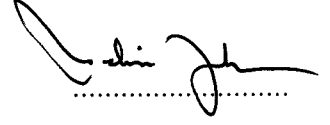
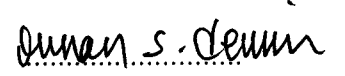


JURİ ÜYELERİ

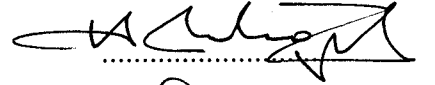
Prof.Dr.Metin BALCI



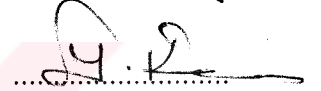
Prof.Dr.Ayhan DEMİR



Prof.Dr.Yavuz TAŞKESENLİGİL



Doç.Dr.Yunus KARA



Doç.Dr.Arif DAŞTAN



11.10.2001 tarihinde 31/308 kararla kurulan jürimiz iş bu Doktora
tezini 25.10.2001 tarihinde kabul etmiştir.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BİSİKLIK ENDOPEROKSİTLERDE
PROTON VE KARBON
ÇEKİRDEKLERİNİN RÖLAKSASYON ZAMANLARI İLE
¹³C-¹H ETKİLEŞME SABİTLERİNİN ÖLÇÜMÜ
VE MOLEKÜLÜN YAPISI İLE KORRELASYONU

105327

Cavit KAZAZ

105327

Yönetici: Prof. Dr. Metin BALCI

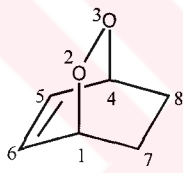
Doktora Tezi

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

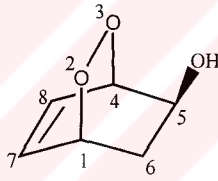
105327

ÖZET

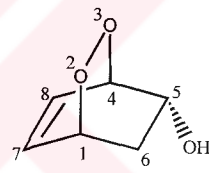
Bazı bisiklik endoperoksit bileşiklerinin (1, 2...) yapıları, proton ve karbon çekirdeklerinin spin-örgü rölaksasyon zamanları ve ^{13}C - ^1H etkileşme sabitleri spektral yöntemlerle incelendi. Bileşiklerin yapıları 1D ve 2D NMR spektroskopisi ile belirlenirken, proton ve karbon çekirdeklerinin spin-örgü rölaksasyon zamanları **inversion-recovery** yöntemi kullanılarak ölçüldü. Bileşiklerin karbon ve proton arasındaki etkileşme sabitleri (J_{CH}) aralıklı geniş bantlı ışınlandırma (**gated decoupling**) yöntemi ile belirlenerek, hibrit orbitalindeki s orbitalinin oranı tesbit edildi.



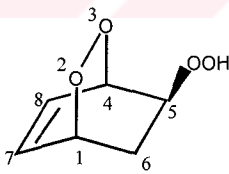
1



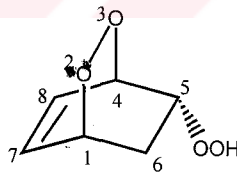
2



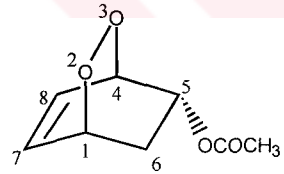
3



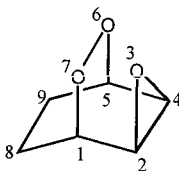
4



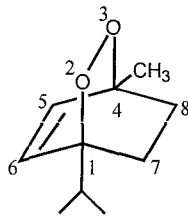
5



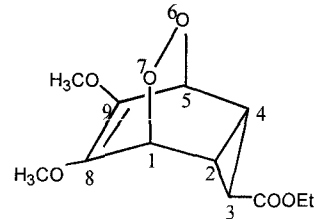
6



7



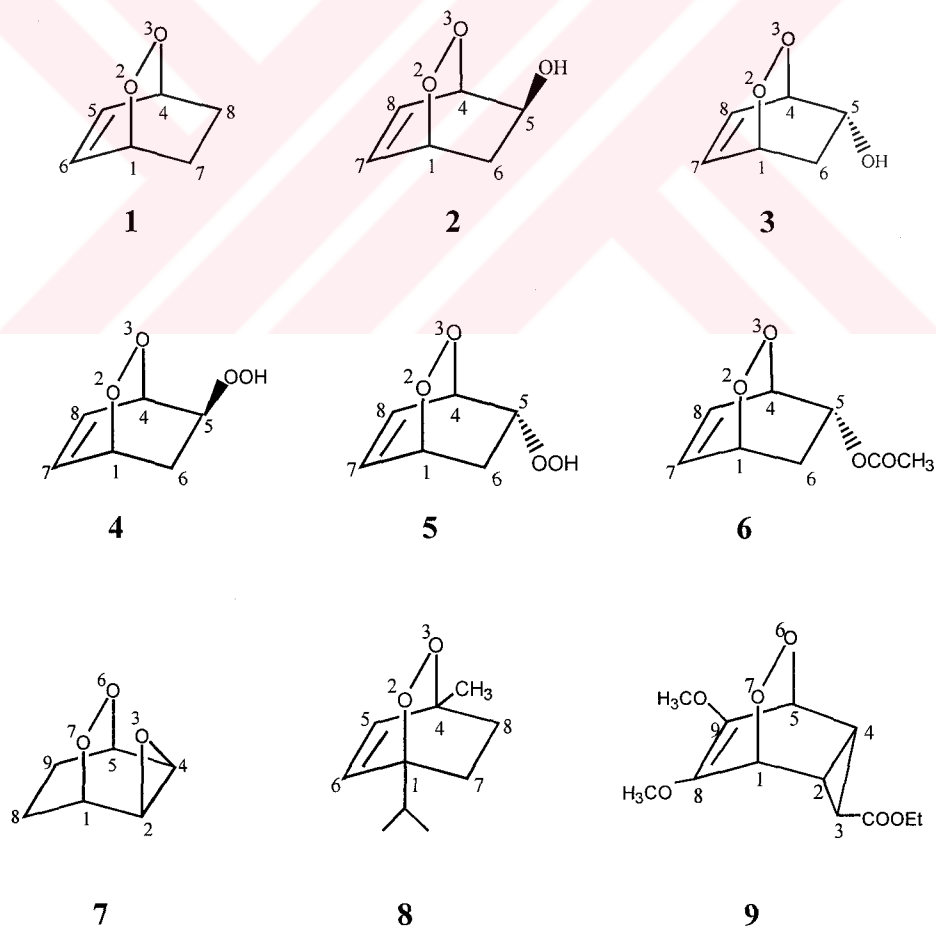
8



9

SUMMARY

The spin-lattice relaxation times T_1 of individual nuclei ^{13}C , ^1H and C-H coupling constants (J_{CH}) of the bicyclo-endoperoxide compounds (**1**, **2**...) were studied by spectral methods. The spin-lattice relaxation times T_1 of individual nuclei ^{13}C , ^1H was measured by inversion-recovery method while the structures of the compounds were obtained by 1D and 2D NMR spectroscopy. C-H coupling constants (J_{CH}) were achieved by means of gated-decoupling method and relative of the s orbital which exists in the hybrid orbital was also assigned with C-H coupling constants.



TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı tarafından desteklenen 95-43, araştırma projesi olup, Prof. Dr. Metin BALCI yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımda her türlü desteği sağlayan ve birlikte çalışmaktan gurur duyduğum, değerli hocam Prof. Dr. Metin BALCI'ya,

NMR cihazına karşı göstermiş oldukları yakın alakadan dolayı, Sayın Rektörümüz Prof. Dr. Yaşar SÜTBEYAZ, Fakülte Dekanımız Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN, Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Hasan SEÇEN ve Dekan Yardımcımız Doç. Dr. Yunus KARA'ya,

Çalışmalarım sırasında tez konusu ile ilgili kaynak sağlayan Araştırma Hastanesi Radyoloji Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Adnan OKUR'a,

Tezin yazılması sırasında yardımlarından yararlandığım Sayın Doç. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU'na,

Bileşiklerin tedarik edilmesinde ve tez konusu hakkında desteklerini gördüğüm, organik kimya gurubu elamanları Sayın Doç. Dr. Arif Daştan, Yrd. Doç. Dr. Hamdullah KILIÇ, Yrd. Doç. Dr. Murat ÇELİK, Yrd. Doç. Dr. M. Emin şENGÜL, Yrd. Doç. Dr. Emine SALAMCI, Yrd. Doç. Dr. Serdar GÜLTEKİN, Yrd. Doç. Dr. Ahmet MARAş, Arş Gör. Nermin şİMşEK ve Arş. Gör. Ebru METE' ye,

Çalışmalarım sırasında, büyük bir fedakarlık örneği göstererek, hep yanıbaşımda bulduğum değerli eşim Mine ve çocuklarım Nadir ile Furkan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Cavit KAZAZ

Ekim-2001

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
1. GİRİŞ	1
1.1. Spektroskopik Yöntemler ve Yapı Tayini.....	1
1.2. NMR Spektroskopisinin Kısa Tarihiçesi, Önemi ve Uygulamaları.....	2
1.3. Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) Yöntemi.....	5
1.4. MRG Yöntemi ve NMR Spektroskopisinin Temel Prensipleri.....	5
1.5. MRG Yönteminde Rölaksasyon Zamanları T_1 , T_2	9
1.6. Manyetik Rezonans Görüntüleme Yönteminin Temel Esasları.....	13
1.7. Manyetik Rezonans Görüntüleme Yönteminde Manyetik Alan Gradyanı.....	16
1.8. MRG Yönteminde Görüntü Eldesi ve Sağladığı Yararlar.....	20
1.9. Organik Bileşiklerde ^1H Çekirdeklerinin T_1 Rölaksasyon Zamanları.....	22
1.10. Organik Bileşiklerde ^{13}C Çekirdeklerinin T_1 Rölaksasyon Zamanları.....	27

1.11. Çalışmanın Amacı.....	36
2. BULGULAR.....	37
2.1. Manyetik Moment.....	37
2.2. Nükleer Manyetik Moment.....	38
2.3. Spin Kuantum Sayısı.....	39
2.4. Enerji Dağılımı ve Rezonans.....	40
2.5. Presesyon Hareketi.....	43
2.6. Radyo-Frekans (rf) Pulsu ve Numune ile Etkileşmesi.....	46
2.7. Rezonans Olayı.....	49
2.8. Rölaksasyon.....	51
2.9. Spin-Örgü Rölaksasyon T_1	53
2.10. Spin-Örgü Rölaksasyon Mekanizması.....	53
2.11. Spin-Spin Rölaksasyon T_2	57
2.12. Fourier Transformasyonu ve NMR Sinyali.....	59
2.13. Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanı T_1 'in Ölçümü.....	66
2.14. Endoperoksit Bileşiklerinde Konstitüsyon Tayini.....	71

2.15. Endoperoksit Bileşiklerinde ^1H -Çekirdeklerinin, Inversion Recovery Yöntemi ile T_1 Spin- Örgü Rölaksasyon Zamanlarının Ölçümü.....	88
2.16. Endoperoksit Bileşiklerinde ^{13}C -Çekirdeklerinin, Inversion Recovery Yöntemi ile T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanlarının Ölçümü.....	99
2.17. ^{13}C -NMR ve Uygulama Teknikleri.....	110
2.18. Geniş Bantlı Işınlama.....	113
2.19. NOE.....	117
2.20. Aralıklı Geniş Bantlı Işınlandırma.....	127
2.21.Aralıklı Geniş Bantlı Işınlandırma Yöntemi ve $^1J_{\text{CH}}$ Tek Bağ Üzerinden Olan Etkileşmeler.....	130
2.22.Endoperoksit Bileşiklerinde Karbon ve Proton Arasındaki Etkileşme Sabitlerinin, Aralıklı Geniş Bantlı Işınlandırma Yöntemi ile Belirlenmesi.....	133
3. DENEYSEL.....	145
3.1. Bileşiklerin Sentezi.....	145
3.2. Numunelerin Hazırlanması.....	145
3.3. Spektrometre.....	145
3.4.1.1D Yöntemleri İçin Kullanılan Spektral Parametreler.....	145
3.4.2. 2D Yöntemleri İçin Kullanılan Spektral Parametreler.....	148

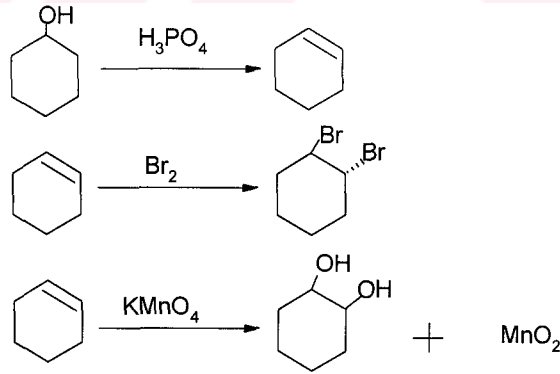
3.4.3. Spin-Örgü Rölaksasyonu İçin Kullanılan Spektral Parametreler.....	149
3.5. ¹³ C-Çekirdeklerinin Exsponansiyel Data Analizleri ve NOE Faktörleri (η_c)	150
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	161
KAYNAKLAR.....	174



1. GİRİŞ

1.1 - Spektroskopik Yöntemler ve Yapı Tayini

Spektroskopik yöntemler ortaya çıkmadan önce, kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen bileşiklerin yapısı, farklı kimyasal yöntemler kullanılarak belirlenmeye çalışılırdı. Kimyacılar bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu elde ettikleri bileşiklerin yapısını tesbit etmek için, ya bilinen tepkimeleri kullanırlar, yada fiziksel özellikleri (erime noktası, kaynama noktası, renk değişimi) ve kimyasal özellikleri bilinen bileşiklerle, bilinmeyen bileşiğin yapısını mukayese ederek, yapı tayinini yapmaya çalışılırdı. Örneğin, siklohegzanol'un asitle reaksiyonundan elde edilen siklohegzan'in yapısının kimyasal yöntemle belirlenmesinde, iki kimyasal metot uygulanmaktadır. Birinci metotta önce alkene halojen katılmakta ve koyu kırmızı renkte olan brom'un rengi renksiz hale dönüşmektedir. İkinci metotta ise potasyum permanganat çözeltisi ile alken reaksiyona girmekte, mor renkte olan potasyum permanganat çözeltisinin renginin, koyu kahverengi çökelek ile renksiz bir sıvı haline dönüşmesi, alkenin varlığı hakkında bilgi vermektedir (Şema 1.1).



Şema 1.1

Bu şekilde, kimyasal yöntemlerle elde edilen bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde, birtakım zorluklarla karşılaşılırdı. Bu zorlukların başında, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşacak ürün yada ürünleri elde etmek için, çok uzun süre geçmesi ve bazen bu süre içerisinde bileşiğin yapısının bozulması, çoğu kez mukayese edilecek bileşiğin bulunamaması, yada kompleks yapıya sahip bileşiklerin bu yöntemlerle tesbitinin

hemen hemen olanak dışı olması gibi nedenler, kimyasal yöntemlerle bileşiklerin yapısını belirlemenin ne kadar güç olduğunu göstermektedir.

Son yıllarda, organik ve inorganik bileşiklerin yapı analizi için çeşitli spektroskopik yöntemler geliştirilmiş ve bu yöntemler farklı alanlarda uygulanmaya başlamıştır. Spektroskopik yöntemlerin bir çok üstün tarafları vardır. Genellikle az miktardaki numune ile yapısal bilgi elde edebileceğimiz gibi, numuneyi geri kazanmak da mümkün olmaktadır. Ayrıca yöntemlerin uygulanması oldukça hızlıdır ve bazen birkaç dakika yeterli olmaktadır. Organik kökenli bileşiklerin yapı analizi için **IR**(Infrared), **UV**(Ultraviolet), **MS**(Mass), **X-Işınları**(X-Ray), **MWS**(Microwave), **Elementel Analiz** ve **NMR** gibi spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, bileşiğin yapısı hakkında ayrı ayrı bilgiler vermekte ve bu bilgilerin biraraya getirilmesi ile yapı tayini yapılmaktadır. X-Işınları ve NMR spektroskopisi hariç diğer spektroskopik yöntemlerin hiçbiri, tek başına bir bileşiğin yapısı hakkında ayrıntılı bilgi vermez. X-Işınları spektroskopisi, bir bileşiğin yapısının kesin olarak belirlenmesinin yanında, ilgili bileşiğe ait bağ uzunluğu, bağ açısı gibi parametreleri de vermektedir. Ancak bu yöntemin katı ve kristal özelliğe sahip bileşiklere uygulanması, ayrıca çok uzun zaman alması (bir numune için yaklaşık bir hafta gibi) bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. NMR spektroskopisini, diğer spektroskopik yöntemlere üstün kılan taraf, kısa süre içerisinde, az miktarda numune ile bir molekülün yapısı hakkında en ayrıntılı bilgiyi vermesidir.

1.2 - NMR Spektroskopisinin Kısa Tarihçesi, Önemi ve Uygulamaları

1945 yılında **Bloch** ve **Purcell** adlı fizikçilerin ilk NMR sinyalini gözlemelerinin ardından, 1953 yılında doğal mıknatısla çalışan, manyetik alan şiddeti düşük (60 MHz – 1.41 Tesla) ve yalnızca proton çekirdeklerini rezonansa getirebilen NMR cihazları piyasaya sunulmuş, bileşiklerin yapı tayininde kullanıldı. ^{13}C çekirdeklerinin sinyali 1957 yılında **Lauterbur** tarafından gözlenmiş olmasına rağmen, ^{13}C çekirdeklerinin proton çekirdeklerine göre duyarlılıklarının az olması, ^{13}C -NMR spektroskopisinin gelişimini belirli bir süre ertelemiştir. ^{13}C çekirdeklerinden spektrum kaydedilmesine 1960 yıllardan itibaren başlandı, ancak bu alandaki asıl önemli gelişmeler 1965 yılında başladı. NMR spektroskopisinin asıl önemi, 1970'li yılların başlarında sıvı helyum

sıcaklığında (4 K, -269 °C) çalışan, süper iletken mıknatıs özelliğine sahip NMR cihazları devreye girmesi ile başlamaktadır. 2000'li yıllarda bu cihazlarda manyetik alan şiddeti 900 MHz (21.1 T)'e kadar ulaşılmıştır.

Manyetik alan şiddeti ve duyarlılığı yüksek olan bu cihazlarda **proton** çekirdeklerinin yanısıra, spin kuvantum sayısı sıfırdan farklı olan $I \neq 0$ ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P gibi çekirdeklerin de rezonans sinyalleri kaydedilmektedir. Bu çekirdeklerden elde edilen spektral verilerin kombinasyonu sonucu, bileşiklerin yapısı ortaya çıkarılmaktadır. NMR spektroskopisi günümüzde kimyanın yanısıra, diğer bir çok alanda (biyokimya, tıp, eczacılık gibi) uygulanmakta olup, ilgili alanlarda çok önemli katkılar sağlamaktadır.

Günümüzde mevcut NMR cihazları ile organik kökenli moleküllerin yapı analizi için farklı NMR teknikleri uygulanmakta olup, bu yöntemlerin vermiş olduğu bilgilerin doğrultusunda bileşiklerin **konstitüsyon**, **konfigürasyon** ve **konformasyonu** tesbit edilebilmektedir. Uygulanan yöntemlerin en önemlilerinden bazıları,

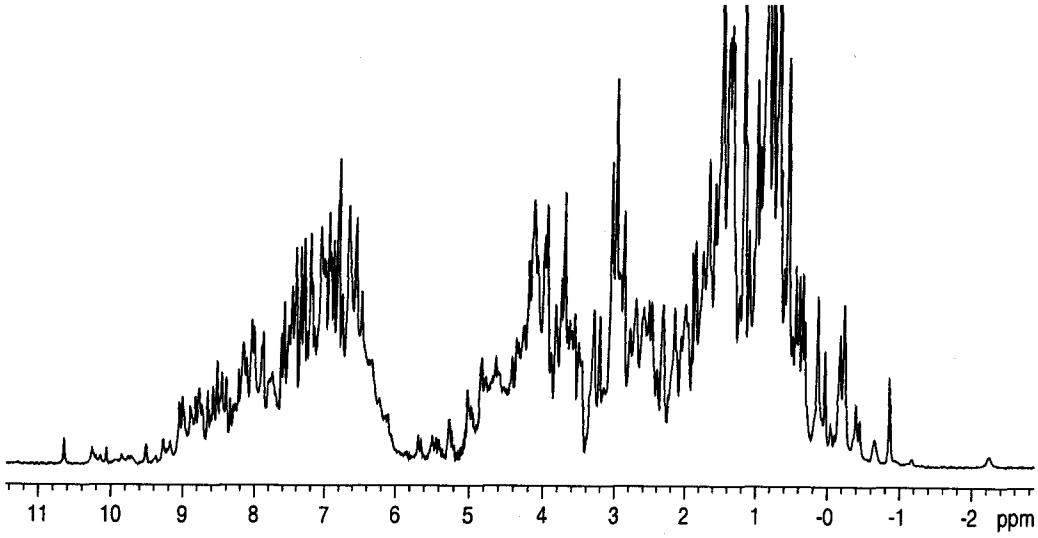
1Dimensional (1D)

^1H -NMR, Çift Rezonans, ^{13}C -NMR, APT, DEPT, NOE-Destekli ^1H - ^{13}C Etkileşmesi, NOE-Diff

2Dimensional (2D)

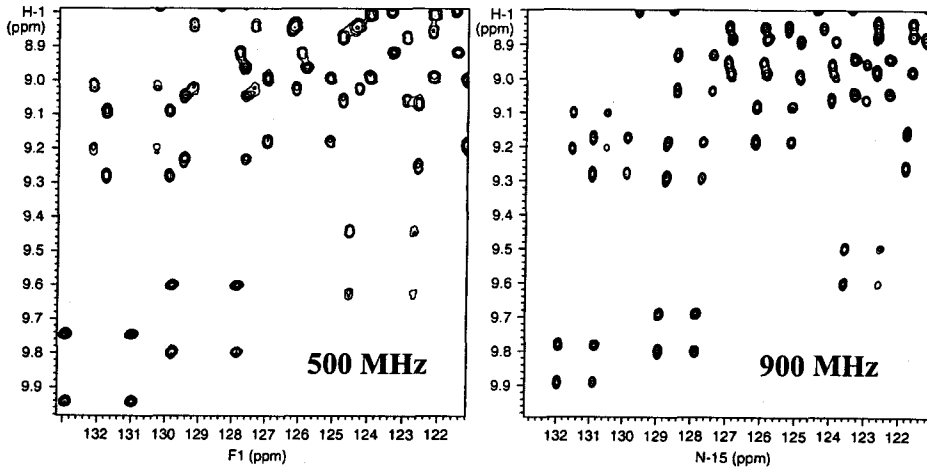
HETCOR, COSY, NOESY, HMBC, INADEQUATE, TROSY ve Spin Eko (T_1, T_2), gibi yöntemlerdir.

Bu yöntemler, modern teknoloji sayesinde manyetik alan şiddeti ve ayırım gücü geliştirilmiş olan NMR cihazlarında, yapısı aydınlatılamayan bir çok bileşiğin hatta enzim ve protein gibi makromoleküllerin de yapısal ipuçlarını karakterize etmek için kullanılmakta ve önemli sonuçlar elde edilmektedir. Örneğin, molekül ağırlığı 10000'den fazla olan 1Mm lizozim (lysozym) enziminin % 90 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ çözeltisi içindeki 900 MHz ^1H -NMR spektrumu¹ Şekil 1.1 ve 101 tane aminoasit ihtiva eden protein molekülünün, azot atomuna bağlı olan protonu veren ^{15}N - ^1H TROSY spektrumu² Şekil 1.2' de görülmektedir.



Şekil 1.1. Enzim bileşiği'nin ^1H -NMR spektrumu 900 MHz (D_2O)

Enzim ve protein moleküllerine ait spektral veriler, manyetik alan şiddeti ve uygulanan NMR tekniklerinin moleküllerin yapı analizinde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir. Bu spektral yöntemlerin bir çoğu bileşiklerin yapı analizinde kullanılmakla beraber, **Spin Eko (T_1, T_2) Rölaksasyon (durulma) zamanları**, tıp da **manyetik rezonans görüntüleme** yada kısaca **manyetik görüntüleme** adı verilen **NMR Imaging** yönteminin de temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.2. Protein bileşiği'nin ^{15}N - ^1H TROSY, 2D-NMR spektrumu 900 MHz

1.3 – Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) Yöntemi

Tıp dünyasında, insan vücudunun iç tarafının, dıştan görüntülenmesi için bir çok yöntem vardır. Uygulama alanlarına göre, bunların en önemlilerinden bazıları şunlardır.

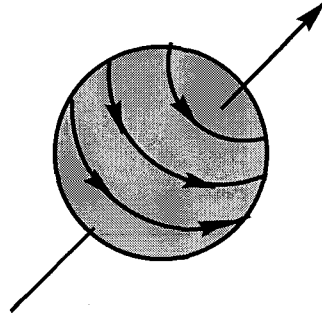
- 1- **Tomografi (Computed Tomography CT)** : Vücutdan X-ışınları geçirmek suretiyle, dokunun elektron yoğunluğunu belirliyerek görüntü elde etme yöntemi.
- 2- **Isotop Scan** : Vücutta yarayı oluşturan yüzey civarına, yada üzerine lokalize olan radyoaktif maddeler ve bunlardan yayılan ışınların oluşturduğu görüntüleme yöntemi.
- 3- **Ultrasound Scan** : Dokulardan kaydedilen seslerin görüntüye dönüştürülmesi yöntemi.
- 4- **Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG)** : Dokulardan NMR sinyallerinin elde edilmesi yöntemi.

Bu yöntemler³ ve benzerlerinin ortak amacı, tıp alanında hastalıkların anlaşılması, tanınması, sınıflandırılması ve tedavi amacıyla geliştirilmiş yöntemlerdir.

MRG yönteminin temel esasları tamamıyla NMR spektroskopisine dayanmaktadır. Dolayısıyla NMR spektroskopisinin temel prensiplerini açıklamak, aynı zamanda manyetik rezonans görüntüleme yönteminin temel prensiplerini açıklamak anlamına gelir. Bu yöntemi oluşturan temel unsurlar NMR spektroskopisinde olduğu gibi atom çekirdeği, radyo-frekans (rf) dalgası ve durgun manyetik alandır.

1.4 – MRG Yöntemi ve NMR Spektroskopisinin Temel Prensipleri

NMR spektroskopisinde olduğu gibi, manyetik rezonans görüntüleme yönteminin de esası atom çekirdeğinin manyetik özelliğine dayanmaktadır. Bir spine sahip olan atom çekirdeğinin kendi eksenini etrafında rotasyon hareketi yaptığı ve bunun sonucu çekirdeğe manyetik özellik kazandırdığı bilinmektedir (Şekil 1.3). Atom çekirdeğinin çevresinde oluşturduğu manyetik özellikler NMR deneyinin temelini teşkil eder.



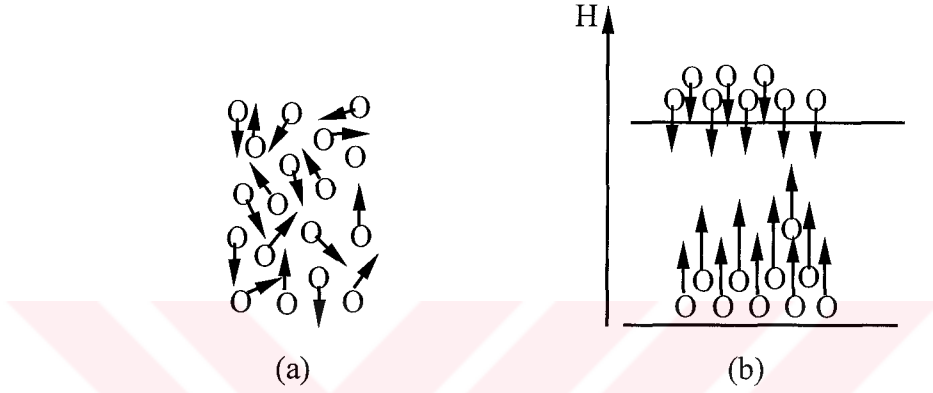
Şekil 1.3

MRG ve NMR deneylerinde incelenen bazı atom çekirdeklerinin spin kuantum sayıları (I) ve jromanyetik sabitlerinin (γ) yaklaşık değerleri Tablo 1.1' de listelenmiştir.

Element	Spin Kuantum Sayısı (I)	Jiromanyetik Sabiti (γ)
Hidrojen (^1H)	1/2	2.79
Karbon (^{13}C)	1/2	0.70
Azot (^{14}N)	1	0.40
Flor (^{19}F)	1/2	2.62
Sodyum (^{23}Na)	3/2	2.21
Fosfor (^{31}P)	1/2	1.13

Tablo1.1

Manyetik rezonans görüntüleme yönteminde, tek bir protondan ibaret olan hidrojen çekirdeğinin insan vücudunda bol miktarda bulunması ve duyarlılığı nedeniyle diğer çekirdeklere göre daha çok tercih edilmektedir. Atom çekirdekleri dış manyetik alanın olmadığı bir ortamda gelişigüzel olarak yönlendirilirler (Şekil 1.4 a).



