi eklenen konukçunun derişimi ile sınırlıdır.

2. K_a ölçümlerinde en az hata $p=0.5$ 'te meydana gelir ve "en iyi" veriler $0.2 \leq p \leq 0.8$ aralığında elde edilir. Başka bir deyişle K_a 'nın en doğru değerleri, kompleksin denge derişimi, en seyreltik bileşenin serbest derişimiyle yaklaşık olarak aynı olduğunda elde edilir.

3. Sistemde maksimum bilgi, p 'nin olası en geniş aralığında çalışarak elde edilir. Modelin eşitliği ile eşitliğe uyan veriler arasındaki uygunluğu göstermek (yani, bağlanma modelinin doğru stokiyometriye dayandığını kanıtlamak) için doygunluk eğrisinin en az %75'ine ulaşmak gereklidir. Başka bir deyişle herhangi bir bağlanma verisi, p 'nin uygun bir dar aralığı boyunca düz bir çizgiye uyacaktır. Deneysel veriler sınırlıysa, yüksek dereceli komplekslerin oluşmadığı kanıtlanmalıdır.

4. Bir kompleksin stokiyometrisini belirlemek için $p=1$ 'de (yani belirlenmeyen konukçu ya da konuk derişimlerinde) ölçüm almak gereklidir. Bu koşullar doğru bir K_a ölçümü için gereken koşullara zıt olduğundan, bu işe iki deney ayrılmalıdır.

5. Grafikselsel veri işlenmesinde Scatchard metodu, Benesi-Hildebrand ya da Scott yöntemlerine tercih edilir.

6. Weber ayrıca kompleksleşme sabiti K_a 'nın ölçülmesinde optimum başarı, (kompleksün stokiyometrisine bağlı olarak), konukçu ve konuk karışımının yaklaşık eşit mol oranıyla başlamak ve deneyin gözlenebilme limitine ulaşınca kadar bu çözeltiyi birbirini ardından seyreltmek olduğunu önermiştir. Bu metot, verilerin bilgisayarlı analizine gayet uygun gözükmemektedir ama yaygın kullanılmamaktadır.

Yukarıdaki konular, optimum deney koşulları sağlamada, dikkat edilmesi gereken hususları kapsar. Weber, Person ve Deranleau'nun düşüncelerinin daha ileri götürülmesi (daha çok zayıf 1:1 kompleksleri için ve grafikselsel veri işlenmesi bağlamında) K_a belirlenmesinde deneysel koşulların optimize edilmesi için daha fazla tavsiye ile sonuçlanmıştır (Norheim 1969, Carta 1982, Granot 1983).

Değişik grafikselsel veri işleyişleri arasında kantitatif karşılaştırmalar yapılmıştır. Tüm durumlarda, metodun sınırlılıkları (yani doygunluk fraksiyonunun uygun aralığı) göz önüne alındığında, sonuçların pek farklı olmadığı sonucuna varılmıştır (Wong 1976, Stamm ve ark. 1976, Takayama ve ark. 1979). Christian ve çalışma grubu (1974), birleşme sabitlerinden oluşturulan grafik metodunun, en küçük kareler yöntemiyle doğru olarak katkılanmış verilerden oluşturulan eğri uyumlama metodu ile gerçekten aynı değerleri verdiğini ispat ettiler. Bu sonuçlar deneysel olarak doğrulanmıştır (Dodziuk ve ark. 1999).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hızlı değiş-tokuş koşullarından sapmadan dolayı, kararlılık sabitlerinde meydana gelen hatalar, Feeney ve araştırma grubu tarafından tartışılmıştır (Feeney ve ark. 1979). Bağlı ve serbest konuk arasındaki kimyasal değişim hızının, yaklaşık olarak bağlanma sabitiyle ilişkili olduğunu ve $K_a > 10^7$ için, birçok sistemin yavaş değişim içinde olması beklenir. Büyük bağlanma sabitlerinin, yavaş ligand değişimi ile; zayıfça bağlı komplekslerin ise hızlı değişimi ile ilişkili olduğu sezgisel olarak doğru gözükmemektedir. Ancak bu genelleme her zaman doğru değildir. K_a 'ları $10-10^4 \text{ M}^{-1}$ aralığında olup da kimyasal değiş tokusun, NMR zaman ölçeğine göre yavaş kalan, konukçu-konuk kompleks örnekleri de vardır.

Kimyasal kayma ölçülürken, referans materyali de dikkate alınmalıdır (Li ve ark. 1993). Normalde araştırmacılar trimetilsilil türevi ya da bir çözücü pikini referans alır. Referans materyalin kendisinin konukçu molekülüyle kompleksleşmediği kanıtlanmalıdır. Siklodekstrinlerle yapılan çalışmalarda tetrametil amonyum iyonu ve metanol memnun edici iç referanslardır (Matsui ve Tokunaga 1996).

Dikkate alınması gereken diğer deneysel özellikler, titrasyon sırasında (asit-baz kimyası ile bağlanma olayının birbirine karıştırma olasılığı) pH ve iyonik şiddetin kontrol edilmesidir. Çok bileşenli dengeye uyan (Dört parametre uyar) verilerin sonuçlarına biraz dikkatle bakılmalıdır.

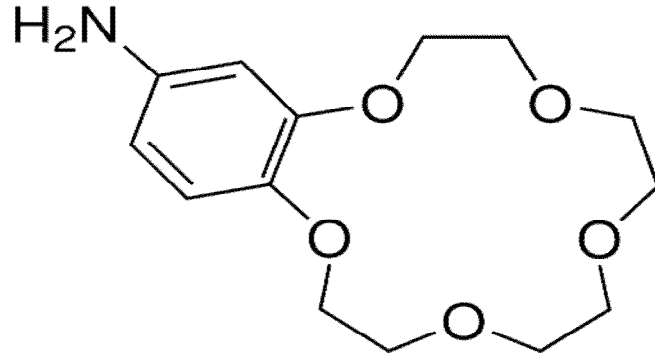
3.MATERYAL VE METOT

3.1- Materyal

Çalışmada kullanılan Taç Eterler ve İyonlar Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün (DÜBAP) desteklediği 09-FF-42 nolu proje kapsamında temin edilmiştir.

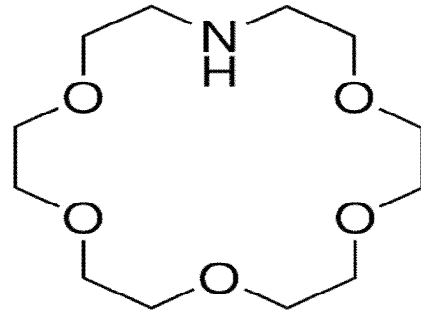
3.1.1. Taç Eterler

28,33 mg 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ($C_{14}H_{21}NO_5$) Aceton- D_6 ile 10 ml'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı ($C_{14}H_{21}NO_5$ Molekül ağırlığı; 283,32 mol/g).



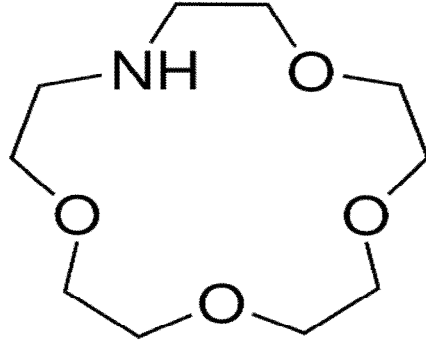
Şekil 3.1. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Molekül yapısı

26,33 mg 1-Aza-18-Taç-6 ($C_{12}H_{25}NO_5$) Aceton- D_6 ile 10 ml' ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı ($C_{12}H_{25}NO_5$ Molekül ağırlığı; 263,34 mol/g).



Şekil 3.2. 1-Aza-18-Taç-6 Molekül yapısı

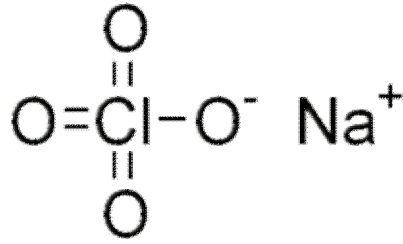
21,92 mg 1-Aza-15-Taç-5 ($C_{10}H_{21}NO_4$) Aceton- D_6 ile 10 ml' ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı (Molekül ağırlığı; 219,29 mol/g).



Şekil 3.3. 1-Aza-15-Taç-5 Molekül yapısı

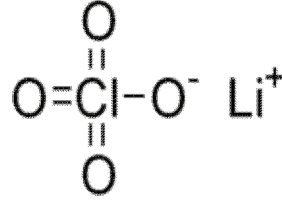
3.1.2. İyonlar

12,44 mg $NaClO_4$ (Sodyumperklorat) Aceton- D_6 ile 10 ml'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı. ($NaClO_4$ Molekül ağırlığı; 122,44 mol/g)



Şekil 3.4. $NaClO_4$ Molekül Yapısı

10,63 mg LiClO₄ (Lityumperklorat) Aceton-D₆ ile 10 ml'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı (LiClO₄ Molekül ağırlığı; 106,39 mol/g).



Şekil 3.5. LiClO₄ Molekül Yapısı

3.2. Metot

3.2.1. Örneklerin Hazırlanması

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan taç eter ve iyon konsantrasyonları

	Host (µl)	Guest (µl)	Solvent (µl)	H _{son} (M)	G _{son} (M)
1. Tüp	100	-	500	1,7.10 ⁻³	-
2. Tüp	100	20	480	1,7.10 ⁻³	3,3.10 ⁻⁴
3. Tüp	100	50	450	1,7.10 ⁻³	8,3.10 ⁻⁴
4. Tüp	100	100	400	1,7.10 ⁻³	1,66.10 ⁻³
5. Tüp	100	150	350	1,7.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³
6. Tüp	100	200	300	1,7.10 ⁻³	3,3.10 ⁻³
7. Tüp	100	300	200	1,7.10 ⁻³	5.10 ⁻³
8. Tüp	100	400	100	1,7.10 ⁻³	6,6.10 ⁻³
9. Tüp	100	500	-	1,7.10 ⁻³	8,3.10 ⁻³

Kompleksleşme ölçümleri için her defasında çizelge 3.1.1'de belirtilen miktarlarda host (konukçu) ve guest (konuk) alınarak çözeltiler 5 mm'lik NMR tüplerine bırakıldı. Host olarak kullanılan taç eterlerin derişimi sabit tutularak guest olarak kullanılan iyonların derişimi değiştirilmiştir.

3.2.2. Ölçümlerin Yapılması

Ölçümler, 400 MHz AVANCE BRUKER FT-NMR spektrometresinde Geri Dönüşüm (İnversion Recovery) Tekniği kullanılarak (180- τ -180) puls adımları ile gerçekleştirilmiştir.

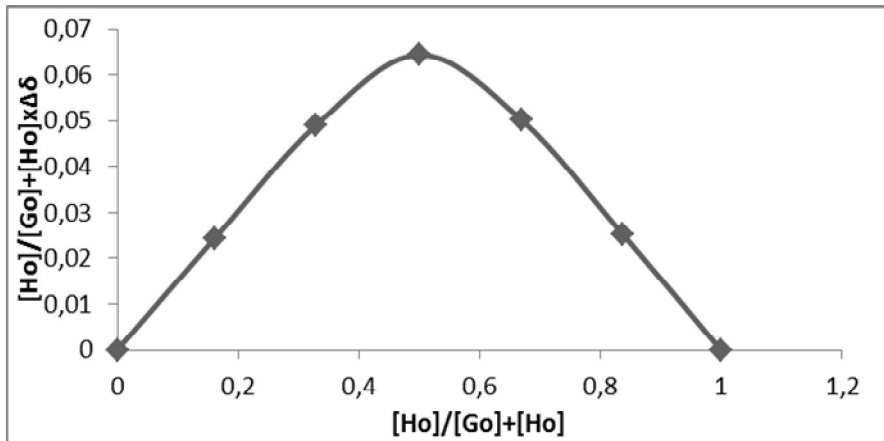
Her tüp için NMR spektrumu alınmış ve spektrumda görünen her pik için Kimyasal Kayma ve T_1 durulma zamanı belirlenmiştir.

