

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

N-BENZİL-2-İZOBÜTİL AZA-15-CROWN-5 ETER'İN P¹H-NMR
T₁ DURULMA ZAMANLARI ÖLÇÜMÜYLE MOLEKÜLER
HAREKETLERİNİN İNCELENMESİ

ARZU EKİNCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(FİZİK ANABİLİM DALI)

DIYARBAKIR

AĞUSTOS – 2006

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca beni yönlendiren ve tezimin her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen Hocam Yrd. Doç. Dr. Muzaffer Aşkın'a teşekkür ederim. Ayrıca, tezimin yazımı süresince benden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mahmut Toğrul'a ve Yrd. Doç. Dr. Gülten Kavak'a, tezimde kullandığım kiral crown eteri sağlayan Doç. Dr. Yılmaz Turgut ve ölçümlerimde yardımcı olan Zafer Köylü'ye teşekkür ederim.

Bu Tez Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu DÜAPK-02-FF-55 nolu projeden desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

AMAÇ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
BÖLÜM 3. TEORİ	10
3.1. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği.....	10
3.2. Çekirdek Spin Kuantum Sayısı.....	11
3.3. Atom Çekirdeklerinin Manyetik Alanda Davranışı.....	11
3.4. Manyetik Bir Dipolün Manyetik Alanda Enerjisi.....	12
3.5. Rezonans Kavramı.....	15
3.6. Soğurulan Enerji.....	20
3.7. Spin-Örgü Etkileşmesi.....	22
3.8. Durulma Mekanizmaları.....	26
3.9. İnversion Recovery metodu.....	28
BÖLÜM 4.MATERYAL VE METOT	32
4.1. Crown Eterlerin Tarihçesi.....	32
4.2. NMR Spektroskopisi.....	32
4.3. Örneğin Hazırlanması.....	34
4.4. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) ölçümleri.....	35
4.5. Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c)nın Hesaplanması için $1/T_1$ Durulma Oranının Düzenlenmesi.....	35
BÖLÜM 5. BULGULAR	37
BÖLÜM 6. TARTIŞMA	44
BÖLÜM 7. SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	46

TABLO LİSTESİ.....	48
ŞEKİL LİSTESİ.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	51

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, moleküler ağırlığı 365gr/mol olan [(*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan] (C₂₁H₃₅NO₄) olan kiral crown eterin CDCl₃ çözücüsünde farklı sıcaklıklarda ¹H-NMR spektrumu alınarak, her bir pik değeri için sıcaklığa bağlı T₁ durulma zamanını ölçmek ve bu ölçümler yolu ile moleküllerin rölatif hareketleri ve molekül kinetiği üzerine bilgi edinmektir.

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, T_1 ölçümleri yoluyla kiral crown eterin moleküler hareketinin sıcaklığa bağlı olarak tayini yapıldı. Kiral taç eter [(*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan] ($C_{21}H_{35}NO_4$) olan maddeden 10 μ l alınarak, 5ml $CDCl_3$ içinde çözüldü ve 5 mm çapındaki NMR tüpüne konuldu. Sıcaklık 330 - 295 K değerleri arasında her seferinde 5 K düşürülerek yapıldı ve her sıcaklık değerinde her bir pik için T_1 değerleri ölçüldü. Ölçümler BRUKER marka 400 MHz NMR spektroskopisi ile gerçekleştirildi.

Sıcaklık deneylerinin değerlendirilmesinde molekül içi dipol-dipol etkileşmesine dayanan kuram kullanıldı. Buna dayalı olarak elde edilen verilerden $\ln T_1$ 'in, $1/T$ ye karşı grafiği çizildi. Buradan E_a aktivasyon enerjileri ve τ_c ilgi zamanları saptandı. Molekülün hesaplanan aktivasyon enerjileri ve τ_c ilgi zamanlarından moleküler takla hareketi yaptığı yorumlandı.

SUMMARY

In this study, temperature dependence of complexity in the molecular movement of chiral crown ether has been determined by using NMR T_1 measurements. 10 μl Chiral crown [(*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan] ($\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{NO}_4$) solved in 5ml CDCl_3 , put in NMR tube with 5mm diameter. Measurement carried out between 330 K and 295 K by dropping temperature 5 K and T_1 values measured for each peak in each temperature measurement. All measurements carried out by BRUKER brand 400 MHz NMR spectroscopy.

In the evaluations of temperature experiments, theory related to dipole-dipole interaction in molecule used. From obtained $\ln T_1$ values, $\ln T_1 - 1/T$ graph plotted. Then, activation energies E_a and affinity times τ_c determined. By calculated activation energies and affinity times, it is interpreted that protons have spin movements.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Manyetik Rezonans, spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan maddelerle elektromanyetik enerjinin etkileşmesinden kaynaklanan bir tür rezonans olayıdır. Manyetik rezonans, 1945 yılında elektronun manyetik momenti ile mikrodalga enerjisinin etkileşmesi sonucu elektron paramanyetik rezonans yada elektron spin rezonans ve 1946 yılında da çekirdek manyetik momenti ile radyo frekans enerjisinin etkileşmesi sonucu nükleer manyetik rezonans adıyla doğmuştur.

Manyetik rezonans, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman :

- a) Rezonans çizgi genişliği
- b) Rezonans çizgi şiddeti
- c) Rezonans çizgi yarılmaları
- d) Rezonans çizgi kayması
- e) Rezonans çizgi şekli
- f) Durulma zamanları

gibi fiziksel nicelikleri ölçer.

Spinlerin hem kendi aralarında hem de çevresi ile etkileşmeleri göz önünde tutularak ölçülen fiziksel nicelikler üstüne yapılan kuramsal yorumlar ve açıklamalar, spektroskopi ile uğraşanları, incelenen maddenin yapısını ve aynı zamanda molekülle ilgili dinamik olayları çözümlemeye götürür. Bu nedenle, manyetik rezonans, değişik spektroskopik incelemelerin yapılabileceği yararlı bir araç olarak kabul edilmiş ve gelişimini bu amaç doğrultusunda sürdürmüştür (1).

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları, düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur. Nükleer manyetik rezonansın Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir (2). Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin, çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği bu başarısı onu daha sonraki yıllarda biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

Böylece başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı çalışmalarda kullanılabilir bir araç olma yolundadır. Gerçekte, manyetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir (3).

Crown eterler 1967 yılında Pedersen tarafından keşfedildi (4,5). Bu bileşikler organik çözücülerde inorganik tuzları çözmek için kullanılan önemli maddelerdir. Pirimer amonyum katyonları, toprak alkali ve alkali metallerle kararlı ve seçici kompleks oluşturan makrosiklik poli eterlerdir. Crown eterlerin kiral türevleri asimetric yürüyen reaksiyonlarda katalizör ve kiral tanıma çalışmaları için bir model olarak kullanılmaktadır.

Boyuna ve enine durulma zamanları (T_1 ve T_2), organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Durulma oranları ($1/T_1$ ve $1/T_2$), moleküler hareketleri karakterize eden τ_c ilgi zamanına bağlıdır (6).

NMR spektroskopisi, yalnız moleküllerin yapılarının incelenmesinde uygulanan bir yöntem değildir. Aynı zamanda molekül içerisinde mevcut olan dinamik dengelerin araştırılmasında, bu olayların doğrudan gözlenmesinde ve belirlenmesinde uygulanan bir yöntemdir. Dinamik bir süreç (bağ dönmesi, halka çevrilmesi) esnasında proton etrafında manyetik çevre değişmektedir. Bu değişim, NMR spektrumunda genel olarak kimyasal kaymada veya etkileşme sabitinde gözlenen bir değişiklik olarak ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla, bu çalışmada da kiral crown eterlerin dinamik yapısı sıcaklığa bağlı olarak incelendi, E_a aktivasyon enerjisi ve τ_o , τ_c ilgi zamanlarını hesaplanıp, moleküllerin nasıl bir hareket yaptıklarını saptamaya karar verildi.

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

Bu çalışma ile de, sıcaklığa bağlılık deneyleri yapıldı ve kiral crown eterlerin molekül dinamiği saptandı.

BÖLÜM:2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

R.DAVIDSON ve arkadaşları, Dimetilpridin-18-crown-6 ve [1-(1-naftil)etil] amonyum katyonu arasındaki diasteomerik komplekslerinin kristal yapılarını rapor etmişlerdir. Benzer sistemdeki enantiomerik tanıma, host'un metil grubu ve naftil grubunun bir protonu arasındaki sterik etkileşmeye atfedilmiştir. 1 ve 2 arasındaki bazı benzerlikler olmasına rağmen, iki önemli yapısal farklılığın burada belirtilmesi gerektiğini söylemişlerdir. Birincisi, 1 de kiral merkezi doğrudan triazol ringe bağlıdır ve böylece daha fazla kararlıdır. Bu, muhtemelen 1'in 2'ye göre daha iyi enantiomerik tanıma yeteneğinin bir sonucudur. İkincisi, makrosiklik C₂ simetrisinin kaybı yan kol bağlanması ile sonuçlanır. Bu yapısal farklılıklar host ve guest arasındaki sterik etkileşmelere ve tanıma mekanizmasının değiştirilmesine yol açar (7).

R. M. IZATT ve arkadaşları, Crown eter türevlerindeki kiral merkezlerinin esnekliği ve enantiomerik tanıma yeteneği arasındaki ilgiyi, kiral piridin -18-crown-6 molekül ve onun 2,16-diester türevini içeren benzer bir sistemde tanıtmışlardır (8).

L. Echegoyen ve arkadaşları, organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için boyuna durulma zamanı T₁'in şu anda kullanılan en iyi yöntem olduğunu belirtmişlerdir. ¹³C T₁ ölçümlerini, ligand'ın yapısal özellikleri, bağlanma sabitleri ve crown eter türevlerinin moleküler dinamikleri hakkında yararlı bilgiler elde etmek için başarılı bir şekilde kullanmışlardır (9).

Yi Li ve arkadaşı, [1-(1- naftil)etil] amonyum katyonunun (NHEA⁺) enantiomeri ile oluşan kiral triazol 18-crown-6 ile tanımlanan enantiomerik tanımlamanın ¹³C ve ¹H boyuna durulma zamanı (T₁) ölçümlerini incelemişlerdir. Buldukları sonuçlarla çözümlenmiş planar triazole-crown-eter host çözücüsü için organik amonyum katyonunun önemli olan ilginç bir yanını gözler önüne sermişlerdir. Lipofilik yan kollardaki bağlantı gibi çoğunlukla kiral merkezlerindeki host ile istenilen hacimdeki aromatik grubun guest'i arasındaki sterik etkileşmeleri, diasteromerik komplekste önemli T₁ azalmalarını

çok tatmin edici bir şekilde açıkça göstermişler ve bunlara enantiomerik gözlemlerindeki tanımlamanın neden olduğunu belirtmişlerdir (10).

E. Kleinpeter ve arkadaşları, crown eterlerle ilgili yapıların bir serisinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumunu kaydedip, crown eterlerin alkali metal kompleksleşmeleri Li, Na ve K tuzları için çalışmışlardır. Alkali metal tuzunda kimyasal kaymalara neden olan büyük molekül halkası içindeki konformasyonel değişimleri ^1H ve ^{13}C bakımından tartışmışlar ve elde edilen sonuçları spin-örgü rölaksasyon zaman ölçümleri ve yükseltme faktörü NOE'nin vasıtası ile genelleştirip ispatlamışlardır (11).

Luis Echegoyen ve arkadaşları, boyuna durulma zamanını (T_{1s}), Lariat eterlerin bir çok C ve N ekseninde Ca^{+2} , K^+ ve Na^{+1} kanyonlarının varlığında veya yokluğunda, 18-crown-6 ve 15-crown-5 için ^{13}C NMR'ın da saptadılar. T_1 değerlerini spektrometre bilgisayarı tarafından doğrudan doğruya yerine getiren iki parametrenin uygun deneysel verilerini en az bir derecede lineer belirttiler (12).

F. Köksal ve arkadaşı, asetil klor (CH_3COCl), metilen bromide (CH_2Br_2), etilen bromid ($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$), metil asetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$) ve nitro metan (CH_3NO_2) serbest ortamda protonlarının sıcaklığa bağlı spin-örgü rölaksasyon zamanlarını incelediler ve deneysel sonuçlarla, rölaksasyon mekanizmasında kuramsal olarak hesaplanan değerlerleri, baskın olan proton-proton dipolar etkileşmesi ve saf sıvılarda moleküllerin difüzyonu için Stokes sürtünme katsayısını, dönme hareketi için $f_t=1/2$ ve rotasyonel için $f_r=1/6$ mikrovizkoz faktörleri tarafından belirttiler (13).