Şekil 1.4

Çekirdekler üzerine bir manyetik alan uygulandığı zaman, atom çekirdeklerinin manyetik momentleri, manyetik alana paralel yada antiparalel yönlendirilirler (Şekil 1.4 b). Antiparalel yönlenen çekirdeklerin enerji düzeyi, paralel yönlenen çekirdeklerin enerji düzeyinden yüksektir. Enerji düzeyleri arasındaki popülasyon farkı oldukça küçüktür. Örneğin, manyetik alan şiddeti 4.7 Tesla olan bir ortamda 800.006 proton çekirdeği olduğunu düşünecek olursak, paralel yönlenen yani düşük enerji seviyesine sahip olan çekirdeklerin sayısı 400.006 iken, daha yüksek enerji seviyesine sahip çekirdeklerin sayısı 400.000 olacaktır. NMR deneyinde, enerji düzeyleri arasındaki bu küçük popülasyon farklılığı, paralel yönlenen çekirdeklerin dışarıdan alacakları enerji ile antiparalel konuma geçmesini sağlar. Çekirdeklerin antiparalel konuma geçmesine **spin çevrilmesi** denir.

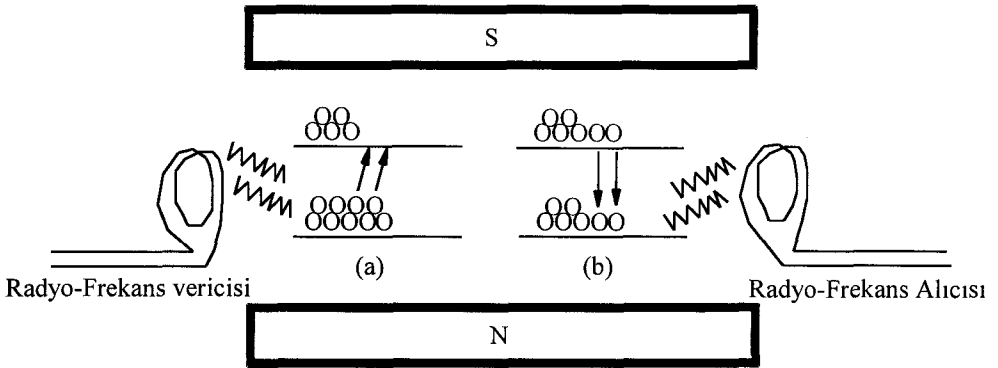
Böylece NMR sinyalini oluşturmak için numune üzerine frekansı ν olan elektromanyetik ışınım enerjisi gönderilir. Bu enerji ile iki enerji düzeyi arasındaki bazı spinler ters yönlendirilir. Bu işlem boyunca absorblanan enerji, radyo-frekans alıcısı (rf)

tarafından kaydedilerek, NMR spektrumlarına dönüştürülür. Bu olaya **rezonans** adı verilmektedir. Rezonans olayı,

$$\begin{aligned} \nu &= \text{Rezonans Frekansı} & \mathbf{H}_0 \\ \gamma &= \text{Jiromanyetik Sabiti} & \nu = \gamma \frac{\mathbf{H}_0}{2\pi} \end{aligned} \quad (1)$$

formülüyle ifade edilir. Enerji absorblanması, her iki enerji düzeyinin popülasyonu eşit oluncaya kadar devam eder. Bu spinlerin doygunluğu (saturation) olarak bilinir. Spinler doygunluğa ulaştınca NMR sinyalleri kaybolur. Sonuçta enerji düzeyleri arasındaki popülasyon farkı ve net absorblama enerjisi NMR sinyalinin şiddetini belirler. Manyetik alan içerisinde çekirdek içerisinde yalnızca altı tanesinin bu enerjiyi absorblaması ve bunun sinyale dönüştürülmesi, NMR spektroskopisinin çok duyarlı bir yöntem olduğunun göstergesidir.

NMR spektroskopisinin çalışma prensibi Şekil 1.5'de görülmektedir. Radyofrekans (rf) enerjisi olarak bilinen **puls** bir coil vasıtasıyla numune üzerine gönderilerek numune içerisindeki tüm çekirdekler aynı anda rezonansa getirilir (Şekil 1.5 a).

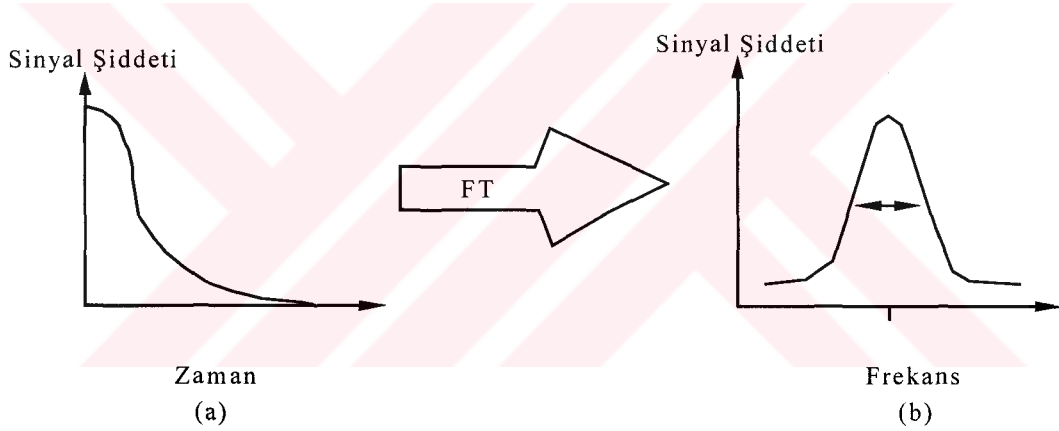


Şekil 1.5

Rf puls'u uygulandığında ve rezonans şartları yerine getirildiği zaman, enerji düzeyinde çekirdek sayısı eşitlenir. Puls kaynağı kapatıldığı zaman çekirdekler absorblamış oldukları enerjiyi çevreye yani örgü'ye vermek suretiyle eski konumlarına dönerler.

Bu olay sırasında geçen süreye, T_1 ile gösterilen **spin-örgü rölaksasyon (durulma) zamanı** denir. Bu süre içerisinde geçen olaylar, radyo-frekans (rf) alıcısı tarafından tesbit edilebilir ve ölçülebilir (Şekil 1.5 b). Böylece NMR spektrometresinde, bir çekirdeğin absorblanmış olduğu enerji ve rölaksasyon zamanı gözlenebilir.

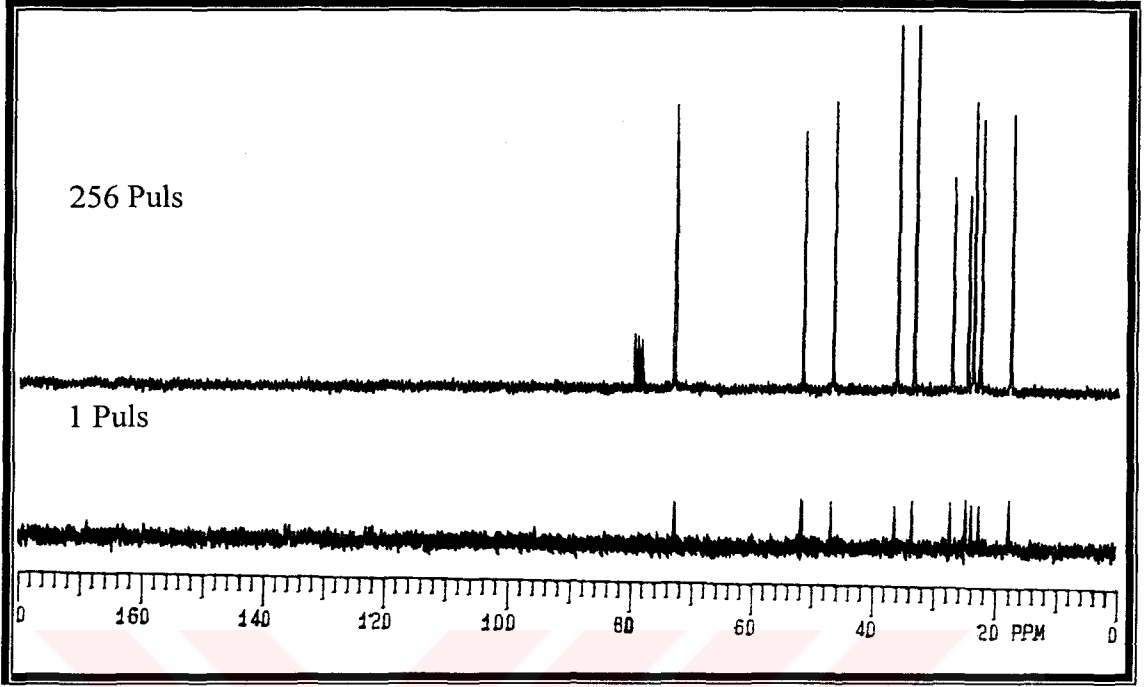
Modern NMR spektrometresinde coil vasıtasıyla kaydedilen sinyal bir exponansiyel fonksiyondur. Bu sinyal **FID (Free Induction Decay)** sinyali olarak bilinir ve direkt analizi yapılamaz (Şekil 1.6 a). Ancak **zamana** dayalı olan bu fonksiyonun, **frekansa** dayalı bir fonksiyona dönüştürülmesi mümkündür (Şekil 1.6 b). Bu dönüşüm kısaca **FT** adını verdiğimiz **Fourier Transformation** tekniği ile yapılır.



Şekil 1.6

1.5 – MRG Yönteminde Rölaksasyon Zamanları T_1 , T_2

Atom çekirdeklerinin enerji seviyeleri arasındaki popülasyon farkının küçük olması, makro moleküllerin NMR sinyallerinin, gürültü altında kaybolmasına neden olmaktadır. Ancak NMR sinyallerinin şiddetlerinin artırılması mümkündür. Bunun için yüzlerce, binlerce spektrum bilgisayar aracılığı ile toplanır ve NMR sinyallerinin şiddeti artırılır. Örneğin, mentol bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda, tek bir puls ile alınan NMR sinyallerinin şiddeti zayıf iken, 256 puls ile kaydedilen NMR spektrumundaki sinyaller belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Mentol Bileşiği'nin ^{13}C -NMR Spektrumu 200 MHz (CDCl_3)

NMR spektroskopisinde sinyal şiddetinin gürültüye oranı

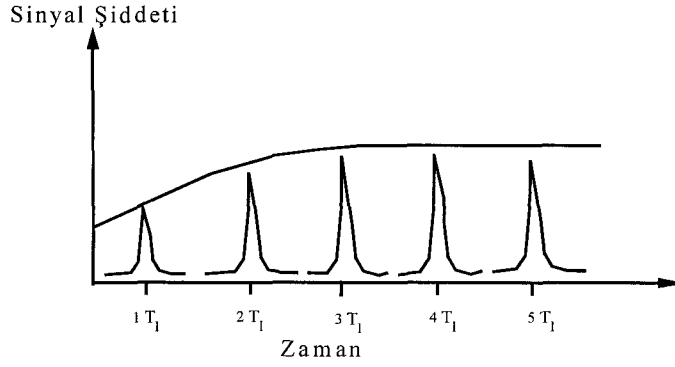
S = Sinyal (Signal)

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = n^{1/2} \left(\frac{S}{N}\right)_1 \quad (2)$$

N = Gürültü (Noise)

formülüyle gösterilmektedir. Bu eşitlik pulslar arası bekleme süresi adını verdiğimiz **delay time – repetition time** erteleme yada tekrarlanma süresinin çok kısa olması halinde geçerli değildir. Bunun nedeni **spin-örgü rölaksasyon** zamanına dayanır. Spin-örgü rölaksasyon zamanı karakteristik bir zaman sabitine sahiptir ve aynı zamanda manyetik görüntüleme yönteminin de esasını oluşturur. NMR deneylerinde pulslar arası bekleme süresi **Tr** (repetition time) çok kısa olursa, uyarılmış çekirdeğin temel hale dönmesi için yeterli zaman olmaz, dolayısıyla azalan populasyon farkından dolayı, sinyal şiddeti azalır. Eğer pulslar arası bekleme süresi çok uzun tutulursa, atom çekirdeklerinin geri dönmesi için yeterli zaman olacak, dolayısıyla çekirdekler daha fazla enerji absorblayacağından sinyal şiddeti artacaktır.

Böylece radyo frekans (rf) enerjisi uygulanmadan önce, pulslar arası bekleme süresi (T_r) ne kadar uzun tutulursa, ikinci NMR sinyalinin sinyal şiddeti o kadar büyük olacaktır (Şekil 1.8).

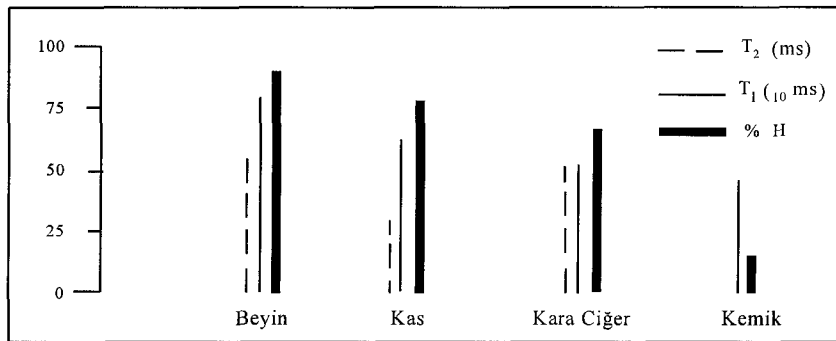


Şekil 1.8

NMR spektrumlarındaki pulsların sayısı ile sinyal şiddetinin gürültüye oranı arasındaki toplam artışı hesaplamak için,

$$(S/N)_n = n^{1/2} (S/N)_1 (1 - e^{-Tr/T1}) \quad (3)$$

formülü kullanılmaktadır. Eşitlik (2) ve (3)'ün birbirine eşit olması ancak tekrarlanma süresi (pulslar arası bekleme süresi) T_r 'nin $3 T_1$ 'den büyük olması halinde sağlanabilir. Bir moleküldeki atom çekirdeklerinin T_1 rölaksasyon zamanları molekülün yapısına ve örgüye bağlıdır. Böylece T_1 değerleri moleküllerin yapısı ve onların çevresi hakkında bilgi sağlar. Örneğin saf su molekülü içindeki proton çekirdeklerinin T_1 değeri yaklaşık 3 saniye (s) iken, insan dokusundaki su protonlarının T_1 değeri, dokunun türüne bağlı olarak 0.2 ve 0.8 s arasında değişmektedir (Tablo 1.2).



Tablo 1.2

Manyetik rezonans görüntüleme yönteminde bir diğer rölaksasyon mekanizması, T_2 ile gösterilen **spin-spin rölaksasyon** mekanizmasıdır. Bu mekanizma, atom çekirdekleri üzerine bir manyetik alan uygulandığı zaman, çekirdeklerin absorblamış oldukları enerjiyi ya komşu moleküllere yada bir spinin diğer spine enerjisini vermek suretiyle dengeye ulaştığı süre olarak bilinir. T_2 spin-spin rölaksasyon zamanı, T_1 spin-örgü rölaksasyon zamanından bağımsızdır. Serbest su molekülleri sabit bir alan genişliğinde, komşu moleküllerin gelişigüzel hareketlerinden dolayı, hiçbir zaman homojen değildir. Bundan dolayı, su moleküllerine bağlı yüzey çevresi ve onların lokal manyetik alanları ortalama olarak sıfır sayılmaz. Sonuç olarak aynı atomdan elde edilecek olan NMR sinyali, iki molekül içerisinde farklı rezonans frekanslarına sahip olacaktır. Bu frekans farklılıkları, lokal alan genişliğindeki farklılıkların magnetizasyonuna bağlıdır. Lokal alan genişliğindeki bu farklılıklar, moleküllere ait NMR spektrumlarındaki sinyallerin çizgi genişliğinin,

$$\Delta H = \text{Çizgi Genişliği (Line Width)} \quad \Delta H = 1/\pi T_2 \quad (4)$$

formülüne göre değişmesine yol açar. Formül (4)'deki ΔH maksimum yükseklikteki spektrumun yarısıdır. Bu sonuçlar, insan vücudunda bol miktarda bulunan su molekülündeki hidrojen çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının, mevcut patolojik değerlerle yer değiştirebileceğini göstermektedir (Tablo 1.3).

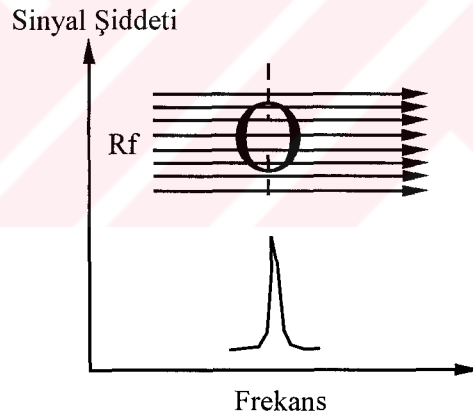
Doku	Normal T_1 (s)	Tömürlü T_1 (s)
Göğüs (Breast)	0.36	1.08
Kemik (Bone)	0.55	1.02
Kara Ciğer (Liver)	0.57	0.83
Deri (Skin)	0.61	1.04
Dalak (Spleen)	0.70	1.11
Mide (Stomach)	0.76	1.23
Ak Ciğer (Lung)	0.78	1.10
Prostat (Prostate)	0.80	1.11
Tiroid bezi (Thyroid)	0.88	1.07
İdrar kesesi (Bladder)	0.89	1.24
Uratus	0.92	1.39

Tablo 1.3

Rölaksasyon zamanları içindeki bu değişiklikler manyetik rezonans görüntüleme yönteminin kaynağını oluşturur.

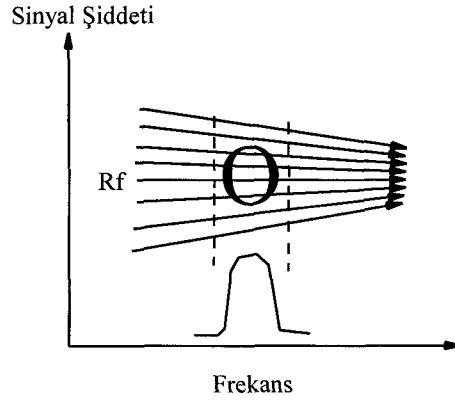
1.6 – Manyetik Rezonans Görüntüleme Yönteminin Temel Esasları

Bir NMR deneyinde, ilgili nesne homojen manyetik alan içerisine yerleştirildiğinde, uygulanan manyetik alan genişliği, incelenecek nesne için tüm noktalarda eşittir. Böylece insan vücudunun yumuşak dokularında bulunan su molekülündeki hidrojen atomları, uygulanan manyetik alan genişliğinde (uzaydaki konumları gözönüne alınmaksızın) aynı rezonans frekansına sahip olacaklardır. Örneğin su ile doldurulmuş bir tüp'e radyo frekans (rf) enerjisi verilerek ışınlandırılırsa, tüm hidrojen çekirdekleri aynı düzlem üzerinde olacağından, su molekülünden keskin bir singlet elde edilecektir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9

Oysaki insan vücudundaki su moleküllerinden görüntü elde edilirken, düzlem üzerindeki çekirdeklerin uzaydaki konumlarını da dikkate almak gerekir. Bu da ancak bir manyetik alan içerisinde, belirli bir eksen boyunca lineer bir şekilde değişen, **manyetik alan gradyanı** oluşturmak suretiyle sağlanır. Bu olay sağlandığında farklı pozisyonlardaki hidrojen atomları, farklı manyetik alan genişliklerinin de ortaya çıkacak ve rezonans şartlarına göre farklı rezonans frekanslarına sahip olacaklardır. Bunun sonucunda su sinyali geniş bir sinyal verecektir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10

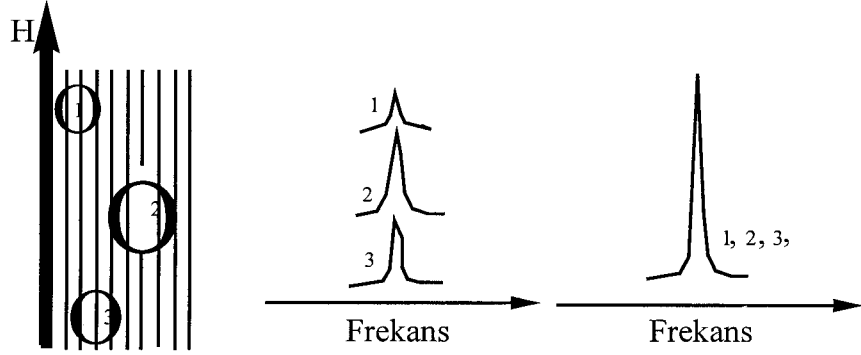
Spektrum içerisindeki belirli pozisyonlardaki **sinyallerin şiddeti** ise rezonans şartları sağlandığında, manyetik alan şiddetine maruz kalan, hidrojen atomlarının sayısı ile doğru orantılı olacaktır.

Lineer manyetik alan gradyanı ile rezonans şartları sağlandığında su mühtevasından elde edilen sinyal şiddeti bir çizgi boyunca, direkt olarak ölçülebilir. Bu lineer alan gradyanı, su yoğunluğunun MRG spektrumunda frekans eksenine üzerine odaklanmasını temin eder.

Frekans rezonansı ve hidrojen çekirdeklerinin uzaydaki konumları arasındaki korelasyonu MRG yönteminde görüntüyü sağlar.

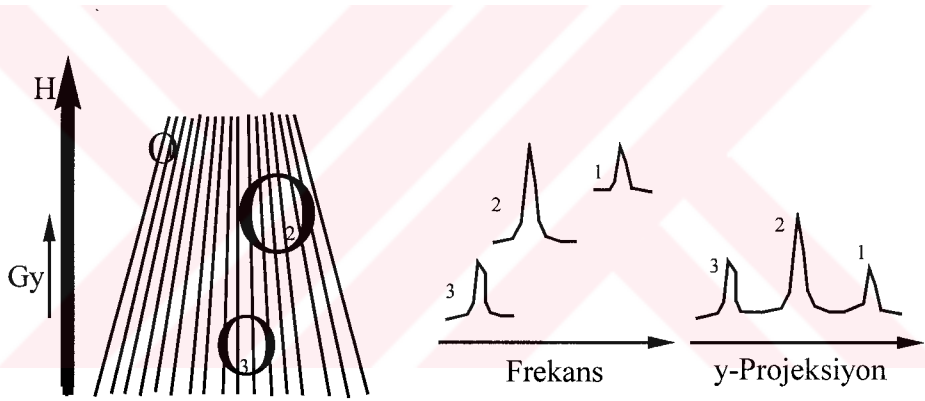
İlgili nesneden çapraz (cross-section) bir görüntü elde edilmesi, projeksiyonun farklı açılardan yeniden düzenlenmesini gerektirir. Bu da durgun haldeki nesneyi muhafaza ederek, görüntü elde edilecek düzlem içinde, nesne civarında manyetik alan gradyanına rotasyon hareketi yaptırmak suretiyle yapılır.

Farklı çaplardaki içi su dolu 3 tüp manyetik alan gradyanının mevcut olduğu, yada olmadığı durumunda kaydedilen rezonans sinyallerini göstermektedir. Üç farklı tüpdeki tüm çekirdeklerin pozisyonları dikkate alınmazsa, rezonans frekansları tek bir singlete sahiptir (Şekil 1.11).



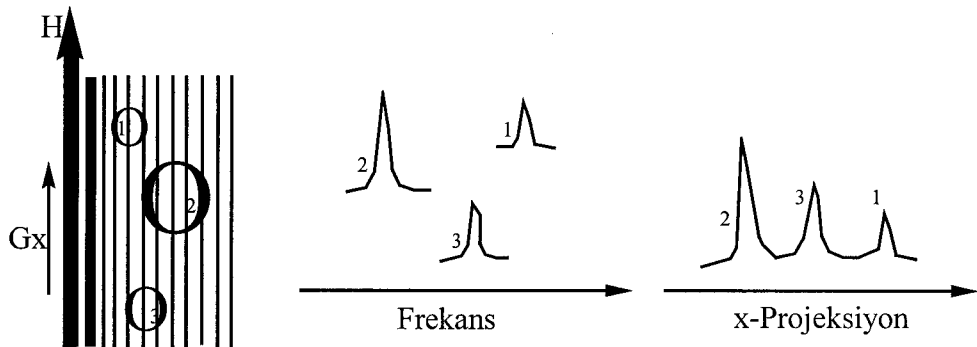
Şekil 1.11

Y eksen gradyanı G_y , bu üç farklı tüpe uygulandığı zaman, bu tüplerin rezonans frekansları 3-2-1 şeklinde sıralanır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12

X eksen gradyanı G_x , uygulandığında ise çekirdeklerin rezonans frekansları 2-3-1 şeklinde sıralanır (Şekil 1.13).



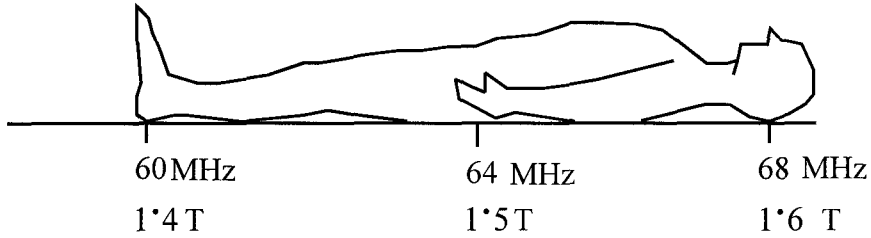
Şekil 1.13

Bu projeksiyonlar bilgisayar teknikleri ile yeniden yapılandırılarak, dokulardan görüntü elde edilir. Su dolu tüplerin çapraz görüntüsü Lauterbur⁴ tarafından gözlenmiştir.

1.7 – Manyetik Rezonans Görüntüleme Yönteminde Manyetik Alan Gradyanı

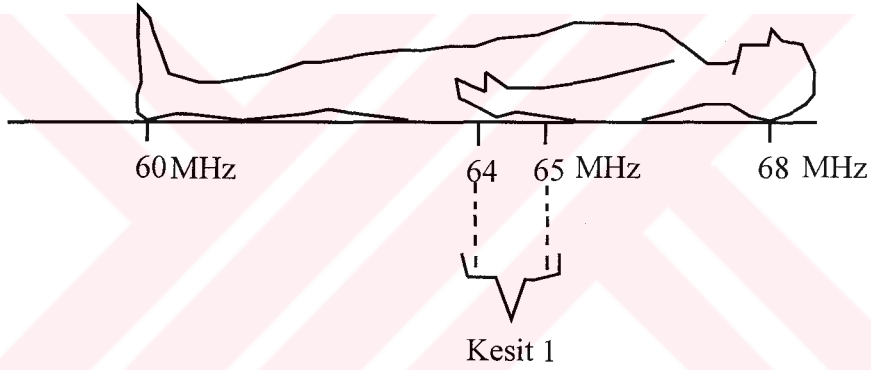
MRG ve NMR cihazlarında homojenliği sağlamak için (**shimming**) adı verilen shim sargıları kullanılır. MRG cihazına giren bir hastanın da aşağı yukarı homojen bir manyetik alanda olduğu düşünülürse, vücutta bulunan tüm protonların aynı larmor frekansı (ω) ile presesyon hareketi yapacaklardır. Proton çekirdeklerinin uyarılması için de radyo-frekans (rf) pulsunun gerekliliği kabul edilir. Ancak MRG cihazında durum biraz değişiktir. MRG cihazında⁵ insan vücudunun belirli bir kesitini incelemek için, dış manyetik alan üzerine değişik lokasyonlarda, değişik şiddete sahip ikinci bir manyetik alan uygulanır.

Böylece bu ikinci manyetik alan ile birlikte insan vücudunun manyetik alan dağılımı değişir. Bu ek manyetik alana gradyan (**gradient**) alan denir ve gradyan sargıları **gradient coil** vasıtasıyla elde edilir, aynı zamanda da dış manyetik alanı modifiye eder. İnsan vücudunun manyetik alan şiddeti, ayaklardan başa doğru gidildikçe değişiklik gösterir (Şekil 1.14).



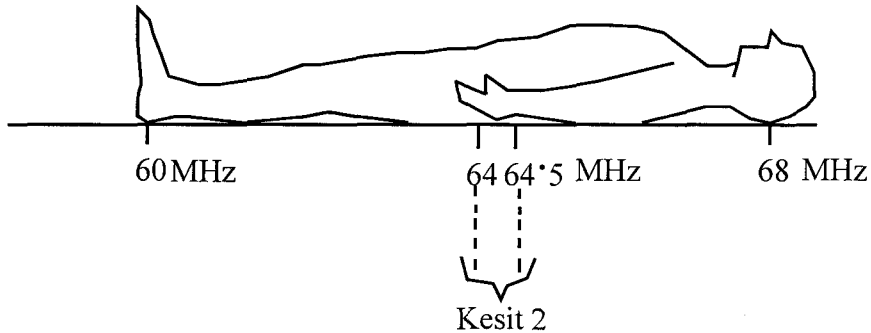
Şekil 1.14

Bu nedenle protonlar farklı kesitlerde, farklı frekanslarda hareket edecekleri için protonlar üzerine etki eden manyetik alan kuvvetleri de birbirinden farklı olacaklardır. Gradyan sargıları bir düzlem boyunca lineer olarak değişebildiği için, sadece aksiyal kesitleri görüntülemekle kalmayıp, hastayı hareket ettirmeksizin tüm düzlemleri görüntülemeyi sağlayabilir. İnsan vücudundaki belirli kesitleri incelemeye olanak sağlayan gradyana **kesit belirleyici gradyan** (slice selecting gradient) adı verilir. Kesit kalınlığını belirlemek için iki farklı yol izlenir. Bu yollardan birisi radyo-frekans dalgasının bant genişliğini değiştirmek, diğeri ise gradyan alanın eğimini modifiye etmektir. Örneğin, manyetik alan içerisindeki hastaya belirli frekansa sahip radyo-frekans dalgasının yerine, belirli aralıkta tüm frekansları içine alan radyo-frekans dalgası gönderilirse o aralıkta bulunan bölge belirlenmiş olur (Şekil 1.15).