3.2.3. Stokiyometrinin Belirlenmesi

Kompleksleşme için, stokiyometrinin belirlenmesi Job Plots yöntemiyle yapılmıştır. Tüm halkaların ve konuk olarak kullanılan tuzların eşit konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlandı ($1 \times 10^{-2} M$). Her bir durum için 1H NMR spektrumu alınarak

$H_0/(G_0+H_0) \times \Delta\delta$ 'ın $H_0/(G_0+H_0)$ 'a karşı grafiği çizildi.

Eğri 0,5 noktasında max. gösterdi. Bu durum kompleksleşmenin 1:1 olduğunu gösterir. Örnek olarak 4-Aminobenzo-15-Taç-5'in $NaClO_4$ ile vermiş olduğu grafik, şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 4-Aminobenzo-15-Taç-5'in $NaClO_4$ ile vermiş olduğu grafik

3.2.4. Kompleksler için Bağlanma Sabitlerinin Hesaplanması

Bağlanma sabitlerinin hesaplanmasında ^1H NMR titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntem ile konukçu konsantrasyonu 1×10^{-3} M olacak şekilde sabit tutulurken artan konsantrasyonda ($0-8,3 \times 10^{-3}$ M) konuk ilavesiyle her seferinde seçilen 4-Aminobenzo-15 Taç-5 için $\delta=6,88$ ppm'deki, 1-Aza-18-Taç-6 için $\delta=6,60$ ppm'deki, 1-Aza-15-Taç-5 için $\delta=3,55$ ppm'deki protonun sinyalinin kimyasal kaymasında meydana gelen değişiklik ve T_1 durulma zamanı kaydedildi. Sonuçlar aşağıda verilen Benesi-Hildebrand denkleminin modifiye edilmiş farklı versiyonları olan

$$1/\Delta\delta = 1/K_a \Delta\delta_m [G]_0 + 1/\Delta\delta_m \quad (3.1)$$

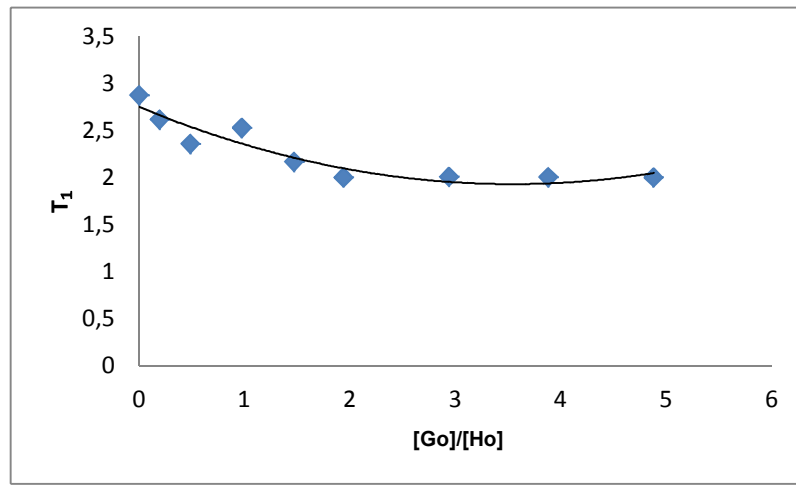
$$[G_0]/\Delta R = 1/K_a \Delta R_m + [G_0]/\Delta R_m \quad (3.2)$$

denklemleri kullanılarak elde edildi. (Benesi ve Hildebrand 1949, Cahill ve Bulusu 1993) Burada K_a ; bağlanma sabitini, ΔR ; durulma zamanları arasındaki farkı, $\Delta\delta$; kimyasal kaymalar arasındaki farkı, G_0 ; konukçu olarak kullanılan iyonun derişimini ve m alt indisli terimler kullanılan ifadelerin maksimum durumunu belirtmektedir.

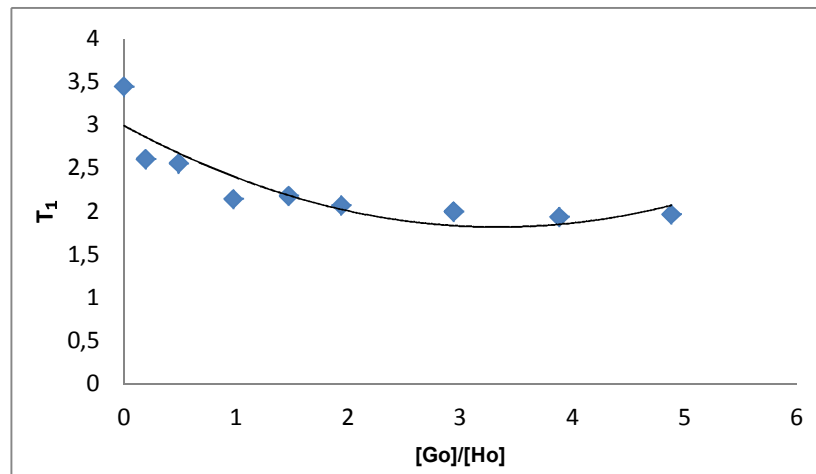
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Durulma Zamanı Değişimine Ait Bulgular

Bu çalışmada Aceton-d₆ ortamında çözülmüş üç farklı taç etere (4-Aminobenzo-15-Taç-5, 1-Aza-18-Taç-6, 1-Aza-15-Taç-5); Sodyumperklorat (NaClO₄) ve Lityumperklorat (LiClO₄) tuzları eklenerek oluşan komplekslerin T₁ durulma zamanları ölçüldü. Taç eter çözeltilerine iyon eklenmesiyle T₁ durulma zamanlarında meydana gelen değişimlere ait grafikler aşağıda verilmiştir.

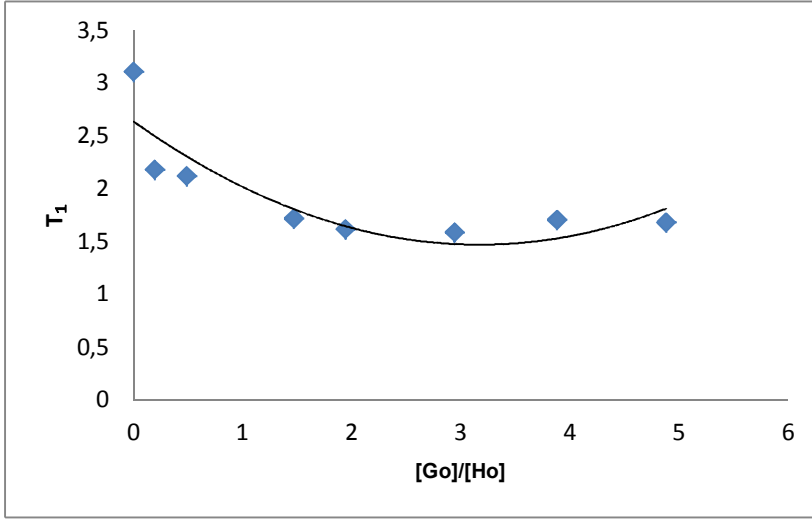


Şekil 4.1 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Çözeltisine NaClO₄ eklenmesiyle T₁'in G₀/H₀'a karşı grafiği

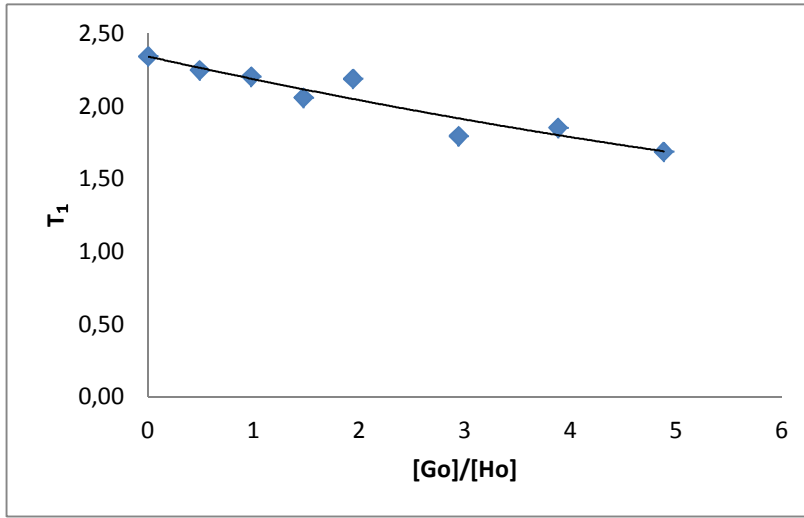


Şekil 4.2 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Çözeltisine LiClO₄ eklenmesiyle T₁'in G₀/H₀'a karşı grafiği

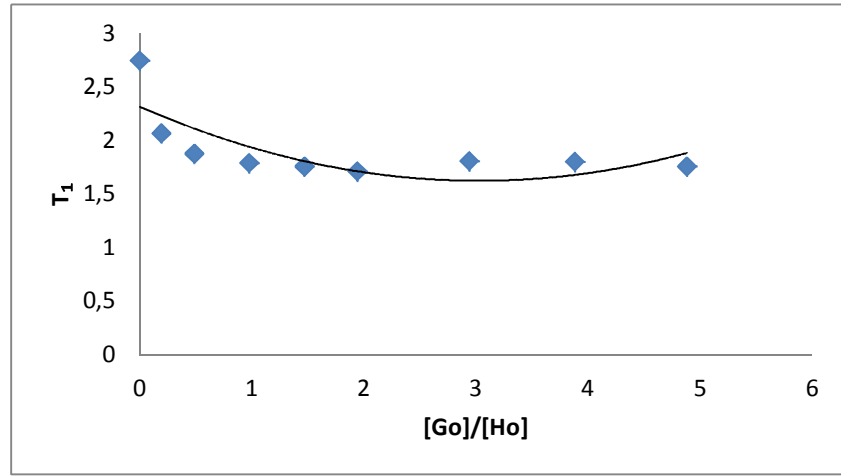
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



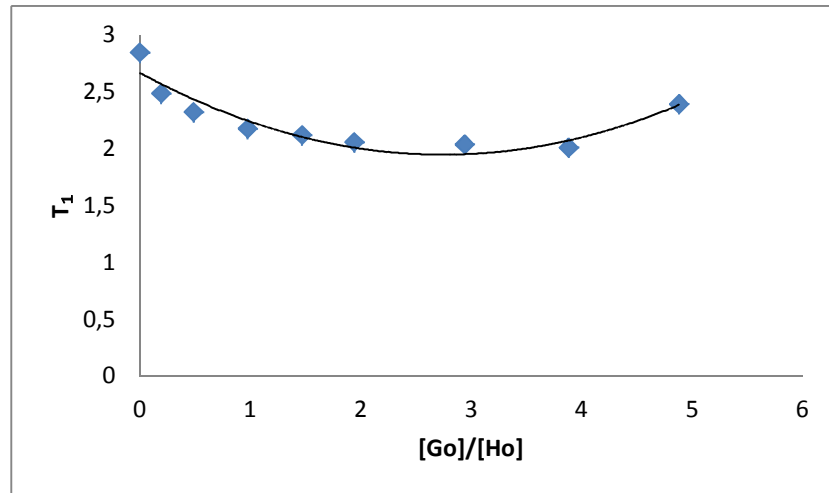
Şekil 4.3 1-Aza-18-Taç-6 Çözeltisine $NaClO_4$ eklenmesiyle T_1 'in G_0/H_0 'a karşı grafiği



Şekil 4.4 1-Aza-18-Taç-6 Çözeltisine $LiClO_4$ eklenmesiyle T_1 'in G_0/H_0 'a karşı grafiği



Şekil 4.5 1-Aza-15-taç-5 Çözeltisine $NaClO_4$ eklenmesiyle T_1 'in G_0/H_0 'a karşı grafiği



Şekil 4.6 1-Aza-15-Taç-5 Çözeltisine $LiClO_4$ eklenmesiyle T_1 'in G_0/H_0 'a karşı grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2. Titrasyon Deneyleri