Olga P. Kryatova ve arkadaşları, ^1H -NMR titrasyonunu değişen sıcaklıkla sınırlandırarak benzo-15-crown-5 (B15C5)'in üç kompleksi ile protonlaşmış primer aminler $[\text{PhCH}_2\text{NH}_3(\text{B15C5})](\text{ClO}_4)$, $[\text{P-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2(\text{B15C5})_2](\text{ClO}_4)_2$ ve $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2(\text{B15C5})_2](\text{SCN})_2$ 'yi kristallografik x-ray ile katı madde ve NMR ile asetonitrilde eriyik çalıştılar ve bu ayrışmayı kaydettiler. Bütün komplekslerde, bir B15C5 molekülünün RNH_3^+ grubunun beş tane oksijen atomunun crown eter kalıntısı tarafından belirlenen alanın ortasından ve R-NH_3^+ grubunun azotu arasında $1.84\text{-}1.85 \text{ \AA}$

olarak yayılan küçük karakteristik $R-NH_3^+$ grubu bağlandırılmıştır. $R-NH_3^+/B15C5$ stokiyometrisinde 1:2 sandviç tipte kompleksler gözlenmedi. Ancak asetonitril çözeltisinde B15C5 ile benzenamonyumun stereoizomerisinin kompleksleşmesi Job's metodu ile incelediler ve kompleksin maksimum alanı host ile guest oranı 1:1 de gözlemlendi ve asetonitril çözeltisinde B15C5'in bağlayıcı eğilimlerine benzer olan tüm amonyum katyonlarında çalışıldı ve bu çalışmalarda kompleksleşmede önce entalpiyi kullanarak $[PhCH_2NH_3]^+$ için $K_1=550\pm 10M^{-1}$; ve $[P-C_6H_4(CH_2NH_3)_2]^{2+}$ için $K_1=1100\pm 100$ ve $K_2=400\pm 30M^{-1}$ ve $[H_3N(CH_2)_4NH_3]^{2+}$ için $K_1=1100\pm 100$ ve $K_2=300\pm 30 M^{-1}$ ($PhCH_2NH_3^+-B15C5$ için $\Delta H^0=-4.9\pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta S^0=-3.8\pm 1.0$ eu)'yi hesapladılar (14).

Dagfinn W. Aksnes ve arkadaşı, 3,3'-dikloropivalic asit (DPA)'nın sıvı ve katı fazlarının dönme ve geçişlerini çok çekirdekli yüksek alan manyetik rezonansını kullanarak çalıştılar. Nükleer manyetik rezonans (NMR) verilerini 320 °K'de dondurulmuş sıvıdan, düzensiz katı I ve bunu takiben 281 °K'de ikinci düzensiz katı II'ye geçiş fazı ile uyumlu olduğu belirtildi. Örneği ısıtınca, katı II'nin erime noktasına doğru gittiğini gözlemladiler ve DPA'nın iki bileşeni, farklı T_2 değerlerini 320 °K'de geçiş noktasının altında sınırlandırılmış sıcaklık bölgesinde gözlemladiler. Düzensiz fazlar ve sıvıdaki difüzyonun, sırasıyla 39 ve 113 kJ/mol⁻¹ aktivasyon enerjilerinde iki parçalı taşıma içerdiğini gördüler. Bununla birlikte, katı I'deki dar karboksil proton sinyalinin bu protonun örgü boyunca molekülün geri kalanından çok daha hızlı hareket ettiğini ve döteryumun T_1 durulma zamanının sıcaklık ile değişimi ve çizgi genişliği değişimini, sıvı ve katı fazlardaki dondurulmalarda 60 ve 39 kJ/mol⁻¹ aktivasyon enerjileri ile tam takla hareketi yaptığını belirttiler. T_1 zamanlarını standart inversion recovery yöntemi ile ve T_2 zamanlarını da Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) yöntemini kullanarak ölçtüler (15).

Yoshio Machida ve arkadaşları, enantioselektifleri nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometresi kullanılarak (+)-18-crown-6 tetrakarboksil asitten (18C6H₄) elde edilen orjinal kiral sabit evresi (CSP-18C6I)'yi yüksek performansta sıvı kromatografi (HPLC) de araştırıp gözlemladiler. CSP-18C6I da bağlanmaları düzenlediler. Etilaminin S- enantiomeri (I-NEA) ve alenin-β-naftilaminin (Ala-β-NA) S- formunun enantiomeri

her birinde yerini tutan enantiomerlerden önce bağlanmış olduğu yerden çekip çıkarılmış ve ^1H -NMR hesaplanan hareketlilik CSP enantiomerlerinin açıkça bağlayıcı sabiti K_a 'nın temelini başarılı bir şekilde açıkladılar. $18\text{C}6\text{H}_4$ hostu ile rasemik amino bileşimlerinin kiral tanımlamaları için HPLC ve NMR da ayrıntılı bir şekilde çalışıldı. ^1H -NMR spektrometresi HPLC mekanizmasında kiral tanımlamalarının araştırılması için yararlı bir teknik olduğunu belirttiler. ^1H NMR ile belirlenen enantiomerik aşırı sapma için kiral kaymasına faydalı bir ayıraç olarak tavsiye ettiler (16).

Richard A. Bartsch ve arkadaşları, sıvı zarlarla taşınan ve çözücü çıkarılması ile ayrışan alkali metal katyonlarının seçiciliğinde, sym-(R) dibenzo-16-crown-6 oksiasetik asitin geminal grubun etkisi içinde (R) dönmesi olayının kavranmasını sağlamak için katı durumlarda, titrasyon kalorimetresi ve ^1H -NMR spektroskopisi tarafından homojen eriyikte desil grubu ve R=H için çalışmalar yaptılar (17).

I. Starke ve arkadaşları, crown eterlerle ilgili ^1H ve ^{13}C ile yapılan çalışmaları (özellikle OH ve karboksil grubu ihtiva eden) ve daha sonraları bunların alkali metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar yaptılar. Yapı, özellikle ^{13}C kimyasal kayması, tuzun neden olduğu kimyasal kayma ($\text{CH}_2\text{-HO-CH}_2$) ve ($\text{CH}_5\text{-C-O-CH}_2$) uzayın etkileşmelerinin ölçümü olarak çevresel J_{HH} kaphing sabitleri ve spin-örgü rölaksasyon zamanları T_1 'in protonlaşmış ^{13}C çekirdeğinin ölçümleri alınarak yapı ile ilgili karar verilmiştir. Crown eter komplekslerinin kararlılık sabitleri (K_a) Lityum NMR spektroskopisi kullanarak belirlendiler. Bu kuantum mekaniksel hesaplamalarla, bunların olup olmadığını spektroskopik veriler kullanılarak çalışmışlardır. Hangisinin serbest hangisinin bağlayıcı olduğunu belirlemek için crown eter karboksilik asitlerin kompleksleşme davranışlarında yeni bir kavram anlayışı elde edildi. Buna karşılık genel olarak kavite etkisi tartışıldı. NMR spektroskopisi sonuçları ve moleküler modelleme, crown eter karboksilik asitin kompleksleşmesinin ilk önce karboksilik asit grubundan oluştuğunu söyler. İkinci aşamada bağlı katyon aynı crown eterin kavitesi veya diğer crown eterin halka sisteminin kavitesine bağlanır (18).

Wonjae Lee ve arkadaşları, kiral selektör gibi (+)-(18-crown-6)-2,3,11,12-tetrakarboxil asit (18-C-6-TA) kullanılarak kiral tanımlama çalışmaları NMR spektroskopisi ve yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile şekillendirdiler. (Ala) alanin enantiomerleri veya (Ala-ME) alanin metil ester HPLG ile (+)-18-C-6-TA'dan türetilen (CSPs) sabit kiral evresi daha iyi ayrıldığını gözlemlemişler. Kiral selektör, (+)-18-C-6-TA CSP'de kullanılmış. Bunun nedeni ;Ala-ME enantiomerleri ve Ala'nın kiral ayrımı için uygulamaktı ve bu NMR spektroskopisiyle başarılı bir şekilde enantiomerlere ayrılmıştır. 18-C-6-TA'nın bir eş moleküler çözümünün varlığında bu enantiomerlerin α -protonun kimyasal kayma farklılıkları ($\Delta\Delta\delta$) metanol-d₄' de Ala-ME için 0.11 ppm, 10mM H₂SO₄ içeren metanol-d₄'de Ala için 0.1 ppm olduğunu gözlemlediler (19).

Eunjung Bang ve arkadaşları, ince boru elektroforezlerde α -amino asitlerin çözümleri için bir kiral selektör olarak (+)-(18-crown-6)-2,3,11,12 tetrakarboxilik asit (18-C-6-TA) kullandılar ve HPLC kiral NMR deneylerindeki ester türevleri ve α -amino asitlerin çözümleri için kullandılar. Kiral selektörler gibi 18-C-6-TA'nın varlığındaki α -amino asitlerinin kiral tanımlarındaki kaynak araştırmalarında farklı benzerliklere bağlı etkileşimler NMR spektroskopisi ile araştırılan enantiomerlere göre gösterilir. Fenilglisin metil ester (PG-ME) veya D-ve L- fenilglisin (PG)'nin ¹Hve ¹³C rezonansı ile ilişkili kimyasal kaymalar gösteriyor ki, çoğu kimyasal kaymalar 18-C-6-TA'nın varlığında aynı yöne hareket eder. T₁ değerindeki önemli azalış host guest kompleks moleküllerinin düzgün tanımında gözlenir. İzomerlerin değişkenliği 18-C-6-TA ile sıkıca bağlılığından dolayı önemli bir şekilde azaldığı gözleniyor. α -protonun NOE'si ve PG'nin orto fenil protonları yada 18-C-6-TA'nın varlığındaki PG-ME'nin moleküller arası 18-C-6-TA/enantiomeri komplekslerinin genel yapısı için kullanılır. NOE ye bağlı moleküler dinamik hesaplanması kiral tanımlama mekanizmasının temel hatlarını örneklendirir (20).

R. I. Cukier ve arkadaşı, katıların transferine doğru yönlenen proton reaksiyon transferlerinin teorisini belirttiler. Bu teori 'Nagaoka'nın' deneysel verisini yorumlamada kullanılmış. Nagaoka NMR T₁ ölçümlerini kullanarak dikarboxil asitlerin proton transfer oranlarını ölçmüşler. Deneyler, büyük bir sıcaklık aralığı üzerinde yürümüşür.

Proton transfer oranları düşük sıcaklık oranı düşürülerek ve yüksek sıcaklıkta harekete geçirilerek belirtildi. Katının akustik fonon bağlanması ile modüle etmek ve eşit alanlar arasında tünelleme ile meydana gelen proton hareketlerini varsaydılar. Geçiş oranı, lokalize alanlar arasında şiddetli pertürbasyon oluşu "altın kurallar" ile tanıtılmıştır. Buradaki potansiyel yüzey ilgileri gösteriyor ki, potansiyel kuyu başka bir alanda çıkmıştır ve yüksek sıcaklıktaki deneyler için, bu yüksek sıcaklıkta uyarılmış çiftlerin aktivasyon enerjileri gözlenmiştir. Böylece, akustik bağlanma modelleri enerji transferleri için çok küçük yeniden düzenlemelere öncülük etmiştir. Nükleer ortamdaki serbestlik derecesi yüksek sıcaklıklarda bile tünellenmiştir. Böylece, tünellenmenin oranı başka seviyelerin çiftleri arasında sadece çok zayıf bile olsa sıcaklığa bağlı olabileceğini buldular. Proton ve hidrojen atom transfer reaksiyonlarının şekli kimyasal reaksiyon sınıfında önemlidir. Karboksilli asitlerin NMR T_1 deneylerinin direkt olarak yorumlanması için proton transferine başvuruldu. Bu çalışma aynı zamanda görsel spektroskopide ve elastik olmayan nitrojenle de çalışılmıştır. Lokalize alanlar arasında proton transfer oranının hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğunu belirttiler.(21).

A.Van-Quynh ve arkadaşları, sıvı-kristal dendrimer şeklinde süper moleküllerde moleküler dinamiğin ^1H proton nükleer manyetik rölaksasyonla elde edilen ilk sonuçlarını belirtiyor. ^1H spin-örgü rölaksasyon proton zamanı (T_1) dağılımları, düşük ve yüksek frekans aralıklarında dendritik segmentlerin toplu hareketleri ve bölgesel yönelmesi ile ilgili iki mekanizma kullanarak açıkladılar. T_1 değerleri 2.3 MHz civarında bir düşüş gösterir, bu ^1H ve azotun çekirdek spinleri arasındaki karşı durulmadan kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Düşük frekans aralığında kolonlu ve tabakalaşmış fazların dinamiklerinde önemli farklılıklar gözlemlendi. Bunlar mezofaza bağlı olarak kolon ve tabaka dalgalarını elastik deformasyonu bakımından tartışmışlar. Bu çalışmada dendritik çekirdeklerin hem bölgesel hem de toplu hareketlerinin mezojenik birimlerinin dinamiklerini etkilediğini bulmuşlar. Odaksal noktadan uzaklık ve molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak zincir hareketliliği ile ilgili bir görüş edinebilmek için saf PAMAM çözeltisindeki zincir dinamikleri için ^{13}C ve ^2D NMR durulmalarını çalıştılar. Süper moleküllerin oldukça kompleks yapısına rağmen onların çevresinde dentritik çekirdeklerin yumuşaklığı mezojenik birimlerin korelasyonsuz bireysel hareketler yapmasına izin verir, öyle ki belli bir kapsamda birbirinden bağımsız hareket edebildiklerini belirttiler (22).

Richard B. Davidson ve arkadaşları, kiral organik amonyum tuzları için piridino-18-crown-6 tipi bazı kiral dimetil sübstitüe makrosikliklerin enantiomerik tanınması CH_3OH içinde titrasyon kalorimetresi, CD_2Cl_2 içinde sıcaklığa bağlı ^1H spektroskopisi ve seçici kristalizasyon kullanılarak çalışıldı. Üç işlemde de elde edilen sonuçlar, incelenen sistemde ya host-guest tanımada ya da tanımama da birbiriyle uyum göstermektedir. Üstelik bir kiral guest çifti için bir kiral host'un enantiomerik tanınması aynı sistem için x ışınları kristalografisi sonuçları ile orantılıdır (23).