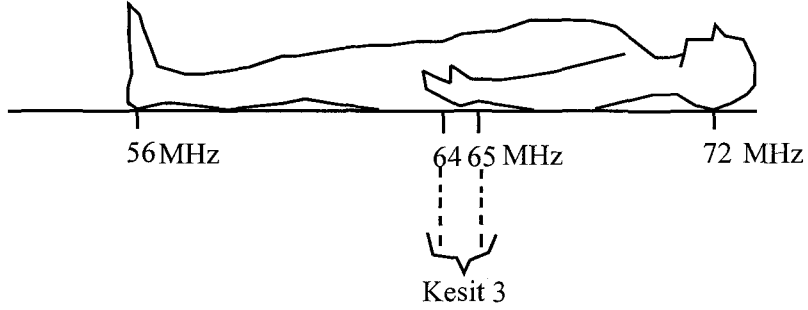
Şekil 1.15

Aralık büyüdükçe kesitin alanı genişler 64 ve 65 MHz aralığında geniş bir kesit alanı gözlenirken, 64 ve 64.5 MHz aralığında kesit alanı daha da daralmakta ve bu aralıklardaki proton çekirdekleri rezonansa getirilmektedir (Şekil 1.16).



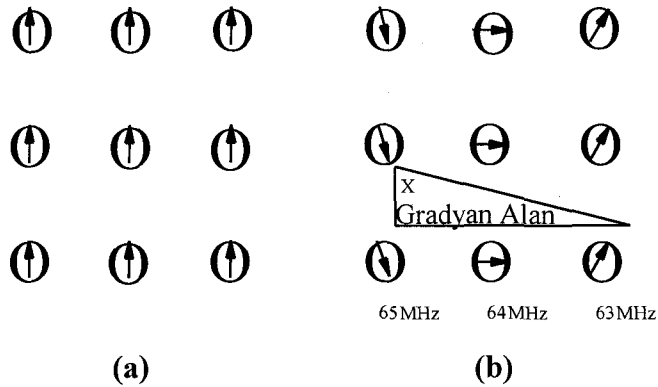
Şekil 1.16

Kesit kalınlığını belirleyen bir diğer yol, gradyan alan eğimini modifiye etmektir. Yani radyo-frekans aralığı aynı kalacak şekilde hastayı hareket ettirmeksizin, gradyan alanın eğimi artacak yada azalacaktır. Örneğin, daha dik eğimli gradyan alan hastanın ayaklarında 56 MHz, kafasında 72 MHz'lik bir manyetik alanın ortaya çıkmasına sebep olur (Şekil 1.17).



Şekil 1.17

Bu kesitlerden radyo-frekans sinyallerinin alınması ve görüntü haline dönüştürülmesi, radyo-frekans dalgası gönderildikten sonra aktifleşen diğer gradyanlara bağlıdır. Belirli bir kesitte aynı larmor frekansı ile presesyon hareketi yapan kolonlardaki protonlar Şekil 1.18 a'da görülmektedir. Bu protonlar üzerine xyz koordinat sisteminde x yönünden, soldan sağa doğru azalacak şekilde, başka bir gradyan alan uygulanırsa protonların presesyon frekanslarında da soldan sağa doğru bir azalma gözlenir ve protonlar farklı frekanslarda NMR sinyalleri üretirler (Şekil 1.18 b). Bu uygulanan gradyana **frekans kodlama gradyanı** (frequency encoding gradient) adı verilir.

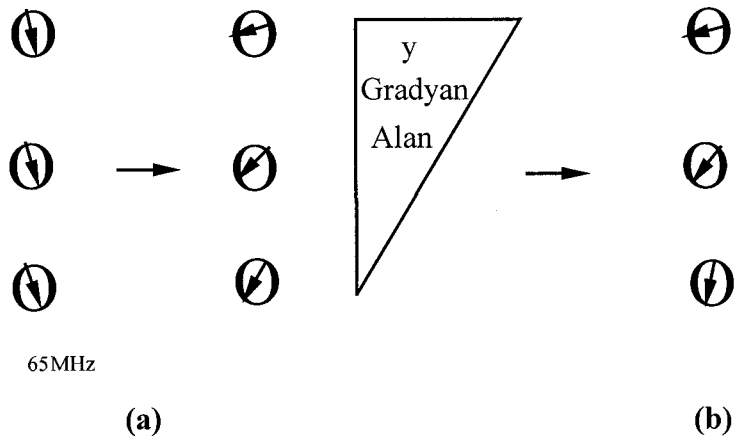


Şekil 1.18

Ancak aynı kolonda bulunan protonların frekansları değişmemekte, dolayısı ile protonların uzaydaki konumları da belirlenmemektedir. Bunun için **y** yönünde **faz kodlama gradyanı** (phase encoding gradient) adı verilen başka bir manyetik alan gradyanı kullanılmaktadır. Bu yolla protonların presesyon hızları etkilendikleri manyetik alanın şiddeti ile artacak ve hız artışı yukarıdan aşağıya doğru azalacaktır (Şekil 1.19 a). Gradyanın etkisi ortadan kalktığı zaman, aynı kolonda, aynı fazda olan proton çekirdeklerinin fazları değişecektir (Şekil 1.19 b). Tüm bu gradyanların uygulanmasından sonra elde edilen sinyal, farklı sinyallerin karışımıdır. Bu sinyaller kaynaklandıkları yere bağlı olarak farklı frekanslarda yada aynı frekanslarda olup, farklı fazlardadır.

Fourier transformasyon adını verdiğimiz teknik ile bilgisayar belirli frekans ve fazda ne miktarda sinyal kaydedileceğini analiz edebilir. Böylece belirli bir frekans ve faza sahip olan sinyalin, incelenecek olan kesitin hangi kısmından meydana geldiği tesbit edilebilir.

Fourier dönüşümü sinyal şiddetini verdiği için, belirli bir sinyal şiddetinin, belirli bir lokasyona yerleştirmesi ile MRG görüntüsü elde edilir.



Şekil 1.19

1.8 – MRG Yönteminde Görüntü Eldesi ve Sağladığı Yararlar

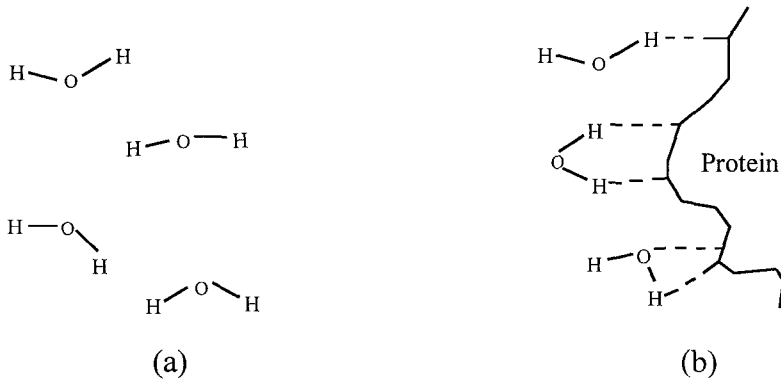
MRG yönteminde, farklı dokulardan tayin edilen görüntüleme şiddeti (**I**) (5) formülü ile

ρ (**H**) = Su mühtevası

$$Te = \text{Sinyal eldesi ve uyarılma arasındaki erteleme süresi} \quad \mathbf{I} = \rho (\mathbf{H}) \{ 1 - e^{-Tr/T1} \} e^{-Te/T2} \quad (5)$$

ifade edilir. Bu eşitliğe göre manyetik rezonans görüntüleme yönteminde, doku fazla miktarda su ihtiva ettiği zaman görüntü açık renkli olarak ortaya çıkar ve T_2 spin-spin rölaksasyon zamanı **uzun**, T_1 spin-örgü rölaksasyon zamanı **kısadır**. Bu da insan vücudundaki dokulardan elde edilen görüntünün açık yada koyu olmasını, suyun miktarına bağlı olarak değişeceğini gösterir. İnsan vücudunda su miktarının dokudan dokuya değiştiği tesbit edilmiştir (Tablo1.2). Ayrıca insan vücudundaki su miktarının değişimine, iklim, yaşlanma, beslenme, ilaç terapi gibi nedenlerin etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle yaşlanmayla birlikte dokulardaki su miktarının giderek azaldığı gözlenmiştir.

Bazı dokularda su molekülleri, farklı hücre yapılarına maruz kalabilir. Bu da su moleküllerini kompleks hale getirir. Bu dokularda su moleküllerindeki hidrojen çekirdeklerinin rölaksasyon mekanizmasını tarif etmek çok zordur. Biyolojik dokularda iki tür su molekülü vardır. Bunlar serbest hareket eden (**Pfree**) su molekülleri Şekil 1.20 a ve hücre membranı, protein gibi makro moleküllerin yüzeyine bitişik (**Pbound**) olan Şekil 1.20 b su molekülleridir



Şekil 1.20

Makro moleküllere bağlı olan su moleküllerinin hidrojen çekirdekleri absorblamış oldukları enerjiyi, çevreye yani örgüye hızlı bir şekilde transfer ettikleri için, dengeye dönme süreleri, yani spin-örgü rölaksasyon zamanları (T_{1b}), serbest haldeki su moleküllerinin spin-örgü rölaksasyon zamanları (T_{1f})'den 1000 kez daha kısadır. Serbest ve makro moleküllere bağlı olan su molekülleri NMR spektrumunda farklı sinyal oluşturmazlar. Bu moleküller ortalama tek bir sinyal üretirler. Bunların T_1 rölaksasyon zamanları,

$$T_{1b} = T_{1f} = \text{Rölaksasyon zamanı} \quad 1 \quad P_b \quad P_f$$

$$P_b = P_f = \text{Bitişik ve serbest su} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{P_b}{T_{1b}} + \frac{P_f}{T_{1f}} \quad (6)$$

moleküllerinin % oranı

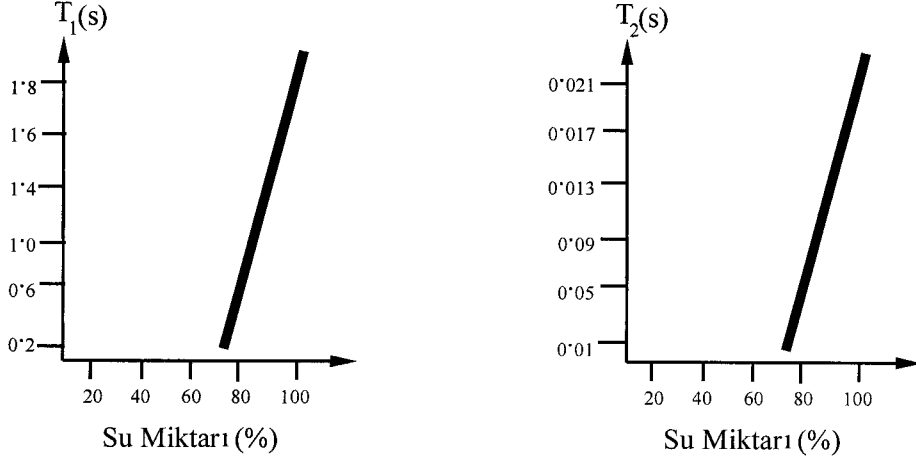
formülüyle gösterilir ve T_{1f} 'in rölaksasyon süresi, T_{1b} 'den daima büyüktür ($T_{1f} > T_{1b}$). Üstteki formül (6),

$$T_1 \approx T_{1b}/P_b = T_{1b}/(1-P_f) \quad (7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu formülde, bir dokunun T_1 değeri T_{1b} sabitiyle tayin edilebilir. T_{1b} 'nin değeri hücre yapısındaki iç etkileşmelere bağlıdır. Oysa T_1 'in değeri yalnızca serbest hareket eden su moleküllerine bağlıdır.

Serbest haldeki su miktarının artması, bir dokunun toplam su miktarının artmasına neden olur. Böylece bir dokunun hem T_1 hem de T_2 değeri, su miktarının artmasına bağlı olarak artış gösterir (Şekil 1.21).

Rölaksasyon zamanları dokudaki su miktarının farklılığına bağlıdır. Örnek olarak bir dokunun su miktarının % 1 artması, rölaksasyon zamanlarında yaklaşık olarak % 8 oranında bir artışa yol açacaktır.



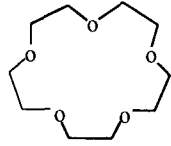
Şekil 1.21

Sonuç olarak, insan vücudundaki farklı dokular, farklı su yoğunluğuna sahiptir ve benzer şekilde tömürlü dokuların su yoğunluğu, tömürlü olmayan dokuların su yoğunluğundan farklıdır. Bu farklılık su molekülüne ait proton çekirdeklerinden elde edilen rölaksasyon zamanlarının değişmesine yol açar. Tömürlü dokulardan elde edilen rölaksasyon zamanları, tömürlü olmayan dokulardaki rölaksasyon zamanları ile karşılaştırıldığında, aynı olmadığı gözlenir. Bu değişiklik sonucunda spin-spin yada spin-örgü rölaksasyon zamanları uzun yada kısa süreleri içerir. Bu sürelerin uzun yada kısa olması, proton çekirdeklerinden kaydedilen rezonans sinyallerinin sinyal şiddetini belirler. MRG yönteminde sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi ve bu görüntülerin açık veya koyu olmasına bağlı olarak tıp’da bir çok hastalığın teşhisi sağlanmaktadır. MRG yöntemi aynı dokulardaki patolojik değişiklikleri verdiği gibi farklı dokuları da birbirinden ayırt etme özelliğine sahip önemli bir tekniktir.

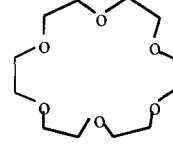
1.9 – Organik Bileşiklerde ¹H Çekirdeklerinin T₁ Rölaksasyon Zamanları

Atom çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının belirlenmesi, MRG yönteminde olduğu gibi NMR spektroskopisi için çok önem taşımaktadır. Günümüze kadar katı ve sıvı bileşiklerin farklı sistemleri için, rölaksasyon zamanları ile ilgili literatürde bir çok çalışmalar yapılmış ve ilgili bileşiklerde proton ve karbon çekirdeklerine ait rölaksasyon zamanları tesbit edilerek, moleküllerin yapısı hakkında **rölatif hareketler**, **hidrojen bağları**, **dinamik prosesler**⁶ gibi önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmalardan biri Patil⁷ ve grubu tarafından **15-Crown-5** ve **18-Crown-6** eterlerin, sulu ve sulu tuz çözeltilerindeki hidrasyonunun incelenmesi amacı ile proton çekirdeklerinin rölaksasyonu üzerine yapılmış olan çalışmadır (Şema 1.2).



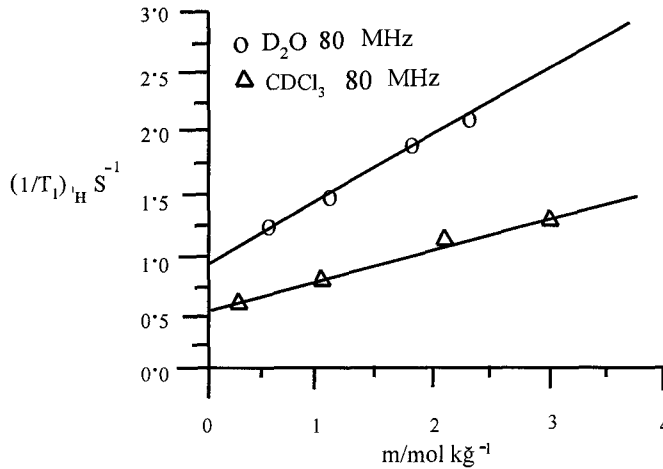
15-Crown-5



18-Crown-6

Şema 1.2

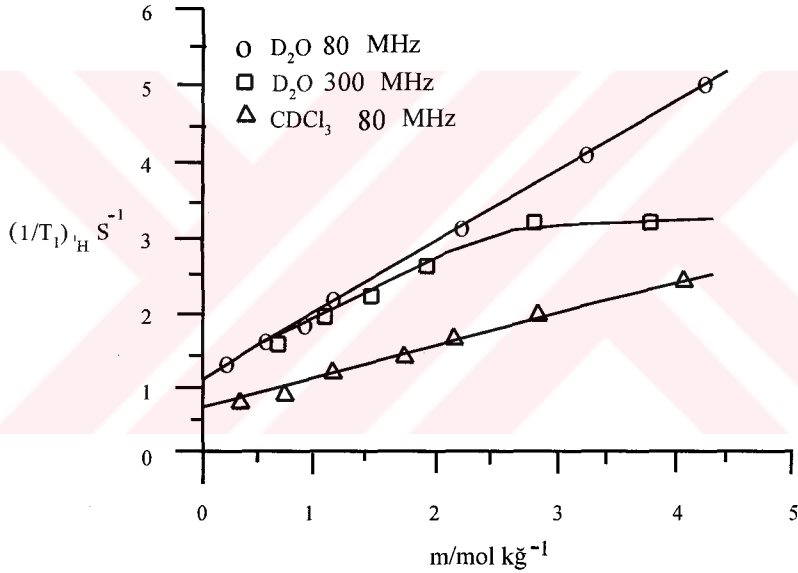
Çalışmada, bileşik 15-C-5 ve 18-C-6 eterlerin 298 K ve konsantrasyon aralığı 0-5 molalite olan D₂O ve CDCl₃ içerisindeki çözeltilerin ¹H ve ²H nükleer manyetik rölaksasyon oranlarının deneysel çalışmalarının sonuçları rapor edilmektedir. Ayrıca sabit konsantrasyondaki eterlerin, **LiBr**, **NaBr** ve **KBr** gibi alkali bromların değişik miktarları ile oluşturdukları çözeltilerin, ¹H ve ²H spin-örgü rölaksasyon oranlarının belirlenmesine ait bazı ölçümler gerçekleştirilmektedir. Bu bileşiklerin ¹H ve ²H spin-örgü rölaksasyonu ile ilgili sonuçları Şekil 1.22-23-24-25-26-27'de görülmektedir. Bileşik 15-C-5'in D₂O ve CDCl₃ içerisindeki çözeltilisinin, konsantrasyona bağlı (1/T₁)/S⁻¹ rölaksasyon oranlarının değişimi, her iki çözücüde konsantrasyonla birlikte benzer şekilde arttığı ve rölaksasyon oranının D₂O çözücüsünde daha yüksek olduğu göstermektedir (Şekil 1.22). Bileşik 15-C-5'in D₂O ve CDCl₃ çözücülerinde, başlangıçtaki rölaksasyon zamanlarına ait değerler sırasıyla 0.91 ± 0.04 ve 0.51 ± 0.02 s⁻¹ olarak belirlenmektedir.



Şekil 1.22. Bileşik 15-C-5'in ¹H-NMR rölaksasyon oranları 80 MHz, 298 K (D₂O, CDCl₃)

Bileşik 18-C-6'nın D_2O ve $CDCl_3$ içerisindeki çözeltinin, proton rölaksasyon oranları Şekil 1.23'de gösterilmiştir. İki farklı frekans aralığında incelenen bileşiğin, 15-C-5 bileşiğinde olduğu gibi rölaksasyon oranlarının konsantrasyonla arttığı ve D_2O çözücüsünde daha yüksek olduğu tesbit edilmektedir.

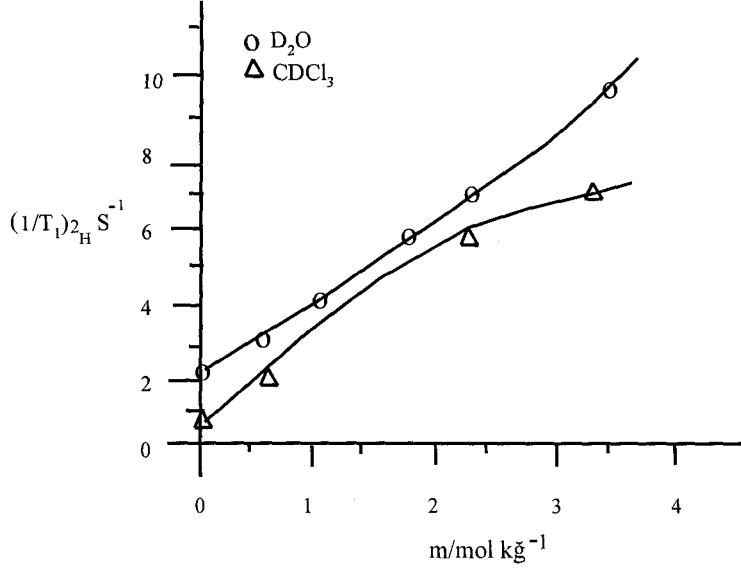
İki frekans aralığı (80-300 MHz) bileşiğin yüksek konsantrasyonlar da (>1 m), proton çekirdeklerinin rölaksasyon oranlarının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.23. Bileşik 18-C-6'nın 1H -NMR rölaksasyon oranları 80-300 MHz, 298 K (D_2O , $CDCl_3$)

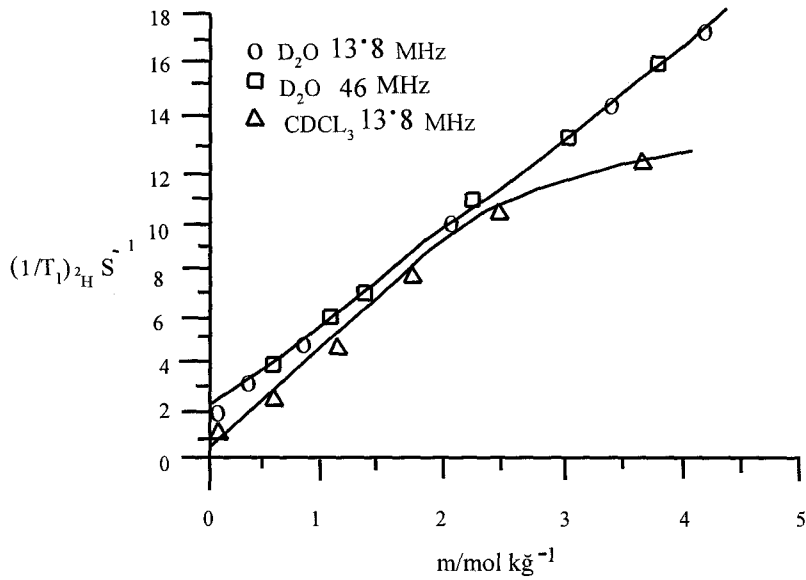
Eter konsantrasyonuna bağlı, $CDCl_3$ ve D_2O içerisinde 15-C-5 bileşiğinin çözeltilerinin, çözücü döteryum rölaksasyon oranları, eter bileşiğinin konsantrasyonunun artışı ile artmakta olduğu gözlenmektedir (Şekil 1.24).

Şekildeki eğriler çözelti-çözücü etkileşmelerinin iki çözücü sisteminde farklı olduğunu göstermektedir.



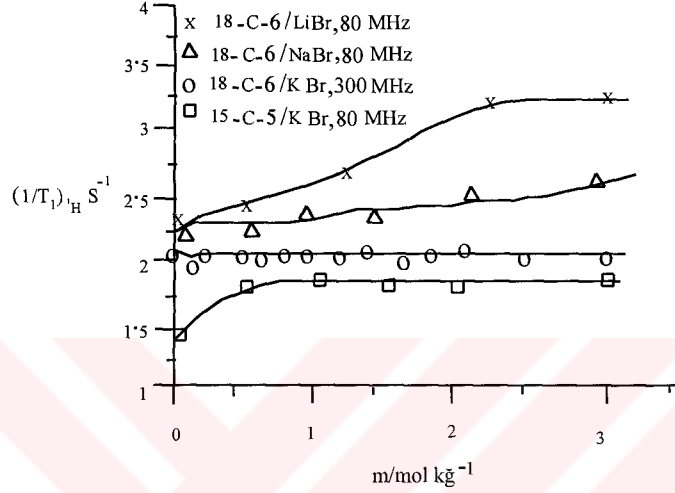
Şekil 1.24. D₂O, CDCl₃ döteryum ²H-NMR röleksasyon oranları 13.8 MHz

Bileşik 18-C-6'nın iki farklı frekans aralığında, D₂O ve CDCl₃ çözücülerindeki çözeltilerinin, 18-C-6 bileşiğinin fonksiyonu olarak, çözücü döteryum röleksasyon oranları, 15-C-5 bileşiği ile benzer veriler olduğunu göstermektedir (Şekil 1.25). Ayrıca, farklı frekans aralıklarında çözücü döteryum röleksasyon oranının etkilemediği görülmektedir.



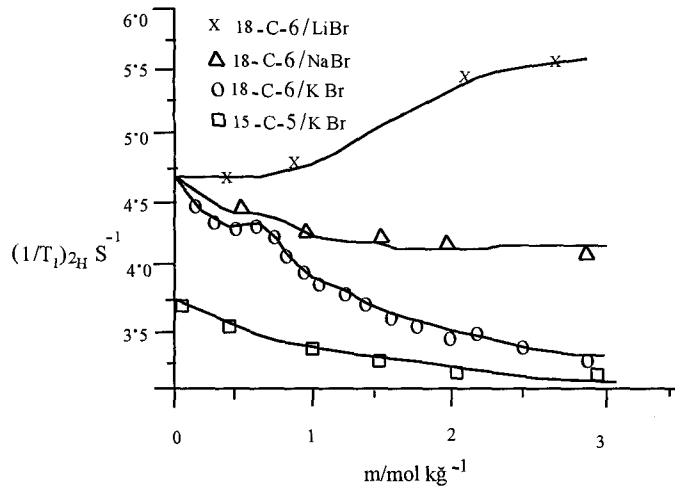
Şekil 1.25. D₂O, CDCl₃ ²H-NMR röleksasyon oranları 13.8-46 MHz

Alkali bromlarla, konsantrasyonu 1 molalite olan 15-C-5 ve 18-C-6 bileşiklerinin tuz konsantrasyonuna bağlı toplam proton rölaksasyon oranları Şekil 1.26'da görülmektedir. Şekildeki eğrilerden elde edilen veriler, KBr hariç LiBr ve NaBr çözeltilerinin birbirine benzer olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 1.26. Alkali bromlar içerisinde bileşik 18-C-6 ve 15-C-5 çözeltilerinin 1H -NMR rölaksasyon oranları (80-300 MHz D_2O).

Eşit molalitede tuzun fonksiyonu olarak, 15-C-5 ve 18-C-6 bileşiklerinin 1 m sabit konsantrasyonu için çözücü döteryum rölaksasyon oranlarının farklılığı Şekil 1.27'de gösterilmektedir.



Şekil 1.27. Alkali bromlar içerisinde D_2O döteryum 2H -NMR rölaksasyon oranları (13.8-46 MHz).

Bileşik 18-C-6'nın D₂O ve KBr' deki verileri 46 MHz'de kaydedilirken, geri kalan sistemlerin spektral verileri 13.8 MHz'de elde edilmektedir. Şekil 1.27'de gösterilen sistemlerin hepsinde, tuz konsantrasyonu ile $(1/T_1)^2_{\text{H}}$ 'ın değişiminin, tuz katyonunun yapısına bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Çözücü röleksasyon oranı her iki sistem içinde KBr ilavesiyle azalmaktadır. LiBr ve NaBr çözeltileri belirgin bir şekilde farklılık göstermektedir. Li⁺ iyonları başlangıçta bir miktar azalmakta, daha sonra konsantrasyonunun artışı ile birlikte artmaktadır. NaBr'de ise 1 m tuz konsantrasyonuna kadar oran azalmakta, yüksek konsantrasyonlarda ise aşağı yukarı aynı düzeyde sabit kalmaktadır.

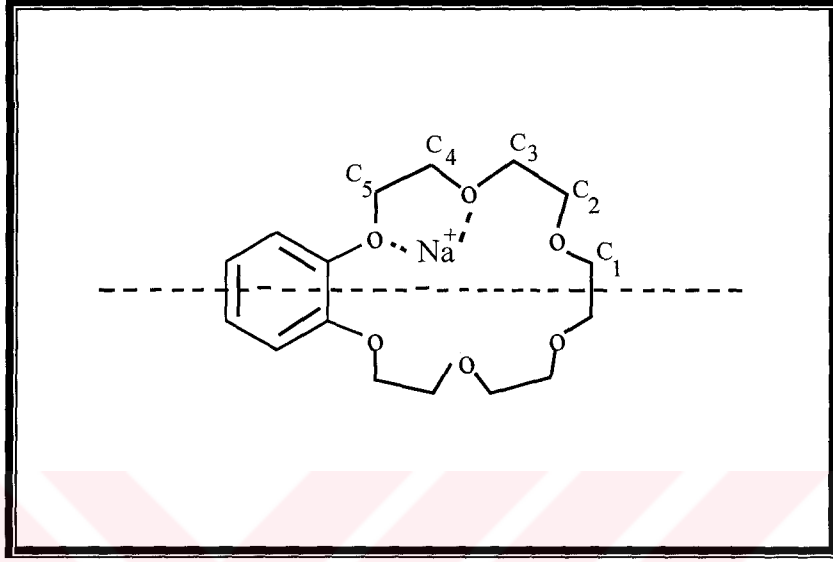
Mevcut çalışmalarda elde edilen eğrilerin, asit-baz, yükseltgenme-indirgenme titrasyon dengesinden elde edilen elektrokimyasal eğrilerle benzer oldukları ortaya çıkmaktadır.