4.2.1 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Deneyi Kimyasal Kayma ($\Delta\delta$) Sonuçları

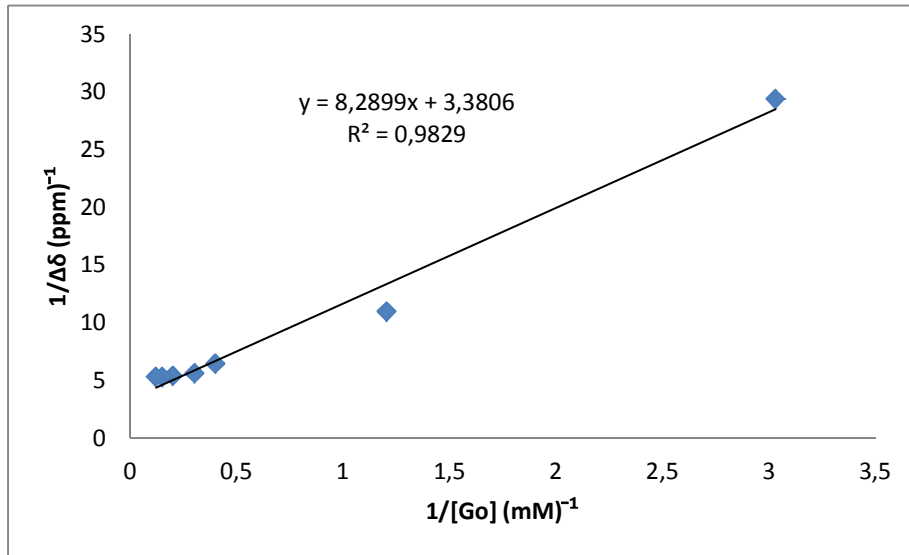
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $407,8 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.1. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon verileri

G_0 (μl) (10^{-4})	$1/G_0$ (10^3)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)(10^{-2})	$1/\Delta\delta$ (ppm) $^{-1}$
0		6,885	0,0000	
2	5	6,910	0,0250	40
5	2	6,950	0,0650	15,38462
15	0,67	7,021	0,1360	7,352941
20	0,50	7,034	0,1490	6,711409
30	0,33	7,039	0,1540	6,493506
40	0,25	7,047	0,1620	6,172840
50	0,20	7,049	0,1640	6,097561



Şekil 4.7. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4.2.2. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Deneyi

Durulma Zamanı (ΔR) Sonuçları

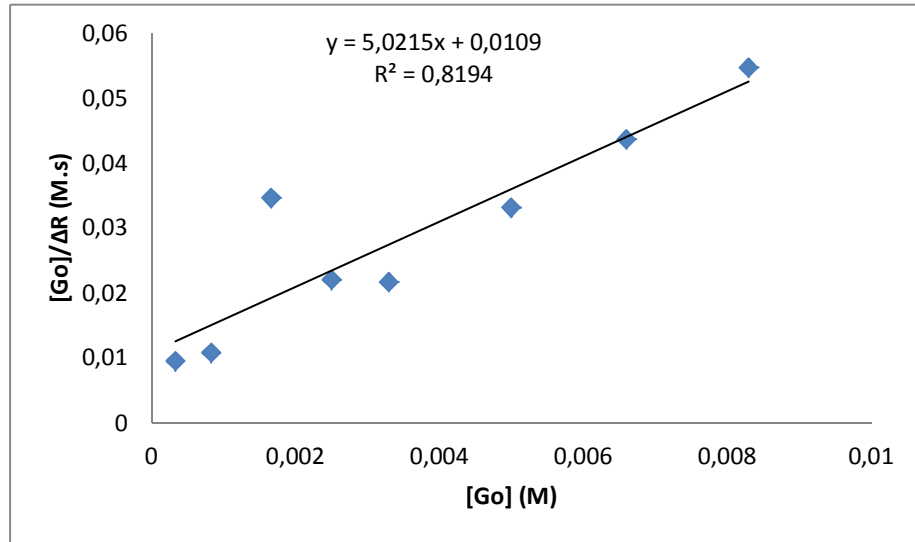
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $460,7 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.2. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon verileri

$G_0(\mu\text{l}) (10^{-4})$	T_1 (sn)	$1/T_1(\text{sn}^{-1})$	$\Delta R(\text{sn}^{-1})$	$G_0/ \Delta R$ (M sn)
0	2,8770	0,347584	0	
2	2,6170	0,382117	0,03453	0,00956
5	2,3580	0,424088	0,0765	0,01080
15	2,5290	0,395413	0,04783	0,03470
10	2,1700	0,460829	0,11325	0,02210
20	2,0020	0,499500	0,15192	0,02170
30	2,0073	0,498182	0,1506	0,03320
40	2,0056	0,498604	0,15102	0,04370
50	2,0033	0,499176	0,15159	0,05480



Şekil 4.8. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2.3. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO_4 'm ^1H NMR Titrasyon Deneyi Kimyasal Kayma ($\Delta\delta$) Sonuçları

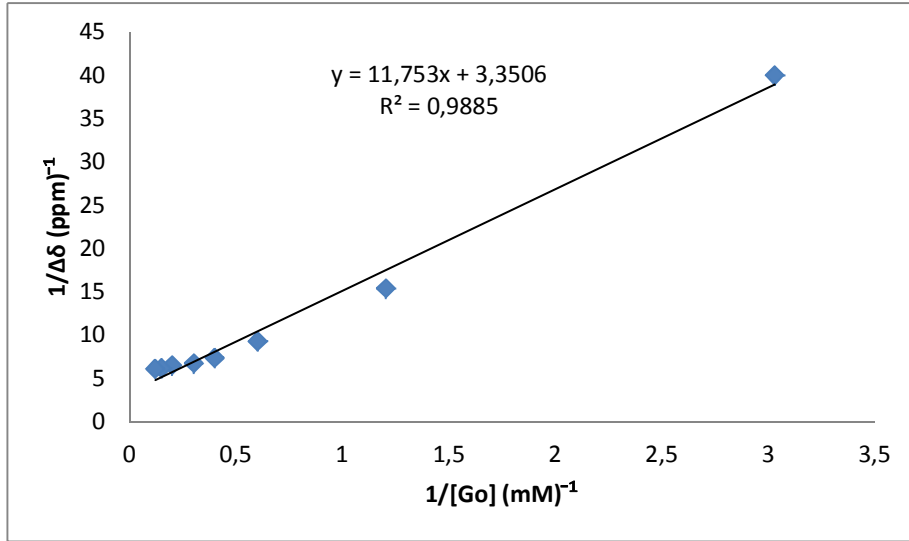
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $285,1 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.3. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO_4 'm ^1H NMR Titrasyon verileri

G_0 (μl) (10^{-4})	$1/G_0$ (10^3)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)(10^{-2})	$1/\Delta\delta$ (ppm) $^{-1}$
0		6,888		
2	5	6,922	0,0340	29,41176
5	2	6,979	0,0910	10,98901
10	1	7,043	0,1550	6,451613
15	0,67	7,066	0,1780	5,617978
20	0,50	7,073	0,1850	5,405405
30	0,33	7,076	0,1880	5,319149
40	0,25	7,076	0,1880	5,319149



Şekil 4.9. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO_4 'm ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4.2.4. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Deneyi Durulma Zamanı (ΔR) Sonuçları

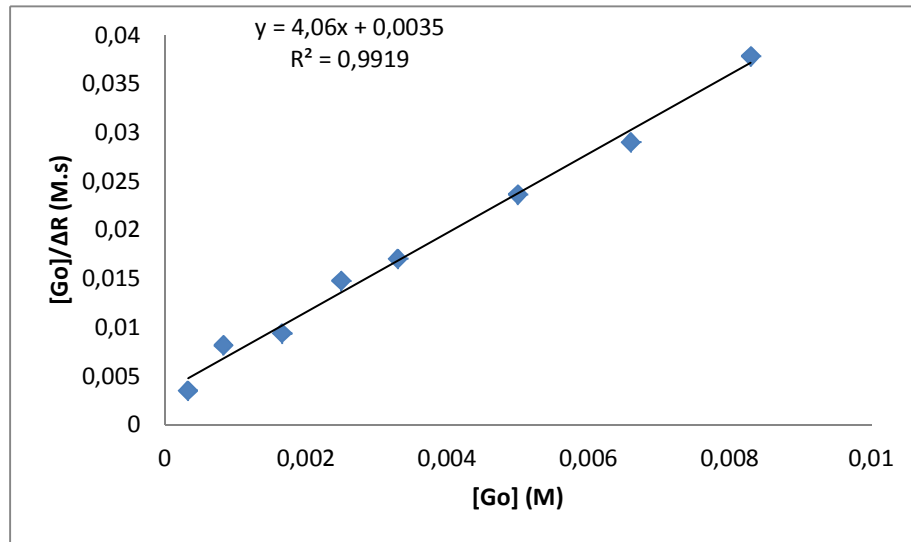
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $1160,0 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.4. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon verileri

$G_0(\mu\text{l}) (10^{-4})$	T_1 (sn)	$1/T_1(\text{sn}^{-1})$	$\Delta R(\text{sn}^{-1})$	$G_0/ \Delta R$ (M sn)
0	3,4470	0,290107		
5	2,6050	0,383877	0,0938	0,00352
10	2,5540	0,391543	0,1010	0,00818
15	2,1420	0,466853	0,1770	0,00939
20	2,1780	0,459137	0,1690	0,00148
30	2,0670	0,483793	0,1940	0,01700
40	1,9940	0,501505	0,2110	0,02370
50	1,9320	0,517598	0,2270	0,02900



Şekil 4.10. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2.5. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Deneyi Kimyasal Kayma (Δδ) Sonuçları

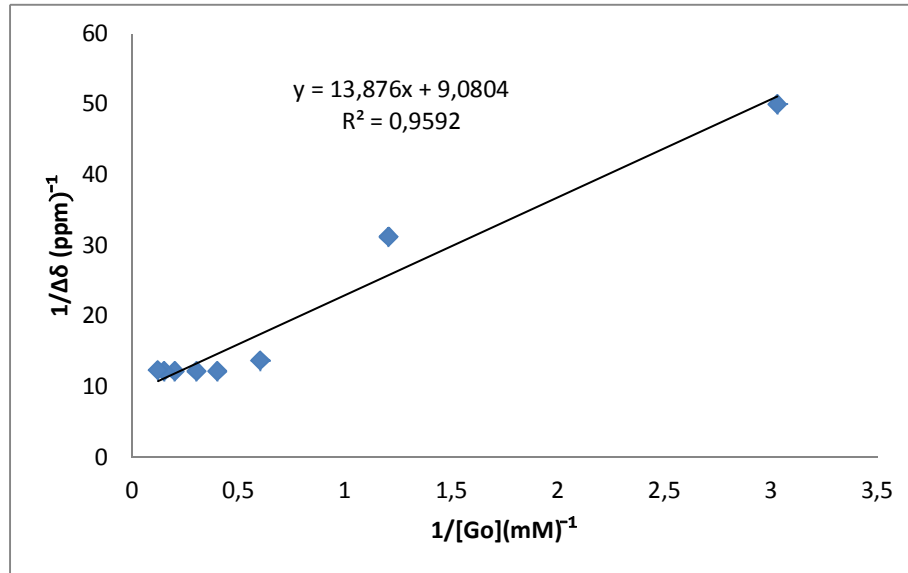
Konukçu Konsantrasyonu: 1,7x10⁻³ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: 0-8,3x10⁻³ M

K_a: 654,7 M⁻¹

Çizelge 4.5. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon verileri

G ₀ (μl) (10 ⁻⁴)	1/G ₀ (10 ³)	δ (ppm)	Δδ(10 ⁻²)	1/Δδ
0		3,597	0	
2	5	3,617	0,0200	50
5	2	3,629	0,0320	31,25000
10	1	3,670	0,0730	13,69863
15	0,67	3,679	0,0820	12,19512
20	0,50	3,679	0,0820	12,19512
30	0,33	3,679	0,0820	12,19512
40	0,25	3,679	0,0820	12,19512
50	0,20	3,678	0,0810	12,34568