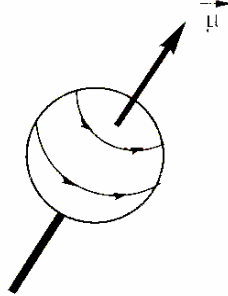
BÖLÜM 3

TEORİ

3.1. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Atom çekirdeğindeki manyetizmayı basit şekilde şöyle açıklayabiliriz. Atom çekirdeğini küre biçiminde ve merkezinden geçen eksen etrafında dönen bir cisim olarak düşünülebilir. Çekirdekte proton bulunduğundan, çekirdek pozitif artı (+) yüklüdür. Çekirdek kendi ekseni etrafında döndüğünden, pozitif yükte bu eksen etrafında bulunan dairesel yörüngelerde hareket edecektir.

Bu yükün belli bir yörünge üzerindeki hareketi, elektrik akımından başka bir şey değildir. Her elektrik akımı çevresinde bir manyetik alan oluşturur. Ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de, yüklü olması nedeniyle çevresinde bir manyetik alan meydana getirir. Bu nedenle atom çekirdekleri de bir mıknatıs gibi davranırlar. Çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın bir manyetik momenti vardır.



Şekil 3.1. Atom çekirdeğinin hareketinin şematik olarak gösterilmesi.

Manyetik moment μ ile gösterilir.

Klasik fizikten bilindiği üzere, kendi ekseni etrafında dönen bir cisim, \vec{L} gibi bir açısal momentuma sahiptir. Atom çekirdeği de kendi ekseni etrafında döndüğünden, çekirdeğin de açısal momentumu vardır. Çekirdeğin ekseni etrafında dönmesi olayına **çekirdek spin**'i denir.

Bir çekirdeğin açısal momentumu ile manyetik momenti arasında

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L} \quad (3.1)$$

bağıntısı vardır.

\vec{L} = açısal momentum

$\vec{\mu}$ = manyetik moment

γ = jiromanyetik sabit

3.2. Çekirdek Spin Kuantum Sayısı

Bir elementin NMR'da aktif olup olmaması (NMR ile incelenip veya incelenememesi) ilgili çekirdeğin spin kuantum sayısına bağlıdır. Elektronunda olduğu gibi atom çekirdeğinin de spin kuantum sayısı vardır. Çekirdeğin spin kuantum sayısı I, çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Bir elementin izotopları farklı kuantum sayısına sahiptir. Eğer bir çekirdekte proton ve nötron sayısı çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir, yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğer nükleon aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu nedenle spin kuantum sayısı I = 0'dır. Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının I > 0 olması gerekir.

3.3. Atom Çekirdeklerinin Manyetik Alanda Davranışı

Atom çekirdeğinin en önemli özelliklerinden birisi, çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesi sonucu oluşan manyetik moment ve açısal momentumdur. Klasik fizikte açısal momentum her değeri alabilir. Kuantum fiziğinde ise durum tamamen farklı olup, açısal momentum her değeri alamaz. Açısal momentumun alabileceği değerler kuantumlanmıştır. Kuantum fiziğinde açısal momentum

$$\vec{L} = h \cdot m / 2\pi = \hbar m \quad (3.2)$$

formülü ile ifade edilir. Burada sırasıyla h Planck sabiti, m ise manyetik kuantum sayısını ifade eder. Formülden çıkan sonuca göre, bir çekirdeğin açısal momentumu, o çekirdeğin manyetik kuantum sayısına bağlıdır. Bir çekirdeğin manyetik kuantum sayısı ile spin kuantum sayısı arasında

$$m = 2I + 1 \quad (3.3)$$

bağıntısı vardır. Spin kuantum sayısı $I = 1/2$ olan proton için manyetik kuantum sayısı, denklem (3.3)'ten kolayca bulunur.

$$m = (2 \cdot 1/2 + 1) = 2$$

Bu değer, protonun iki farklı manyetik kuantum sayısına sahip olduğunu gösterir. $m = 2$ ifadesi, manyetik alan içerisine getirilen bir çekirdeğin, iki farklı enerji seviyesine yarılacağı anlamına gelmektedir. Manyetik kuantum sayıları, spin kuantum sayısı $+I$ ve $-I$ değerleri arasında bulunan tüm değerleri alırlar. Ancak, iki kuantum sayısı arasındaki fark $\Delta m = \pm 1$ olmalıdır.

Açısal momentum manyetik kuantum sayısına göre değişmektedir. Denklem (3.2) de manyetik kuantum sayısı m 'nin değerlerini yerine koyarsak, açısal momentumun değerleri bulunur. Açısal momentum ile manyetik momentum arasındaki bağıntıyı tekrar yazarsak,

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L}$$

bu formül de açısal momentum \vec{L} 'nin değerini yerine koyarsak

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot m \tag{3.4}$$

formülünü elde ederiz. Manyetik moment değerlerinin, manyetik kuantum sayısına bağlı olduğu görülmektedir. Bu da bize manyetik momentin de kuantumlu olduğunu göstermektedir.

3.4. Manyetik Bir Dipolün Manyetik Alanda Enerjisi

Manyetik bir dipol, şiddeti \vec{H}_0 olan manyetik bir alan içerisine getirildiği zaman, dipolün belirli bir potansiyel enerjisi oluşur. Bu enerji, \vec{H}_0 manyetik alanın şiddetine ve dipolün $\vec{\mu}$ manyetik momentine bağlı olup,

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Manyetik momentin (3.4) denklemindeki değerini (3.5) denkleminde yerine konulursa, yeni bir enerji formülü,

$$E = \gamma \hbar \vec{H}_0 \cdot \vec{m} \quad (3.6)$$

elde edilir. Açısal momentum ve manyetik momentte olduğu gibi, bir dipolün manyetik alan içerisinde alabileceği enerji değerleri kuantumludur. Dipolün sahip olabileceği enerji seviyesi sayısı, manyetik kuantum sayısına, dolayısıyla spin kuantum sayısına bağlıdır. Protonun spin kuantum sayısı $I = 1/2$ olduğundan, manyetik kuantum sayıları

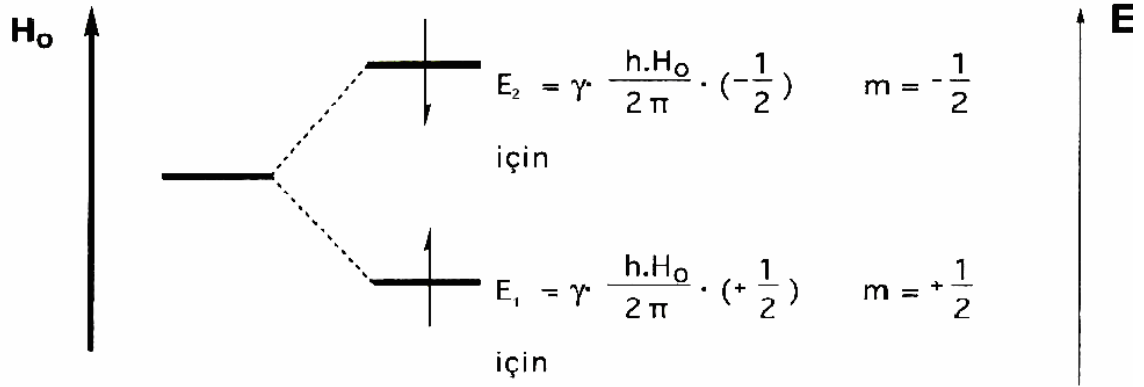
$$m_1 = +1/2 \quad \text{ve} \quad m_2 = -1/2 \quad \text{dir.}$$

Protonun iki farklı kuantum sayısı olduğundan (3.6) denklemine göre, protonun manyetik alanda iki farklı enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyeleri

$$E_1 = \gamma \hbar H_0 (1/2) \quad m = +1/2 \quad \text{için} \quad (3.7)$$

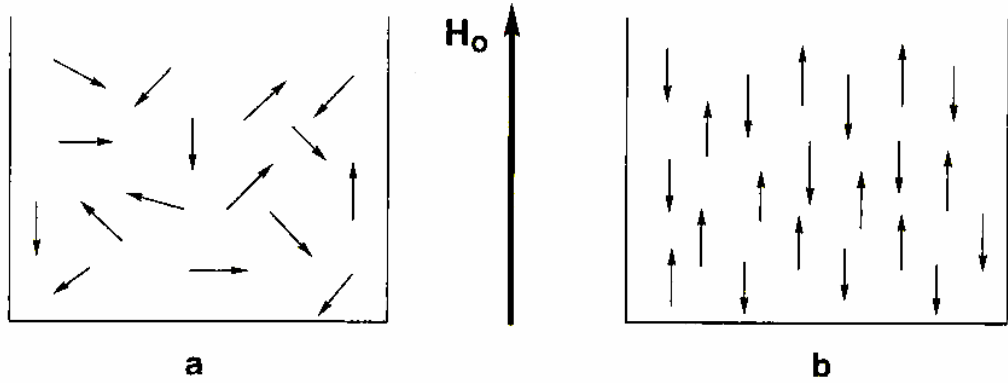
$$E_2 = \gamma \hbar H_0 (-1/2) \quad m = -1/2 \quad \text{için} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. (3.7) ve (3.8) nolu denklemleri ile gösterilen enerji değerleri, protonun manyetik alanda oluşturduğu enerji seviyeleridir. Proton homojen ve statik bir manyetik alan içerisine getirildiği zaman, manyetik moment gelişi güzel yönlenebilir. Manyetik momentin manyetik alanda yönlenebilmesi kuantumludur. Uygulanan H_0 dış manyetik alanın belli bir yönü olduğundan, protonun manyetik momenti, manyetik alanın yönü ile paralel veya antiparalel olarak yönlendirilir. Böylece protonun manyetik alanda iki farklı yönlenebilmesi mümkündür. Bu farklı yönlenebilme durumlarında, (3.7) ve (3.8) denklemlerinde görüleceği gibi, protonun enerji seviyesi değişebilir. Eğer protonun manyetik momenti dış manyetik alan ile paralel ise, protonun potansiyel enerjisi daha düşüktür.



Şekil 3.2. Protonun manyetik alanda yönlenmesi ve farklı enerji seviyelerinin gösterilişi.

Manyetik bir alan olmadığı zaman, manyetik moment gelişi güzel her yönde yönelir şekil 3- 3(a). Bu durumda tüm protonların enerji seviyeleri dejenere olmuştur. Manyetik alan olduğu zaman manyetik momentler ya manyetik alana paralel ya da antiparalel yönlenirler şekil 3-3(b).



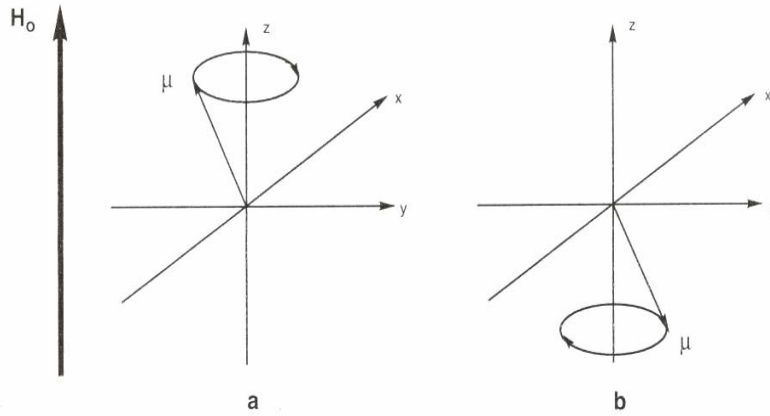
Şekil 3.3.(a) Proton spinlerinin manyetik alanın olmadığı bir durumda davranışı.

(b) Proton spinlerinin homojen bir manyetik alanda davranışı.

3.5. Rezonans Kavramı

Manyetik bir dipol (atom çekirdekleri) homojen bir manyetik alan içerisine getirildiği zaman, manyetik alan ile çekirdeğin manyetik momenti arasında bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimde dış manyetik alan, çekirdeğin manyetik momentini kendisi ile aynı yöne yönlendirmek için bir etki yapar. Çekirdeğin manyetik momenti de buna karşı koymak ister ve dış manyetik alanın yönlendiği eksen etrafında bir presesyon hareketi yapar. O halde, bir çekirdek manyetik alan içerisine getirildiği zaman, çekirdeğin manyetik momenti dış manyetik alan ile statik bir yönelme yapmaz, aksine dinamik bir presesyon hareketi uygular

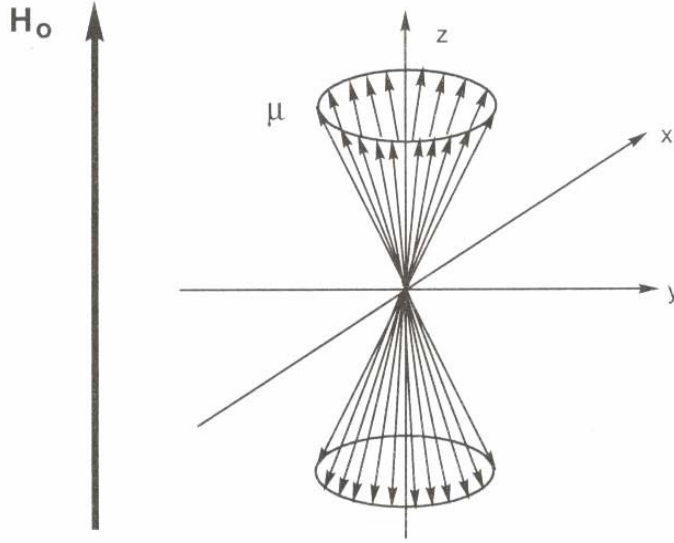
Manyetik alan içerisine getirilen çekirdeklerin bir kısmı dış manyetik alana paralel yönelirken bir kısmı da antiparalel yönelir. Antiparalel yönelen çekirdekler de yukarıda bahsedildiği gibi, bir presesyon hareketi yaparlar. Paralel ve antiparalel yönelen çekirdeklerin presesyon hareketleri şekil 3-4'te görülmektedir.