Özetlenecek olursa, 15-C-5 ve 18-C-6 bileşiklerinin alkali bromlarla D₂O ve CDCl₃ çözücüleri ile oluşturduğu çözeltide proton (¹H) ve döteryum (²H) röleksasyon oranlarına ait veriler, 18-C-6 bileşiğinin D₂O içerisindeki çözeltilisinin 1m konsantrasyona kadar, ¹H röleksasyon verilerinde sınırlayıcı şartların oluşmadığı gözlenirken, eter bileşiklerinin röleksasyon davranışlarını, LiBr hariç çözelti içindeki iyonların fazla etkilemediği ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte çözücü D₂O röleksasyon davranışları, elektrolitin yapısı ile önemli ölçüde değişmektedir. Ayrıca ²H röleksasyon verileri 18-C-6 bileşiğinin D₂O içerisindeki çözeltilerinin, KBr'nin değişik konsantrasyonları ile 1:1 ve 1:2 oranında evsahibi-misafir **host-guest** türü kompleksler oluşturduğunu işaret etmektedir. Eter moleküllerinin, alkali bromlarla ev sahibi-misafir türü komplekslerinde, hidrojen bağlarının önemli ölçüde rol oynadığı tesbit edilmiştir.

1.10 – Organik Bileşiklerde ¹³C Çekirdeklerinin T₁ Röleksasyon Zamanları

Karbon çekirdeklerinin röleksasyon zamanları, proton çekirdeklerinde olduğu gibi bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli bir yer tutar. Karbon çekirdeklerinin röleksasyon zamanlarının belirlenmesi amacı ile literatürde mevcut çok çalışmalar vardır. Bu çalışmalardan birisi, Erk ve grubu tarafından⁸, makrosiklik eter komplekslerinin ¹³C-NMR röleksasyon zamanlarının ölçülmesi üzerine olan çalışmadır.

Çalışma, benzo-18-crown-6 bileşiğinin asetonitril içerisinde $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ile oluşturduğu kompleks (Şema 1.3),



Şema 1.3

ve kompleks oluşmadan önceki durumda her iki sistemin, farklı sıcaklıklarda ^{13}C -NMR röleksasyon zamanlarının ($T_0^{\text{obs}}-T_1^{\text{obs}}$) belirlenmesini amaçlamaktadır. Ayrıca dipolar röleksasyon mekanizmasının eter kompleksinin röleksasyonuna olan katkısı, NOE ölçümleri ile tesbit edilmektedir (Tablo 1.4).

Eter bileşiği ve Na^+ arasındaki kompleks 1:1 oranında kabul edilerek, farklı konsantrasyonlarda, her iki sistemin karbon çekirdeklerinin röleksasyon zamanlarını belirlemek için ölçümler gerçekleştirilmektedir.

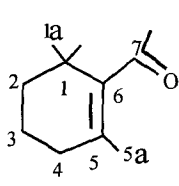
Tablo 1.4 eter bileşiğinin $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ile oluşturduğu kompleks’de karbon çekirdeklerinin röleksasyon zamanlarının (T_1^{obs}) azaldığını ve makrosiklik bileşiğin Na^+ iyonunu bağlamak için tercihlerini göstermektedir.

Kompleksin dipolar röleksasyon zamanları, makrosiklik bileşiğin tahmini rotasyon hareketine dayalı olarak izah edilmekte ve moleküler dinamik hesaplamalar MM^+ ile kanıtlanmaktadır.

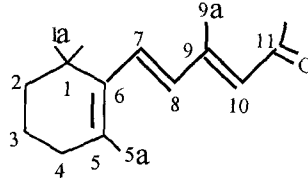
Sıcaklık Kelvin (K)		286 K				298 K				315 K			
Konsantrasyon mol l ⁻¹		0.12	0.13	0.16	0.20	0.12	0.13	0.16	0.20	0.12	0.13	0.16	0.20
T ₁ ^{obs} /S	C ₁	1.13	1.12	1.08	1.07	1.35	1.34	1.34	1.32	1.85	1.84	1.82	1.75
	C ₂	1.06	1.09	1.01	1.03	1.44	1.39	1.31	1.31	1.76	1.75	1.74	1.73
	C ₃	1.08	1.06	1.05	1.04	1.43	1.42	1.35	1.30	1.91	1.75	1.67	1.66
	C ₄	1.06	1.05	1.03	0.91	1.28	1.25	1.19	1.17	1.73	1.55	1.54	1.53
	C ₅	1.01	0.99	0.96	0.92	1.24	1.22	1.15	1.12	1.71	1.49	1.46	1.42
η	C ₁	2.05	2.02	2.02	2.06	1.99	2.00	2.00	2.01	1.98	2.02	2.01	1.99
	C ₂	1.96	2.01	1.95	2.06	2.01	2.00	1.93	1.97	2.00	2.00	2.02	2.03
	C ₃	1.96	2.03	2.04	2.06	2.01	2.01	1.99	1.99	2.06	2.00	2.00	2.00
	C ₄	1.94	1.92	2.04	1.88	1.99	2.01	1.96	1.96	2.09	1.92	1.99	2.01
	C ₅	1.99	2.05	2.01	1.95	1.98	2.01	1.96	1.96	2.05	1.93	1.98	1.91
T ₀ ^{obs} /S	C ₁	1.23	1.21	1.19	1.18	1.72	1.70	1.65	1.59	2.44	2.40	2.35	2.32
	C ₂	1.20	1.20	1.19	1.14	1.62	1.60	1.59	1.55	2.31	2.30	2.10	2.09
	C ₃	1.36	1.25	1.23	1.20	1.69	1.66	1.59	1.53	2.38	2.34	2.29	2.18
	C ₄	1.28	1.23	1.14	1.13	1.51	1.48	1.47	1.45	2.06	1.98	1.94	1.90
	C ₅	1.11	1.06	1.04	1.03	1.43	1.41	1.39	1.35	2.04	2.01	1.98	1.94
η ₀	C ₁	1.96	1.91	1.95	2.00	2.01	1.98	1.94	1.88	2.00	1.89	1.86	1.99
	C ₂	1.97	1.94	2.03	2.01	1.94	1.99	2.02	1.98	2.04	2.06	2.02	2.04
	C ₃	2.09	2.08	2.04	1.99	1.95	1.96	1.98	2.00	1.96	2.01	2.05	1.95
	C ₄	2.00	1.92	1.97	2.13	1.95	1.98	2.01	2.00	1.99	2.08	1.90	1.88
	C ₅	2.01	2.02	2.00	1.98	1.96	1.99	2.00	1.97	1.83	2.03	2.06	1.88
η= NOE Faktörü													

Tablo 1.4

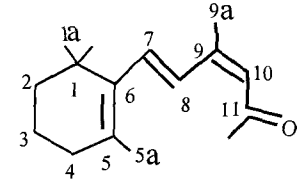
Karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları ile ilgili bir diğer çalışma Becker⁹ ve grubu tarafından retinal izomerler Şema 1.4 ve ilgili bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının incelenmesi üzerine olan çalışmadır.



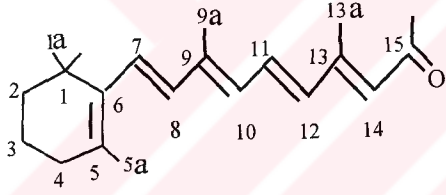
β -Siklositiral (I)



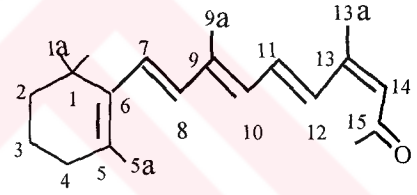
Trans-C₁₅-Aldehit (II)



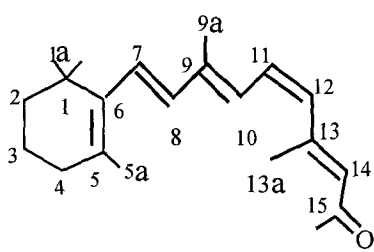
9-Cis-C₁₅-Aldehit (III)



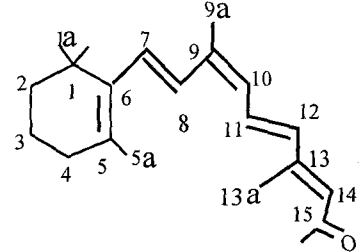
Trans-Retinal (IV)



13-Cis-Retinal (V)



11-Cis-Retinal (VI)



9-Cis-Retinal (VII)

Şema 1.4

Bileşiklerin d-aseton içerisinde kaydedilen karbon çekirdeklerinin (^{13}C) kimyasal kayma değerleri incelendiğinde (Tablo 1.5),

Retinal İzomerlerin ^{13}C -NMR Kimyasal Kayma Değerleri							
$\delta = \text{ppm}$							
Pozisyon	β -Siklo sitril (I)	Trans-C15- Aldehit (II)	9-Cis-C15- Aldehit (III)	Trans Retinal (IV)	13-Cis- Retinal (V)	Cis-11- Retinal (VI)	9-Cis- Retinal (VII)
1	33.2	34.5	34.5	34.6	34.6	34.6	34.5
2	40.9	39.9	39.8	40.0	40.0	39.6	39.8
3	18.9	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5
4	35.6	33.3	33.4	33.4	33.4	33.3	33.3
5	140.5	132.2	132.1	130.3	130.3	130.0	130.2
6	155.5	137.6	137.7	138.2	138.1	138.1	138.4
7	*(b)	134.6	135.8	129.2	129.2	129.3	130.2
8		136.7	128.8	137.8	137.8	138.3	130.0
9		153.9	153.8	140.5	140.8	141.1	139.1
10		129.6	128.6	130.3	130.4	126.6	129.0
11		*(b)	*(b)	132.1	133.0	130.9	130.7
12				135.6	127.6	131.2	135.2
13				153.6	153.4	154.6	153.9
14				129.7	128.5	130.5	130.6
15 (CHO)	191.2	190.9	189.5	190.4	189.2	190.8	190.7
1a	27.8	28.9	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0
5a	18.9	21.6	21.7	21.6	21.6	21.6	21.8
9a		12.2	20.5	12.5	12.6	11.9	20.5
13a				12.5	20.5	17.4	12.4

*(b) Karşılaştırmaların kolaylığı açısından, bu karbonların kimyasal kayma değerleri (δ) 15 (CHO) kolonunda listelenmiştir.

Tablo 1.5

bazı karbon çekirdeklerinin kimyasal kayma değerlerinde önemli ölçüde farklılıklar gözlenmektedir. Örneğin, trans-C-15 aldehit II ve 9-Cis-15 aldehit III karşılaştırıldığı zaman, II bileşiğinde C-9a ve C-11 arasındaki etkileşmenin, III bileşiğinde ortadan kalkması, C-8 karbonunun rezonans sinyalini -7.9 ppm yukarı alana kaydırmaktadır. İzomerik değişiklik sonucu meydana gelen bu kayma C-8 ve C-11 arasındaki γ etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. IV, VII bileşiklerinde C-13a ve IV, V, bileşiklerinde ise C-9a karbonlarının, izomerik değişiklik sonucu çevreleri değişmediği için kimyasal kayma değerlerinde farklılık gözlenmemektedir.

II, IV, VI ve VII bileşiklerinde ise aldehit karbonları, benzer lokal kimyasal çevrelere sahip oldukları için, kimyasal kayma değerlerinde küçük farklılıklar ortaya çıkmaktadır. VI bileşiği hariç, II ve III' de olduğu gibi IV, V ve VII bileşiklerinin kimyasal kayma değerleri birbirine çok yakındır. Bu da II, III, IV, V ve VII bileşiklerinde polyen zincirinin düzlemsel bir yapıda olacağını ortaya koymakta olup, sonuçlar UV ve proton-NMR verileriyle uyum içerisindedir. 11-Cis-retinal VI bileşiğinde, polyen zincirinin planar yapıya sahip olmadığı¹⁰ bilinmektedir. Aynı zamanda bu bileşikte C-12 ve C-13 bağları üzerinde bir açılmal bozunma mevcuttur.

11-Cis-retinal VI bileşiğinin ¹³C-NMR verileri, diğer bileşiklerle karşılaştırıldığında C-10, C-12 ve C-13a karbonlarının kimyasal kayma değerlerinde farklılık olduğu ortaya çıkmaktadır. C-12 ve C-13 bağları üzerinde cis ve trans rotasyon hareketi gözönüne alındığında, 11-cis-retinal VI bileşiğinde C-10 karbonunun kimyasal kayma değerinin yukarı alana kayması, bu karbonun ya C-14 yada C-13a ile etkileşmesinden ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Tablo 1.5'deki karbon NMR verileri C-10 ve C-13a karbonlarının, C-12 ve C-13 bağları üzerinde cis yada trans konformasyonun daha baskın olacağını belirleyememektedir. Bu belirsizlik 11-cis-retinal bileşiğinde C-12 ve C-13 bağlarının bulunduğu bölgede parçasal **segmental** hareketliliğin karakterizasyonu için karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının incelenmesine yol açmaktadır. Retinal izomerlerin d-aseton içerisinde karbon çekirdeklerine ait rölaksasyon zamanları Tablo 1.6'da görülmektedir.

Retinal İzomerlerin Karbon Çekirdeklerinin T₁ Rölaksasyon Zamanları (Saniye=s)

Pozisyon	β -Siklo sital (I)	Trans-C15- Aldehit (II)	9-Cis-C15- Aldehit (III)	Trans Retinal (IV)	13-Cis- Retinal (V)	Cis-11- Retinal (VI)	9-Cis- Retinal (VII)
1	23.1	9.9	9.5	4.4	4.8	4.0	9.6
2	2.2	0.76	0.52	0.32	0.37	0.28	0.4
3	2.6	0.54	0.38	0.16	0.29	0.27	0.6
4	1.8	0.67	0.56	0.28	0.38	0.38	0.5
5	34.6	12.6	11.4	5.1	6.5	6.7	
6	28.0	20.1	18.5	8.4	8.2	7.1	8.8
7	4.8	1.42	1.02	0.45	0.56	0.55	1.1
8		1.51	1.23	0.44	0.63	0.58	1.0
9		17.0	13.9	5.4	5.2	5.2	7.5
10		1.63	0.82	*(a)	*(a)	0.59	0.8
11		1.87	1.08	0.42	0.52	0.55	0.8
12				0.50	0.54	0.51	0.8
13				5.5	5.3	6.8	
14				0.50	0.26	0.88	0.8
15 (CHO)				0.57	0.37	0.78	0.6
1a	1.9	0.84	0.64	0.46	0.48	0.46	0.6
5a	9.5	3.0	2.1	1.4	1.7	1.7	1.8
9a		4.2	2.2	1.9	2.3	2.6	1.4
13a				1.9	1.6	2.3	1.9

*(a) Bu sinyaller daha uzun rölaksasyon zamanlı 5 piki ile çakışmaktadır.

Tablo 1.6

Retinal izomerlerin Tablo 1.6'da gösterilen rölaksasyon zamanları, I bileşiği ve serbest rotasyon hareketi yapan metil gurupları hariç, proton içeren karbonların T_1 rölaksasyon zamanlarının 1 yada 1 saniyeden daha az olduğunu göstermektedir. T_1 rölaksasyon zamanlarının kısa olmasında etkili olan rölaksasyon mekanizmasının dipolar rölaksasyon mekanizması olduğu mantıklıdır. Metil gurupları ve kuvaterner karbonların rölaksasyonunda, spin rotasyon yada diğer herhangi bir durulma mekanizmasının çok etkili olduğu söylenemez. Bileşiklerin T_1 değerleri, 10 karbonlu aldehit I, 15 karbonlu II-III ve 20 karbonlu IV-VII bileşiklerinde pozisyonlara bağlı olarak bir azalma gözlenmektedir. Bu azalma kuşkusuz bileşiklerin hacmi ve kütlesi ile orantılıdır. Çünkü moleküllerin hacim ve kütlelerinin büyük olması, hareketli gurupların rotasyonunu engellemekte, dolayısıyla karbon çekirdeklerinin T_1 değerlerinin azalmasına yol açmaktadır. Retinal serisi bileşiklerde cis ve trans izomerler mukayese edildiğinde, bir çok pozisyonlarda cis izomerlerin trans izomere göre T_1 değerlerinde bir artış gözlenmektedir. Bu farklılıklar hareketli gurupların rotasyon hareketlerinden kaynaklanmaktadır. II ve III bileşikleri karşılaştırıldığında, cis bileşiğinin T_1 değerinin aldehit gurubunun parçasal **segmental** hareketi sonucunda, trans izomerin T_1 değerinden az olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bileşiklerde metil guruplarının iç rotasyon hareketleri, bu guruplar arasındaki rölaksasyon zamanlarında farklılığı göstermektedir. Bileşiklerdeki C-1a metil guruplarının T_1 değerlerinin her bakımdan kısa olması metil-metil etkileşmesinin gurupların rotasyonunu zorlaştırdığını göstermektedir. Diğer taraftan C-5a, C-9a ve C-13a karbonlarının herbirinin T_1 süresi C-1a karbonlarının rölaksasyon sürelerinden 3-5 kat daha fazla olması, polyen iskelet yapısında, hareketli gurupların iç rotasyon hareketlerinin fazla olduğunu belirlemektedir. VI bileşiğinde C-13a'nın T_1 değeri, IV ve V bileşiği ile karşılaştırıldığı zaman C-1a'nın değerleri hemen, hemen aynı kalmasına rağmen, VI bileşiğinde C-13a'nın T_1 değeri artmaktadır. Bu da C-12 ve C-13 bağının trans konformasyonunu tercih ettiğini göstermekte ve C-13a'nın rotasyon hareketinin engelleyemeyeceğini işaret etmektedir. Karbon-hidrojen C-H bağları ile karbonların T_1 değerlerindeki azalma, polyen zinciri şeklindeki moleküllerin uzun ekseni ile paralellik taşımaktadır. III'de C-10, C-11 ve V'de C14, C15 C-H bağları, bu moleküllerde anizotropik difüzyon hareketinin önemini vurgulamaktadır.

III'de C-10, C-11 ve V'de C-14, C-15 T_1 değerlerinin kısa olması, bu moleküllerde cis çift bağın düzlemselliğinin göstergesidir. VI bileşiğinde C-14 ve C-15 karbonlarının T_1 değerlerinde önemli bir artış kaydedilmiştir. Bu da C-12, C-14 ve C-15 karbonlarının paralel olduklarını işaret etmektedir. Bu sistemlerde T_1 rölaksasyon zamanlarının sonuçları Woessner¹¹ eşitliği kullanılarak rotasyonel difüzyon sabitleri hesaplanmıştır (Tablo 1.7).

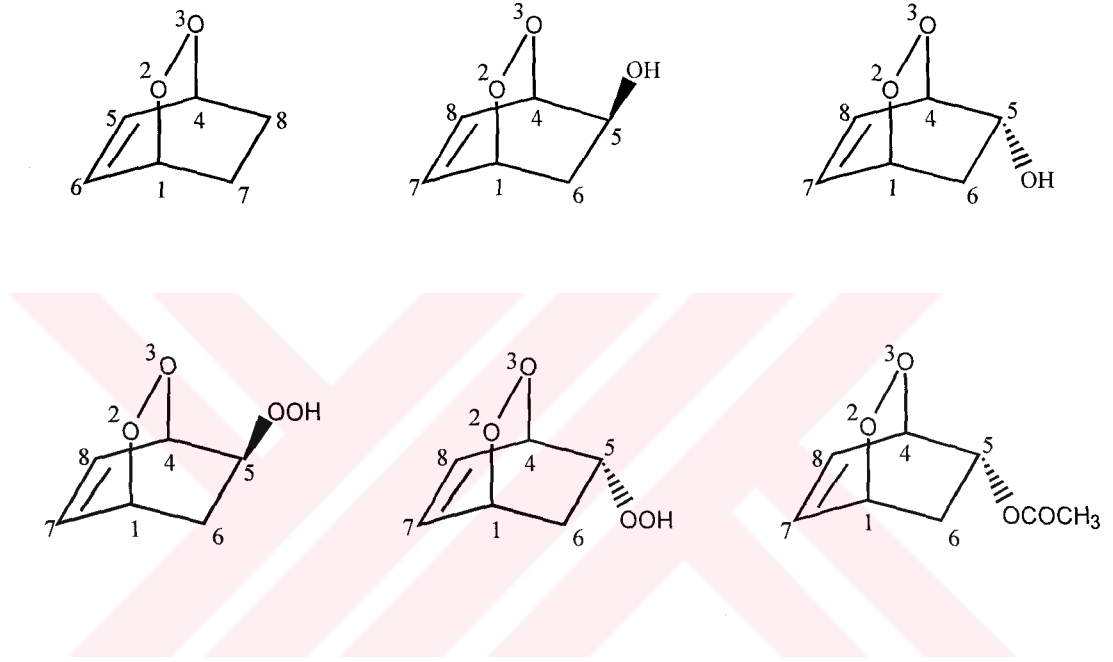
Dihedral Açısı C-5, C-6, C-7, C-8	Rotasyonel Difüzyon Sabitleri			Standart Sapmalar $1/T_1$	Temel eksen Üzerindeki Hareketli Gurupların Momentumları 0A		
	R_1	R_2	R_3		I_1	I_2	I_3
40°	19.3±10.8	1.1±0.8	< 0.9	0.357	589	6433	6831
50°	15.4±4.4	1.2±0.6	< 0.6	0.258	601	6443	6788
60°	11.7±1.9	1.3±0.5	< 0.5	0.206	613	6452	6744
70°	8.8±1.0	1.4±0.9	< 0.8	0.209	629	6463	6674
80°	8.0±1.2	1.7±1.1	< 0.9	0.216	641	6470	6610

Tablo 1.7

Tablo 1.7 tüm bileşiklerde C-5, C-6, C-7 ve C-8 karbonlarının 40°-80° aralığında dihedral açıları ve rölaksasyon zamanlarındaki sapmaları göstermektedir. Bu tabloya göre C-6 ve C-7 bağları dihedral açısı 40° hariç tutulursa bileşiklerde hareketli grupların hızlarını önemli ölçüde etkilemediği ve 11-cis-retinal VI bileşiğinde tahmin edilen T_1 değerlerinin 40° olduğunu işaret etmektedir. Sonuçlar, 11-cis-retinal VI bileşiğinin polyen zincirinde düzlemselliğin kaybolduğunu, diğer bileşiklerin ise düzlemsel **planar** yapıya sahip oldukları belirlemektedir. Hem kimyasal kayma değerleri, hemde rölaksasyon verileri C-12 ve C-13 bağları üzerinde parçasal **segmental** hareketliliği işaret etmektedir.

1.11 – Çalışmanın Amacı

200 MHz ^1H -NMR, 50 MHz ^{13}C -NMR cihazı ile sentezleri bölümümüzde gerçekleştirilen bazı bisiklik endoperoksit bileşiklerinin (Şema 1.5),



Şema 1.5

spektral yöntemlerle incelenmesini amaçlamaktadır. İncelenecek bileşikler için uygulanan spektral yöntemler, NMR spektroskopisinin temel prensiplerini içermektedir. Dolayısıyla, öncelikli olarak NMR spektroskopisinin temel prensipleri hakkında teorik bilgilerin verilmesi gerekmektedir. NMR spektroskopisine ait teorik bilgilerin verilmesinden sonra, bileşiklerin konstitüsyon ve konfigürasyonları, tayin edilecektir. Daha sonra proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları, **inversion-recovery** yöntemi kullanılarak ölçülecek ve yine aynı bileşiklerin **gated-decoupling** yöntemi ile NOE destekli ^{13}C - ^1H etkileşme sabitleri hesaplanarak, moleküllerin yapıları ile olan korrelasyonları tartışılacaktır.

2. BULGULAR

2.1 – Manyetik Moment

Doktora çalışmalarımızın esasını oluşturan rölaksasyon zamanları ve uygulama metotlarının daha iyi anlaşılabilmesi için, daha önce tezin giriş bölümünde genel hatları ile ele alınan rezonans olayı ve rölaksasyon mekanizmasının ayrıntılı olarak bilinmesi gerekir. Günümüze kadar, rezonans olayı ve rölaksasyon mekanizmasının teorisi ve klasik incelemeleri üzerine fizikçi ve kimyacılar tarafından bir çok araştırma yapıldı ve bir çok formül türetildi.

Rezonans olayının esasını oluşturan **magnetizma** konusu, **Amper** zamanında, mikroskopik elektrik akım loplalarının ortaya çıkması ile anlaşılmıştır¹². Bunun en belirgin mekanizması elektronların yörüngesidir. Klasik teoride, $\hbar L$ açısai momentumu ile yörüngesinde hareket eden, e^- yüküne sahip bir elektronun manyetik momenti μ ile açısai momentumu $\hbar L$ arasında,

$$\mu_L = e \hbar L / 2m_e \quad (8)$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntıda m_e elektronunun kütlesi, $\hbar = \hbar / 2\pi$ Planck sabiti, $e^- / 2m_e$ ise jirromanyetik oran γ olarak bilinir ve yaklaşık değeri $\gamma = 8 \times 10^{10} \text{ S}^{-1} \text{ T}^{-1}$ 'dir. Moleküllerde, atomların yörüngelerindeki açısai hareketliliği kararlı değildir. Ancak atom çekirdeklerinin spin hareketine benzeyen, elektronların spin hareketi daha kararlıdır ve buna bağıli olan açısai momentum elektronların doğasında mevcuttur. Buna göre bir molekül, elektron spin açısai momentumuna sahiptir. Elektronların spin açısai momentumuna sahip olduğu, Stern ve Gerlach¹³ tarafından deneysel, Dirac tarafından teorik olarak gösterilmiştir. Spin açısai momentum yada spin momentum olarak bilinen $\hbar S$ ile manyetik moment arasında,

$$\mu_S = g e \hbar S / 2m_e \quad (9)$$

formülü mevcuttur.

Bu formülde g Landè dağılım faktörü yada g faktörü olarak bilinir ve yaklaşık değeri serbest elektronlar için 2'ye yakındır. Serbest elektronlar için g faktörünün değeri fomül (9)'da yerine konulursa Dirac'ın teorisi,

$$\mu = e\hbar S/m_e \quad (10)$$

eşitliğine dönüşür. Bu eşitlik manyetik momentin, spin momentumu $\hbar S$ ile orantılı olduğunu göstermektedir.

2.2 – Nükleer Manyetik Moment

Elektrondaki benzer durum atom çekirdeği içinde geçerlidir. Esasen atom çekirdeklerinin $\frac{1}{2}$ olan bir spine sahip olması gerekirken, onların orbital momentleri, çekirdeğin mevcut etkileşmeleri sonucunda bozulmaktadır. Her bir çekirdeğin spinleri, spin açısai momentum $\hbar I = P$ ile bağlantılıdır. Spin açısai momentumu ile manyetik moment arasında,

$$\mu_I = g_I e\hbar I / 2m_p \quad (11)$$

bağıntısı vardır. Förmül (11)'de m_p protonun kütlesi, $g_I e\hbar / 2m_p$ oranı protonunun jromanyetik γ sabiti ve g_I 'nin yaklaşık değeri 0.5-5 arasındadır.

NMR deneyinin temeli, tamamıyla atom çekirdeğinin manyetik özelliğine dayanmaktadır. Atom çekirdeğinin **proton**, **nötron** ve **quark**'lardan meydana geldiği bilinmektedir. Atom çekirdeğini oluşturan kısımların manyetik momentlerin oranı, gerçek kütlede bağımsızdır. Çekirdek de mevcut olan protonlar **pozitif (+)** yüke sahiptir ve çekirdeğin yörüngesinde yapmış olduğu dairesel hareketler sonucu, pozitif yük de aynı yörüngede hareket etmekte ve çevresinde bir elektrik akımı, yani bir manyetik alan **magnetizasyon** meydana getirmektedir. Bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranırlar. Atom çekirdeğinin oluşturduğu manyetik alanını manyetik moment μ vardır. Klasik teoride, yörüngesinde hareket eden bir cisim $\hbar I$ gibi bir açısai momentuma sahiptir. Jromanyetik sabiti γ (11) formülünde yerine konulursa,

$$\mu = \gamma \cdot \hbar I \quad (12)$$

eşitliği elde edilir.

Bu formüle göre, belirli bir açısal momentum ile yörüngesinde hareket eden atom çekirdeğinin bu açısal momentumu, çekirdeğin çevresinde oluşturduğu manyetik alanın manyetik momenti ile orantılı olduğunu göstermektedir.

2.3 - Spin Kuvantum Sayısı

Elementlerin NMR'da aktif olup olmaması çekirdeklerin spin kuvantum sayısına (**I**) bağlıdır. Spin kuvantum sayısı, elementlerin kütle ve atom numaralarına göre farklılık gösterir. Eğer çekirdeğin proton ve nötron sayısı çift ise, çekirdeğin spin kuvantum sayısı **I=0** sıfırdır, yani proton ve nötronların dönüşümleri birleşiktir ve bu çekirdekler net bir dönüşüm göstermediği için NMR'da aktif değildirler. Çekirdeklerin NMR'da aktif olması, başka bir ifade ile NMR'da incelenebilmesi için çekirdeklerin spin kuvantum sayısının sıfırdan farklı olması **I≠0** gerekir.