Şekil 4.11. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Grafiği

4.2.6. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Deneyi Durulma Zamanı (ΔR) Sonuçları

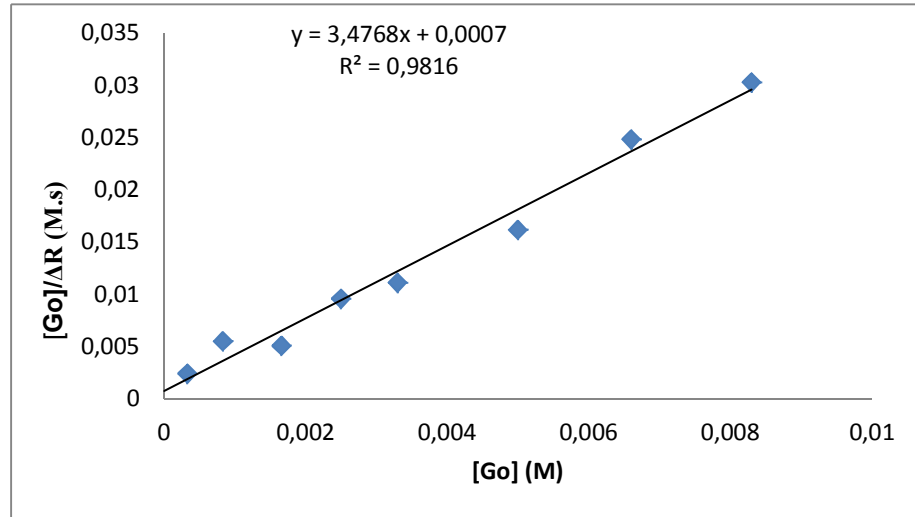
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $4966,9 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.6. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon verileri

(G_0) (μl) (10^{-4})	T_1 (sn)	$1/T_1(\text{sn}^{-1})$	$\Delta R(\text{sn}^{-1})$	$G_0/ \Delta R$ (M sn)
0	3,1060	0,321958	0	
2	2,1800	0,458716	0,13676	0,00241
5	2,118	0,472144	0,15019	0,00553
10	1,541	0,648929	0,32697	0,00508
15	1,716	0,582751	0,26079	0,00959
20	1,616	0,618812	0,29685	0,01112
30	1,585	0,630915	0,30896	0,01618
40	1,702	0,587544	0,26559	0,02485
50	1,678	0,595948	0,27399	0,03029



Şekil 4.12. 1-Aza-18-Taç-6 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2.7. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Deneyi Kimyasal

Kayma (Δδ) Sonuçları

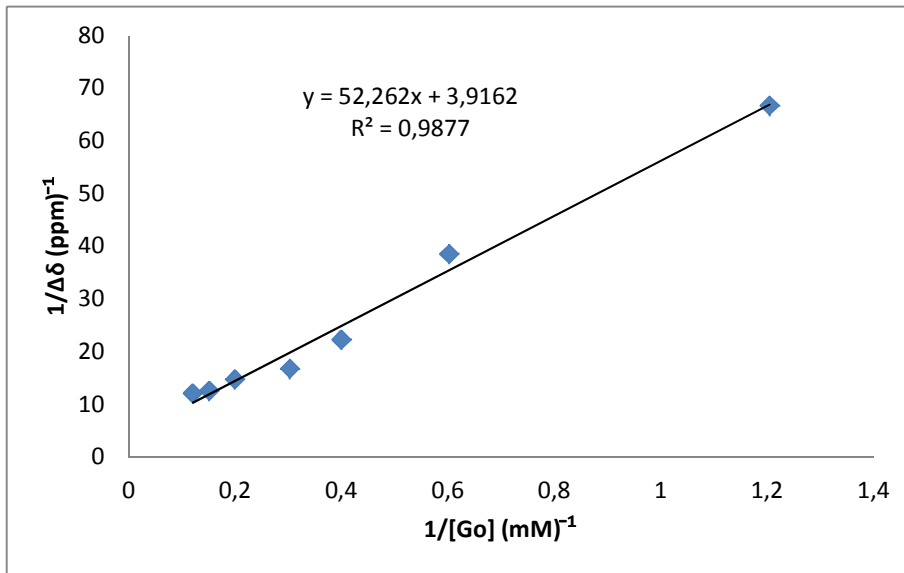
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $74,9 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.7. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon verileri

G_0 (μl) (10^{-4})	$1/G_0$ (10^3)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)(10^{-2})	$1/\Delta\delta$ (ppm) ⁻¹
0		3,6060	0,0000	
5	2	3,621	0,0150	66,66667
10	1	3,632	0,0260	38,46154
15	0,67	3,651	0,0450	22,22222
20	0,50	3,666	0,0600	16,66667
30	0,33	3,674	0,0680	14,70588
40	0,25	3,686	0,0800	12,50000
50	0,20	3,689	0,0830	12,04819



Şekil 4.13. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Grafiği

4.2.8. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Deneyi Durulma Zamanı (ΔR) Sonuçları

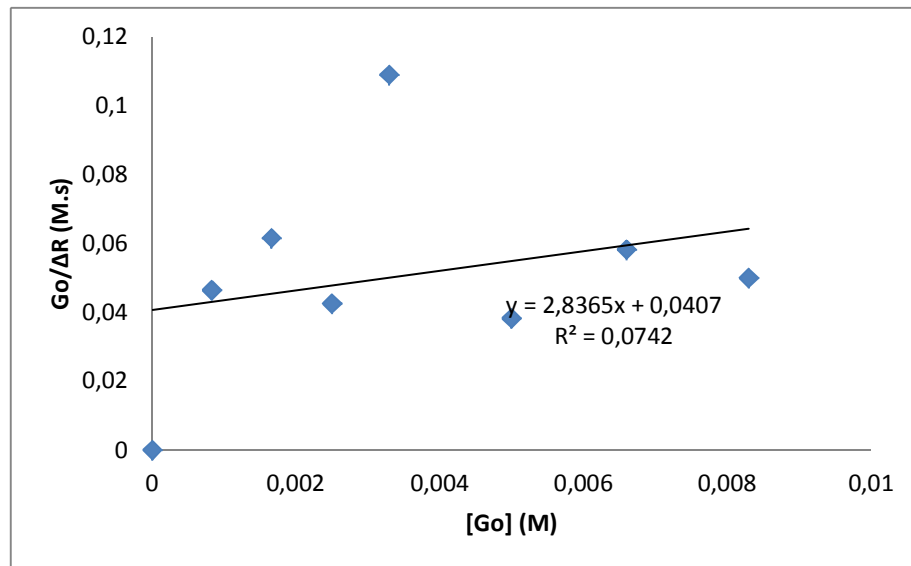
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $69,7 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.8. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon verileri

$G_0(\mu\text{l}) (10^{-4})$	T_1 (sn)	$1/T_1(\text{sn}^{-1})$	$\Delta R(\text{sn}^{-1})$	$G_0/ \Delta R$ (M sn)
0	2,3400	0,42735	0	0
5	2,2460	0,445236	0,01789	0,04640
10	2,2010	0,454339	0,02699	0,06100
15	2,0570	0,486145	0,05879	0,04250
20	2,1850	0,457666	0,03032	0,01090
30	1,7920	0,558036	0,13069	0,03830
40	1,8490	0,540833	0,11348	0,05820
50	1,6850	0,593472	0,16612	0,05000



Şekil 4.14. 1-Aza-18-Taç-6 ile LiClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2.9 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Deneyi Kimyasal

Kayma ($\Delta\delta$) Sonuçları

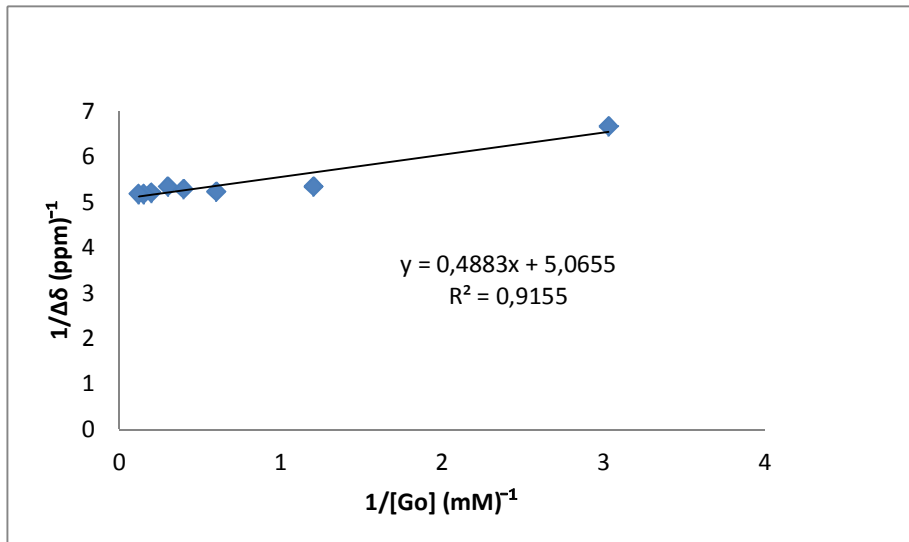
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $10373,8 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.9. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon verileri

$G_0 (\mu\text{l}) (10^{-4})$	$1/G_0 (10)^3$	δ (ppm)	$\Delta\delta (10^{-2})$	$1/\Delta\delta$
0		3,558	0	
2	5	3,708	0,1500	6,66666
5	2	3,745	0,1870	5,34759
10	1	3,749	0,1910	5,23560
15	0,67	3,747	0,1890	5,29100
20	0,5	3,745	0,1870	5,34759
30	0,33	3,750	0,1920	5,20833
40	0,25	3,751	0,1930	5,18134
50	0,20	3,751	0,1930	5,18134



Şekil 4.15. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4.2.10. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO₄'ün ¹H NMR Titrasyon Deneyi Durulma Zamanı (ΔR) Sonuçları

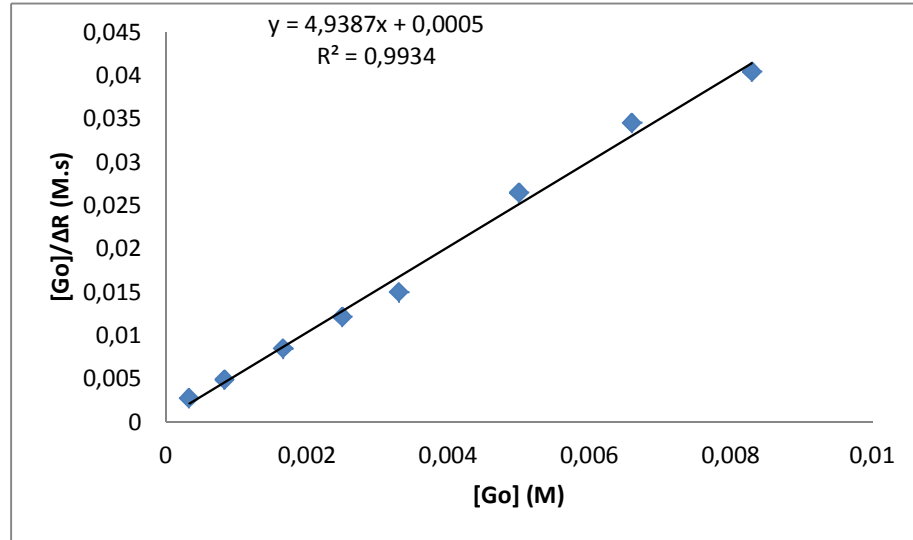
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $9877,4 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.10. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO₄'ün ¹H NMR Titrasyon verileri