Şekil 3.4 (a) Manyetik alan ile paralel yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi.

(b) Manyetik alan ile antiparalel yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi.

Bir numuneyi incelerken tek bir çekirdeği ele almak uygun değildir. Makroskopik bir numunede tüm çekirdekleri göz önüne almak gerekir. Boltzman enerji dağılım yasasına göre, enerji seviyeleri yüksek olan, yani dış manyetik alanla antiparalel yönelenlere göre daha azdır. Aynı yöne yönelmiş olan çekirdeklerin manyetik momentleri şekil 3-5'te görüldüğü gibi, istatistiksel olarak bir koni üzerinde dağılırlar.



Şekil 3.5. Makroskopik bir numunede paralel ve antiparalel yönlendirilmiş çekirdeklerin presesyon hareketlerinin toplu bir şekilde görünümü.

Çekirdeklerin manyetik momentleri, dış manyetik alan etrafında belli bir frekans ile presesyon hareketi yaparlar. Bu frekansa **Larmor frekansı** denir. Larmor frekansı, rezonans koşulunda olduğu gibi, manyetik alanın şiddetine ve ilgili çekirdeğin jiromanyetik sabitine bağlıdır.

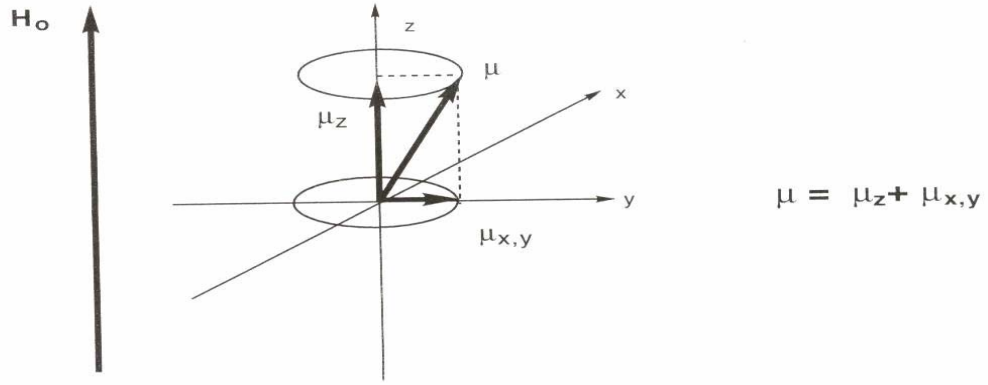
$$\omega_0 = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi}$$

ω_0 = Larmor presesyon frekansı

\vec{H}_0 = Dış manyetik alanın şiddeti

γ = jiromanyetik sabit

Manyetik moment bir vektör olduğundan, bu vektörün z- yönünde ve xy- düzleminde, şekil 3-6'da görüldüğü gibi komponentleri vardır. Makroskopik bir numunede, manyetik momentler bir koni üzerinde istatistiksel bir şekilde dağılmış olduklarından bunların xy- düzleminde bulunan komponentleri, bu düzlem üzerinde her yerde dağılır ve bu vektörlerin toplam değeri sıfırdır.

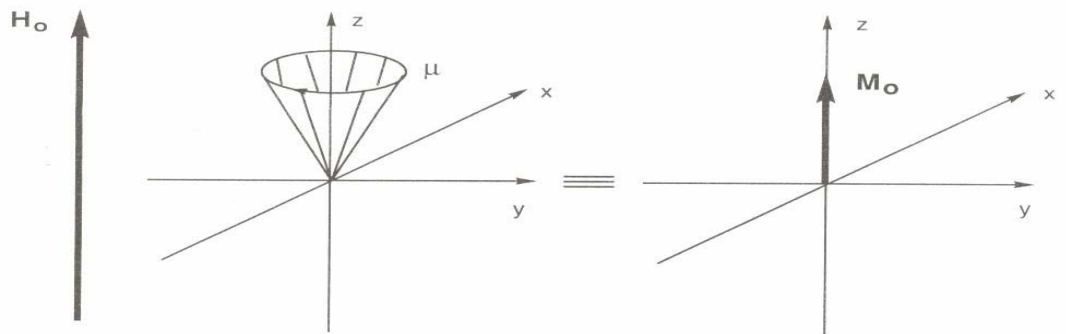


Şekil 3.6.Manyetik momentin z ekseninde ve xy -düzleminde olan komponentleri.

Başka bir deyimle

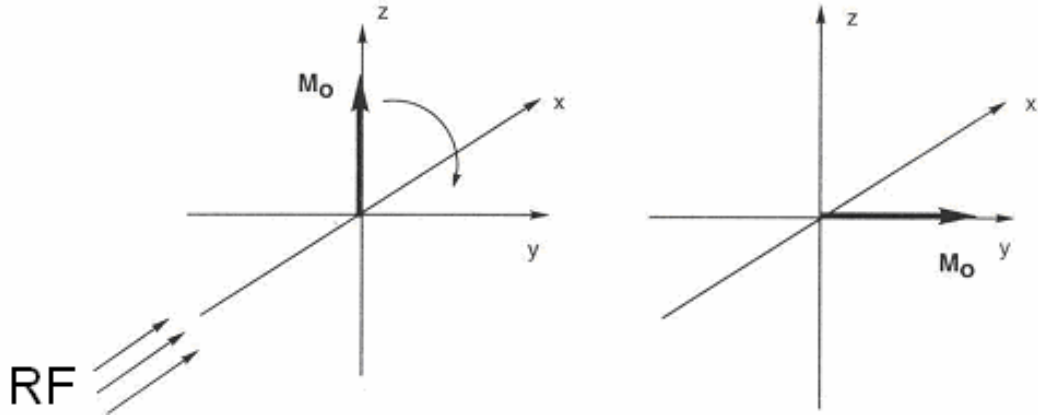
$$\sum \mu_{x,y} = 0$$

formülünden, manyetik momentin xy- düzleminde bir mıknatıslanma gözlenmez. Diğer taraftan manyetik moment $\vec{\mu}$ 'nin z- yönündeki komponentlerinin tümü aynı yönde olduğundan vektörler toplanır ve şekil 3-7'de görüldüğü gibi toplam bir mıknatıslanma \vec{M}_0 gözlenir.



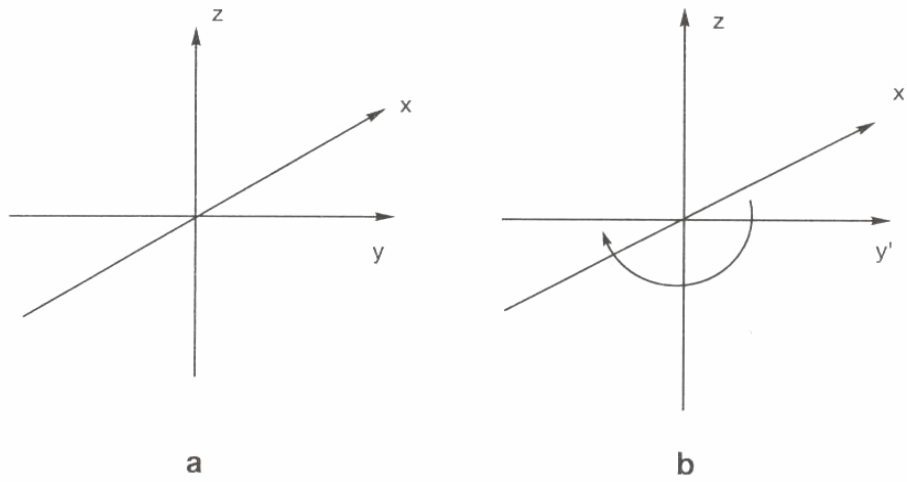
Şekil 3.7. Makroskopik bir numunede boyuna (longitudinal) mıknatıslanma M_0 .

Burada protonların z- yönünde farklı yönleneşmesi sonucu zıt yönlü iki mıknatıslanma meydana gelmektedir. Ancak, paralel yönleneşen çekirdeklerin sayısı antiparalel yönleneşen çekirdeklerin sayısından her zaman için fazla olduğundan, net mıknatıslanma z- yönünde ve dış manyetik alana paralel olur. Bu mıknatıslanmaya boyuna (longitudinal) mıknatıslanma denir. x yönünde sisteme lineer polarize radyo frekans alanı gönderilir. Klasik fizikten bilindiği gibi, lineer polarize bir elektromanyetik dalga, birbirine zıt yönde hareket eden iki sirkular polarize elektromanyetik dalgadan oluşur. Sirkular polarize komponentlerden birisi Larmor frekansı ile aynı yönde olduğundan, etkileşme yalnız bir komponentle gerçekleşir. Çekirdeklerin Larmor frekansı ile döner manyetik alanın açısal hızı eşit olduğunda, radyo frekans alanı ile çekirdeklerin manyetik momentleri arasında bir etkileşim olur ve daha önce z- yönünde yönleneşmiş olan boyuna mıknatıslanmanın (\vec{M}_0) yönü değişerek y- yönüne doğru çevrilir. Mıknatıslanma y- yönüne doğru çevrildikten sonra, mıknatıslanma vektörü xy- düzleminde Larmor frekansı ile rotasyon hareketine devam eder.



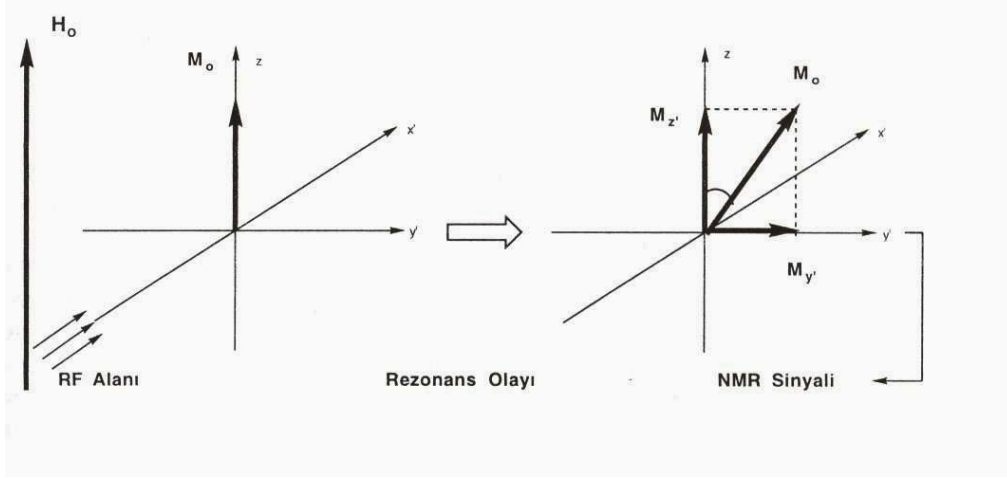
Şekil 3.8. Makroskopik bir numunede longitudinal mıknatıslanma'nın rf alanı etkisi ile y yönüne çevrilmesi.

Bundan sonra gelişecek olan olayların daha iyi anlaşılabilmesi için Trossey tarafından döner koordinat sistemi geliştirildi. Döner koordinat sisteminde xy- düzlemi, z- eksenini etrafında Larmor frekansı ile dönmektedir.



Şekil 3.9.(a) Normal sabit koordinatlar (Laboratuvar Koordinatları).
(b) Trossey tarafından geliştirilen döner koordinatlar.

Bu koordinat sisteminde eksenleri z , x' ve y' şeklinde alındı. Sabit koordinat sisteminde mıknatıslanma vektörü $M_{y'}$ xy - düzleminde Larmor frekansı ile dönerken, döner koordinat sisteminde y' - yönünde sabit kalmaktadır. Mıknatıslanmanın rf alanının etkisi ile y' - yönüne çevrilmesine **rezonans olayı** denir. RF alanı belli bir süre makroskopik mıknatıslanma \vec{M}_0 üzerine etki ederse çekirdeklerin manyetik momentlerinin oluşturduğu koni, etki süresine bağlı olarak, z - ekseninden saparak, y' - istikametine yönelir ve y' - eksenini doğrultusunda gözlenen mıknatıslanma ne kadar fazla ise, gözlenen sinyalin şiddeti o oranda fazla olur. RF alanı ne kadar uzun süre etki ederse, y' - yönünde oluşan mıknatıslanma o kadar fazla olur. Sonuçta daha şiddetli bir sinyal gözlenir (24).



Şekil 3.10. RF alanı ile etkileşmesi sonucu, \vec{M}_0 mıknatıslanmasının y' eksenine doğru çevrilmesi ve y' -yönünde bir mıknatıslanmanın oluşumu.

3.6. Soğurulan Enerji

Rezonans olayının gözlemlendiği sistem yalıtık bir sistem olsun. Bir manyetik sistemin yalıtık olması demek, manyetik spinlerin, içinde bulunduğu yapının öteki elemanlar ile etkileşmemesi demektir. Bir manyetik sistemde manyetik rezonansı oluşturan manyetik spinlerin dışındaki bu yapıya örgü adı verilir; katı, gaz ya da sıvı olabilir.