Bazı çekirdeklerin jromanyetik oranları, spin kuvantum sayısı ve doğada bulunma oranı (Tablo 2.1)'de verilmiştir.

İzotop	Spin Kuvantum Sayısı (I)	Doğada Bulunma oranı (%)	Jiromanyetik Oran $\gamma/2\pi \times 10^6$ MHz
¹ H	1/2	99.8	42.58
² H	1	0.02	6.54
³ He	1/2	0.0001	32.44
⁷ Li	3/2	92	16.55
¹³ C	1/2	1.1	10.71
¹⁹ F	1/2	99.8	40.06
²³ Na	3/2	99.8	11.26
²⁹ Si	1/2	4.7	8.46
³⁵ Cl	3/2	75	4.17

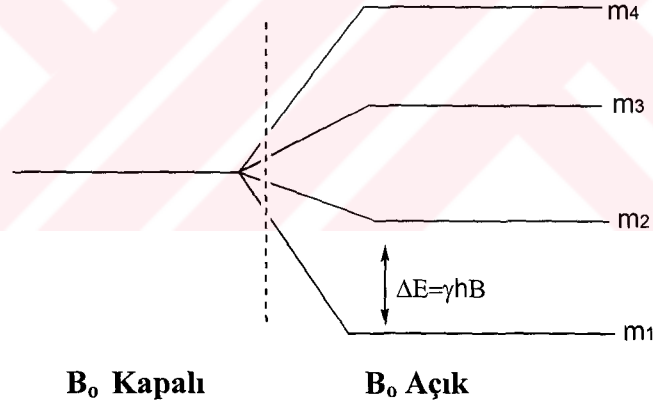
Tablo 2.1

2.4 – Enerji Dağılımı ve Rezonans

Manyetik Rezonans için gerekli olan unsurlardan birisi, B_0 statik manyetik alandır. B_0 statik manyetik alanda, bir çekirdeğin spin açısai momentum vektörü **şekil 2.1** farklı manyetik kuvantum sayılarına sahiptir ve her bir durumda spin vektörü dış manyetik alanla farklı yönlerdedir. Manyetik alana paralel yönlene spin açısai momentum vektörü, spin kuvantum sayısının negatif $-I$ değeriini, antiparalel yönlene vektör ise spin kuvantum sayısının pozitif $+I$ değeriini alır. Böylece m manyetik kuvantum sayısı $\Delta m=1$ olması koşulu ile, spin kuvantum sayısının,

$$m = -I \dots\dots\dots +I \quad (13)$$

negatif ve pozitif değeri arasında tüm sayıları alabilir.



Şekil 2.1

Manyetik kuvantum sayısı ile spin kuvantum sayısı arasında,

$$m=2I+1 \quad (14)$$

bağıntısı mevcuttur. Bu bağıntıya göre spin kuvantum sayısı $3/2$ olan bir çekirdeğin manyetik kuvantum sayısı 4 olarak ortaya çıkar.

Bu ortaya çıkan sonuç, atom çekirdeğinin negatif ve pozitif $-I, \dots, +I$ spin kuantum değerleri arasında 4 farklı manyetik kuantum sayısına

$$m_1 = -3/2 \quad m_2 = -1/2 \quad m_3 = +1/2 \quad m_4 = +3/2$$

sahip olabileceğini göstermektedir.

B_0 Manyetik alanında μ manyetik momentin enerjisi,

$$E = -\mu B_0 \quad (15)$$

eşitliği şeklindedir. Bu eşitlikte, manyetik momentin (11) formülündeki değeri (15)'de yerine konulacak olursa,

$$E = -g_I e \hbar I / 2m_p B_0 \quad (16)$$

bağıntısı elde edilir. Spin açılal momentum $\hbar I = P$ ile manyetik kuantum sayısı arasındaki,

$$P = \hbar m \quad (17)$$

(17) bağıntısından açılal momentumun değeri $\hbar I = P$ (16) eşitliğinde yerine konulursa,

$$E = -g_I e \hbar m / 2m_p B_0 \quad (18)$$

eşitliği elde edilecektir. Formül (18)'de $g_I e / 2m_p$ değeri, γ jromanyetik orana eşit olduğu için, formül (18),

$$E = -\gamma \hbar m B_0 \quad (19)$$

şekline dönüşecektir. Formül (19) ile manyetik kuantum sayıları arasındaki enerji farkını tesbit etmek mümkündür. Örneğin, formül (19) ile proton çekirdeğinin manyetik

kuvantum sayıları arasındaki enerji farkı belirlemek gerekirse, proton çekirdeğinin spin kuvantum sayısı $I=1/2$ olduğu için, manyetik kuvantum sayısı veren (14) formülünden 2 sayısı elde edilir. Bu sayı proton çekirdeğinin $-I.....+I$ spin kuvantum sayıları arasında,

$$m_1=-1/2 \quad m_2=+1/2$$

değerlerini alabileceğini ve manyetik alan içerisinde, dış manyetik alan ile paralel ve antiparalel yönlenecek 2 farklı enerji seviyesi oluşturacağını göstermektedir. Bu değerler formül (19)'da yerine konulacak olursa,

$$\Delta E = E_{\text{Paralel}} - E_{\text{Antiparalel}}$$

$$\Delta E = -(-1/2) \gamma \hbar B_0 - (+1/2) \gamma \hbar B_0$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (20)$$

eşitliği elde edilecektir. Planck sabiti değişmeyeceği için, bu eşitlik atom çekirdeklerinin manyetik alan içerisinde enerji seviyeleri arasındaki farkın, ilgili çekirdeğin γ jromanyetik sabiti ve B_0 dış manyetik alanın şiddeti ile değişiklik gösterebileceğini ifade etmektedir.

Elektromanyetik ışınma enerjisi,

$$E = \hbar \nu \quad (21)$$

bağıntısına sahiptir. Bu bağıntıda ν frekans olup birimi Hz 'dir. Formül (21)'in değerleri (20)'de yerine konulursa,

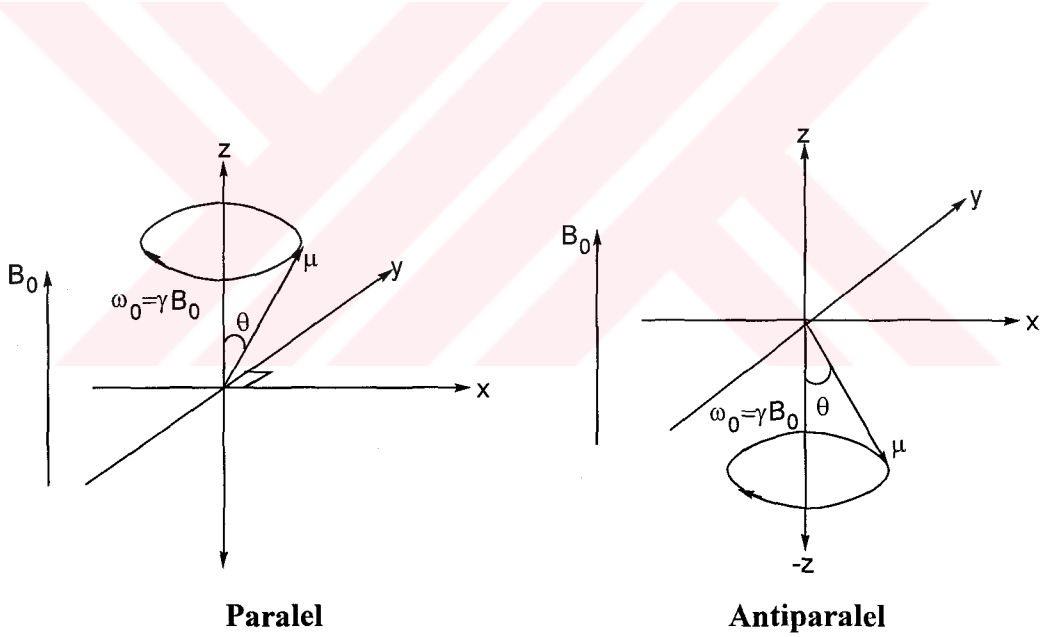
$$\nu = \gamma B_0 \quad (22)$$

rezonans förmülü elde edilir. Bu formül rezonans şartının gerçekleştirilmesini sağlar. Bu eşitliğe göre, manyetik alan içerisinde atom çekirdeklerinin rezonansı, frekans ν , jromanyetik oran γ , ve dış manyetik alanın B_0 şiddetine bağlıdır.

2.5 – Presesyon (Precession) Hareketi

Dış manyetik alan yada başka bir ifade ile \mathbf{B}_0 statik manyetik alanda, çekirdeğin μ manyetik momenti ile dış manyetik alan arasında meydana gelen etkileşme sonucu, atom çekirdeğinin manyetik momenti dış manyetik alanın yönlendirdiği eksen üzerinde statik olmayan bir dönme hareketi yapar. Bu hareket yeryüzünün çekim alanındaki bir topağın yerçekimi kuvvetini yenmek için yaptığı dönme hareketine benzer ve bu hareket, **presesyon** hareketi olarak adlandırılır.

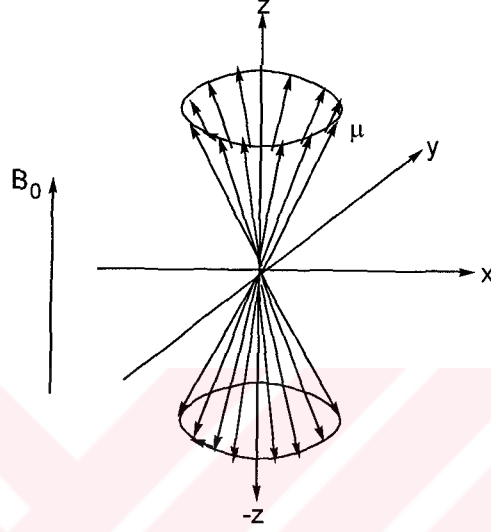
\mathbf{B}_0 statik manyetik alanda, presesyon hareketi yapan çekirdeklerin bir kısmı \mathbf{B}_0 dış manyetik alana paralel yönelirken, diğer bir kısmı da antiparalel yönelen hareket ederler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2

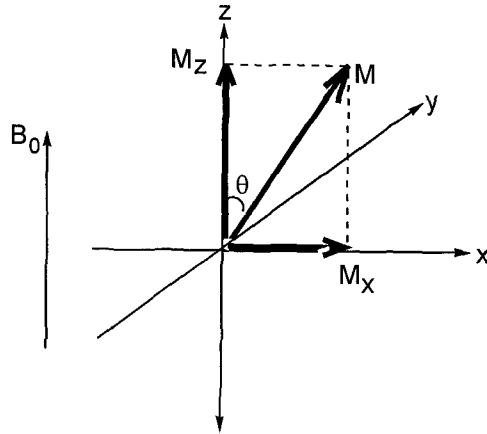
Manyetik alan içerisinde bir numune incelenirken tek bir çekirdek yada tek bir manyetik moment'den bahsetmek yalınıştır. Buna göre makroskopik numunedeki tüm çekirdekleri ve bu çekirdeklerin oluşturduğu manyetik momentlerin toplamını göz önüne almak gerekir.

Boltzmann enerji dağılım yasasına göre, dış manyetik alanla paralel yönlenecek çekirdeklerin sayısı, antiparalel yönlenecek çekirdeklerin sayısından daha fazla ve daha düşük enerji seviyesine sahiptir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3

\mathbf{M} ile gösterilen manyetik moment $\boldsymbol{\mu}=\mathbf{M}$ bir vektör olduğu için, \mathbf{M} vektörünün z ve y-x düzleminde komponentleri vardır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4

Manyetik alan içerisinde, çekirdeklerin manyetik momentlerinin davranışı **Larmor Presesyonu** olarak bilinir ve presesyon frekansı, **Larmor Frekansı** (ω_0) olarak adlandırılır. Larmor frekansı (ω_0) rezonans koşulu (22) eşitliğinde olduğu gibi,

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (23)$$

dış manyetik alanın şiddeti B_0 ve jromanyetik sabitine γ bağlıdır. Manyetik alan içerisinde \mathbf{M} vektörünün komponentleri,

$$M_x(t) = M \sin(\theta) \cos(\omega_0 t)$$

$$M_y(t) = -M \sin(\theta) \cos(\omega_0 t)$$

$$M_z(t) = M \sin(\theta) \quad (24)$$

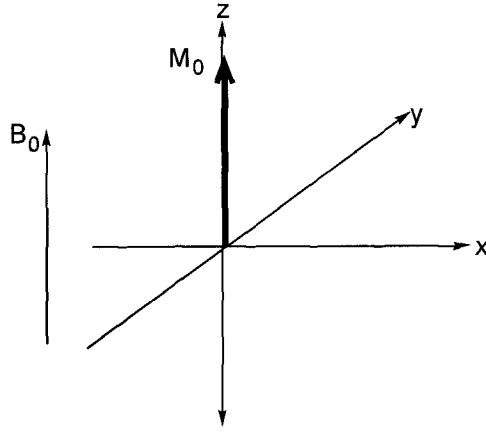
şeklindedir. \mathbf{M} vektörünün z ve x - y düzlemindeki komponentleri,

$$\mathbf{M} = M_z + M_{y,x} \quad (25)$$

z ve y - x yönündeki manyetik moment vektörleri M_z ve $M_{y,x}$ 'nin toplamına eşittir. Eşitlik (24)'e göre \mathbf{M} vektörünün y - x düzleminde herhangi bir değerinin olmadığı anlaşılmaktadır. Başka bir ifade ile \mathbf{M} vektörünün komponentleri y - x düzleminde her yönde dağılacığından, y - x düzleminde bu vektörlerin toplamı sıfırdır.

$$\Sigma M_{y,x} = 0 \quad (26)$$

Diğer taraftan \mathbf{M} vektörünün z yönündeki komponentlerinin tümü aynı yönde olduğu için, M_0 ile gösterilen toplam mıknatıslanma z yönündedir. Z yönündeki bu mıknatıslanmaya **Longitudinal Mıknatıslanma** adı verilir (Şekil 2.5).

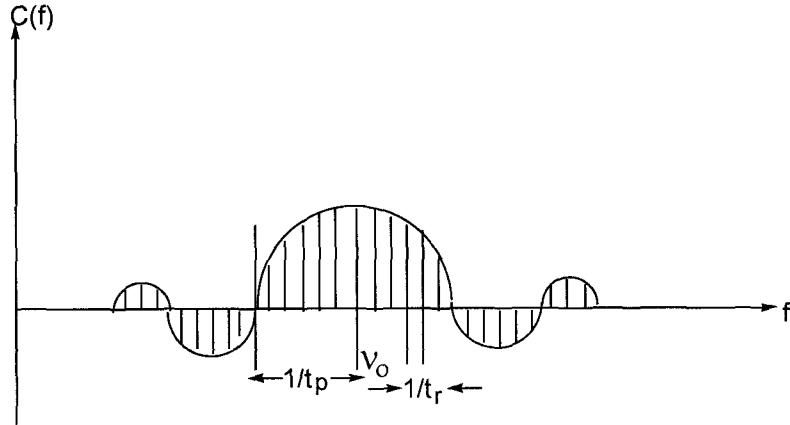


Longitudinal Miknatislanma

Şekil 2.5

2.6 –Radyo-Frekans (rf) Pulsu ve Numune ile Etkileşmesi

Z yönündeki M_0 miknatislanmasının y-x düzlemindeki hareketi radyo-frekans pulsuna bağlıdır. Bu pulsun en önemli özelliği ise **duration time** adı verilen **etki süresi**'ne bağlıdır. Eğer pulsun etki süresi çok uzun tutulursa oluşan elektromanyetik dalga **monokromat** olup tek bir frekanstan oluşur. Diğer taraftan pulsun etki süresi kısa tutulursa taşıyıcı frekansın (**carrier frequency**) sağında ve solunda çeşitli frekanslar bulunur (Şekil 2.6).



V_0 = Ana frekans

t_p = Puls genişliği (duration time)

t_r = Puls tekrar süresi

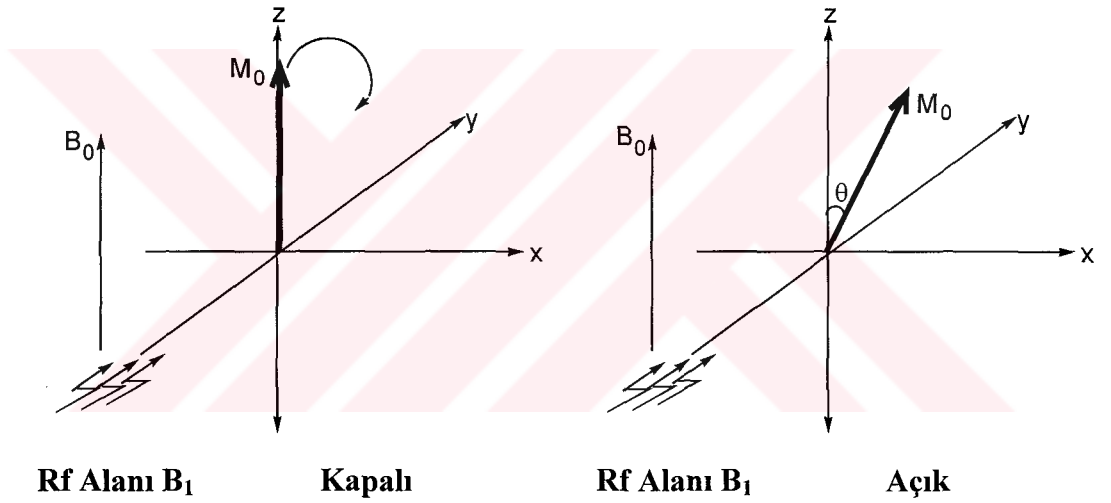
Şekil 2.6

Ana frekans ν_0 ile birlikte oluşan tüm frekanslar,

$$\nu_0 \pm 1/t_p \quad (27)$$

formülü ile ifade edilir.

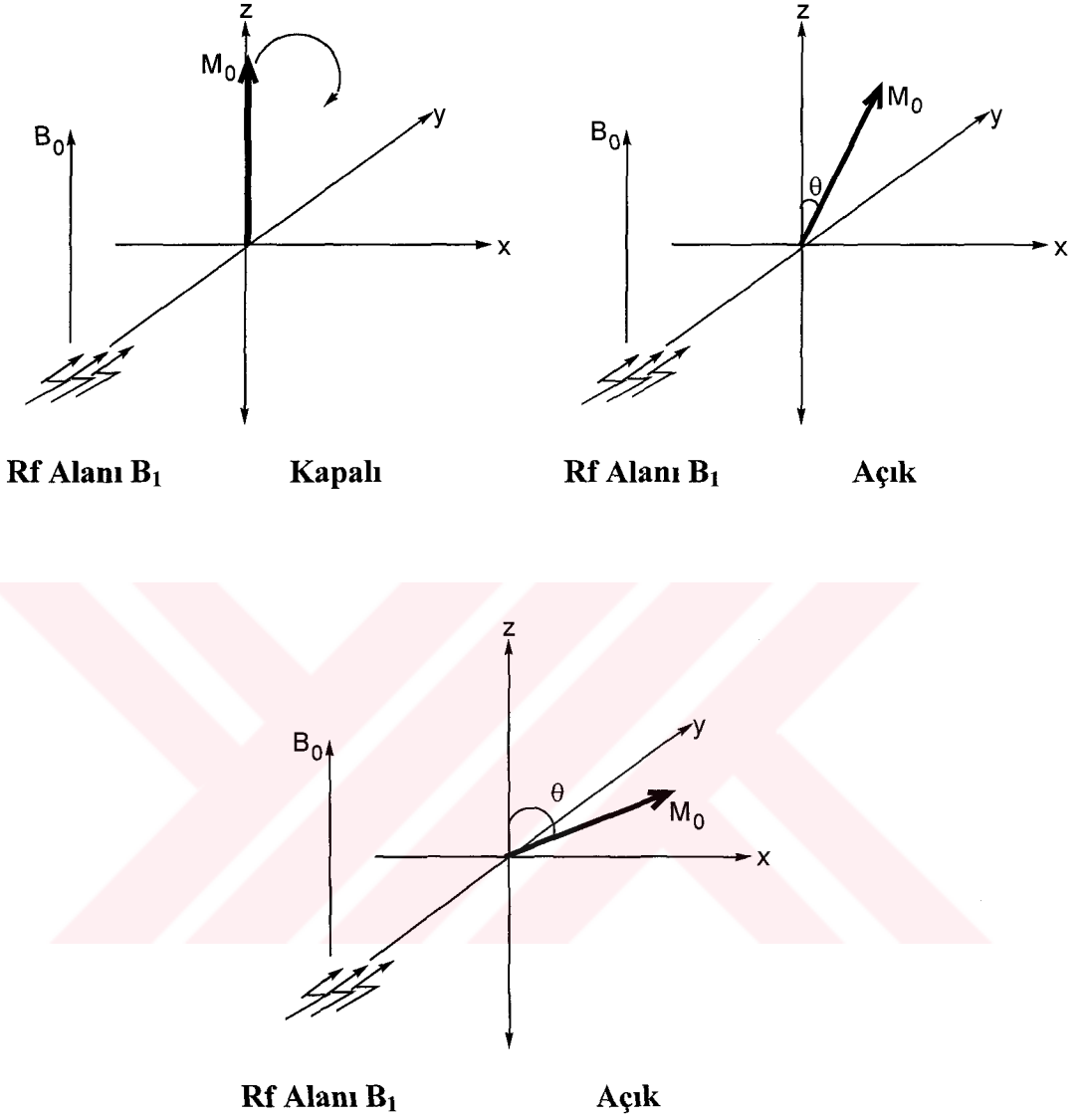
B_1 ile gösterilen radyo-frekans (rf) alanı mıknatıslanma vektörü M_0 ile etkileşerek, M_0 mıknatıslanmasını y-x düzlemine çevirmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7

Böyle bir etkileşmenin gerçekleşmesi için B_1 radyo-frekans alanının frekansı ile M_0 mıknatıslanma vektörünün presesyon frekansının eşit olması gerekir. Böyle bir durumda ideal etkileşme gerçekleşir.

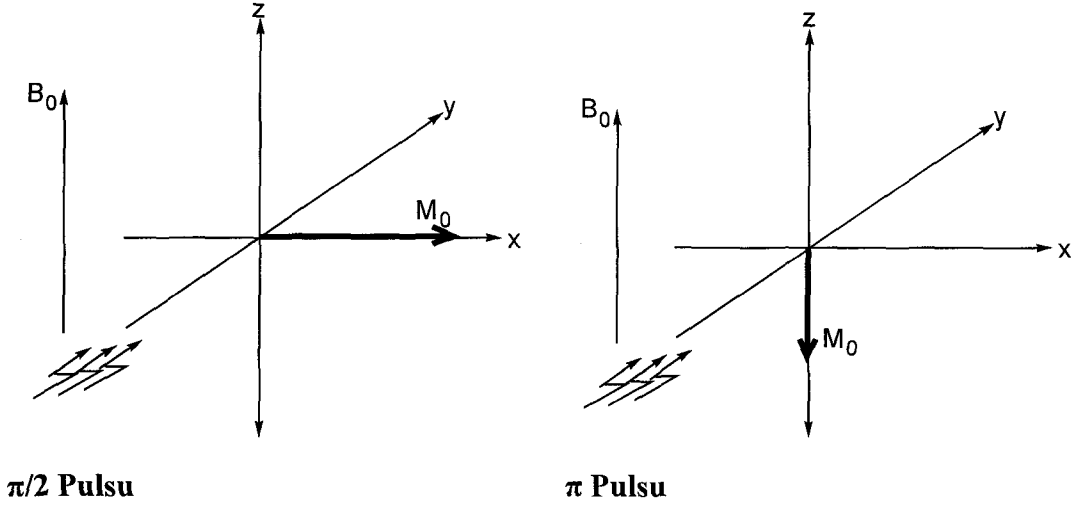
B_1 radyo-frekans alanının etki süresi ne kadar çok uzun tutulursa, M_0 mıknatıslanma vektörü x eksenine doğru o kadar fazla yönelir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8

Çevrilme açısı θ tamamen radyo-frekans alanı B_1 'in etki süresine bağlıdır. İstenildiği zaman mıknatıslanma vektörü M_0 radyo-frekans alanının açık tutulma süresine bağlı olarak, döner koordinat sisteminde istenilen yöne çevirmek mümkündür.

Eğer çevrilme açısı $\theta=90^\circ$ ise 90° lik puls veya $\pi/2$ pulsundan, şayet çevrilme açısı $\theta=180^\circ$ ise 180° lik puls veya π pulsundan bahsedilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9

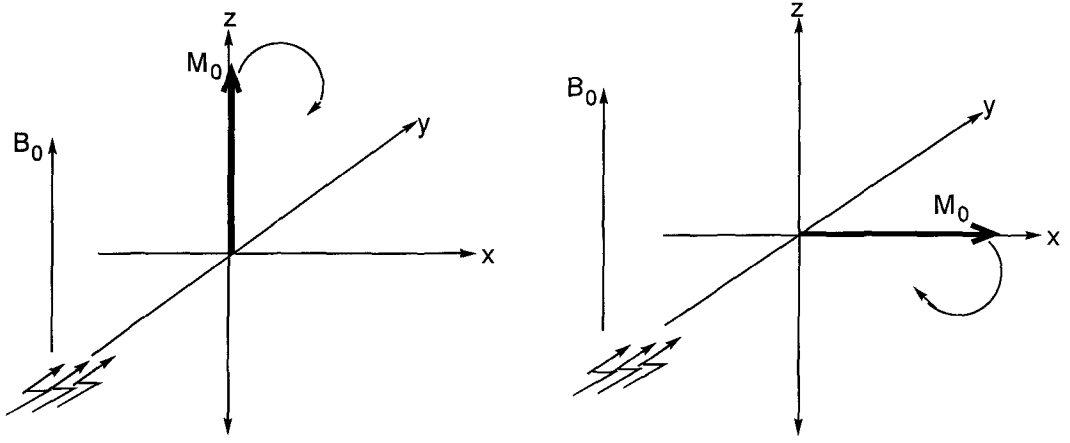
Toplam mıknatıslama M_0 'ın x eksenine doğru çevrilme açısı θ ,

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (28)$$

bağıntısına sahiptir. Bu bağıntıda θ açısının, radyo-frekans alanı B_1 , jromanyetik sabiti γ ve puls genişliğine t_p bağlı olduğu görülmektedir.

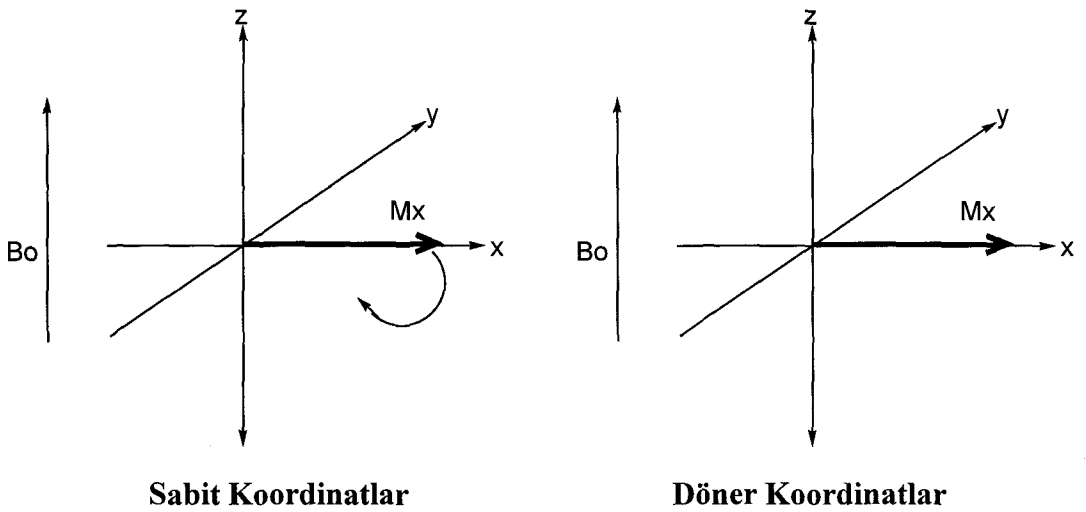
2.7 - Rezonans Olayı

Z yönündeki M_0 mıknatıslanmasına y yönünden bir elektromanyetik ışınma enerjisi, yani bir radyo-frekans (rf) pulsı gönderilirse, B_1 radyo-frekans alanının etki süresine bağlı olarak M_0 mıknatıslanma vektörü y-x düzlemine doğru yönelir. Eğer M_0 mıknatıslanması 90° 'lik bir radyo-frekans pulsı ile etkileşiyorsa, M_0 mıknatıslanması x yönünde gözlenecektir (Şekil 2.10).