G_0 (μl) (10^{-4})	T_1 (sn)	$1/T_1$ (sn ⁻¹)	ΔR (sn ⁻¹)	$G_0 / \Delta R$ (M sn)
0	2,7450	0,364299	0	
2	2,0670	0,483793	0,11949	0,00276
5	1,877	0,532765	0,16847	0,00493
10	1,788	0,559284	0,19499	0,00851
15	1,755	0,569801	0,2055	0,01217
30	1,712	0,584112	0,21981	0,01501
40	1,808	0,553097	0,1888	0,02648
50	1,801	0,555247	0,19095	0,03456



Şekil 4.16. 1-Aza-15-Taç-5 ile NaClO₄'ün ¹H NMR Titrasyon Grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2.11. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Deneyi Kimyasal

Kayma (Δδ) Sonuçları

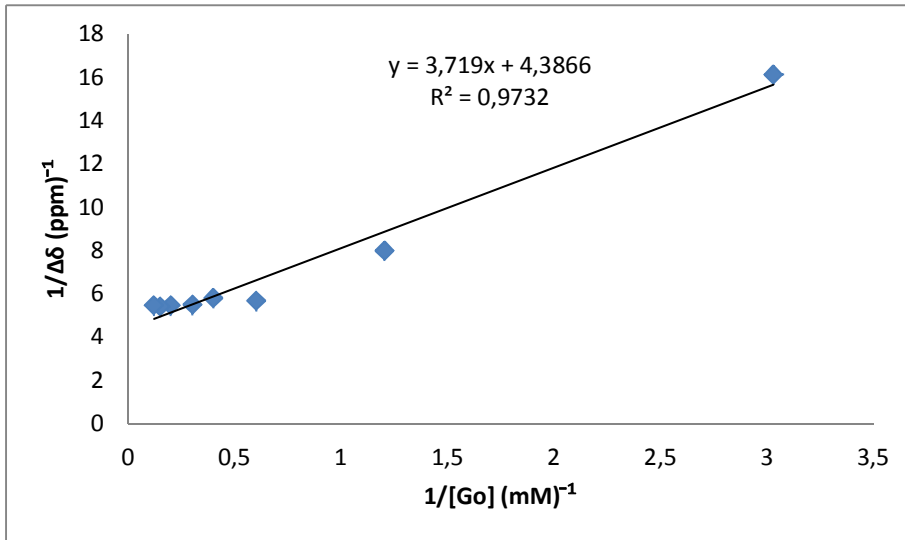
Konuk Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $1179,5 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.11. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon verileri

G_0 (μl) (10^{-4})	$1/G_0$ (10^3)	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (10^{-2})	$1/\Delta\delta$
0		3,558	0	
2	5	3,620	0,0620	16,12903
5	2	3,683	0,1250	8,00000
10	1	3,734	0,1760	5,68181
15	0,67	3,730	0,1720	5,81395
20	0,5	3,740	0,1820	5,49450
30	0,33	3,741	0,1830	5,46448
40	0,25	3,743	0,1850	5,40540
50	0,20	3,741	0,1830	5,46448



Şekil 4.17. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO₄'ın ¹H NMR Titrasyon Grafiği

4.2.12. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Deneyi Durulma Zamanı (ΔR) Sonuçları

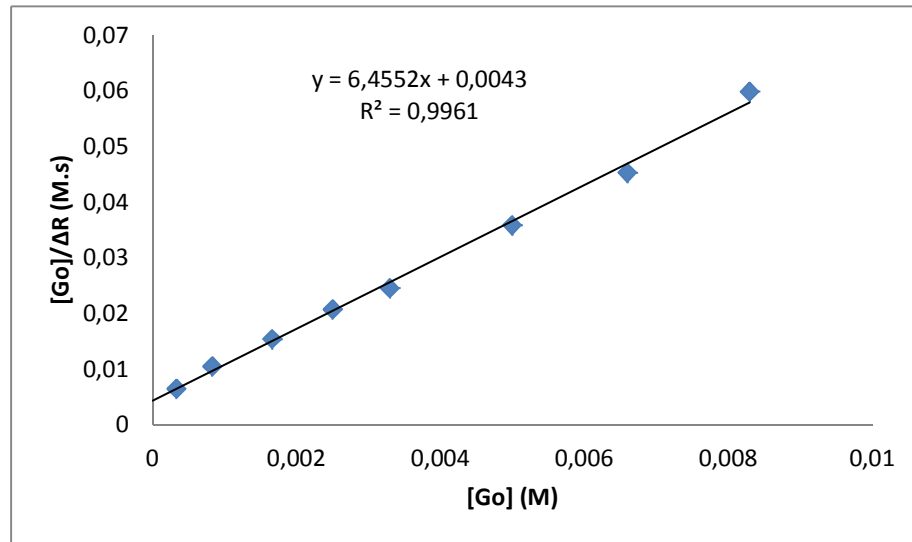
Konukçu Konsantrasyonu: $1,7 \times 10^{-3}$ M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları: $0-8,3 \times 10^{-3}$ M

K_a : $1501,2 \text{ M}^{-1}$

Çizelge 4.12. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon verileri

G_0 (μl) (10^{-4})	T_1 (sn)	$1/T_1$ (sn^{-1})	ΔR (sn^{-1})	$G_0 / \Delta R$ (M sn)
0	2,8430	0,351741	0	
2	2,4840	0,402576	0,05084	0,00649
5	2,322	0,430663	0,07892	0,01052
10	2,176	0,459559	0,10782	0,01540
20	2,118	0,472144	0,12040	0,02076
30	2,057	0,486145	0,13440	0,02455
40	2,036	0,491159	0,13942	0,03586
50	2,01	0,497512	0,14577	0,04528



Şekil 4.18. 1-Aza-15-Taç-5 ile LiClO_4 'ın ^1H NMR Titrasyon Grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.2.13. Sonuçlar

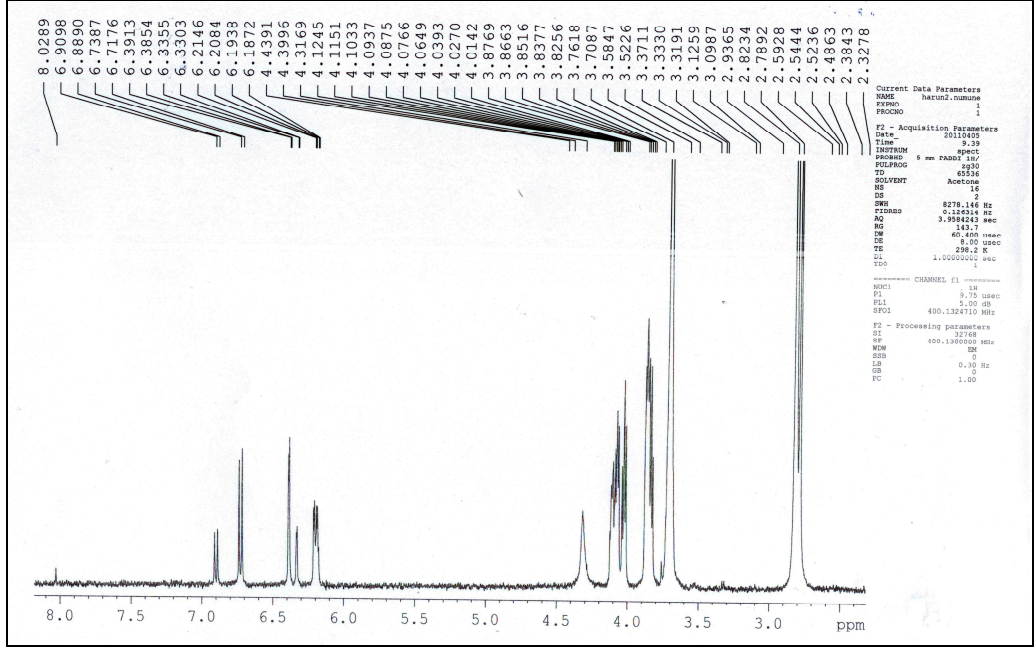
Kompleksleşme sabitleri K_a hesabı için açık ve izlenebilir olduğu için ^1H NMR spektrumunda 4-Aminobenzo-15-Taç-5 için $\delta=6,88$ ppm'deki, 1-Aza-18-Taç-6 için $\delta=6,60$ ppm'deki ve 1-Aza-5-Taç-5 için $\delta=3,55$ ppm'deki sinyal değişimi monitorize edilmiştir. Hem kimyasal kayma farkları değişiminin hem de durulma zamanlarındaki değişimler kullanılarak hesaplanan, kompleksleşme sabitleri K_a , Gibbs Serbest Enerjileri ΔG , host moleküllerin her iki yönteme göre iyon seçicilik oranları $K_a\text{Na}/K_a\text{Li}$, Çizelge 4.13.'te verilmiştir.

Host	Guest	$K_{a1}(\text{M}^{-1})$	$K_{a2}(\text{M}^{-1})$	$K_{a1}(\text{Na})/K_{a1}(\text{Li})$	$K_{a2}(\text{Na})/K_{a2}(\text{Li})$	$(-\Delta G_1)$	$(-\Delta G_2)$
I	NaClO_4	407.8	460.7			6,01-	6,10
I	LiClO_4	285.1	1160.0	1.43	0.40	5,70-	7,05
II	NaClO_4	654.7	4966.9			6,50-	8,50
II	LiClO_4	74,9	69,7	8,74	71,26	4,30-	4,20
III	NaClO_4	10373.8	9877.4			9,30-	9,10
III	LiClO_4	1179.5	1501.2	8.80	6.58	7,10-	7,30

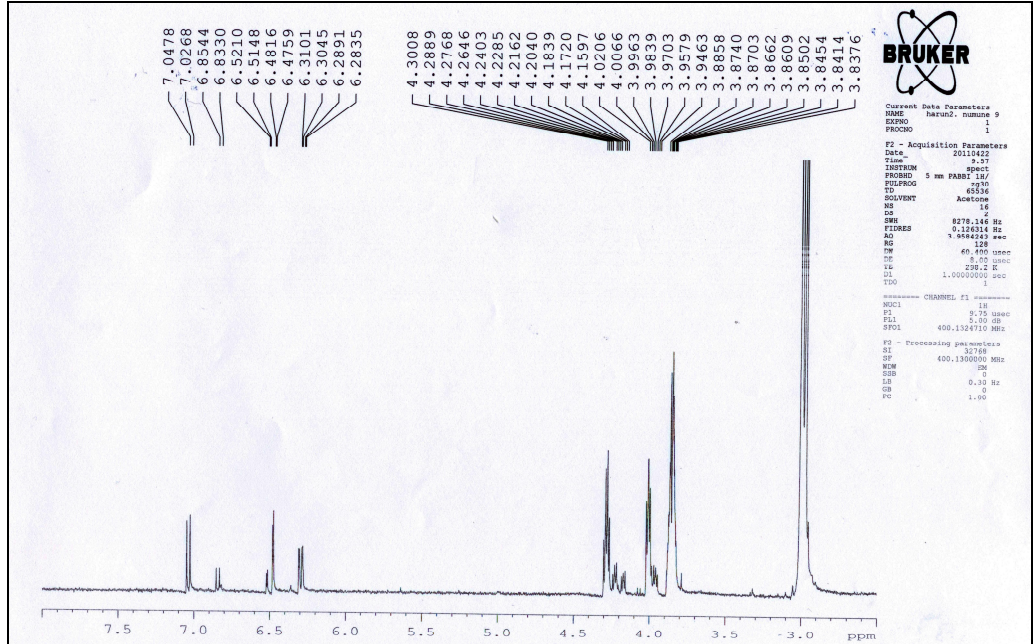
Çizelge 4.13 I)4-Aminobenzo-15-Taç-5; II)1-Aza-18-Taç-6; III) 1-Aza-15-Taç-5; K_{a1}) Kimyasal kaymalar kullanılarak bulunan bağlanma sabiti; K_{a2}) Durulma zamanları kullanılarak bulunan bağlanma sabiti; ΔG_1) K_{a1} kullanılarak elde edilen Gibbs Serbest Enerjisi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔG_2) K_{a2} kullanılarak elde edilen Gibbs Serbest Enerjisi.