O halde, yukarıdaki varsayıma göre manyetik spinlerin örgü ile etkileşmesine izin verilmemiştir. Ayrıca manyetik sistemin spin kuantum sayısı $1/2$ olsun. Böyle bir sistem, bir dış manyetik alan içine yerleştirildiği zaman spinler şekil 3-2 deki gibi yönelme kazanırlar.

Şiddeti H_0 ile gösterilen manyetik alanla aynı yönde yönelme $|\alpha\rangle$ düzeyi, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ olarak adlandırılınsın. Ayrıca $|\alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_α , spin sayısı N_α olsun. Benzer şekilde, $|\beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_β ve spin sayısı N_β olsun. Manyetik sistemde ısı denge kurulduğu zaman, spinlerin sayısı,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{(E_\beta - E_\alpha)/kT} = e^{\Delta E/kT} \quad (3.9)$$

Maxwell Boltzman yasası ile belirlenir. Bu ifade yaklaşık olarak

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} \approx 1 + \frac{\Delta E}{kT}$$

şeklinde yazılır ve normal sıcaklıklarda $\Delta E \ll kT$ olduğu için iki düzey arasındaki spin farkı çok küçüktür.

Şimdi sisteme, sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olabilecek frekansa sahip bir dış etken olan rf alanını uygulayalım. Bu uygulanan rf alanı, $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında, olasılıkları $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olan geçişleri oluştururlar. Böylece, $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\begin{aligned} \frac{dN_\alpha}{dt} &= N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \\ \frac{dN_\beta}{dt} &= N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (3.10)$$

bağıntıları ile gerçekleşen değişimler şeklinde olup, bu bağıntılara spin değişim denklemleri denir. Buna göre bir dt değişim süresi içinde $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden giden spin sayısının farkına eşit olacaktır.

Sistemdeki toplam spin sayısı, $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı, $n = N_\alpha - N_\beta$ ise

$$\begin{aligned} N_\alpha &= (N+n)/2 \\ N_\beta &= (N-n)/2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

dir. Öte yandan $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olasılıkları, dış etkene karşı gelen enerji hamiltonyeninin matris elemanlarına bağlı olduğu için kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak,

$$P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (3.12)$$

dir. Bu son iki bağıntı denklem (3.10) bağıntısının ilkinde kullanılırsa, $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi,

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (3.13)$$

bulunur. Böyle bir diferansiyel denklemin çözümü,

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (3.14)$$

dir. Burada $n(0)$, $t = 0$ 'da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki spin farkıdır.

Öte yandan geçiş olasılığı P olan bir tek spinin dış etkenden soğuracağı enerji $P\Delta E$ 'dir. $|\alpha\rangle$ düzeyinde N_α tane spin olduğuna göre bu düzeydeki tüm spinler $N_\alpha P\Delta E$ kadar enerji soğururlar. O halde dış etkenden net olarak soğurulan enerjideki değişim ya da birim zamanda net soğurulan enerji,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= N_\alpha P\Delta E - N_\beta P\Delta E \\ &= P\Delta E(N_\alpha - N_\beta) \\ &= \Delta E P n \end{aligned}$$

olacaktır. Demek ki, soğurulan enerjinin zamana göre değişimi düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır. Manyetik rezonansta spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasındaki spin farkının sıfır olmaması gerekir. Bu durum spin-örgü etkileşmesi denen bir olayla gerçekleşir (1).

3.7. SPİN - ÖRGÜ ETKİLEŞMESİ

Bir spin sisteminde bir spektrum kaydettikten sonra, aynı sistemden ikinci bir spektrum alınabilmesi için önce o sistemin tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bu olaya durulma denir.

1) Spin-Örgü Durulması T_1

2) Spin-Spin Durulması T_2

olarak iki farklı durulma olayı vardır. y' doğrultusunda oluşan mıknatıslanmaya transversal mıknatıslanma ve transversal mıknatıslanmanın kaybolması için geçen zamana spin-spin durulma zamanı (T_2) denir. y' - eksenini doğrultusundaki mıknatıslanma $M_{y'}=0$ olacaktır. Çekirdeklerin enerjilerini çevreye vererek tekrar eski konumlarına gelmeleri

için geçen zamana spin-örgü durulma zamanı T_1 denir. Spin-örgü durulma zamanı her zaman için spin-spin durulma zamanından

$$T_1 > T_2$$

büyüktür. Bunun aksi kesinlikle olamaz. Çünkü boyuna durulma sona ermiş ise, transversal durulmanın devam etmesi mümkün değildir. Spin-spin durulması bir entropi olayıdır. Spinlerin dönme hızlarının farklı olmasından ve bunların istatistiksel dağılımından kaynaklanmaktadır. Halbuki spin-örgü durulması bir enerji alış verişi olduğu için tamamen bir entalpi olayıdır. (3.14) bağıntısına göre zamanla n spin sayısı farkının sıfıra gitmesi demek dN_α/dt ' nin sıfır olması, yani $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişmemesi demektir. $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişmesi $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin bu düzeye geçmelerine bağlıdır. $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin $|\alpha\rangle$ düzeyine geçmelerinin tek yolu, enerjilerini herhangi bir şekilde başka bir sisteme aktarmalarıdır. Bu ise, spin sisteminin örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spin sisteminin bu şekilde örgü sistemine enerji aktarması olayına spin-örgü etkileşmesi adı verilir.

Spin örgü etkileşmesi, sistemin sıcaklığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Spin sistemi başlangıçta örgü ile ortak bir T_0 sıcaklığında ısıl dengede olsun. Spin sistemi, dış etkenden enerji soğurduğu zaman sıcaklığı artacaktır ve yalıtık olduğu için de bir süre sonra $T \gg T_0$ olacak şekilde yeni bir sıcaklığa ulaşacaktır. Böylece spin sistemi ile örgü arasındaki ısıl denge bozulur. Isıl dengenin kurulmasının tek yolu, spin sisteminin enerjisinin örgüye aktararak yeniden ısıl dengeye ulaşmasıdır. Bunun içinde örgüyle etkileşmesi gerekir.

Böylece spin örgü etkileşmesi sonucu, $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında başka tür geçişler oluşur. $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine spinlerin geçiş olasılığını $W_{\alpha\beta}$ ve ters yöndekine de $W_{\beta\alpha}$ ile gösterirsek, düzeyler arasındaki spin değişim denklemleri

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta}$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (3.15)$$

yazılır. Burada, toplam spin sayısı $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı $n = N_\alpha - N_\beta$ tanımlarını kullanarak,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{N-n}{2} \cdot W_{\beta\alpha} - \frac{N+n}{2} W_{\alpha\beta}$$

yazılır. Matematiksel işlemler yapıldıktan sonra

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

bulunur. Burada

$$W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} = \frac{1}{T_1} \quad (3.16)$$

ve

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

tanımları yapılırsa,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (3.17)$$

bağıntısı bulunur ve çözümden de,

$$n = n_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.18)$$

elde edilir.

$W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları (1/s) biriminde olduğu için T_1 (s) biriminde, yani zamanı gösteren bir niceliktir ve sistemin yeniden ısı dengeye ulaşması için gerekli sürenin ölçüsüdür. T_1 'e spin örgü durulma zamanı denir. Denk (3.17) de T_1 ne denli büyük ise düzeylerdeki spin sayısındaki değişme o denli az olur. Yani T_1 büyük olduğu durumlarda spin örgü etkileşmesi yavaş olur.

O halde manyetik rezonans olayının gerçekleşmesinde önemli rol oynayan düzeyler arasındaki spin farkı denklem (3.13) ve (3.14) bağıntılarının toplamı olacaktır.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2Pn \quad (3.19)$$

Kararlı duruma ulaştığı zaman $dn/dt=0$ olacağı için $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin fazlalığı ,

$$n = \frac{n_0}{1 + 2PT_1} \quad (3.20)$$

olacaktır. O halde dış etkenden soğurulan enerjideki değişimi,

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E \frac{P}{1 + 2PT_1} n_0 \quad (3.21)$$

olmalıdır. Bu bağıntı iki ayrı durum için incelenir.

1) $2PT_1 \ll 1$ olsun durumda

$$n \approx n_0$$

$$\frac{dE}{dt} \approx \Delta EPn_0$$

olacaktır. $2PT_1$ dolayısı ile rf küçük değerlerden başlamak üzere artırılırsa soğurulan enerji değişimi doğrusal olarak artar.

2) $2PT_1 \gg 1$ olsun. Bu durumda

$$n \approx \frac{n_0}{2PT_1}$$

$$\frac{dE}{dt} \approx \frac{n_0 \Delta E}{2T_1}$$

olacaktır. $2PT_1$ dolayısı ile rf enerjisi büyük değerlerden başlamak üzere daha da artırılırsa düzeyler arasındaki spin farkı sifıra yaklaşırken soğurulan enerjide bir değişim olmaz. Bu duruma manyetik rezonansa doyma durumu denir. $2PT_1$ teriminin büyük olması P'nin büyüklüğüne bağlı olduğu kadar T_1 'in de büyük olmasına bağlıdır. Bu

nedenle spin örgü durulma zamanı T_1 'in çok büyük olması, durulma etkileşmesinin yavaş ve buna karşılık doyma durumunun çabuk olması anlamına gelir.

3.8. Durulma Mekanizmaları

Rezonans halinde olan bir çekirdeğin fazla enerjisini örgüye vererek tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bunun için çekirdeğin çevresinde çekirdeğin Larmor frekansına eşit olan döner bir manyetik alanın olması gerekir. Çekirdeklerin durulması için gerekli bu döner manyetik alanlar çekirdeğin etrafında mevcuttur. Moleküllerin belli istikamette translasyon hareketleri, rotasyon hareketleri, molekül içinde bazı grupların rotasyonu, bağların titreşimi, bir molekülde gözlenebilen dinamik olaylardan bazılarıdır. Rotasyon ve translasyon hareketleri, genelde frekansları yerine, **korelasyon zamanları** (τ_c) ile tanımlanır. Korelasyon zamanı, translasyon hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama zaman süresidir. Bir molekül yalnız belli bir yönde hareket etmez. Hareket yönünü, çarpmalar sonucu sürekli olarak değiştirir. Korelasyon zamanı bir molekül için sınırlı değildir. Bu zamanın maksimum ve minimum değerleri vardır. Belli şartlarda ortalama bir değerden bahsetmek mümkündür. Rotasyon hareketlerinde ise bir radyan rotasyon için gerekli ortalama zamana korelasyon zamanı denir. Korelasyon zamanları; sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltilinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır. Korelasyon zamanı 10^{-10} sn olan bir rotasyon hareketinin frekansı yaklaşık olarak 10^{10} Hz'dir. Bu rotasyon hareketlerinden bazılarının frekansı, çekirdeğin larmor frekansı ile aynı bölgede olacağından, çekirdek bu manyetik alanlarla etkileşerek fazla enerjisini bu sistemlere (örgü) verir.

Bir sistemde spin-örgü durulmasına katkısı olan çeşitli mekanizmalar vardır. Bunlar,

- a) Dipolar Durulma
- b) Spin-Rotasyon Durulma
- c) Paramanyetik Durulma
- d) Kuvadropolar Durulma

gibi bilinen en önemli durulma mekanizmalarıdır. Bunların tümünün kombinasyonu ile spin-örgü durulması meydana gelmektedir.

a) Dipolar Durulma: Eğer uyarılmış 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 göz önüne 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 (μ_{H}) ^{13}C çekirdeğine olan etkisi, $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ bağının, spektrometrenin dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açıya bağlı olur. Proton tarafından ^{13}C çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan H_{DD}

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

formülü ile elde edilir.

Çözelti içerisinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden, ϕ açısı değişecek, dolayısıyla manyetik alan H_{DD} de sürekli olarak değişir. Manyetik alan H_{DD} 'nin 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 edildi.

b) Spin-Rotasyon Durulması: Bir molekül içerisinde küçük atom veya atom gruplarının rotasyon hareketleri sonucunda oluşturdukları değişken manyetik alanların etkisinden kaynaklanmaktadır. Genelde spin-rotasyon olayı, dipolar durulmayı engeller ve durulma zamanlarını artırır.

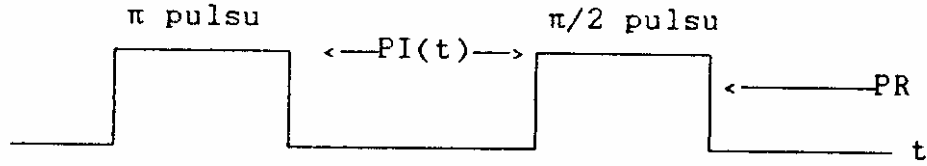
c) Paramanyetik Durulma: Dipolar durulma mekanizmasının diğer bir örneği çiftleşmemiş elektronlar tarafından oluşturulur. Elektronun manyetik momenti, protonun manyetik momentinin yaklaşık olarak 1000 katı kadardır. Bu nedenle çözücü içerisinde bulunan çözünmüş oksijen (oksijen paramanyetik özelliğe sahiptir.) veya paramanyetik safsızlıklar durulmayı hızlandırır. Bunun sonucu olarak da piklerde önemli derecede genişlemeler gözlenir ve piklerde ince yapı kaybolur. Böyle bir durumda spektrum yorumu kolay yapılamaz.

d) Kuvadropolar Durulma: Bu durulma genel olarak spin kuantum sayısı $I > 1/2$ olan çekirdeklere gözlenir. Bu atomlar üzerinde elektron yoğunluğu simetrik bir şekilde

dağılmamıştır. Asimetrik yük dağılımı elektrik alan gradyenti oluşturur ki bu da durulma zamanlarını etkiler.