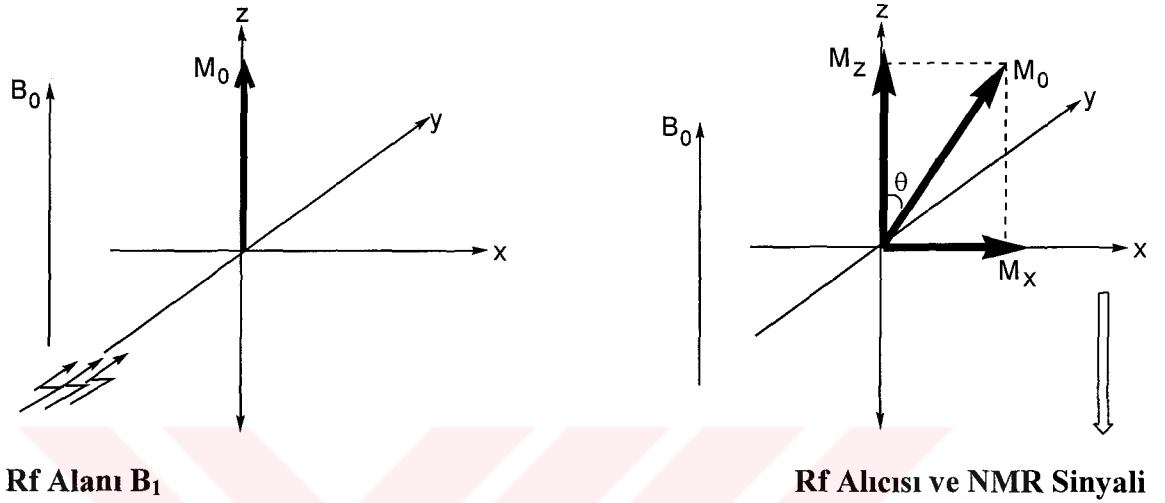
Şekil 2.10

Daha sonra x yönündeki M_0 mıknatıslanması z eksenı etrafında belirli bir Larmor frekansı ile **sabit koordinat** adı verilen sistemde rotasyon hareketini devam ettirecektir. x yönünde, M_0 mıknatıslanmasını oluşturan çekirdeklerin Larmor frekansına eşit döner manyetik alan ile çekirdeklerin hareketleri gözlenecek olursa, döner koordinat sistemi verilen bu sistem de x yönünde sabit kalacaktır. Sabit ve döner koordinatlarda M_0 mıknatıslanmasının x yönündeki komponenti M_x Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11

Daha önce y - x düzleminde herhangi bir komponenti olmayan mıknatıslanma vektörü M_0 'ın radyo-frekans (rf) alanın etkisi ile y - x düzleminde komponenti oluşacaktır (Şekil 2.12).



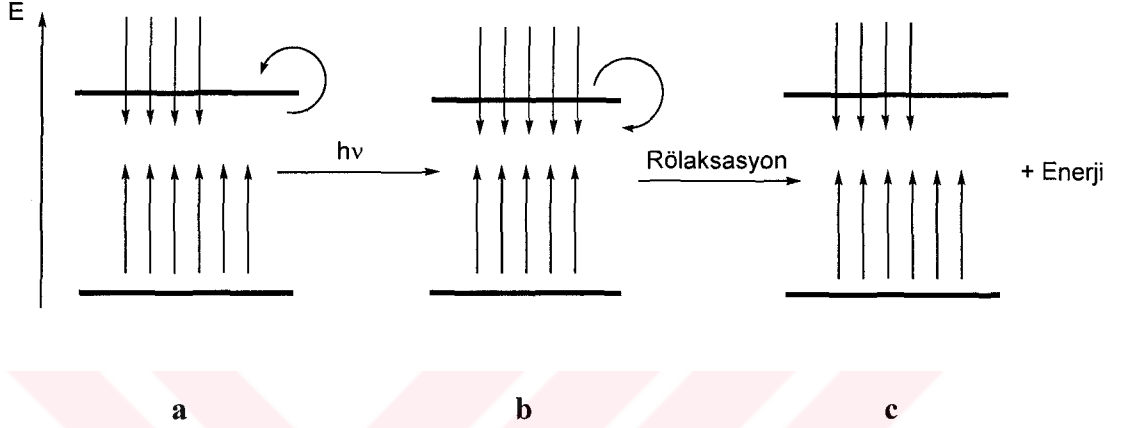
Şekil 2.12

Kısaca makroskopik mıknatıslanmanın y yönünden gönderilen radyo-frekans (rf) alanın etkisi ile z yönünde M_0 mıknatıslaması ile presesyon hareketi yapan çekirdeklerin enerji absorblayarak x düzlemine çevrilmesi olayına **rezonans** olayı adı verilmektedir. x düzleminde oluşan osilasyon akımının meydana getirdiği voltaj yine x düzleminde ve çekirdeklerin Larmor frekansına uygun döner bir manyetik alan oluşturan bir radyo-frekans alıcısı tarafından sinyal olarak kaydedilir.

2.8 – Rölaksasyon

B_0 statik manyetik alanda, daha düşük enerji seviyesine sahip yani alt seviyede bulunan çekirdeklerin (Şekil 2.13 a), uygulanan radyo-frekans (rf) alandan elektromanyetik ışınma enerjisini absorblayarak daha yüksek enerji seviyesine yada başka bir ifade ile üst

seviyeye geçmesi ile çekirdeklerin alt ve üst enerji seviyeleri arasındaki popülasyonları değiştirmektedir (Şekil 2.13 b).



Şekil 2.13

Radyo-frekans (rf) alanın kesilmesinden sonra sistem tekrar eski haline dönmesi gerekir (Şekil 2.13 c). Bu da ancak üst seviyede bulunan çekirdeklerin absorblamış oldukları elektromanyetik ışınım enerjisini dışarıya vererek eski konumlarına dönmeleri ile gerçekleşir. Üst seviyede bulunan çekirdeklerin absorblamış oldukları enerjiyi dışarıya vererek tekrar alt seviyeye dönmelerine sistemin rahatlaması anlamına gelen **rölaksasyon** ya da **durulma** denir.

Başka bir ifadeyle bir numunedeki bir spektrum kaydedildikten sonra ikinci ya da daha fazla spektrum kaydedilebilmesi çekirdeklerin rölaksasyonu ile sağlanır.

Rölaksasyon için geçen zamana **rölaksasyon zamanı** ya da **durulma zamanı** denir. İki farklı rölaksasyon zamanı vardır.

- a) Spin-örgü rölaksasyon T_1
- b) Spin-spin rölaksasyon T_2

2.9 - Spin-Örgü Rölaksasyonu T_1

Rezonans halinde olan bir çekirdeğin absorblamış olduğu elektromanyetik ışın enerjisini ışın halinde geri vermesi, radyo dalgaları bölgesinde mümkün değildir. Çünkü ışın yayma olasılığı yayılan ışının frekansı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla absorblanan enerji radyo dalgaları bölgesinde olduğundan bu enerjinin elektromanyetik ışın enerjisi olarak geri verilmesi söz konusu olamaz. Böylece rezonans halindeki çekirdeğin absorblamış olduğu enerji, çözelti içerisinde kafes (**lattice**) yada örgü adı verilen yüklü taneciklere aktarılmaktadır. Bu yüklü taneciklerin çekirdek de olduğu gibi kendilerine has bir dönme hareketi mevcuttur ve belirli bir Larmor frekansı ile yörüngelerinde presesyon hareketi yaparak, çevrelerinde bir manyetik alan oluşturmaktadırlar.

Yüklü taneciklerin ortaya çıkardığı manyetik alanın frekansı ile çekirdeğin frekansının eşit olması halinde çekirdek absorbladığı enerjiyi, yüklü taneciklere yani örgüye vermek suretiyle rölaksasyon olayını gerçekleştirir. Daha sonra bu enerji termal harekete, yani kinetik enerjiye dönüşür. Spin-örgü rölaksasyonu bir enerji alışverişi olduğu için tamamen bir **entalpi** olayıdır. Spin-örgü rölaksasyonu için geçen zaman T_1 ile gösterilir. Bu süre sıvılarda 10^{-2} ile 10^2 saniye (s) arasında değişir.

2.10 – Spin-Örgü Rölaksasyon Mekanizması

Sürekli rezonans halinde bulunan atom çekirdekleri **saturation** adı verilen **doygunluğa** ulaşacakları için bu çekirdeklerden NMR sinyalleri elde etmek imkansızdır. Dolayısıyla rezonans halindeki bir çekirdeğin absorblamış olduğu enerjiyi örgüye vererek eski konumuna gelmesi gerekir. Bunun için çekirdeğin çevresinde Larmor frekansına eşit olan döner bir manyetik alanın olması gerekir. Çekirdeğin rölaksasyonu için gerekli olan döner manyetik alanlar çekirdeğin çevresinde mevcuttur. Moleküllerin belli istikametteki translasyon, rotasyon hareketleri, molekül içinde bazı grupların rotasyonu, bağların titreşimi, bir molekülde gözlenebilen dinamik olaylardan bazılarıdır. Bu hareketlerin tümünü çekirdekler, elektronlar ve yüklü parçacıklar meydana getirdiğinden, bu hareketlerin olduğu yerde belirli frekanslarda döner manyetik alanlar oluşur. Rezonans halindeki bir çekirdeğin eski konumuna gelmesi için Larmor frekansına uygun bir

frekansa sahip bu tür manyetik alanlardan biri ile etkileşmesi gerekir. Başka bir ifade ile bir sistemin enerjisini başka bir sisteme aktarması için her iki sistemin de şartlarının eşit olması lazımdır. Örneğin, bir bağ titreşiminde kırmızı ötesi **IR** titreşimlerinin frekansları 10^{13} - 10^{15} Hz arasında olup, çekirdeklerin rölaksasyonu için uygun değildir. Çünkü çekirdeklerin Larmor frekansları 10^7 - 10^9 Hz arasındadır.

Rotasyon ve translasyon hareketleri, genelde frekansları yerine korrelasyon zamanları t_c ile tanımlanırlar. Korrelasyon zamanı, translasyon hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama zaman, rotasyon hareketlerinde ise bir radyan rotasyon için gerekli ortalama zamandır. Bir molekül yalnız belirli bir istikamette hareket etmez. Hareket yönünü, çarpmalar sonucu sürekli olarak değiştirir. Korrelasyon zamanı bir molekül için sınırlı değildir. Bu zamanın maksimum ve minimum değerleri vardır ve belli şartlarda ortalama bir zamandan bahsetmek mümkündür. Bu hareket değişimi ile molekül sürekli değişken (**fluctuation**) manyetik alanlar oluşturur. Oluşan bu manyetik alanların frekansları doğrudan korrelasyon zamanlarına bağlıdır.

Korrelasyon zamanları sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır. Korrelasyon zamanı 10^{-10} saniye (s) olan bir rotasyon hareketinin frekansı yaklaşık olarak 10^{10} Hz'dir. Bu rotasyon hareketlerinden bazılarının frekansı, çekirdeğin Larmor frekansı ile aynı değerde olacağından, çekirdek bu manyetik alanlarla etkileşerek fazla enerjisini örgü adı verilen bu sistemlere aktarır.

Spin-örgü rölaksasyonu çeşitli rölaksasyon mekanizmalarının kombinasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu rölaksasyon mekanizmaların en önemli olanlarından bazıları şunlardır,

- a) **Dipolar Rölaksasyon**
- b) **Spin-Rotasyon Rölaksasyonu**
- c) **Paramanyetik Rölaksasyon**
- d) **Kuvadropolar Rölaksasyon**

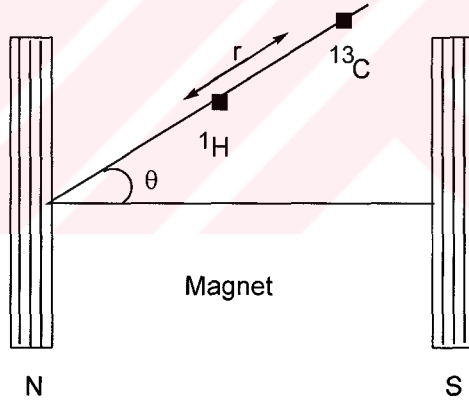
gibi bilinen en önemli rölaksasyon mekanizmalarıdır.

Dipolar Rölaksasyon

Rezonans halindeki bir çekirdek, μ manyetik momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlı ise, bağlanan çekirdeğin etkin bir şekilde rölaksasyonu gerçekleşir. Örneğin, bir protonun doğrudan bağlı olduğu ^{13}C çekirdeği ele alınırsa. ^{13}C ve ^1H çekirdeklerini atom merkezlerinde lokalize olan iki dipol olarak düşünülebilir. Protonun çevresinde bulunan manyetik alan ^{13}C çekirdeği üzerine az da olsa bir etki yapacaktır. Protonun manyetik momentinin μ_{H} ^{13}C çekirdeği üzerine olan etkisi, ^{13}C - ^1H bağının, spektrometrenin dış manyetik alan ile yapmış olduğu açıya θ bağlı olacaktır (Şekil 2.14). Proton tarafından ^{13}C çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan \mathbf{H}_{DD} ,

$$\mathbf{H}_{\text{DD}} = \mu_{\text{H}} (3 \cos^2 \theta - 1) / r^3 \quad (29)$$

formülü ile belirtilir.



Şekil 2.14

Proton ile ^{13}C çekirdeği arasındaki dipolar durulma, her ne kadar katılarda gözlenen dipol-dipol etkileşmesine benzemiş olsa bile, sıvılardaki dipol-dipol etkileşmesi farklı bir durum arzeder. Çözelti içerisinde moleküller, farklı yönlerde hareket ettiği için, buna bağlı olarak θ açısı değişiklik gösterecek ve dolayısıyla manyetik alan \mathbf{H}_{DD} sürekli değişecektir. Rölaksasyon çekirdek etrafında salınan osilasyon veya manyetik alanların frekansı ile çekirdeğin Larmor frekansı eşit olduğu zaman meydana gelecektir. Manyetik alan \mathbf{H}_{DD} 'nin sürekli salınımı rölaksasyon için gereklidir. Proton ile doğrudan bağlı olan karbon atomlarının durulmasında rol oynayan en etkili mekanizma dipolar

mekanizmasıdır. Bu mekanizmanın rölaksasyona olan katkısı artan sıcaklık ile azaldığı tesbit edilmiştir.

Spin-Rotasyon Rölaksasyonu

Spin-Rotasyon Rölaksasyonu, molekül içerisinde küçük atom veya atom guruplarının rotasyon hareketleri sonucunda oluşturdukları değişken manyetik alanların etkisinden kaynaklanmaktadır. Daha çok küçük alifatik gurplarda, örneğin, bir metil grubunda bu tür etki gözlenir. Metil grubu karbon atomuna bağlı üç proton içerdiğinden, karbon atomunun dipol-dipol etkileşmesi ile rölaksasyonun daha kolay olması ve daha fazla NOE yani, sinyal şiddetinin sekonder, tersiyer gibi diğer gurplara göre daha fazla olması gerekir. Oysa, metil grubunun sinyal şiddeti diğer gurplara göre daha zayıftır. Bunun nedeni metil grubu küçük ve bir uç grup olduğundan C-C bağının dönme hareketi oldukça etkili olup, rölaksasyon, spin-rotasyon mekanizmasına göre oluşur. Genelde spin-rotasyon rölaksasyonu, dipolar rölaksasyonu engeller ve rölaksasyon zamanlarını artırır.

Paramanyetik Rölaksasyon

Dipolar rölaksasyon mekanizmasının diğer bir benzeri çiftleşmemiş elektronlar tarafından oluşturulur. Elektronun manyetik momenti, protonun manyetik momentinin yaklaşık 1000 katı kadardır. Bu yüzden çözücü içerisinde bulunan çözünmüş oksijen (oksijen paramanyetik özelliğe sahiptir) veya paramanyetik safsızlıklar rölaksasyonu hızlandırırlar. Bunun sonucunda NMR spektrumlarındaki piklerde önemli ölçüde genişlemeler gözlenir ve piklerde ince yapılar kaybolur. Böyle bir durumda spektrum yorumu kolay kolay yapılamaz.

Paramanyetik maddelerin bu mahsurlarının yanında bazı faydaları da vardır. Örneğin, bir numunede rölaksasyon zamanları çok uzun olan çekirdeklerin sinyalini NMR spektrumlarında gözlemek zordur. Numuneye bir miktar paramanyetik bileşik, örneğin $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, ilave edilirse rölaksasyon zamanı kısılır ve bunun sonucunda izlenmesi zor olan çekirdeklerin sinyalleri belirgin bir şekilde ortaya çıkar.

Kuvadropolar Rölaksasyon

Bu rölaksasyon genelde spin kuvantum sayısı $I > 1/2$ olan çekirdeklerde gözlenir. Bu çekirdeklerde elektron yoğunluğu asimetrik olduğu için, elektrik alan gradyanı oluşur. Bu da çekirdeklerin rölaksasyon zamanlarını etkiler.

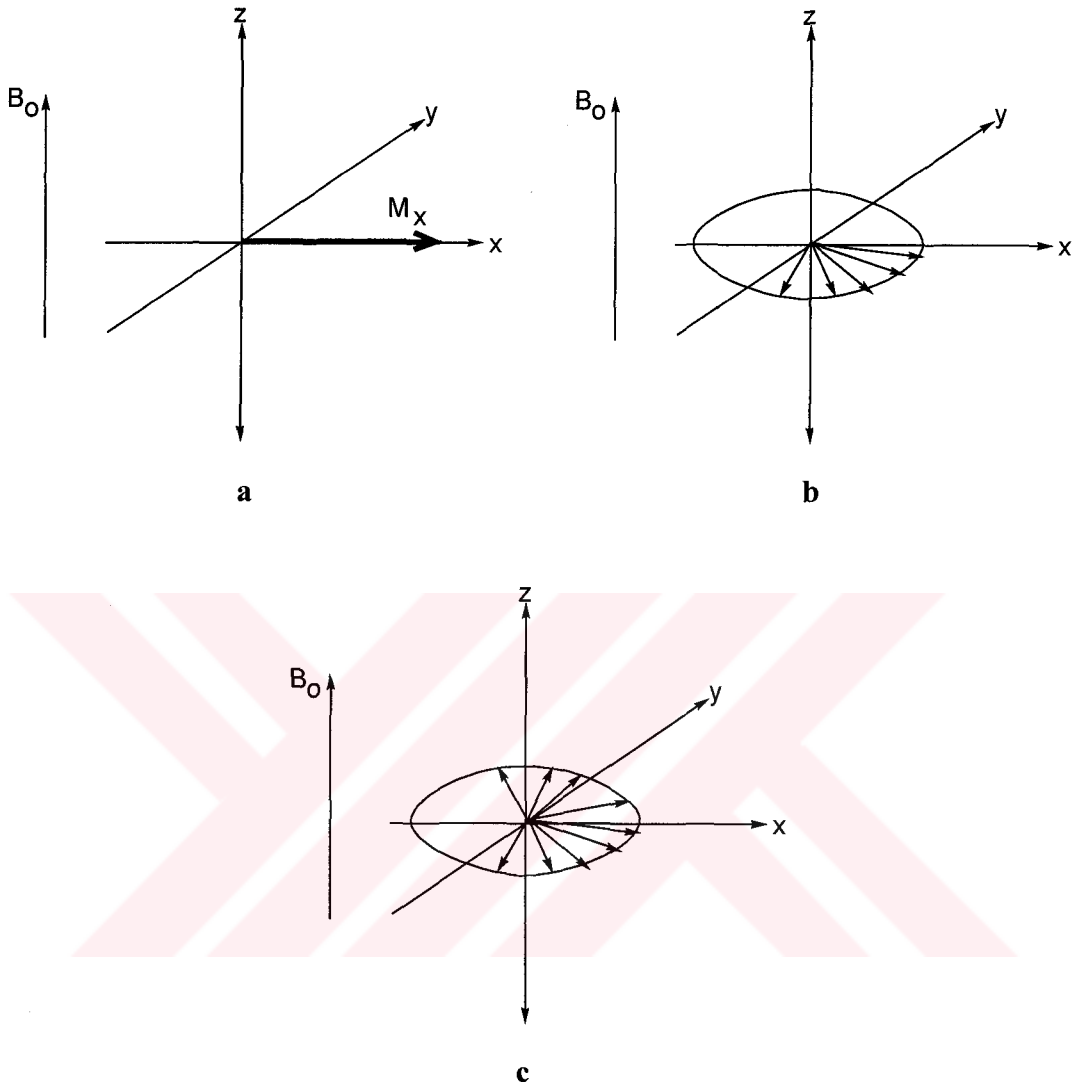
2.11 - Spin-Spin Rölaksasyon T_2

Rezonans olayında M_0 mıknatıslanmasının x eksenine doğru çevrilmesi ile $y-x$ düzleminde M_0 mıknatıslanmasının bileşenleri oluşmaktadır. Daha önce z eksenindeki mevcut mıknatıslanma, mıknatıslanma vektörünün x eksenine çevrilmesi ile çevrilme açısına bağlı olarak azalmaktadır. X ekseninde oluşan mıknatıslanmaya **transversal mıknatıslanma** ve transversal mıknatıslanmanın kaybolması için geçen süreye T_2 ile gösterilen **spin-spin rölaksasyonu** denir.

X düzleminde oluşan M_x mıknatıslanmasının azalması veya tamamen ortadan kaybolması z ekseninde M_0 mıknatıslanma konisinin eski konumuna gelmesi anlamına gelmez.

Transversal mıknatıslanma M_x 'in azalmasını etkileyen faktörlere geçmeden önce, rezonans olayından sonra spinlerin manyetik momentlerinin hareketlerini incelemek gerekir.

Z düzleminde bir koni oluşturacak şekilde dağılmış M_0 mıknatıslanmasını oluşturan çekirdeklerin, aynı Larmor frekansı ile presesyon hareketi yaptığı doğru değildir. Çünkü manyetik alan çözücü içerisinde hiçbir zaman homojen değildir. Manyetik alanın homojen olmaması, bazı çekirdeklerin manyetik momentlerinin biraz yavaş, bazı çekirdeklerin ise biraz hızlı olacak şekilde dönmesine neden olacaktır. Bu farklı olan dönme hareketleri z düzleminde toplam mıknatıslanma değeri M_0 'ı etkilemez. Ancak M_0 mıknatıslanması $y-x$ düzlemine çevrilince farklı bir durum ortaya çıkar. Döner koordinat sisteminde M_x mıknatıslanma vektörünün x doğrultusunda sabit kalması çekirdeklerin Larmor frekanslarının eşit olması halinde geçerlidir (Şekil 2.15 a).



Şekil 2.15

Oysa makroskopik mıknatıslanma M_0 bir manyetik moment demeti olduğuna göre, bunların içinde Larmor frekansları hızlı ve yavaş olan çekirdekler vardır. Farklı Larmor frekanslarına sahip bu çekirdekler sabit koordinatlarda hızlarına göre rotasyon hareketine devam ederler (Şekil 2.15 b).

Döner koordinatlarda x doğrultusundan manyetik moment demeti izlendiğinde, Larmor frekansları yavaş olanlar geriye doğru hareket ederken, hızlı olanlar ileriye doğru hareket edeceklerdir. Sonuç olarak, belirli bir zaman sonra manyetik moment demeti y - x

düzleminde bir yelpaze gibi açılacaktır (Şekil 2.15 c). Belli bir süre sonra yelpaze gibi açılan bu manyetik momentler $y-x$ düzleminde eşit bir şekilde dağılacaktır.

Mıknatıslanmanın değeri kaybolacağından x eksenini doğrultusunda mıknatıslanma $M_x = 0$ sıfır olacaktır. X eksenini doğrultusunda mıknatıslanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süreye spin-spin rölaksasyon zamanı T_2 denir.

Bu süre içerisinde kuşkusuz başka olaylarda olmaktadır. Bazı çekirdekler enerjilerini çevreye yani örgüye vererek tekrar eski konumlarına dönmüş olacaklar. Bazı çekirdekler de $y-x$ düzleminde rotasyon hareketlerini devam ettireceklerdir. X ekseninde manyetik momentlerin bir yelpaze gibi açılması sonucu, transversal mıknatıslanma tamamen kaybolmasına ($M_x = 0$) rağmen, longitudinal mıknatıslanma M_z henüz eski haline gelmiş değildir.

Spin-örgü rölaksasyon zamanı her zaman için spin-spin rölaksasyon zamanından büyüktür.

$$T_1 > T_2$$

Bunun aksi kesinlikle olamaz. Çünkü longitudinal rölaksasyon sona ermiş ise, transversal rölaksasyonun devam etmesi mümkün değildir. Spin-spin rölaksasyonu bir **entropi** olayıdır. Spinlerin dönme hızlarının farklı olmasından ve bunların istatistiksel dağılımından kaynaklanmaktadır.

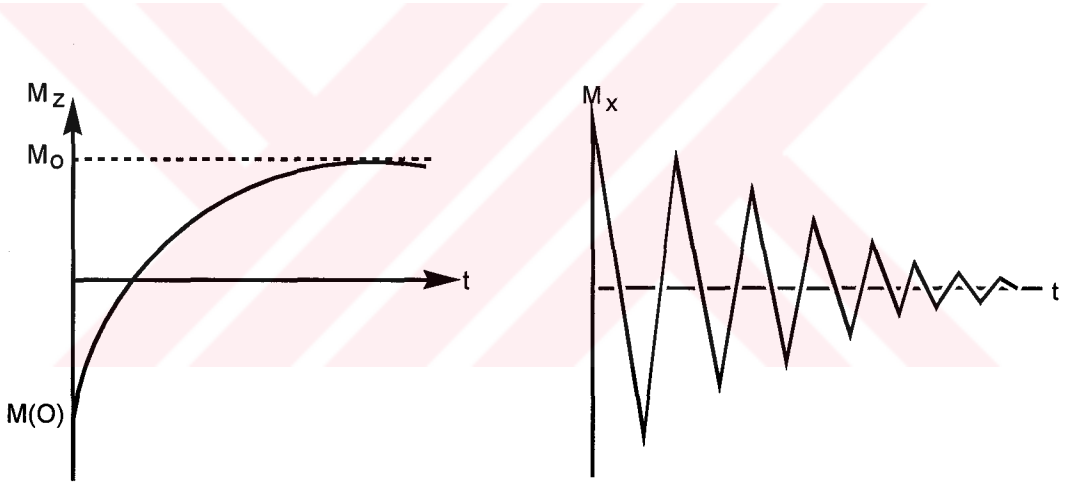
2.12 – Fourier Transformasyonu ve NMR Sinyali

B_1 radyo-frekans alanı vasıtasıyla, z yönündeki mıknatıslanmanın x eksenine doğru çevrilmesi ile birlikte x yönünde bir mıknatıslanma oluşmakta ve bu doğrultuda gözlenen osilasyon akımının oluşturduğu voltaj, **sinyal** olarak bir radyo-frekans alıcısı tarafından kaydedilmektedir. X ekseninde gözlenen mıknatıslanma ne kadar fazla ise gözlenen sinyal artışı, yani sinyalin büyüklüğü o oranda fazla olacaktır. O halde mıknatıslanma ne kadar x eksenine doğru çevrilirse, o kadar şiddetli bir sinyal elde edilecektir.

Bunun için radyo-frekans alanı B_1 'in uzun süre numune üzerine etki ettirilmesi veya B_1 radyo-frekans alanının uzun süre açık tutulması gerekir.

Ancak B_1 radyo-frekans alanının uzun süre açık tutulması, çekirdeklerin **saturation** adı verilen doyumluğa ulaşmalarına neden olacağı için, NMR sinyallerinin kaybolması sorunu ortaya çıkacaktır. Dolayısıyla B_1 radyo-frekans süresinin iyi ayarlanması gerekir.

X ve z eksenine doğrultusunda oluşan mıknatıslanma (magnetizasyon), radyo-frekans (rf) alanı B_1 'in kesilmesinden sonra, rölaksasyon mekanizmasına uygun olarak giderek azalacaktır. Longitudinal mıknatıslanma M_z eksponansiyel, transversal mıknatıslanma M_x sönüşümlü sinüsoidal olarak, belirli bir süre (t) sıfır noktasına ulaşacaktır (Şekil 2.16).



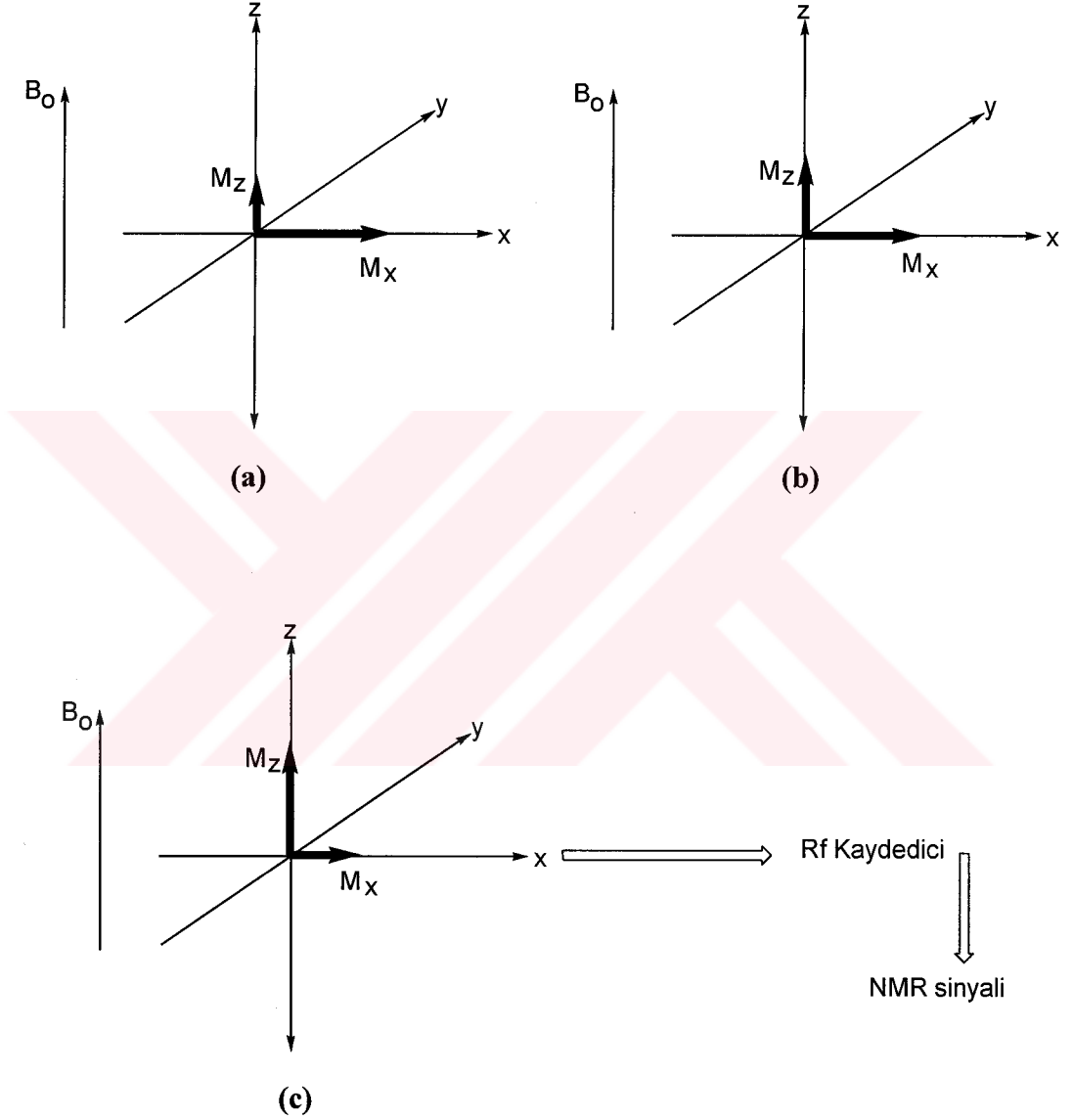
Longitudinal Rölaksasyon

Transversal Rölaksasyon

Şekil 2.16

Transversal mıknatıslanmanın sıfır olması, bütün çekirdeklerin eski konumlarına dönmüş olması anlamına gelmez (Şekil 2.17 a). Bu arada bazı çekirdekler fazla enerjilerini örgüye vererek geri dönmüş olacaklardır (Şekil 2.17 b).