4.3. NMR Spektrumları

Çalışmada kullanılan taç eterlerin iyon yokluğunda ve iyon derişiminin maksimum olduğu durumlara ait NMR spektrumları aşağıda verilmiştir.



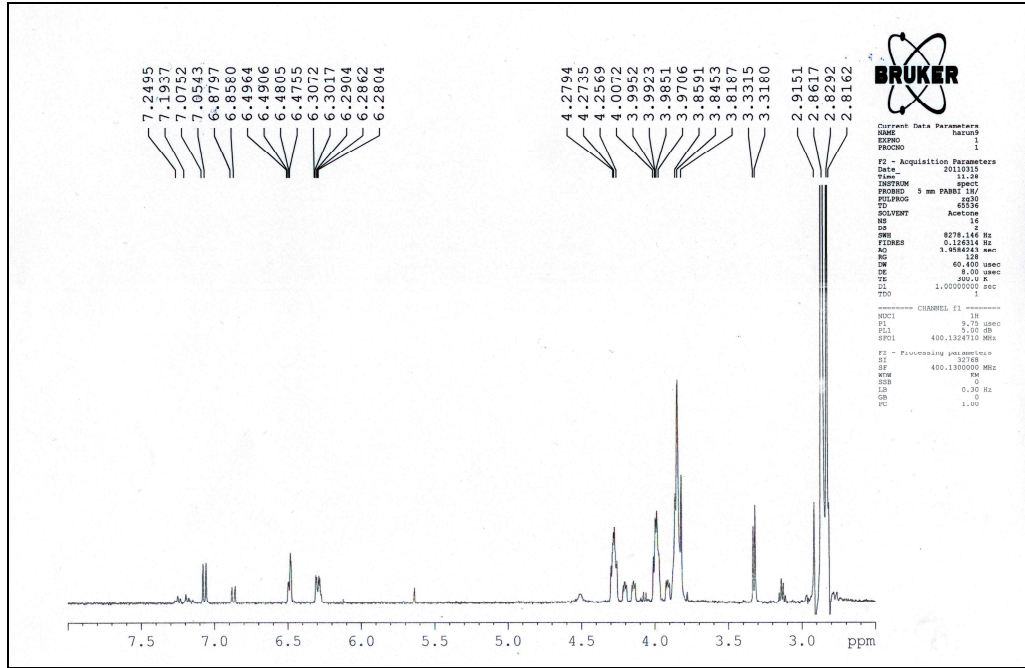
şekil 4.19. 4-Aminobenzo-15-Taç-5 Titrasyonu NMR Spektrumu



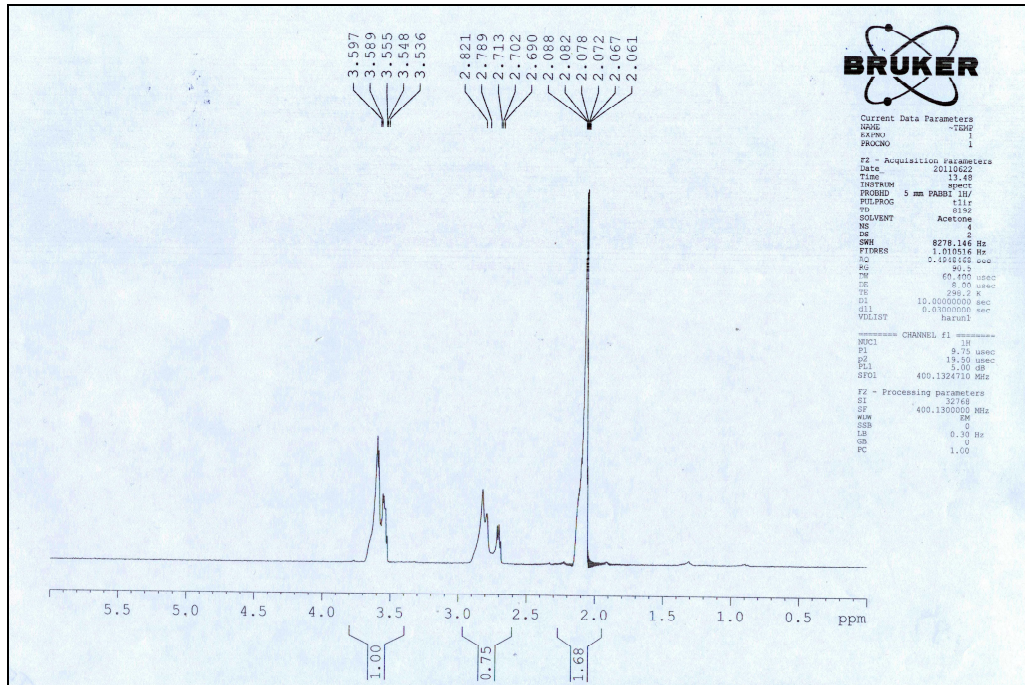
şekil 4.20. 4-Aminobenzo-15-Taç-5+NaClO₄ Titrasyonu NMR Spektrumu

(100 μ l Host+ 500 μ l Guest Durumu)

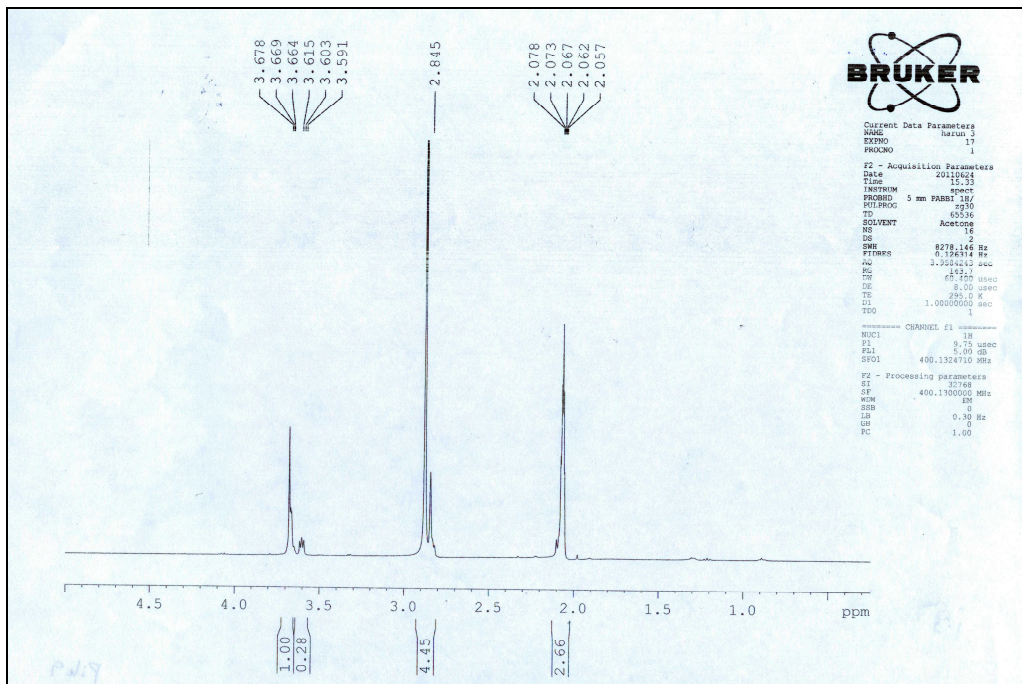
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



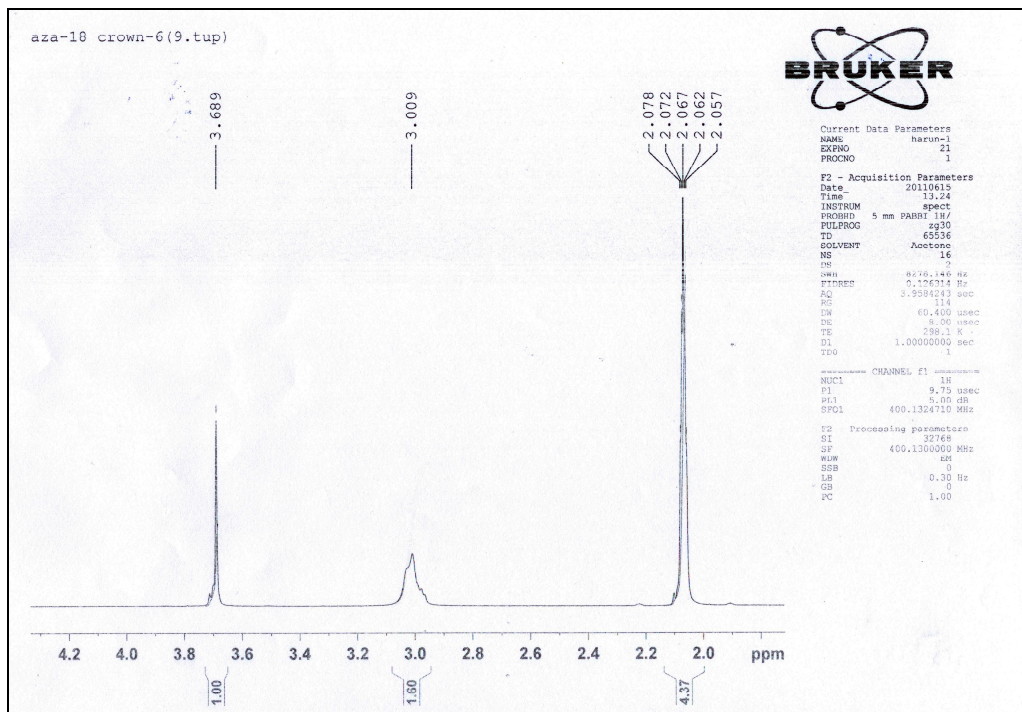
Şekil 4.21. 4-Aminobenzo-15-Taç-5+LiClO₄ Titrasyonu NMR Spektrumu
(100 µl Host+ 500 µl Guest Durumu)



Şekil 4.22. 1-Aza-18-Taç-6 Titrasyonu NMR Spektrumu

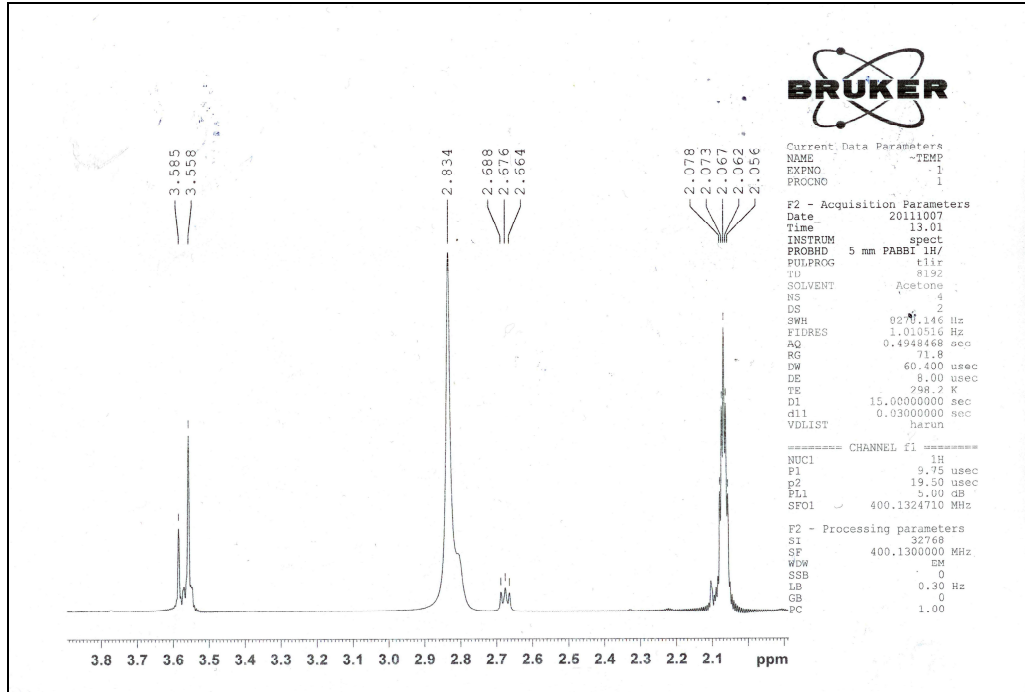


Şekil 4.23. 1-Aza-18-Taç-6+NaClO₄ Titrasyonu NMR Spektrumu
 (100 µl Host+ 500 µl Guest Durumu)