3.9. İnversion Recovery yöntemi

Bir 90^0 pulsunu izleyen FID serbest presesyon bozunum sinyali $180^0-\tau-90^0$ puls adımları kullanılmak suretiyle elde edilir. Böyle bir adım şekil 3.11 de görülmektedir.



Şekil 3.11. İnversion Recovery puls adımının gösterimi.

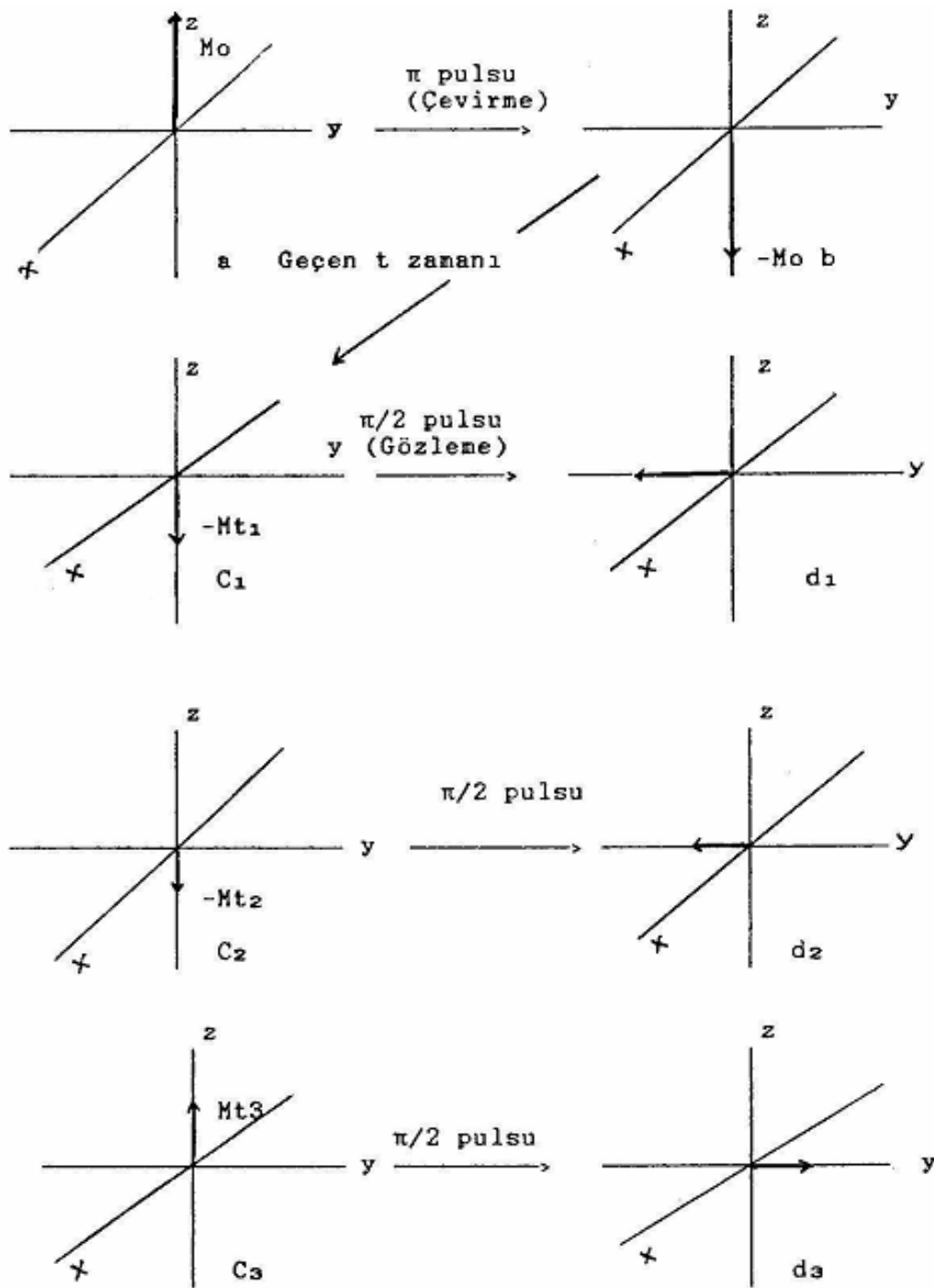
İnversion Recovery metodu kullanıldığı zaman elde edilen magnetizasyon vektörlerinin zaman gelişimi ise şekil 3-12 de çizilmiştir. Buradaki adımlar şöyle açıklanabilir: π pulsü termal dengedeki M_0 magnetizasyonuna eklenerek M_0 180^0 döndürülür ve $-M_0$ (b)'ye dönüştürülür. Bunu takiben M_0 (b), (a)'daki denge koşullarına döner. τ_1 kadar bir zaman (puls aralığı) geçtikten sonra, magnetizasyon vektörü $C_1(M\tau_1)$ olur. Bu anda 90^0 pulsü uygulanmak suretiyle magnetizasyon x-y düzlemine döndürülür ve d_1 sinyali olarak gözlenir. Aynı işlem $t_1 < t_2 < t_3 < 5t_1$ koşullarına uyan çeşitli t'ler için tekrarlanırsa C_1, C_2, C_3 magnetizasyon vektörleri veya d_1, d_2, d_3 sinyalleri gözlenir. Sinyaller t zaman aralığı cinsinden çizilirse şekil 3-13 elde edilir. Magnetizasyon vektörü,

$$M_t = M_0 \{1 - 2\exp(-t/T_1)\} \quad (3.22)$$

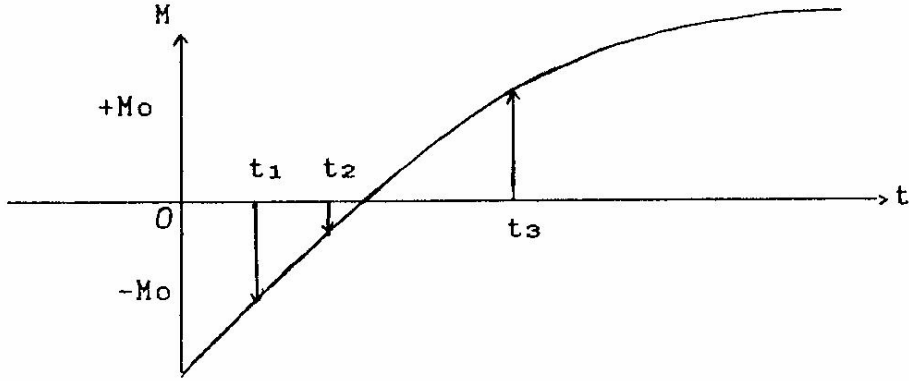
Denklemine göre değişmektedir. Bu değişim denklemi 180^0 pulsü uygulayarak z-yönündeki magnetizasyonun -z'ye döndürülmüş bulunan magnetizasyonun denge durumuna geri gelmesi süreci,

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (3.23)$$

diferansiyel denkleminin çözümü ile bulunur.

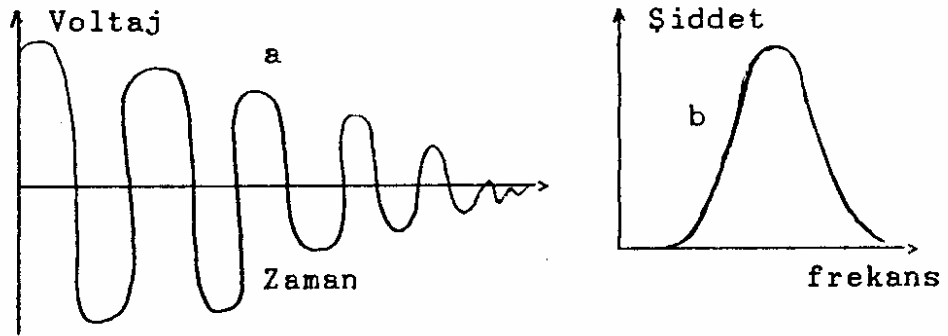


Şekil 3.12. Inversion Recovery metoduna göre magnetizasyon vektörü M 'nin davranışı.



Şekil 3.13. Gözlenen İnversion Recovery adımlarının zamana bağlılık eğrisi.

Magnetizasyon vektörleri $\frac{\pi}{2}$ pulsu yardımı ile x-y düzlemine döndürüldüğünde öncelikle FID sinyali gözlenir. Bu FID sinyali şekil 3-14a' de görüldüğü gibi zamanla serbestçe bozunur ve sinyal frekans ölçeğinde gözlenir.



Şekil 3.14.(a) NMR sinyalinin serbestçe bozunması.
(b) Bir NMR spektrumu.

Bir pulse adımı uygulandıktan sonra ikinci bir adımı uygulamadan önce sistemin tekrar termal dengeye gelmesi için yeteri kadar beklemek gerekir. Bu süre sistemi T_1 spin-örgü durulma zamanı ile yakından ilişkilidir. (3.22) denkleminde her iki tarafın logaritması alınırsa elde edilen ifade t 'nin çizgisel bir fonksiyonu olup, bu doğrunun eğiminden T_1 spin-örgü durulma zamanının hesaplanabilmesi mümkündür. "Özel Auto Stacking" bilgisayar programı vasıtası ile veriler uygun seçilmişse bu doğru otomatik olarak osiloskop ekranında en küçük kareler yöntemine göre çizilmekte ve doğrunun eğiminden hesaplanan T_1 spin-örgü durulma zamanı saniye cinsinden otomatik olarak ekranın köşesinden okunmaktadır. Ayrıca spektrumda birden fazla pik varsa her pike ait durulma zamanlarını ayrı ayrı okumak mümkündür.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOD

4.1. Crown Eterlerin Tarihçesi

-OCH₂CH₂-gruplarının yinelenmesiyle oluşan büyük halka sistemlerine taç (crown) eterler denir. Crown eterler 1967 yılında Pedersen tarafından keşfedildi. Bu bileşikler organik çözücülerde inorganik tuzları çözmek için kullanılan önemli maddelerdir. Pirimer amonyum katyonları, toprak alkali ve alkali metallere kararlı ve seçici kompleks oluşturan makrosiklik poli eterlerdir. Bu tür moleküllerin moleküler ve konformasyonel dinamikleri, katyonik ve moleküler tanımda, özellikle katyon etkileşimleri iç hareketleri etkilemekte hayati rol oynamaktadır. Bu nedenle bir host molekülünün bağlanma yüzeyindeki hareketine katyonun etkisi etkileşmeyi ölçmede bir araç olmaktadır. Bir çok farklı metot alkali ve toprak alkali katyonlarının makrosiklik iyonforlarla etkileşimlerini araştırmak için kullanılmıştır. Bu moleküler katyonun oksidasyon basamağına bağlı olmaksızın katyonlarla 1:1, 2:2, 2:1, 3:2 komplekslerini meydana getirdikleri Pedersen tarafından ortaya konulmuştur. Taç eterlerin kiral türevleri asimetrik yürüyen reaksiyonlarda katalizör ve kiral tanıma çalışmaları için bir model olarak kullanılmaktadır. Kiral taç eterlerin, amino asit ve türevlerinin optikçe ayrılması kadar, asimetrik sentezlerde kiral katalist olarak da büyük önemleri vardır. Bu tip kompleksler, metal iyonları ve amonyum tuzları ile sandviç tipi kompleks oluşturabilmekte ve amino asitlerin kiral tanınmalarında önemli yerleri vardır.

4.2. NMR Spektroskopisi

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur,

- 1)Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs
- 2)Çok kararlı bir radyo frekans vericisi
- 3)Radyo frekans alıcısı
- 4)kaydedici (monitor)

NMR spektrometrelerinde ışınlama kaynağı, radyo frekans vericisidir. NMR spektrometrelerini diğer spektrometrelerden ayıran en önemli kısım güçlü manyetik alanlarıdır. Manyetik alan şiddeti düşük olan cihazlar (1-2 Tesla) permanent doğal mıknatıs veya elektromıknatıs içerirler. Süperiletken mıknatıs içerenlerin gücü 20 Tesla'ya kadar çıkmaktadır. Bu cihazlar sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile

soğutulur. Cihaz kurulduktan sonra, kullanım ömrünü dolduruncaya kadar, sürekli olarak mıknatısın sıvı helyum sıcaklığında (4K) tutulması gerekir. Genel olarak her altı ayda veya yılda bir, cihaza sıvı helyum yüklemek gerekir. Sıvı helyumun uzun süre muhafaza edilmesi için her hafta cihaza sıvı azot yüklemek gerekmektedir.

Ölçülecek olan numune 18 cm boyunda ve 0.5 cm çapında bir tüpe yerleştirildikten sonra, mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda varolan inhomojenliğin elimine edilebilmesi için tüp, ölçüm esnasında sürekli olarak döndürülür. Ayrıca her ölçümden önce, shim bobinleri aracılığı ile manyetik alanın homojenliği kontrol edilir. Doğal ve elektromıknatıslarda alan sık sık değişirken, süperiletken mıknatıslarda, alan çok daha karardır. FT-NMR spektrometrelerinde, cihazın manyetik alan bölgesindeki kısmı yaklaşık olarak oda sıcaklığına odaklanır. FT-NMR spektrometrelerinde bir numuneden birden fazla ölçüm yapıldığı için, alanın karardlı olması gerekir. Bu nedenle alan önce kilitlenir. Böylece karardlılığı sağlanmış olur.