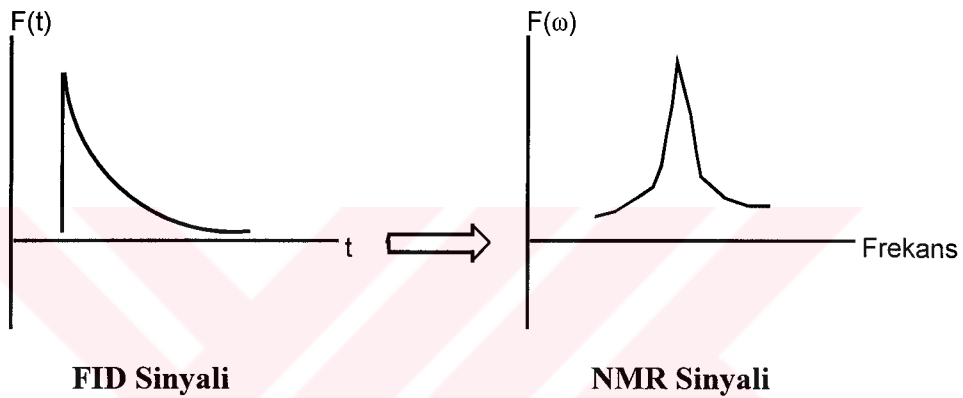
Transversal mıknatıslanma azalırken, longitudinal mıknatıslanma aynı oranda olmasada artacaktır (Şekil 2.17 c).



Şekil 2.17

Böylece döner koordinat sisteminde, x ekseninde, transversal mıknatıslanma sabit olacaktır. Bu mıknatıslanmanın zamanla azalarak sıfıra inmesi, radyo-frekans (rf) alıcı bobininde meydana gelen voltajın sıfıra inmesi demektir.

Bu olay sinyal olarak kaydedilmektedir. Transversal mıknatıslanmanın eksponansiyal sönüşümü için mıknatıslanma vektörünün Larmor frekansı ile radyo-frekans (rf) alanın frekanslarının aynı olması gerekir (Şekil 2.18). Gözlenen bu sinyale **FID** sinyali denir. FID sinyali radyo-frekans (rf) alıcı bobininde oluşan **indüksiyon** adı verilen mıknatıslanmanın, radyo-frekans (rf) alanı kapalı iken ve bu alanın etkisi olmaksızın serbest bir şekilde azalmasını gösteren sinyaldir.



Şekil 2.18

X ekseninde oluşan indüksiyon zamanla azalacaktır. FID sinyalinin zamanla değişimi,

$M_x(t)$ = Belirli bir süre

içinde ölçülen mıknatıslanma

$M_x(0)$ = (t=0) olduğu

$$M_x(t) = M_x(0) e^{-t/T_2}$$

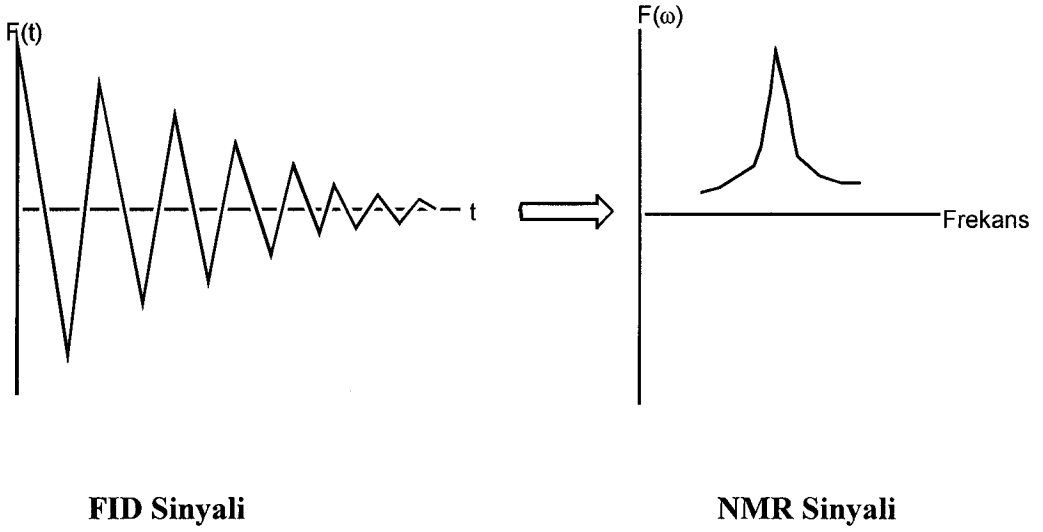
(30)

zaman ölçülen mıknatıslanma

T_2 = Spin-spin röleksasyon

zamanı

denklemleri ile ifade edilir. Mıknatıslanma vektörü, sabit koordinat sisteminde belli bir Larmor frekansı ile z eksenini etrafında dönerken, bir taraftan da şiddetini zamanla kaybedecektir. O zaman M_x mıknatıslanma vektörünün hareketi, sabit koordinatlarda x eksenini doğrultusunda izlendiğinde, **sönüşümlü sinüsoidal** bir hareket olacaktır (Şekil 2.19).



Şekil 2.19

Bir numunde farklı proton yada farklı karbon çekirdekleri bulunacağı için, doğal olarak bu çekirdekler farklı frekanslarda rezonans olacaktır. Fourier transformasyonu FT sisteminin en önemli özelliği, numunedeki tüm proton yada karbon çekirdeklerinin rezonans frekanslarını içeren bir enerji paketini molekül üzerine göndererek çekirdeklerin tümünün aynı anda rezonansa getirilmesidir. Aynı anda rezonansa getirilen çekirdekler x düzleminde farklı frekanslara sahiptirler. Örneğin, rezonans halinde iki farklı proton çekirdeğinin, x düzleminde birinin frekansı ω_0 ise, diğeri daha hızlı ω_f frekansına sahiptir.

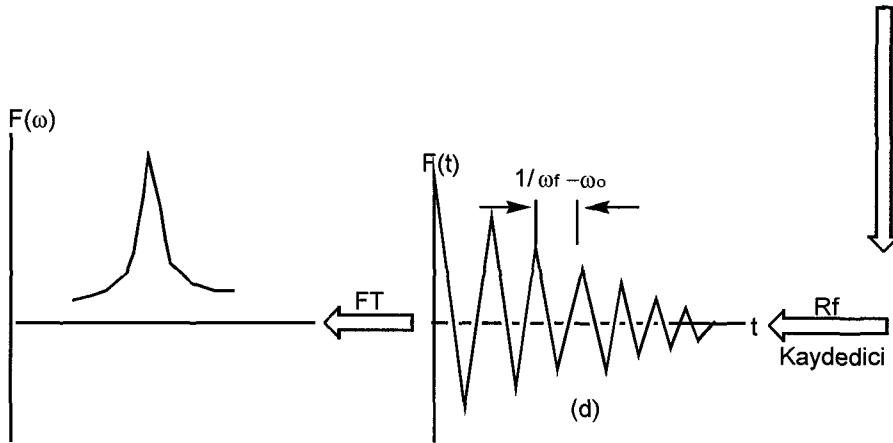
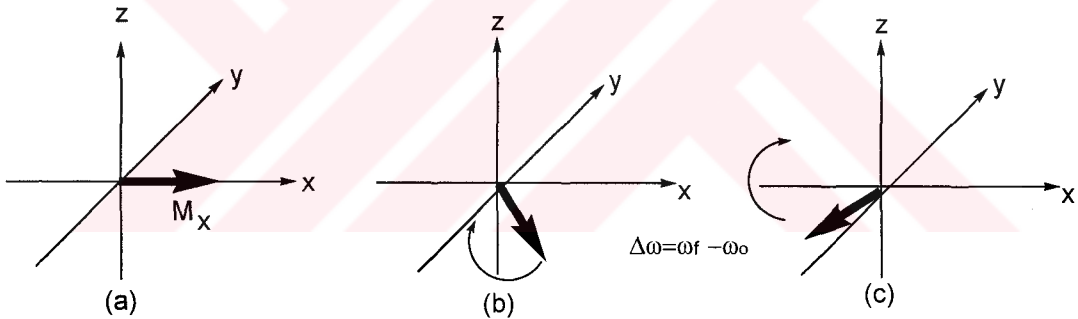
Numune üzerine her iki protonu da rezonansa getirecek frekanslara sahip puls gönderildiğinde, pulstan sonra her iki protona ait mıknatıslanma vektörleri x eksenine doğru çevrilecektir. Döner koordinat sisteminde bu iki vektörün hareketleri farklı olacaktır. Döner koordinat sisteminin frekansında hareket eden ω_0 Larmor frekansına sahip vektör, döner koordinat sisteminde sabit kalırken, diğeri vektör döner koordinat sisteminin frekansından daha hızlı olduğu için, sabit kalmayıp rotasyon hareketine devam edecektir. Bu durumda iki ayrı FID sinyali ortaya çıkacaktır. Bu sinyallerden birincisi Şekil 2.18’de gösterilen eksponansiyel sönüşümlü diğeri ise Şekil 2.19’da gösterilen eksponansiyel ve sinüsoidal sönüşümlü olacaktır. Bu FID sinyalleri üst üste çakışık bir şekilde kaydedilmektedir.

Bir numunede çok daha fazla farklı proton yada karbon çekirdeği olacağı için, her bir proton yada karbon çekirdeği için farklı bir FID sinyali oluşacaktır. Bu FID sinyalleri üst üste çakışık bir şekilde monitorda kaydedileceğinden toplam FID sinyali, çok daha karmaşık bir görünüm arz edecektir.

Mıknatıslanma vektörlerinden biri döner koordinat sisteminde sabit kalırken (Şekil 2.20 a), diğer mıknatıslanma vektörü belli bir frekans ile rotasyon hareketini devam ettirecektir (Şekil 2.20 b). Daha hızlı hareket eden vektörün frekansı ω_f döner koordinat sisteminin frekansından (ω_0) farklı olduğundan, bu vektör döner koordinat sisteminde, iki frekans arasındaki fark kadar bir frekans ile,

$$\Delta\omega = \omega_f - \omega_0 \quad (31)$$

hareket edecektir (Şekil 2.20 c).



NMR Sinyali

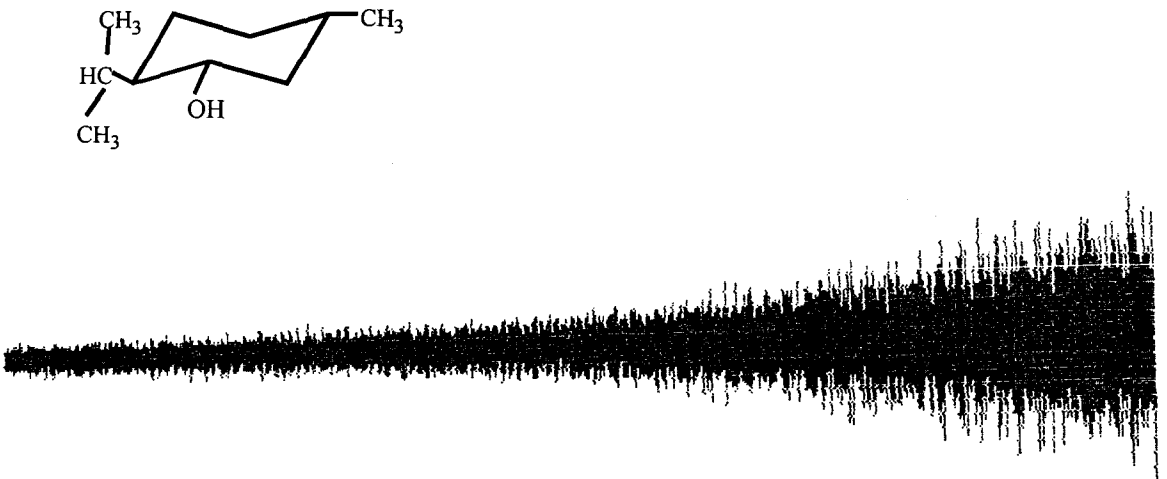
FID Sinyali

Şekil 2.20

Böylece rezonans olan iki proton yada karbon arasındaki $\Delta\omega$ frekans farkı Şekil 2.20 d’de görülen FID sinyalinin içinde bulunmaktadır. Sinüsoidal ve eksponansiyal sönüşümlü FID sinyalinde amplitutlar arasındaki fark, iki rezonans frekansı arasındaki farkı vermektedir.

Böylece FID sinyali bir proton yada karbonun rezonans frekansının, taşıyıcı frekanstan olan farkı veya uzaklığı hakkında, başka bir ifade ile, kimyasal kayma değeri hakkında kesin bilgiyi içermektedir. Makroskopik bir numunede her çeşit proton yada karbon olacağı için, bu farklı proton yada karbonlar belli bir frekansa sahip olacak ve her çeşit proton yada karbon için ayrı bir FID sinyali oluşacaktır. Bu FID sinyallerinin tümünde amplitutlar arasındaki frekans farkları, doğrudan rezonans frekanslarının taşıyıcı frekanstan olan uzaklığını, başka bir deyimle kimyasal kayma değerlerini içerecektir.

Makroskopik numunede toplanan çeşitli FID sinyalleri bir bilgisayar vasıtasıyla kaydedilir. Monitorda gözlenen FID sinyali, bir çok FID sinyalinden meydana geldiğinden, (NMR spektrumlarında gözlenen her bir pik, bir FID sinyali demektir) karmaşık bir görünüm arzeder. Bilgisayar ile kaydedilmiş mentol bileşiğine ait FID sinyali Şekil 2.21’de görülmektedir.



Şekil 2.21

FID sinyalleri, bilgisayarda kaydedilmiş, zamana bağlı fonksiyonlardır. Halbuki NMR spektrumları, frekansa bağlı fonksiyonlar olup, frekansın pik şiddetine göre çizilmesi ile oluşan grafiklerdir. FID sinyallerinde frekans bilgileri de saklıdır. Bu nedenle FID sinyalinin, yani zaman fonksiyonunun, frekans fonksiyonuna dönüştürülmesi gerekmektedir. Böyle bir dönüşüm, fourier transformasyonu kısaca **FT** olarak bilinen matematik serisi ile yapılmaktadır. Zamana bağlı bir fonksiyon ile frekansa bağlı bir fonksiyon arasındaki ilişki,

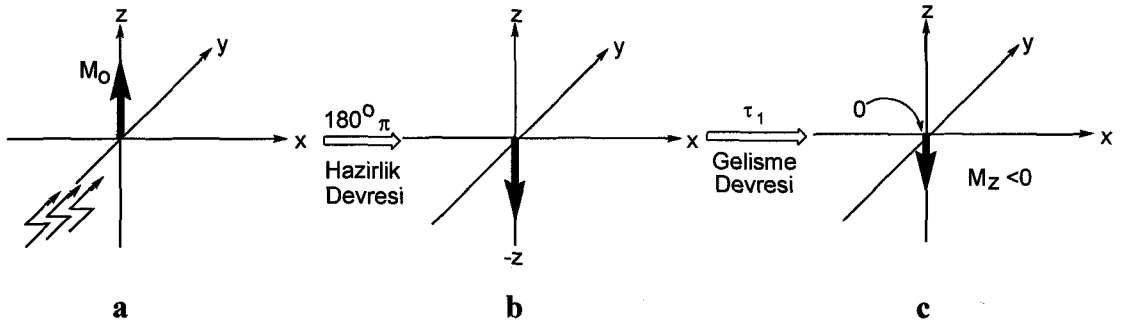
$$F(\omega) = \int f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (32)$$

formülü ile ifade edilmektedir.

2.13 – Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanı T_1 'in Ölçümü

Bir molekülde mevcut ^1H proton ve ^{13}C karbon çekirdeklerinin T_1 spin-örgü rölaksasyon zamanları, 180° (π) ve 90° ($\pi/2$) pulsları ve FID sinyalinin fourier transformasyonu vasıtasıyla elde edilmektedir¹⁴. Spin-örgü rölaksasyon zamanlarının ölçülmesi için birkaç yöntem vardır. Bu yöntemler içinde bilinen en iyi yöntem **inversion-recovery** inverziyon-geridönüşüm yöntemidir¹⁵.

Bu yöntem M_0 mıknatıslanma vektörünün, radyo-frekans pulsu ile etkileşerek, x, y, z eksenleri doğrultusunda yapmış olduğu rotasyon hareketi ile izah edilmektedir. Başlangıç noktası yada sistemin dengede olduğu durumda (Şekil 2.22 a),

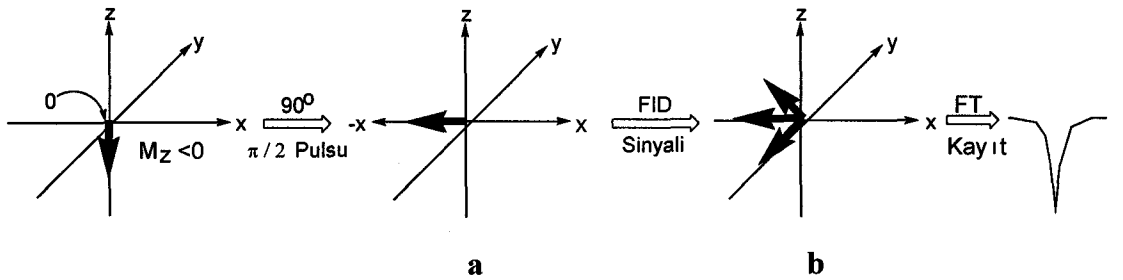


Şekil 2.22

Radyo-frekans alanının numune üzerine etki ettiği **hazırlık devresinde**, mıknatıslanma vektörü M_0 , $180^\circ \pi$ pulsusu ile etkileşerek $-z$ eksenine doğru çevrilecektir $M_0 \rightarrow -M_0$ (Şekil 2.22 b). Sistem kendi haline bırakıldığında, spin-örgü rölaksasyon mekanizmalarına göre M_0 mıknatıslanmasını oluşturan çekirdekler absorblanmış olduğu enerjiyi örgüye vererek tekrar eski haline dönmeye çalışacaktır. Longitudinal mıknatıslanma M_z gelişme devresinde, $-M_0$ 'dan NMR sinyalinin olmadığı sıfır noktasına (0) yani $+M_0$ 'a doğru, zamana bağlı olarak τ_1 saniye sonra azalacaktır. Gelişme devresinde longitudinal mıknatıslanma sıfırdan küçük ($M_z < 0$) bir değere sahip olacaktır (Şekil 2.22 c). Bu devrede **Bloch eşitliği**,

$$dM_z/dt = -M_z - M_0/T_1 \quad (33)$$

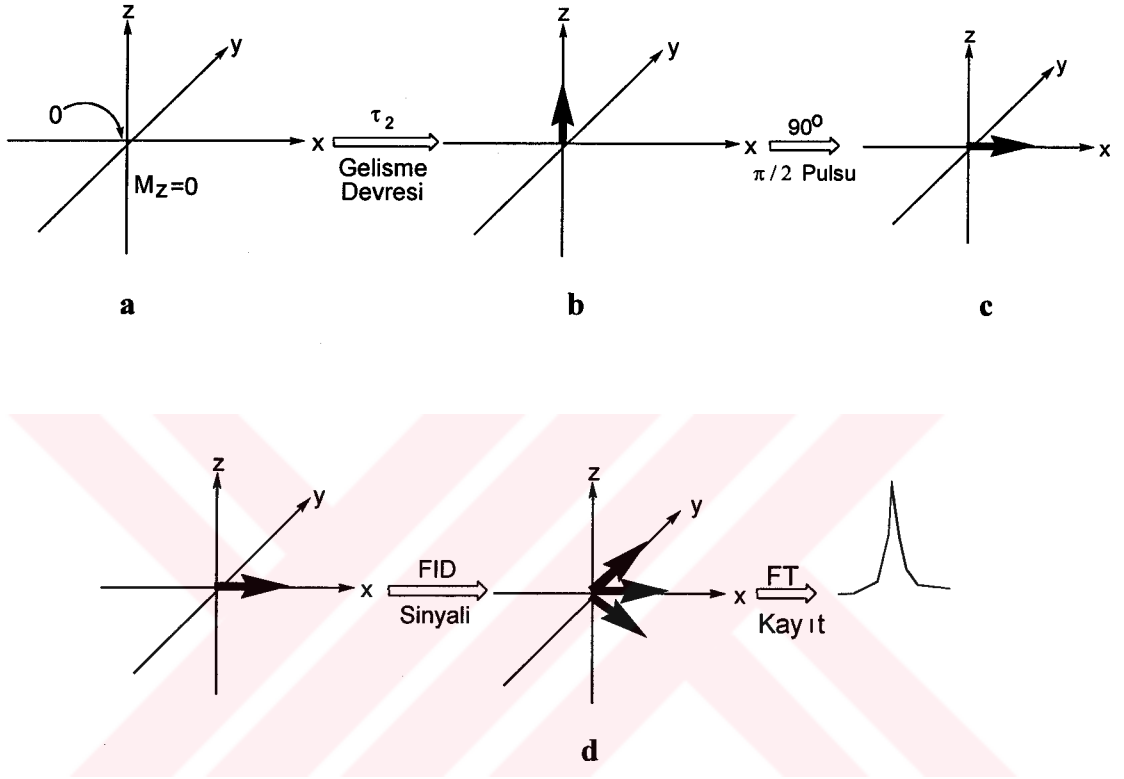
formülü ile verilmektedir. Gelişme devresindeki olayları NMR ile takip etmek mümkün değildir. Çünkü tüm olaylar z ekseninde oluşmaktadır. İndüksiyon yani magnetizasyon x ekseninde gözlenebildiği için, $-z$ yönündeki M_z mıknatıslanmasının $-x$ eksenine doğru çevrilmesi gerekir. Bunun için ikinci bir radyo-frekans pulsuna ihtiyaç vardır. $90^\circ \pi/2$ 'lik ikinci bir radyo-frekans pulsusu makroskopik numune üzerine gönderilerek, M_z mıknatıslanması $-x$ yönüne çevrilir (Şekil 2.23 a).



Şekil 2.23

$90^\circ \pi/2$ pulsundan sonra FID sinyali elde edilir (Şekil 2.23 b). Kayıt devresinde FT tekniği ile elde edilen sinyal **negatif sinyal** olarak ortaya çıkar.

Longitudinal mıknatıslanma M_z giderek, NMR sinyalinin gözlenmediği sıfır noktasına ulaşır (Şekil 2.24 a).



Şekil 2.24

Gelişme devresinde τ_2 saniye sonra M_z mıknatıslanması $+z$ yönünde belirir (Şekil 2.24 b). İkinci bir $90^\circ \pi/2$ pulsusu ile M_z mıknatıslanması $+x$ yönüne çevrilir (Şekil 2.24 c). $90^\circ \pi/2$ pulsundan sonra FID sinyali elde edilir (Şekil 2.24 d). Böylece kayıt devresinde elde edilecek sinyal **pozitif sinyal** olacaktır.

Kısaca inversion-recovery yönteminde, $180^\circ \pi$ ve $90^\circ \pi/2$ pulslarından sonra transversal mıknatıslanma sonucunda $M_z < 0$ ise $-M_x$ ve negatif sinyal, $M_z > 0$ ise $+M_x$ ve pozitif sinyal elde edilecektir. FT yönteminden sonra elde edilen absorpsiyon spektrumlarında M_z mıknatıslanmasına ait τ süresi,

$$M_z < 0 \text{ için } \tau < T_1 \ln 2$$

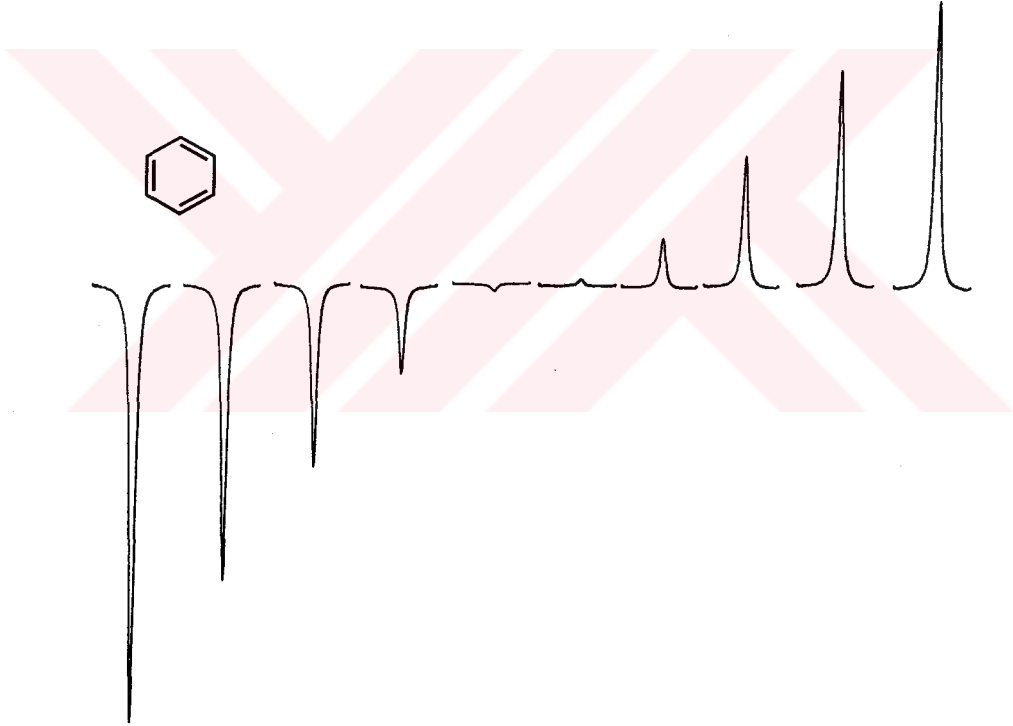
$$M_z > 0 \text{ için } \tau > T_1 \ln 2$$

$$M_z = 0 \text{ için } \tau = T_1 \ln 2$$

(34)

olacaktır.

İnversion-recovery yöntemi ile d-Benzen bileşiğine ait spin-örgü-rölaksasyon spektrumu (Şekil 2.25)'de görülmektedir. Numune üzerine $180^\circ \pi$ pulsu gönderilerek M_z mıknatıslanması $-z$ yönüne çevrilmektedir. Gelişme devresinde, iki puls arası 1 s verildikten sonra $90^\circ \pi/2$ pulsu ile NMR sinyalleri kaydedilmektedir.