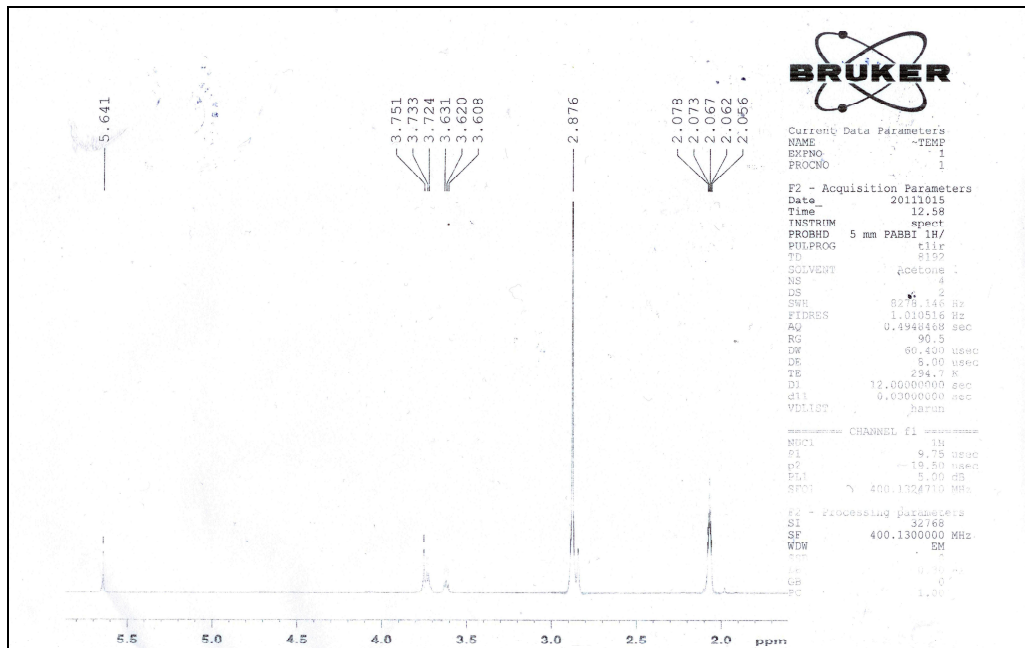


Şekil 4.24. 1-Aza-18-Taç-6+LiClO₄ Titrasyonu NMR Spektrumu
 (100 µl Host+ 500 µl Guest Durumu)

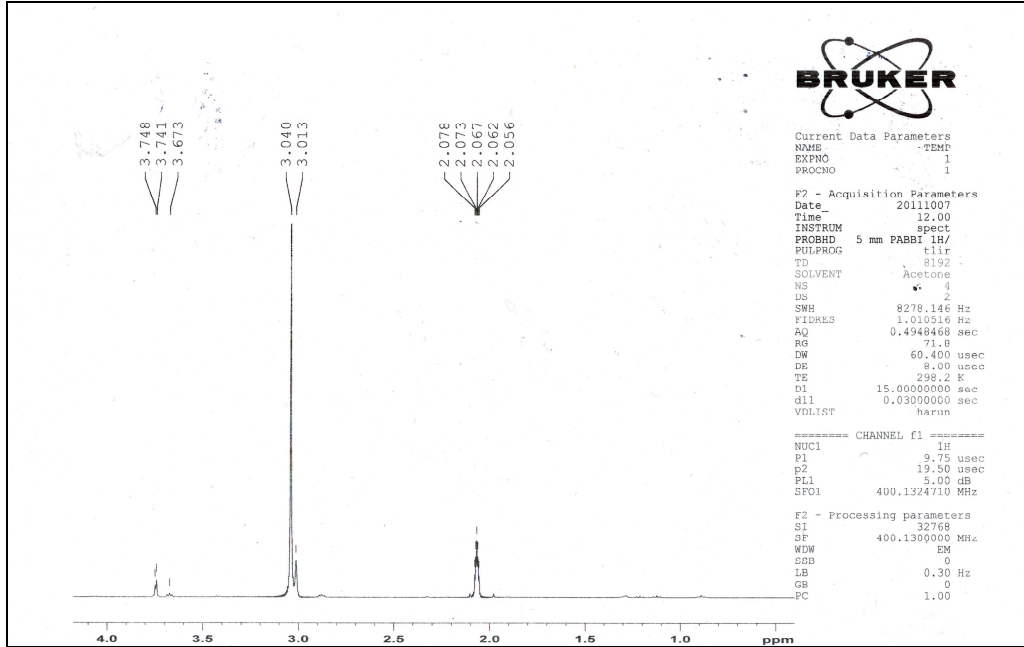
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



Şekil 4.25. 1-Aza-15-Taç-5 Titrasyonu NMR Spektrumu



Şekil 4.26. 1-Aza-15-Taç-5+NaClO₄ Titrasyonu NMR Spektrumu
(100 µl Host+ 500 µl Guest Durumu)



Şekil 4.27. 1-Aza-15-Taç-5+LiClO₄ Titrasyonu NMR Spektrumu
 (100 µl Host+ 500 µl Guest Durumu)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada üç farklı taç eterin (4-Aminobenzo-15-Taç-5, 1-Aza-18-Taç-6, 1-Aza-15-Taç-5) iki ayrı guest'e (NaClO₄ ve LiClO₄) karşı moleküler tanıma çalışmaları iki farklı parametre (1-Kimyasal kayma farkları; 2- Durulma zamanlarındaki değişim) kullanılarak Aseton-d₆ içerisinde ¹H NMR titrasyon yöntemiyle incelenmiştir. Host ile guest arasındaki etkileşimlerin değerlendirilmesinde, ölçümünde birçok farklı yöntem kullanılmakla birlikte en yaygın yöntemler UV ve NMR titrasyon yöntemleridir. NMR titrasyon metodunun diğer tekniklere göre temel avantajları, sonuçların safsızlıklardan çok fazla etkilenmemesi; kompleksleşme ve dolayısıyla titrasyon sırasında çok değerli yapısal bilgilerin elde edilebilmesidir. Host ile guest arasındaki kompleksleşme stokiyometrisi literatürde bu amaçla rutin olarak kullanılan Job Plots yöntemiyle belirlenmiş olup, çalışılan tüm host taç eterler ve guest perklorat tuzları için kompleksleşmenin 1:1 olduğu tespit edilmiştir. Bu amaçla host molekül taç eter ve guest perklorat tuzlarının eşit konsantrasyonları hazırlanarak son toplam derişim değişmeyecek şekilde değişen host ve guest miktarlarının her bir durumu için NMR spektrumundaki kimyasal değişim ve mol kesri çarpımının ($\frac{[H]_0}{[H]_0+[G]_0} \Delta\delta$) mol kesrine ($\frac{[H]_0}{[H]_0+[G]_0}$) karşı grafiği çizilmektedir. Elde edilen eğrinin maksimumunun 0.5'e karşılık gelmesi kompleksleşme stokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir. Örnek olarak 4-aminobenzo-15-Taç-5'in NaClO₄ ile vermiş olduğu grafik, şekil 3,6'da gösterilmiştir. Hem kimyasal kayma farkları değişiminin hem de durulma zamanlarındaki değişimlerin kullanılarak kompleksleşme sabitlerinin belirlenmesi bu terimleri içerecek şekilde modifiye edilmiş Benesi-Hildebrand denkleminde göre yapılmıştır.

Sabit derişimdeki ($1,7 \times 10^{-3} M$) taç eterlerin aseton-d₆ çözeltilerine artan oranda iyon (NaClO₄ ve LiClO₄) ilavesiyle hem T₁ durulma zamanlarında meydana gelen değişim hem de taç eterlerin ¹H NMR spektrumunda protonlara ait kimyasal kayma değişimlerdeki sonuçlar ve bu sonuçların değerlendirilmesinden elde edilen grafikler şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6'da verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde iyon konsantrasyonundaki artışla T₁ durulma zamanlarının kısaldığı, yine iyon derişimi artışıyla tüm protonların kimyasal kaymalarının aşağı alana kaydığı açıkça görülmektedir. Kompleksleşme sabitleri K_a hesabı için açık ve izlenebilir olduğu için ¹H NMR spektrumunda 4-Aminobenzo-15-Taç-5 için $\delta=6,88$ ppm'deki, 1-Aza-18-Taç-6

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

için $\delta=6,60$ ppm'deki ve 1-Aza-5-Taç-5 için $\delta=3,55$ ppm'deki sinyal değişimi monitorize edilmiştir. Hem kimyasal kayma farkları değişiminin hem de durulma zamanlarındaki değişimlerin kullanılarak hesaplanan, kompleksleşme sabitleri K_a , Gibbs Serbest Enerjileri ΔG , host moleküllerin her iki yönetime göre iyon seçicilik oranları K_aNa/ K_aLi , Çizelge 4.13.'te verilmiştir.

Çizelgedeki sonuçlar incelendiğinde Na iyonu için her üç host molekülüyle kimyasal kayma farkları değişimi kullanılarak hesaplanan kompleksleşme sabitleri K_a sırasıyla 407.8, 10373.8 ve 654.7 M^{-1} ; Li iyonu için 285.1, 1179.5 ve 74.9 M^{-1} olduğu görülmektedir. Yine Na iyonu için aynı moleküllerle T_1 durulma zamanlarında meydana gelen değişim kullanılarak hesaplanan kompleksleşme sabitleri K_a sırasıyla 460.7, 9877.4 ve 4966.9 M^{-1} ; Li iyonu için 1160.0, 1501.2 ve 69.7 M^{-1} olarak bulunmuştur. Kompleksleşmede, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri, iyon-dipol etkileşimleri, π - π stacking, gibi moleküller arası etkileşimler yanında host molekülün kavitesi, host molekül üzerinde sterik etkiye neden olan grupların varlığının önemli olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar iyon çapı ile taç eter kavitesi arasında doğrudan bir ilişkinin olduğunu açıkça göstermektedir. Literatürdeki bilgiler çerçevesinde beklenildiği üzere Na iyonu ile 1-Aza-15-Taç-5 (III) hostunun kavitesinin en iyi fit olduğu, 1-Aza-18-Taç-6 (II)'nin Na iyonu için muhtemelen daha büyük olduğu ve 4-Aminobenzo-15-Taç-5 (I) hostundaki benzo grubunun kaviteyi daraltması nedeniyle Na iyonu için kavitenin küçük kaldığı düşünülmektedir. 1-Aza-18-Taç-6 (II) kavitesinin Li iyonu ile neredeyse kompleksleşemeyecek kadar büyük olduğu; diğer iki yapının Na ile kıyaslandığında yine Li iyonu için daha az uygun olduğu görülmektedir.

Her iki yöntemin (kimyasal kayma ve T_1 durulma zamanları kullanılan yöntemler) sonuçları arasında genel olarak iyi bir uygunluğun var olduğu sonuçlardan rahatlıkla gözlenebilmektedir. Kimyasal kayma sonuçlarının ölçülmesinin zor veya imkânsız olduğu durumlarda T_1 durulma zamanlarının kullanılmasının çok daha uygun olacağı düşünülmüş ve bu amaçla Benesi-Hildebrand denklemi bu parametreye bağlı olarak bu çalışmada modifiye edilmiştir. NMR titrasyon metodu, en çok K_a 'nın 10 - 10^4 M^{-1} aralığında olması durumunda yararlıdır. Daha küçük değerlerde $\Delta\delta_{max}$ ve ΔR_{max} doğru bir şekilde ölçülemeyeceğinden ve yine daha büyük değerlerde ise $[H]_0/[G]_0$ 'a karşı $\Delta\delta$ grafikler, uygun ölçme süreleri içerisinde belirleme yapmak için çok dik olacağı bilindiğinden dolayı yararlı bir yöntem olarak kullanılamaz. Bu çalışmada elde

edilen sonuçlar verilen değerler ile uyumludur. Günümüzde eğri uyumlandırma (lineer) yöntemleri yanında hazır paket bilgisayar programları (nonlineer) da kullanılmaktadır. Bu çalışmada eğri uyumlandırma (lineer) yani grafiksel yöntem kullanılmıştır. Grafiksel yöntem kompleksleşme stokiyometrisinin 1:1 olduğu durumlarda basit ve pratik sonuç verme üstünlüğüne sahip olmaktadır. Daha karmaşık bağlanma modelleri için genel olarak uygun değildir.