Şekil 4.1. 400 MHz NMR cihazı

4.3. Örneğin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan kiral crown eter (*(S)*-*N*-benzil-2-isobütil-4.7.10.13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan ($C_{21}H_{35}NO_4$) maddesidir.

Ölçümler için kiral crown eter maddesinden 10 μ l alınarak, 5ml $CDCl_3$ içinde çözüldü, 5 ml $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde çözüldü ve bir ligand oluşturuldu. Ortamdaki paramagnetik safsızlıkları yok etmek için NMR tüpüne koyduğumuz ligandı vakumlayarak ağzını kapattık. Daha sonra ligandın farklı sıcaklıkta (330, 325, 320, 315, 310, 305, 300, 295 K) her bir pik için T_1 ölçümleri yapıldı ve 1H -NMR spektrumu elde edildi.

4.4. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) Ölçümleri

T_1 ölçümleri BRUKER marka 400 MHz de çalışan FT-NMR spektrometresi kullanılarak inversion recovery metodu ile (180° - τ - 90°) puls adımları kullanılarak yapıldı. Deney için 18 cm boyunda ve 5 mm çapında deney tüpü kullanıldı. Spektrumdaki her bir pik için ayrı bir τ (puls adımları) değerler takımı seçildi ve τ değerleri (10 ms, 40 ms, 80 ms, 120 ms, 160 ms, 200 ms, 300 ms, 400 ms, 600 ms, 800 ms, 1000 ms, 1500 ms, 2000 ms, 3000 ms), 0.01 sn.....3 sn arasında 14 tane farklı değerler kullanıldı. Puls tekrarlama süresi $^1\text{H-NMR}$ spektrumu için 10 sn olarak alındı. Bütün kimyasal kaymalar TMS referans aralığında, 22°C – 57°C aralığında ve sıcaklık 5°C düşürülerek yapıldı. Spin-örgü durulma zamanı (T_1) organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemeye duyarlı bir araştırmadır. Ligandın yapısal özellikleri, bu yapısal özellikler; güçlü bağlayıcılar ve kiral crown eterlerin moleküler dinamik bağlayıcıları üzerine önemli bilgiler sağlamak için başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

4.5. Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c)'nın Hesaplanması için $1/T_1$ Durulma Oranının Düzenlenmesi.

Hesaplamalarda, benzer spinlerin dipolar etkileşmesi için bulunan Solomon-Bloembergen tarafından türetilen

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (4.1)$$

denklemdir. Burada, γ protonun jromanyetik oran sabiti; r , proton-proton çekirdekler arası uzaklık; ω , Larmor frekansı ve τ_c ilgi zamanıdır. τ_c ilgi zamanında

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT) \quad (4.2)$$

şeklinde Arrhenius denklemi ile verilir. Burada, E_a , moleküler hareketler için aktivasyon enerjisi; R , gaz sabiti ve T sıcaklıktır.

$$\omega^2 \tau_c^2 \ll 1 \text{ olduğu aşırı daralma durumunda}$$

$$\frac{1}{T_1} = A \exp(E_a / RT) \text{ veya } \ln T_1 = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right); \quad (4.3)$$

Burada $A = \frac{15}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_0$ dır

Bu durumda, $\ln T_1$, $1/T$ 'ye doğrusal olarak bağlıdır ve eğim eksidir.

$$\gamma_H = 2,67530 \times 10^4 \text{ rad/sn gauss}$$

$$\hbar = 1,05443 \times 10^{-27} \text{ erg.sn}$$

$$R = 1,987 \times 10^{-7} \text{ kcal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

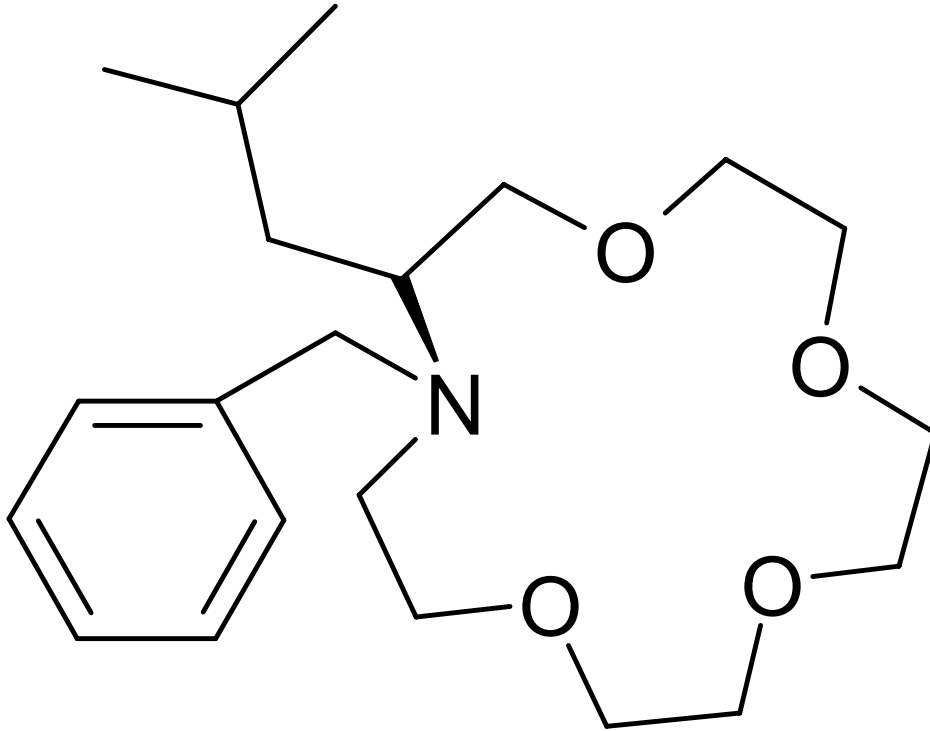
Olarak alındı.

BÖLÜM 5

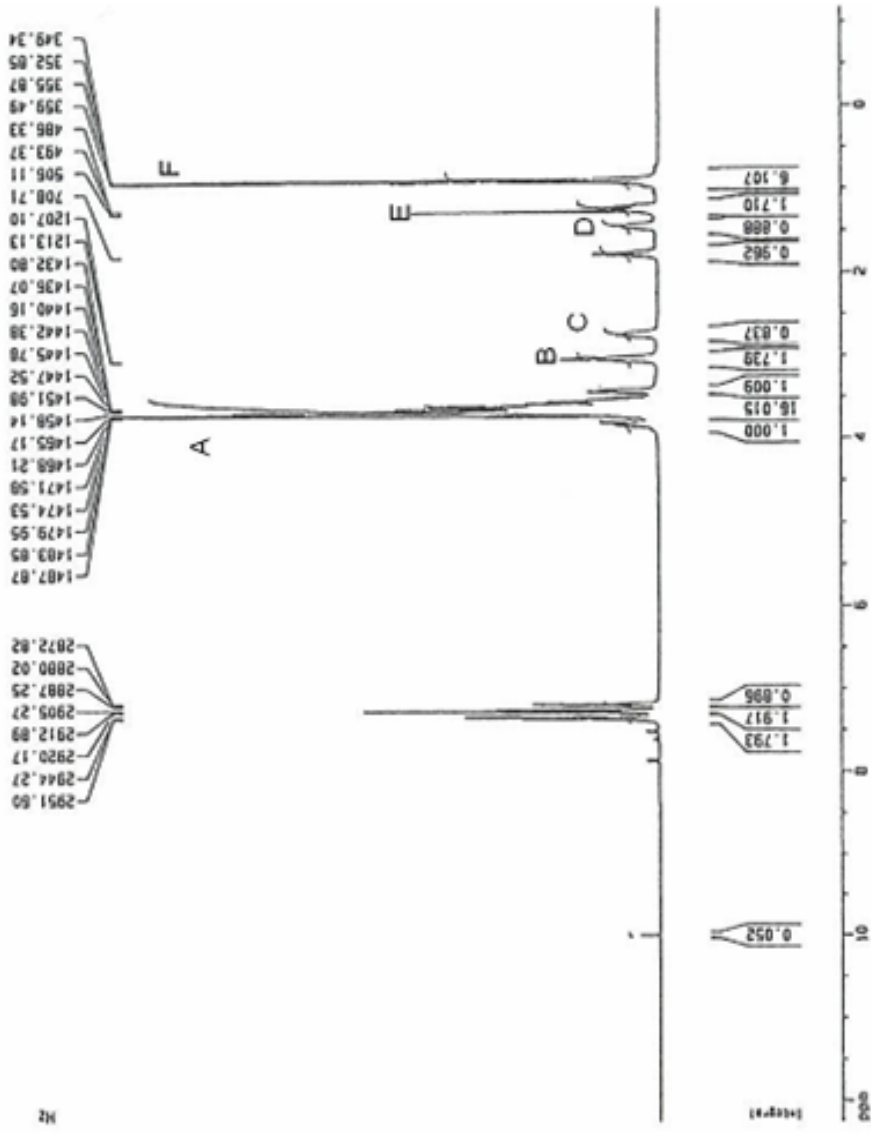
BULGULAR

Çalışmamızda kullandığımız kiral crown eter maddesi (*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan ($C_{21}H_{35}NO_4$) şekil 5-1 ve 1H -NMR spektrumu şekil 5-2 te gösterilmektedir.

Şekil 5-2'teki spektrum içinde yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_1 değerleri tablo 5-1 de verilmiştir. Tablo 5-1'deki verilerden yararlanarak, spektrumdaki her bir pik için $\ln T_1$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi şekil 5-3 te gösterildi. Şekil 5-3'ten de görüldüğü gibi $\ln T_1$, her bir pik için $1/T$ ile doğru orantılı ve her bir doğru eksi eğime sahip olduğu görüldü. Şekil 5-2 teki spektrum piklerinin, şekil 5-3'ten hesaplanan aktivasyon enerjileri E_a ve ilgi zamanları (τ_0 , τ_c) değerleri hesaplandı.



Şekil 5.1. Kiral Monoaza-15-Crown-5

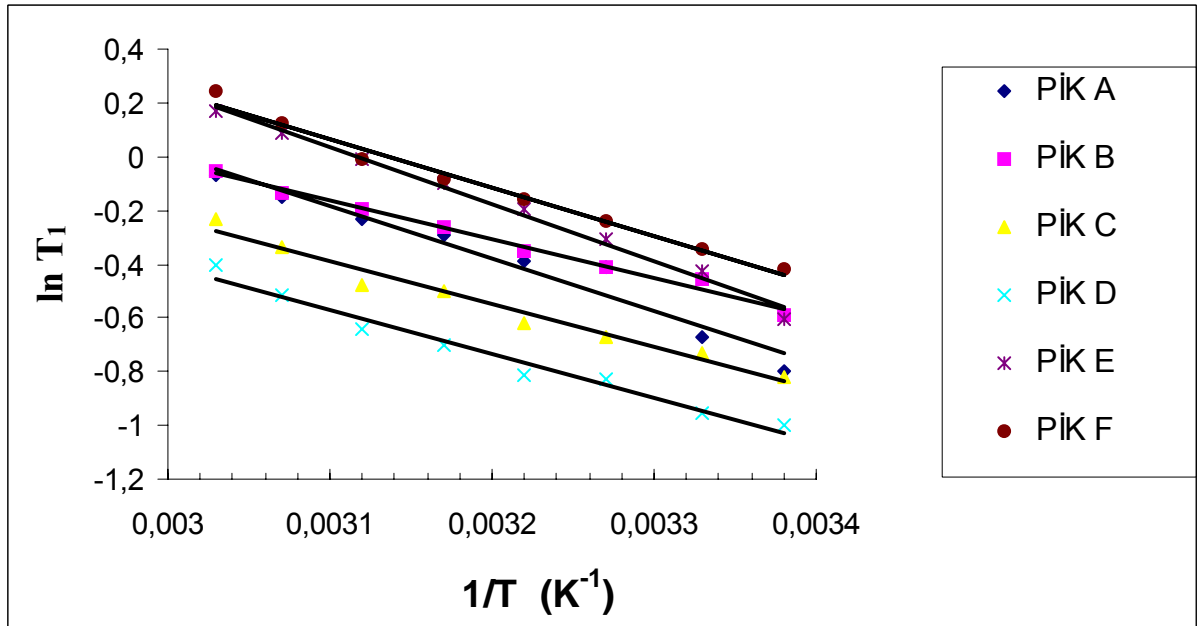


ŞEKİL 5.2. 400 MHz ^1H NMR spektrumu

A: $\text{NCH}_2\text{-CH}_2$, B: NCH_2Ar , C: NCHCH_2 , D: $\text{CH(CH}_3)_2$, E: $\text{CH-CH}_2\text{-CH}$, F: $\text{CH}_3\text{-CH}$

T (K)	Pik A-T1	Pik B-T1	Pik C-T1	Pik D-T1	Pik E-T1	Pik F-T1
330	0.932	0.950	0.791	0.667	1.188	1.273
325	0.860	0.874	0.715	0.597	1.093	1.133
320	0.790	0.822	0.620	0.525	0.987	0.987
315	0.749	0.771	0.607	0.495	0.908	0.918
310	0.678	0.705	0.538	0.443	0.821	0.855
305	0.664	0.661	0.510	0.438	0.735	0.784
300	0.510	0.635	0.481	0.385	0.651	0.709
295	0.451	0.553	0.441	0.368	0.547	0.660

Tablo 1. (*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan'ın ¹H-NMR spektrumundaki (Şekil.5-2) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T₁) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.



Şekil 5.3. Tablo 1'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren örneğin grafiği.

Şekil 5.3.teki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir.

Pik A. $y = -1969,1x + 5,9226$	$R^2=0,9533$
Pik B. $y = -1439,7x + 4,2988$	$R^2=0,9874$
Pik C. $y = -1585,2x + 4,5222$	$R^2=0,9722$
Pik D. $y = -1643,2x + 4,5239$	$R^2=0,9718$
Pik E. $y = -2119,4x + 6,6063$	$R^2=0,9919$
Pik F. $y = -1801,8x + 5,6523$	$R^2=0,9845$

Pik A	$\ln T_1=6,1459-2046,4*1/T$
Pik B	$\ln T_1=4,4735-14,96*1/T$
Pik C	$\ln T_1=4,4408-1556,2*1/T$
Pik D	$\ln T_1=4,3291-1584,4*1/T$
Pik E	$\ln T_1=6,0884-1954*1/T$
Pik F	$\ln T_1=5,4073-1727,1*1/T$

Tablo.2. E_a ve τ_o , τ_c 'nin hesaplanması için şekil 5.3'teki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

	PİK A	PİK B	PİK C	PİK D	PİK E	PİK F
E _a (kcal/mol)	3.91	2.87	3.15	3.27	4.21	3.59
τ_o	0.82×10^{-13}	4.39×10^{-13}	4.53×10^{-13}	5.07×10^{-13}	0.87×10^{-13}	1.72×10^{-13}
τ_c	1.60×10^{-13}	7.17×10^{-13}	7.76×10^{-13}	8.87×10^{-13}	1.78×10^{-13}	3.18×10^{-13}

Tablo.3. Şekil 5.2’teki spektrum piklerinin, şekil 5.3’ten hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_o , τ_c).

BÖLÜM 6

TARTIŞMA

Bu çalışmada incelenen kiral crown eterin proton ihtiva eden halkalarında CH₂, CH₃ ve CH grupları mevcuttur. Dipol-dipol etkileşimi varsayımına dayanan durulma mekanizması hesabının, 4.1. Solomon-Bloembergen denklemlerini verdiğini biliyoruz. $\tau_c = \tau_o \exp(E_a / RT)$ olarak alındığından, 4.1 denklemindeki $\ln T_1$ 'in, 1/T ye göre grafiğinin doğrusal ilişki vermeyeceği açıktır. Ancak, $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ aşırı daralma durumu olduğu zaman, Solomon-Bloembergen denklemlerinden $\ln T_1$ ile 1/T'ye göre grafiği hep doğrusal ve elde edilen tüm doğruların eğimi eksidir. Bu bulgulardan ilk çıkarılan sonuç, durulma olayının aşırı daralma koşulunda meydana gelmesidir (25).

Durulmanın başka mekanizmalardan da meydana gelme olasılığı vardır. örneğin, zincir üzerinde bulunan gruplar bir çeşit hareket meydana getirir (zincirin bükülüp açılması gibi), halkadaki protonlar başka bir çeşit harekete (simetri etrafında dönmeler gibi) ve zincir ile halka arasındaki gruplar ise başka bir tür harekete sahip olabilirler. Bu hareket türleri tesadüfen aynı τ_c değerlerine yol açabilir.

Yapılan bu çalışma da, her bir pik için aktivasyon enerjisi ve ilgi zamanlarını sıcaklığa bağlı olarak hesaplandı ve değişen sıcaklıkla E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin de değiştiği, ancak daha önce yapılan çalışmalarda süper moleküllerin oldukça kompleks yapısına rağmen onların çevresinde dentritik çekirdeklerin yumuşaklığı mezojenik birimlerin korelasyonsuz bireysel hareketler yapmasına izin verir, öyle ki belli bir kapsamda birbirinden bağımsız hareket edebildikleri belirtildi (22). Bir diğer çalışma da ise ¹³C ve kristalografi çalışmaları, yan kolların ve halkaların makrosiklik halkaya sıkıca bağlandığını ve yan kollara bağlı grupların da bağlantılarının sıkı olduğunu göstermektedir. Lipofilik yan kollardaki bağlantı, çoğunlukla kiral merkezlerindeki host ile istenilen hacimdeki aromatik grubun guest'i arasındaki sterik etkileşimleri, diastomerik komplekste önemli T₁ azalmalarının olduğunu ve bunlara enantiomerik gözlemlerindeki tanımlamanın neden olduğunu belirttiler (10).

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak [(S)-N-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan] (C₂₁H₃₅NO₄) olan kiral crown eter maddesinin spektrumu alındı (şekil 5.2). 295 K –330 K aralığında her bir pik için, (T₁) spin-örgü durulma zamanları ölçüldü. Elde edilen verilerden ln T₁'in 1/T'ye karşı grafiği oluşturuldu. Elde edilen doğru denklemlerin lineer olduğu ve eğiminin eksi olduğu görüldü (şekil 5.3). Her bir pik için elde edilen doğru denklemlerinden hareketle molekül içi dipol dipol etkileşmesinden aktivasyon enerjileri E_a ve ilgi zamanları τ_o, τ_c değerleri hesaplandı. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle E_a aktivasyon enerjilerine ve ilgi zamanları τ_o, τ_c değerlerini değerlendirerek protonların moleküler takla hareketi yaptığını söyleyebiliriz.

Farklı sıcaklıklarda her bir pik için hesaplanan T₁ değerleri, sıcaklık artıka arttığı gözlemlendi. Bu sıcaklıklar da her bir pik için farklı aktivasyon enerjileri elde edildi.

Teori ile deneyin benzeşmesinden durulmanın $\omega^2\tau^2 \ll 1$ koşulunda meydana geldiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Apaydın Fevzi, Nükleer Manyetik Rezonans, Beytepe, Ankara **1996**, 7, 20-25
2. Bloch, F.; Phys. Rev., **1946**, 70,460,
3. Slichter, C.P., Principles of magnetic rezonance, **1989**, 2
4. Pedersen, C. J. Am. Chem. Soc., **1967**, 29, 7017
5. Pedersen, C. J. Am. Chem. Soc., **1967**, 29, 2495
6. B. V. S. Murthy, K.P. Ramesh, J. Ramakrishna, Proton NMR study of molecular Dynamics and Phase Transitions in Trimenthyl Ammonium Hexachloro Plumbate, Phys. Stat. Sol. **1999**, 213 ,449
7. Davidson R. B, Bradshaw J. S., Izatt R. M., Dalley N. K., Campana C. F., Isr. J. Chem., **1985**, 25, 33
8. Izatt R. M., Zhu C. Y., Huszthy P., Bradshaw J. S., Enantiomeric Recognition in Macrocycle-Primary Ammonium Cation Systems. In crown Compounds: New York **1992**.
9. Echegoyen L., Kaifer A., Durst H., Schultz R.A., Dishong D.M., Deepa M.G., Gokel G.W., J.Am.Chem., **1982**, 47, 3195
10. Li Y., Echegoyen L., Enantiomeric Recognition Between chiral Triazole-18-crown-6 Ligands and organic Ammonium Cations Assessed by ¹³C and ¹H NMR relaxation Times, J. Org. Chem. 1994, 59, 6539-6542
11. Kleinpeter E., Stoss S., Gabler M. Ve Schroth W., The Stereochemistry of Crown Ethers Magnetic Rezonance in Chemistry, Magnetic Rezonance İn Chemistry, **1989**, 27, 676-683
12. Echegoyen Luis, Kaifer Angel, Durst H., Schultz Ann Rose, Dishong M. Dennis, Goli M. Deepaand Gokel W. George, Dynamics of Crown Ether Cation Complexation Assessed by ¹³C NMR Relaxation Times, J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 5100-5103
13. Köksal F., Çağlayan T., Relaxation Times of Protons in Some Organic Liquids, Pysica 94B, **1978**, 94B, 97-100
14. Kryatova P. Olga, Korendovych V. Ivan, Elena V. Rybak-Akimova, Complexes of benzo 5-crown-5 with protonated primary amines and diamides, Tetrahedron, **2004**, 60, 4579-4588
15. Aksnes W. Dagfinn, Kimtys Liudvikas, Molecular motions in the liquid and solid phases of 3,3- dichloropivalic acid studied by high-field multinuclear magnetic

- resonance, Journal Of Molecular Structure, **1999**, 47, 61-70
- 16.** Machida Yoshio, Nishi Hiroyuki, Nakamura Kouji, Nuclear magnetic resonance studies for the chiral recognition of the novel chiral stationary phase derived from 18-crown-6 tetracarboxylic acid, Journal Of Chromatography A, **1998**, 810, 33-41
- 17.** Richard A. Bartsch, N. Kent Dalley, Vladimir S. Talanov, David W. Purkiss, Howard F. Vogel, Structures of sym-(R) dibenzo-16-crown-5 oxyacetic acids and their alkali metal cation binding, Tetrahedron, **2005**, 61, 8351-8357
- 18.** I. Starke, A. Koch, E. Uhlemann, E. Kleinpeter, Nuclear magnetic rezonance studies and molecular modelling of the solution structure of some dibenzo crown ethers and their complexes, Journal Of Molecular Structure, **1995**, 351, 165-179
- 19.** Lee Wonjae, Bang Eunjung, Beek Chae-Sun, Lee Weontae, Chiral discrination studies of (+)-(18-crown-6)-2,3,11,12-tetracarboxylic acid by high-performance liquid chromatography and NMR spectroscopy, Magnetic Rezonance İn Chemistry, **2004**, 42, 389-395
- 20.** Bang Eunjung, Jung Jin-Won, Lee Won, Lee Woon Dai, Lee Weontae, Chiral recognition of (18-crown-6)-tetracarboxylic acid as a chiral selector determined by NMR spectroscopy, J. Chem. Soc., **2001**, 2, 1685-1692
- 21.** Cuiker R. I., Morillo M., theoretical analysis of nuclear magnetic rezonance experiments on proton transfer in benzoic acid crystals, J. Chem. Phys.A, **1990**, 93(4), 2364-2360
- 22.** Van-Quynh A., Filip D., Cruz C., Sebastiao P.J., Ribeiro A.C., Rueff J.-M., Marcos M., Serrano J.L., , NMR relaxation study of molecular dynamics in columnar and smetic phases of a PAMAM liquid – crystalline co-dendrimer, The European Physical Journal E **2005**, 18, 149-158
- 23.** Davidson B. R., Bradshaw S. J., Jones A. B., Dalley K. N., Christensen J. J., Izatt R.M., Enantiomeric Recognition of Organic Ammonium Salts by Chiral Crown Ethers based on the pyridino-18-crown-6 structure, J. Org. Chem., **1984**, 49, 353-357
- 24.** Balcı Metin, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ÖDTÜ yayıncılık, 2004, 7-263
- 25.** Köylü Mehmet Zafer, Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin İyon Varlığında Ve Yokluğunda NMR T1 Durulma Zamamı İle İncelenmesi (2004 Doktora Tezi)

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. (*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan'ın CDCl_3 çözücüsü içerisinde oda sıcaklığında 400 MHz ^1H NMR spektrumundaki (şekil.5-2) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlı değerleri

Tablo 2. E_a ve τ_o , τ_c nin hesaplanması için şekil 5.3'deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Tablo 3. Şekil 5.2 deki spektrum piklerinin, şekil 5.3 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_o , τ_c)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3-1. Atom çekirdeğinin hareketinin şematik olarak incelenmesi.

Şekil 3-2. Protonun manyetik alanda yönlenmesi ve farklı enerji seviyelerinin gösterilişi.

Şekil 3-3. (a) Proton spinlerinin manyetik alanın olmadığı bir durumda davranışı.
(b).Proton spinlerinin homojen bir manyetik alanda davranışı.

Şekil 3-4.(a) Manyetik alan ile paralel yönlenmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi.
(b) Manyetik alan ile antiparalel yönlenmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi.

Şekil 3-5. Makroskopik bir numunede paralel ve antiparalel yönelen çekirdeklerin presesyon hareketlerinin toplu bir şekilde görünümü.

Şekil 3-6. Manyetik momentin z- ekseninde ve xy- düzleminde olan komponentleri.

Şekil 3-7. Makroskopik bir numunede boyuna (longitudinal) mıknatıslanma M_0 .

Şekil 3-8. Makroskopik bir numunede longitudinal mıknatıslanma'nın rf alanı etkisi ile y- yönüne çevrilmesi.

Şekil 3-9. (a) Normal sabit koordinatlar (Laboratuvar Koordinatları). (b) Trossey tarafından geliştirilen döner koordinatlar.

Şekil 3-10. Mıknatıslanmanın rf alanı ile etkileşmesi sonucu, y' eksenine doğru çevrilmesi ve y' yönünde bir mıknatıslanmanın oluşumu.

Şekil 3-11. İnversion Recovery puls adımının gösterimi.

Şekil 3-12. İnversion Recovery metoduna göre magnetizasyon vektörü M 'nin davranışı.

Şekil 3-13. Gözlenen İversion Recovery adımlarının zamana bağlılık eğrisi

.

Şekil 4-1. 400 MHz NMR cihazı

Şekil 5-1. Kiral Monoaza-15-Crown-5

Şekil 5-2. (*S*)-*N*-benzil-2-isobütil-4,7,10,13-tetraoksa-1-azasiklopenta-dekan'ın CDCl₃ çözücüsü içerisinde oda sıcaklığında 400 MHz ¹H-NMR spektrumu

Şekil 5-3. Tablo 1'deki her pik için ln T₁'in 1/T sıcaklığına göre değişimini gösteren öreğin grafiği

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Çermik'te doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Diyarbakır'da yaptım. 1998 yılında D. Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandım. 2002 yılında buradan mezun oldum. 2004 yılında D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimime başladım.