Sonuç olarak,

- İyon konsantrasyonunun host moleküle artan ilavesiyle T_1 durulma zamanlarının kısaldığı ve bu durumun artan çözelti viskozitesinden ve kompleks molekülün dönme hareketlerinin kısıtlanmasından kaynaklandığı düşünülebilir.
- T_1 durulma zamanları ve kimyasal kayma değişimleri kullanılarak her iki yöntemde elde edilen bağlanma sabitleri arasında anlamlı bir uyum olduğu görülmüştür. Dolayısıyla kimyasal kayma sonuçlarının ölçülmesinin zor veya imkânsız olduğu durumlarda uygulanabilir bir teknik olarak T_1 durulma zamanlarının kullanılmasının çok daha uygun olacağı düşüncesinden hareketle Benesi-Hildebrand denklemi bu parametreye bağlı olarak bu çalışmada modifiye edilmiştir.
- Host molekül oyuğu (kavite) ile guest iyonun çapının fit olabilmesinin kompleksleşmede belirleyici bir role sahip olduğu görülmüştür.
- Çalışılan üç host molekülden 1-Aza-15-Taç-5 (III)'in Na için en uygun molekül olduğu ortaya konulmuştur.

6.KAYNAKLAR

- Apaydın, F. 1979. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Çağdas Fizik
- Apaydın, F. 1991, Magnetik Rezonans Temel İlkeleri, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Balcı, M., 2004, ODTÜ Yayıncılık.
- Dong, R. Y. 1999. NMR Relaxation Rates. Magnetic Resonance Theory.
- Hennel, W.J.and Klinowski, J.,1993. Çekirdek Magnetik Rezonansın Temelleri (Çeviren:Semiha BAHÇELİ).Ankara.
- Kitamaru, Ryozo. 1990, Nuclear Magnetic Resonance Principles and Theory, Newyork.
- Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives; VCH: Weinheim,
- Oral, B., 1972, Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Slichter,C.P., 1963. Principles of Magnetic Resonance, New York.
- Bartsch, R.A. and Yand, H.W. 1984. Phase- Transfer Catalyzed Syhntesis of Indazoles from o-Alkylbenzenediazonium Tetrafluoroborates., *J. Hetrocyc. Chem.*, 21; 1063-1065.
- Beak, H., Cho, Y., Lee, C. ve Shon, Y. (2000). Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(diamine) platinum(II) concugates. *Anti Cancer Drugs*. 11, 715-725.
- Beer, P.D. 1986. The Synthesis of a Novel Schiff Base Bis(Taç Ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali and Transition Metal Guest Cations. *J. Chem. Soc. Commun.*, 1678-1680.
- Beer, P.D., Chen, Z., Drew, M.G.B. and Pilgrim, A.J. 1994. Electrochemical Recgonition of Group 1 and Group 2 Metal Cations by Redox-Active Ionophores., *Inorg. Chim. Acta*, 225; 137-144.
- Benesi, H.A.; Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 2703-2707.
- Bilge, S., Demiriz, Ş., Okumuş, A., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T. ve Büyükgüngör, O. (2006). Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 13. Syntheses, Crystal Structures,

6. KAYNAKLAR

Spectroscopic, Stereogenic, and Anisochronic Properties of Novel Spiro- Ansa-Spiro-, Spiro-Bino-Spiro-, and Spiro- Crypta Phosphazene Derivatives. *Inorganic Chemistry*. 45 (21), 8755-8765.

Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. ve Hökelek, H. (2004b). Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel spiro-Cryptaphosphazenes. Structure of {Pentane-3- oxa-N,N'-bis(1,5-oxybenzyl)- spiro(propane- 1',3'-diamino)-4,4,6,6- tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5- triphosphazatriene}. Part IX. *J. Molecular Structur*. 707, 139-146

Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. (2004a). Phosphorus-Nitrogen Compounds : Novel spiro-Cyclic Phosphazene Derivatives. Structure of N,N'-Propane-bis-spiro-2-(2-oxybenzylamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5 triphosphazatriene. Part VIII. *Helv. Chim. Acta*. 87, 2088-2099.

Brandt, K., Kruszynoki, R., Bartzak, T. J. Ve Czomperlik, I.P. (2001). AIDS-related lymphome screen results and moleecular structure determination of a new Taç ether bearing aziridnyclophosphazene, potantially capable of ion-regulated DNA cleavege action. *Inorg. Chim. Acta*. 322, 138-144.

Bourigon, M., Wong, K.H., Hui, J.Y. and Smid, J. 1975. Interactions of Macrobiccyclic Polyethers with Ion Pairs of Picrate Salts., *J. am. Chem. Soc.*, 97; 3462-3467.

Böhmer, V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 713-745.

Cahill, S., Bulusu, S., *Magnetic Rezonance in Chemistry*. 1993, 31.731-735.

Carta, G.; Crisponi, G.; Lai, A., *J. Magn. Reson.* 1982, 48, 341-345.

Carta, G.; Crisponi, G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1982, 53-58.

Christian, S.D.; Lane, E.H.; Garland, F., *J. Phys. Chem.* 1974, 78, 557-558.

Connors, K.A., *Binding Constants*, Wiley: New York, 1987.

Connors, K.A., *Chem. Rev.* 1997, 97, 1325-1357.

Collet, A., *Tetrahedron* 1987, 43, 5725-5759.

Cram, D.J., *Science* 1988, 240, 760.

- Christensen, J.J., Academic Pres, New York, 1978,21.
- Dodziuk, H.; Ejchart, A.; Lukin, O.; Vysotsky, M.O., *J. Org. Chem.* 1999, 64, 1503-1507.
- Deranleau, D.A., *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4044-4049.
- Deranleau, D.A., *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4050-4054.
- Feeney, J.; Batchelor, J.G.; Albrand, J.P.; Roberts, G.C.K., *J. Magn. Reson.* 1979, 33.
- Fielding, L., *Tetrahedron*, 2000, 56, 6151-6170.
- Foster, R.; Fyfe, C.A., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1969, 4, 1-89.
- Gil, V.M.S.; Oliveira, N.C., *J. Chem. Ed.* 1990, 473-478.
- Gokel, G.M., Murillo, O., Watahabe, S. and Nakano, I. 1995. Synthetic Models for Transmembrane Channels; Structural Variations That Alter Cation Flux., *J. Am. Chem. Soc.*, 117; 7665-7679.
- Gokel, G.W. 1991. Taç Ethers and Cryptands., *Monographs in Supramolecular Chemistry*, 1-63, Coral Gables, Florida, U.S.A.
- Granot, J., *J. Magn. Reson.* 1983, 55, 216-224.
- Guida, W.C. and Mathre, D. J. 1980. Phase-Transfer Alkylation of Heterocycles in the Presence of 18-Taç-6 and Potassium tert-Butoxide. *J. Org. Chem.*, 45; 3172-3176.
- Handsyde, T. M., Lockhart, J.C., McDonnel, B. and Subba Rao, P.V. 1982. Ligands for the Alkali Metals. Part 6., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2331-2336.
- Hancock, R.D., Bhavan, R. and Wade, P.W. 1988. Ligand Design for Complexation in Aqueous Solution., *Inorg. Chem.*, 28; 187-194.
- Hancock, R.D., Maumela, H. and Sousa, A.S. 1996. Macrocyclic Ligands with Pendent Amide and Alcoholic Oxygen Donor Groups., *Coordination Chemistry Reviews*, 148; 315-347.
- Hanna, M.W.; Ashbaugh, A.L., *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 811-816.

6. KAYNAKLAR

- Ihara, T., Sueda, S., Inenaga, A., Fukuda, R. Ve Takagi, M. (1997). *Supramol. Chem.* 8, 93.
- Ijeri, V.S. and Srivastava, A.K. 2001. Voltammetric determination of lead at chemically modified electrodes based on Taç ethers, *Anal. Scie.*, 17, 605.
- Izatt, K.M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J.S.; Nielsen, S.A.; Lamb, S.D.; Christensen, J.J.; Sen, P., *Chem. Rev.* 1985, 85, 271.
- Izatt, R.M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J.S.; Bruening, R.L., *Chem. Rev.* 1991, 91, 1721.
- Job, P., *Ann. Chim.* 1928, 9, 113-203.
- Katayama, Y., Nita, K., Veda, M., Nakarama, H. and Takagi, M. 1985. Synthesis of Chromagenic Taç Ethers and Liquid Extraction of Alkali Metal Ions., *Analytica Chimica. Acta*, 173; 193-209.
- Laberre, C.F., Bovin, O.J. ve Goly, J. (1979). The crystal structure of a new antitumor agent: 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-octapyrolidinylcyclotetra (phosphazene), N₄P₄(NC₄H₈)₈. *Acta Cryst.* B35, 1182-1186.
- Mathur, R.; Becker, E.D.; Bradley, R.B.; Li, N.C., *J. Phys. Chem.* 1963, 67, 2190.
- Matsui, Y.; Tokunaga, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1996, 69, 2477-2480.
- McPhee, M.M., Kern, J.T., Hoster, C.B. ve Kerwin, S.M. (2000). *Bioorg. Chem.* 8, 98.
- Norheim, G., *Acta. Chem. Scand.* 1969, 23, 2808-2814.
- Pedersen, C.J., *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Izatt, R.M.; Christensen, J.J., Academic Pres, New York, 1978,21.
- Person, W.B., *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 167-170.
- Porwolik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, A.T., Davies, D.B., Eaton, R.J. ve Shaw, R.A. (2002). Diastereoisomeric singly cyclophosphazene-macrocyclic Compounds. *Inorg. Chem.* 41, 4944-4951.
- Schneider, H.-J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1417- 1436.
- Schneider, H.-J.; Hacket, F.; Rudiger, V.; Ikeda, H., *Chem. Rev.* 1998, 98, 1755-1785.
- Stamm, H.; Lamberty, W.; Stafe, J., *Tetrahedron* 1976, 32, 2045-2050.

Takayama, K.; Nambu, N.; Nagai, T., *Chem. Pharm. Bull.* 1979, 27, 715-720.

Tsukube, H.; Furuta, H.; Odani, A.; Takeda, Y.; Kudo, Y.; Inoue, Y.; Liu, Y.; Sakamoto, H.; Kimura, K., In *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Physical Methods in Supramolecular Chemistry*, Davies, J.E.D., Ripmeester, J.A., Eds.; Elsevier: Oxford, 1996; Vol. 8, 425-483.

Wallimann, P.; Marti, T.; Furer, A.; Diederich, F., *Chem. Rev.* 1997, 97, 1567-1608.

Wang, T.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. J. *Heterocycl. Chem.* 1994, 31, 1097-1114.

Webb, T. H.; Wilcox, C. S., *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 383.

Weber, G., *Molecular Biophysics*; Pullman, B.; Weissbluth, M., Eds., Academic: New York, 1965; pp 369-397.

Weber, G.; Anderson, S.R., *Biochemistry*, 1965, 4, 1942-1947.

Wilcox, C.S., *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*; Schneider, H.-J.; Dürr, H., Eds., VCH: Weinheim, 1991; pp 123-143.

Wong, K.F.; Ng, S., *Spectrochim. Acta A*, 1976, 32, 455-456.

Köylü, M.Z., 2004, *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Harun KOR

Doğum Yeri : Ergani/DİİYARBAKIR

Doğum Tarihi : 05.05.1980

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü-2002

Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik A.B.D.-2005