Şekil 2.25

Denge halinde M_0 mıknatıslanması, $180^\circ \pi$ pulsu ile $-z$ yönünde, $-M_0$ mıknatıslanmasına dönüşmektedir. Rölaksasyon esnasında mıknatıslanma $-M_0$ ve $+M_0$ arasında değişecektir. Herhangi bir zaman diliminde τ süresince ölçülen, M_z longitudinal mıknatıslanması, π pulsundan sonra zamana göre değişeceği için bu değişim (33)'de verilen Bloch eşitliğinin,

$$dM_z/dt = -M_z - M_0/T_1$$

integrasyonu sonucu,

$$\int_{-M_0}^{M_\tau} dM_z/M_z - M_0 = -1/T_1 \int_0^\tau dt \quad (35)$$

elde edilir. Bu eşitlik,

$$\ln (M_0 - M_\tau) / 2M_0 - \tau / T_1 \quad (36)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu kısımda mıknatıslanmanın ölçülmesi gerekir. Mıknatıslanma, gözlenen pik şiddeti ile doğru orantılı olduğundan,

$$\ln (A_0 - A_\tau) / 2A_0 - \tau / T_1 \quad (37)$$

şekline dönüşür. Formül (37) ile NMR spektrumlarında herhangi bir pikin T_1 spin-örgü röleksasyon zamanı belirlenmektedir. Bu formül daha da sadeleştirilerek, röleksasyon zamanı T_1 , sinyal şiddetinin sıfır olduğu zaman, τ_0 'ın belirlenmesi sonucu,

$$T_1 = \tau_0 / \ln 2 = \tau_0 / 0.69 \quad (38)$$

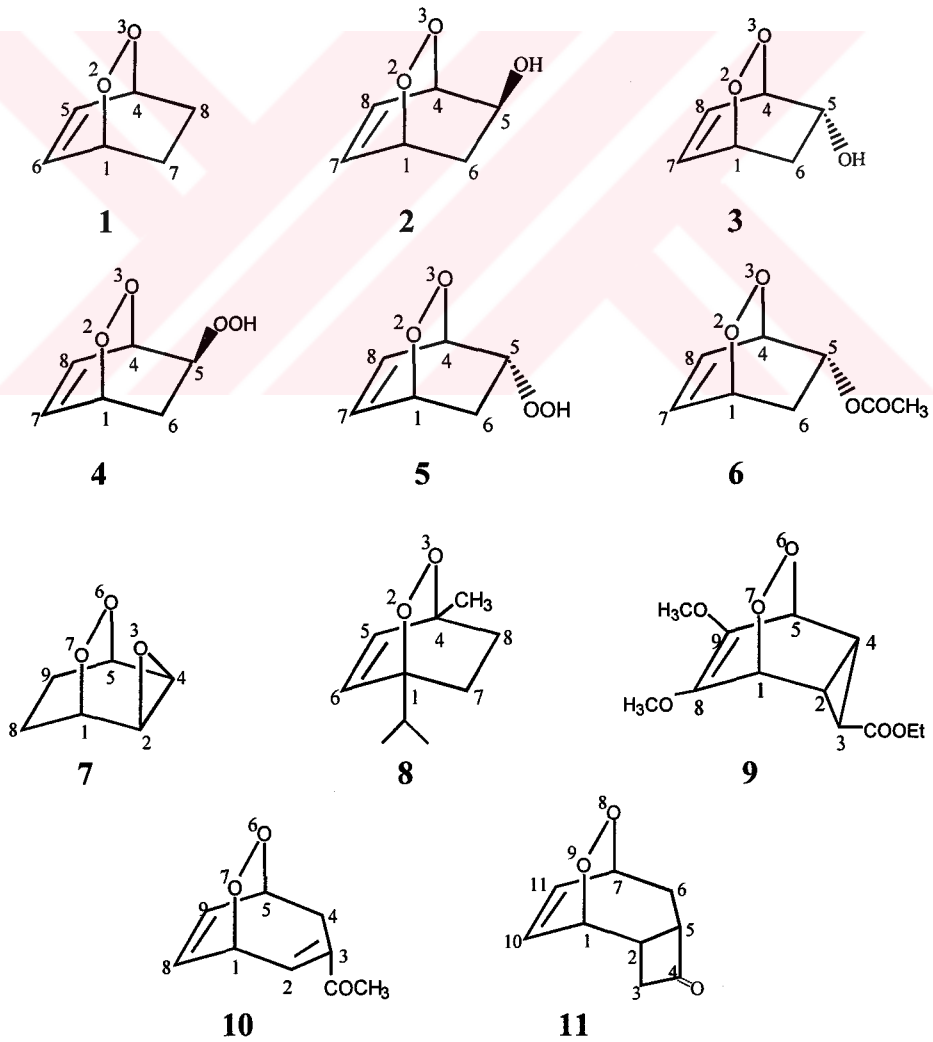
formülü ile T_1 spin-örgü röleksasyon zamanı hesaplanır.

NMR spektroskopisine ait bu teorik bilgiler, incelenecek bileşikler için uygulanan spektral yöntemlerin temel prensiplerini içermektedir. Amacımız önce bileşiklerin 1D ve 2D yöntemleri ile yapılarını tesbit etmek, daha sonra bileşiklerin proton ve karbon çekirdeklerine ait spin-örgü röleksasyon zamanlarını belirlemektir.

Rölaksasyon zamanları belirlendikten sonra, teorisi önceden verilerek bileşiklerin karbon ile proton arasındaki etkileşme sabitlerini tesbit etmek için, NOE destekli proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumları kaydedilecek ve spektrumlardan karbon ve proton arasındaki etkileşme sabitleri ölçülecek, rölaksasyon zamanları ve etkileşme sabitleinden elde edilen sonuçlarla moleküllerin yapıları ile korrelasyonları tartışılacaktır.

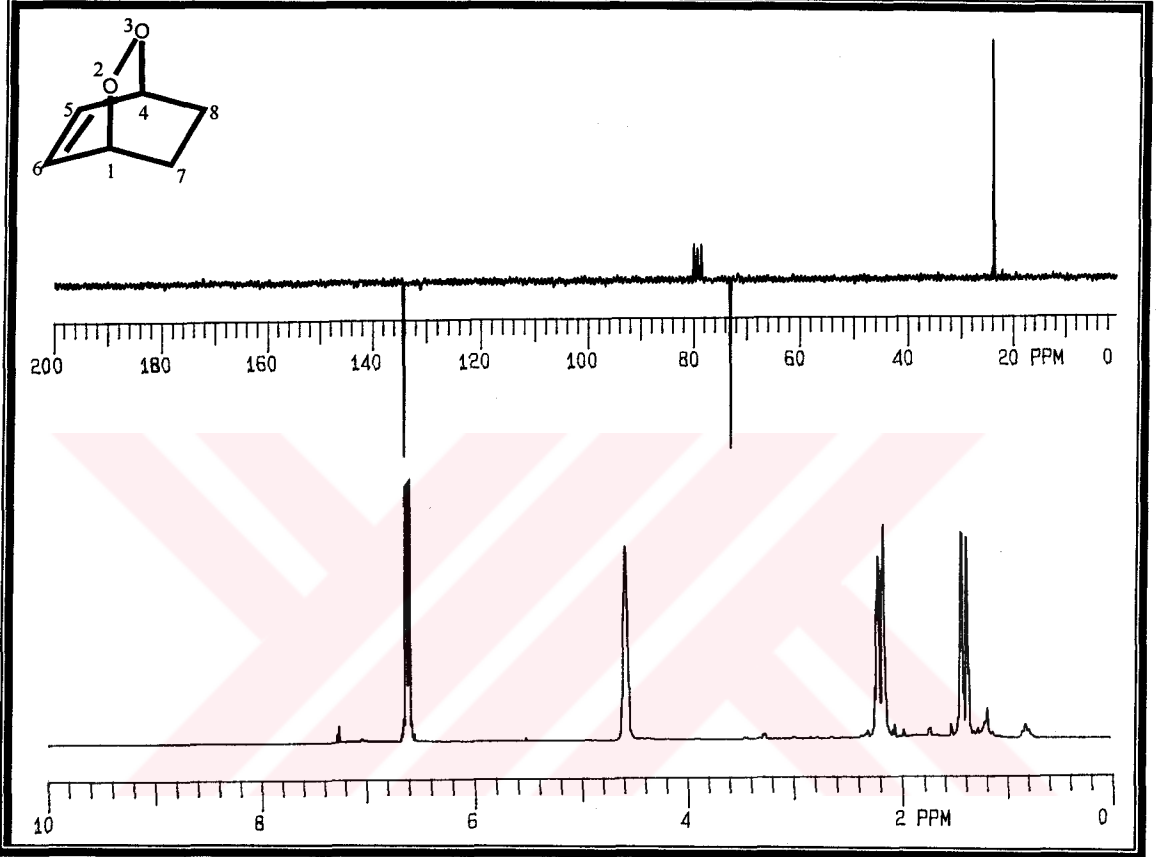
2.14 - Endoperoksit Bileşiklerinde Konstitüsyon Tayini

Endoperoksit bileşiklerinin yapıları (Şema 2.1), ^1H , ^{13}C -APT ve NOE destekli proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumlarından belirlendi.

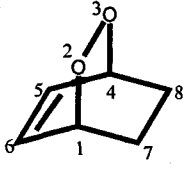


Şema 2.1

Endoperoksit bileşiği (2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en)¹⁶ 1'in proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.26 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.2'de görülmektedir.

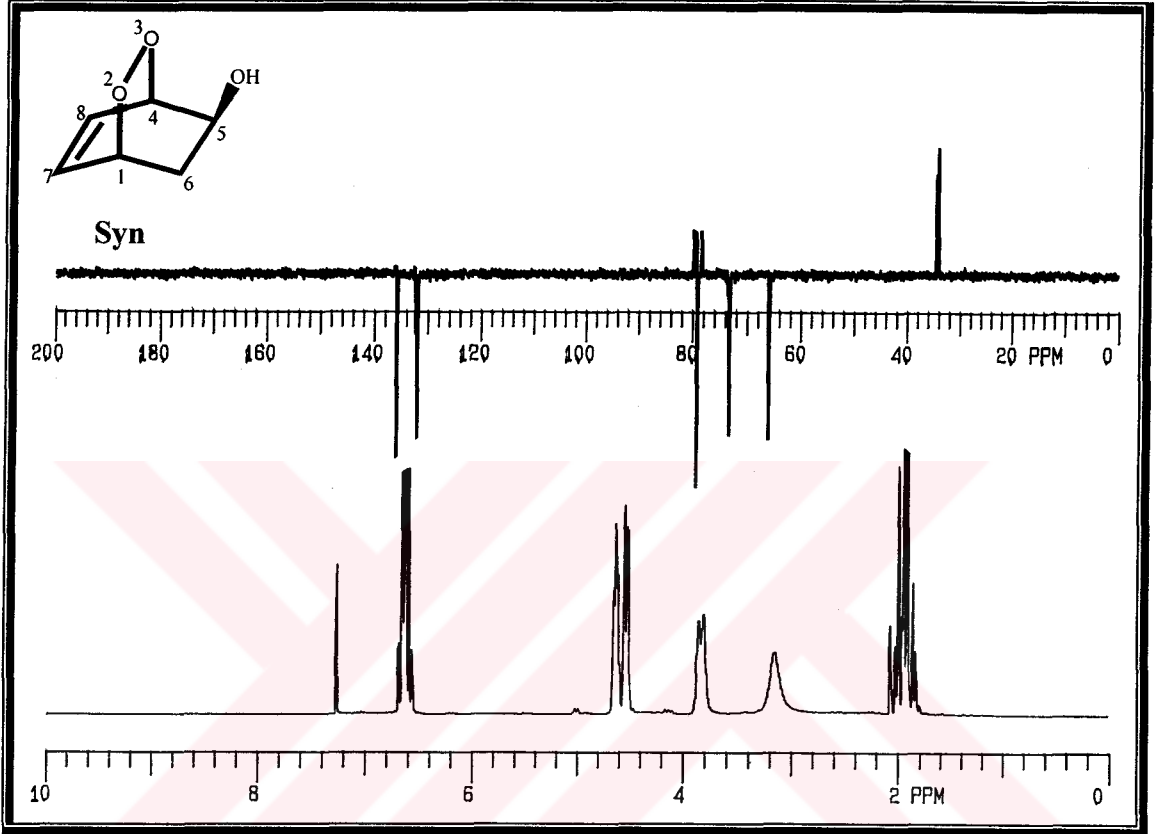


Şekil 2.26. Bileşik 1'in 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

Bileşik (1)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	Sübs
	4.57 (m)	4.57 (m)	6.54-6.67 (dd) A ₂	6.54-6.67 (dd) A ₂	1.20-2.30 AA' BB'	1.202.30 AA'BB'	
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
	72.84	72.84	134.16	134.16	23.59	23.59	

Tablo 2.2

Bileşik (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol)¹⁷ 2'nin proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.27 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.3'de verilmektedir.

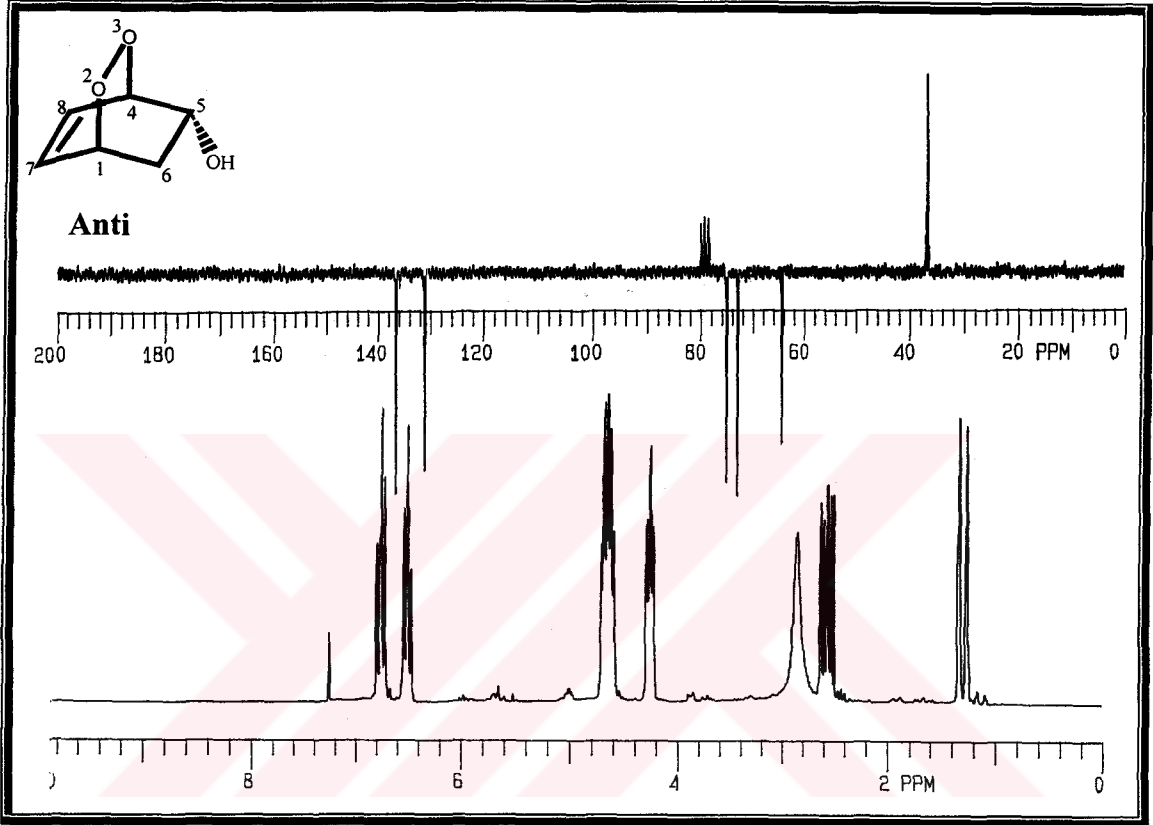


Şekil 2.27. Bileşik 2'nin 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

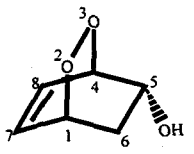
Bileşik (2)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OH
 Syn	4.62 (m)	4.53 (dq)	3.83 (bd)	1.89-Endo (dt)	6.60 (ddd)	6.65 (ddd)	3.15 (gs)
				2.00-Exo (ddd) AB	AB	AB	
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
79.18	73.43	65.88	34.38	135.94	132.22		

Tablo 2.3

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 3'ün proton ve karbon çekirdeklerine ait ^1H - ^{13}C -APT spektrumları Şekil 2.28 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.4'de gösterilmektedir.

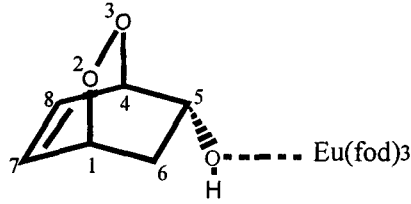


Şekil 2.28. Bileşik 3'ün 200 MHz ^1H -NMR, 50 MHz ^{13}C -APT spektrumları (CDCl_3)

Bileşik (3)	^1H -Kimyasal Kayma Değerleri (δ_{H}) ppm						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OH
 Anti	4.68 (m)	4.63 (m)	4.26 (ddd)	1.32-Endo (dt) 2.57-Exo (ddd) AB	6.76 (ddd) AB	6.51 (ddd) AB	2.85 (gs)
	^{13}C -APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ_{C}) ppm						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
	75.02	72.93	64.39	36.78	136.60	131.07	

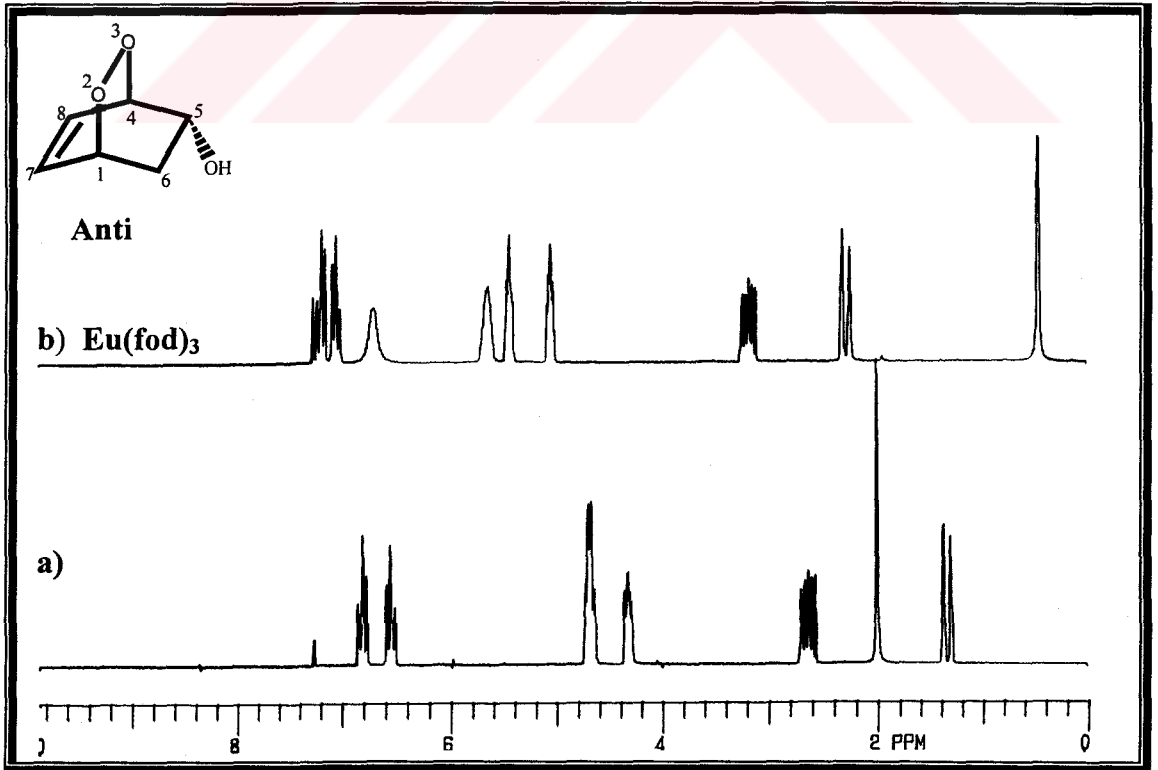
Tablo 2.4

Bu bileşikte köprübaşı protonlarının kimyasal kayma değerleri birbirine çok yakındır ve rezonans sinyalleri çakışık olarak gözlenmektedir. Bu nedenle endoperoksit bileşiği 3'ün proton çekirdeklerinin kimyasal kayma değerlerini belirlemek için, bileşiğe NMR kaydırma reaktifi $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ilave edilerek, bileşik ve reaktif arasında bir kompleks oluşturulmak suretiyle (Şema 2.2), 1D ve 2D analizler yapıldı.



Şema 2.2

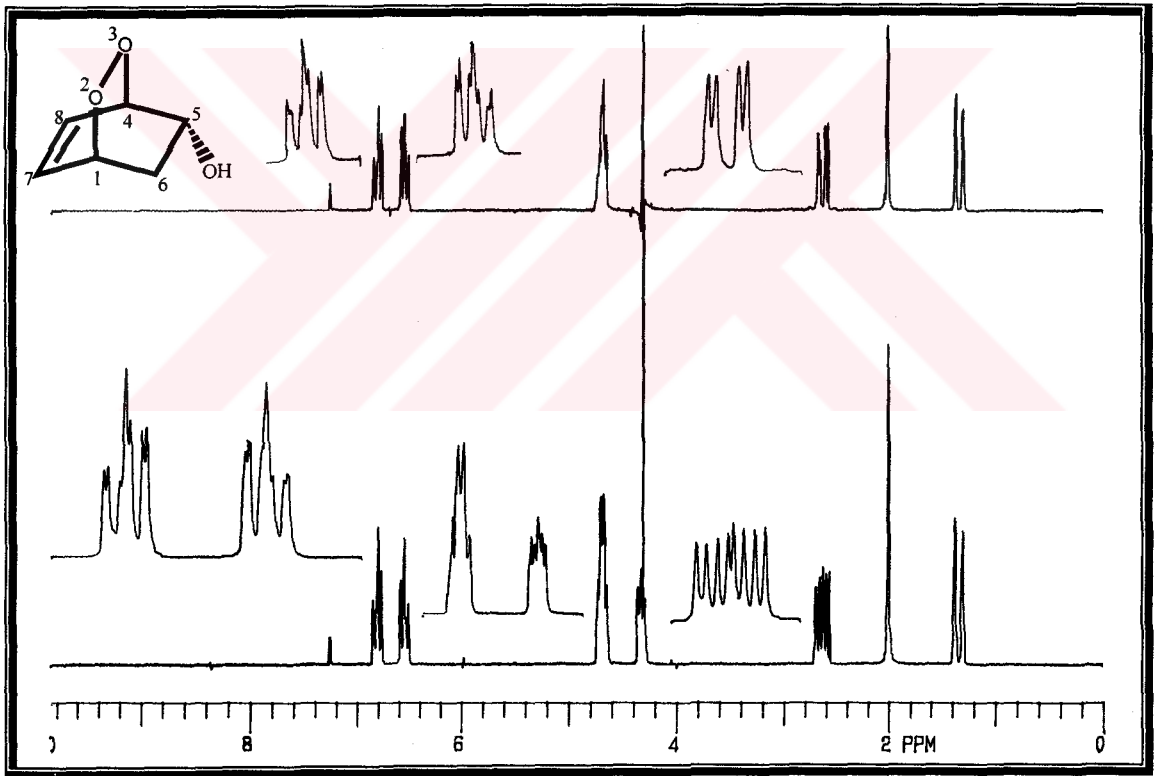
Bileşik 3'ün NMR kaydırma reaktifi ilave edilmeden önce (a) ve ilave edildikten sonra (b) kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.29'da görülmektedir.



Şekil 2.29. Bileşik 3'ün 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

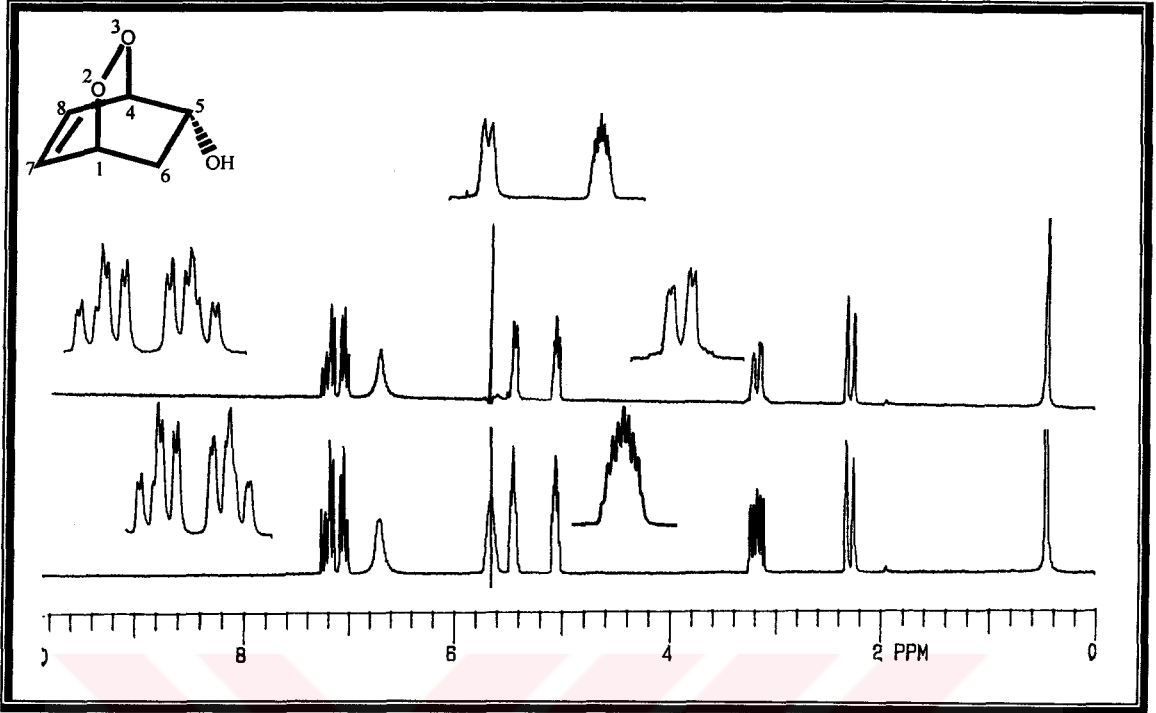
NMR Kaydırma reaktifi ilave edildikten sonra kaydedilen spektrumda, daha önce kimyasal kayma değeri $\delta_{H5} = 4.26$ ppm'de gözlenen H_5 protonunun, kaydırma reaktifinin etkisi ile yaklaşık 1.5 ppm aşağı alana kaydığı ($\delta_{H5} = 5.69$ ppm) görüldü. H_5 protonuna komşu H_4 protonu ve diğer köprübaşı protonu H_1 'in kimyasal kayma değerleri ise $\delta_{H4} = 5.49$ ppm, $\delta_{H1} = 5.05$ ppm'de gözlemlendi.

NMR kaydırma reaktifi ilave edilmeden önce H_5 ($\delta_{H5} = 4.26$ ppm) protonun ışınlandırılması ile H_6 protonlarının dubletin dubletinin dubleti ve dubletin tripleti şeklindeki sinyallerinin, dubletin dubleti ve dublete, H_4 protonunun triplet şeklindeki rezonans sinyalinin ise dublete dönüştüğü görüldü (Şekil 2.30).



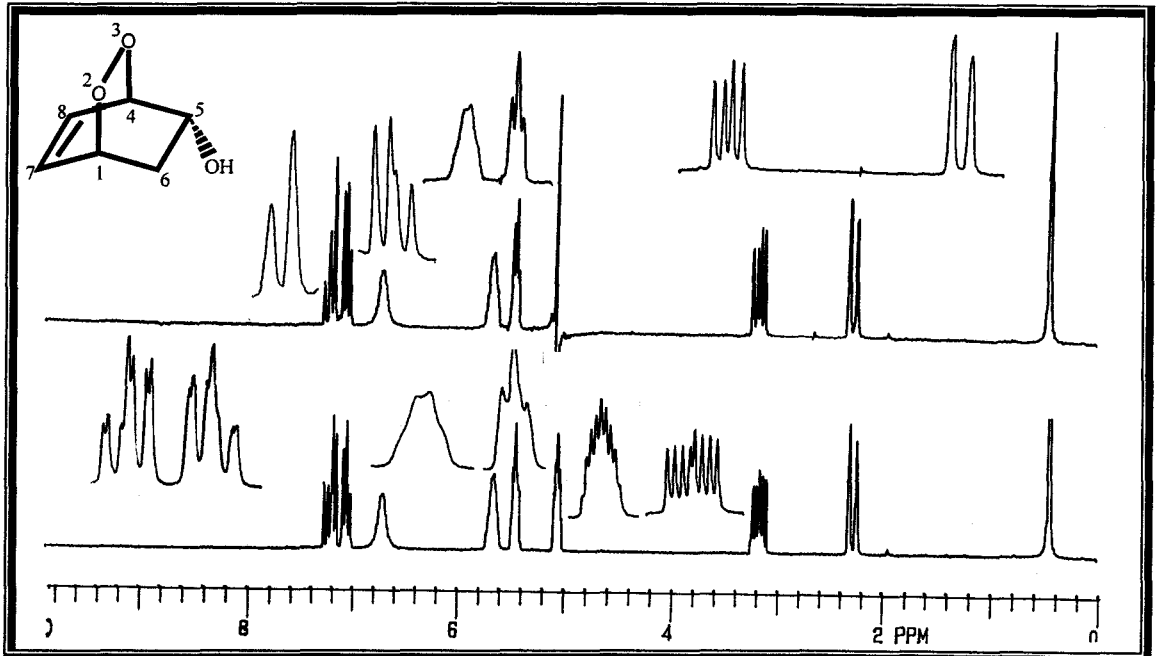
Şekil 2.30. Bileşik 3'ün 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ ışınlandırılmış spektrumu (CDCl_3)

NMR kaydırma reaktifi ilave edildikten sonra H_5 ($\delta_{H5} = 5.69$ ppm) protonun ışınlandırılması ile aynı şekilde H_6 ve H_4 protonlarının dubletin dubletinin dubleti ve dubletin tripleti şeklindeki sinyallerinin, dubletin dubleti ve dublete, H_4 protonunun triplet şeklindeki rezonans sinyalinin ise dublete dönüştüğü görüldü (Şekil 2.31).



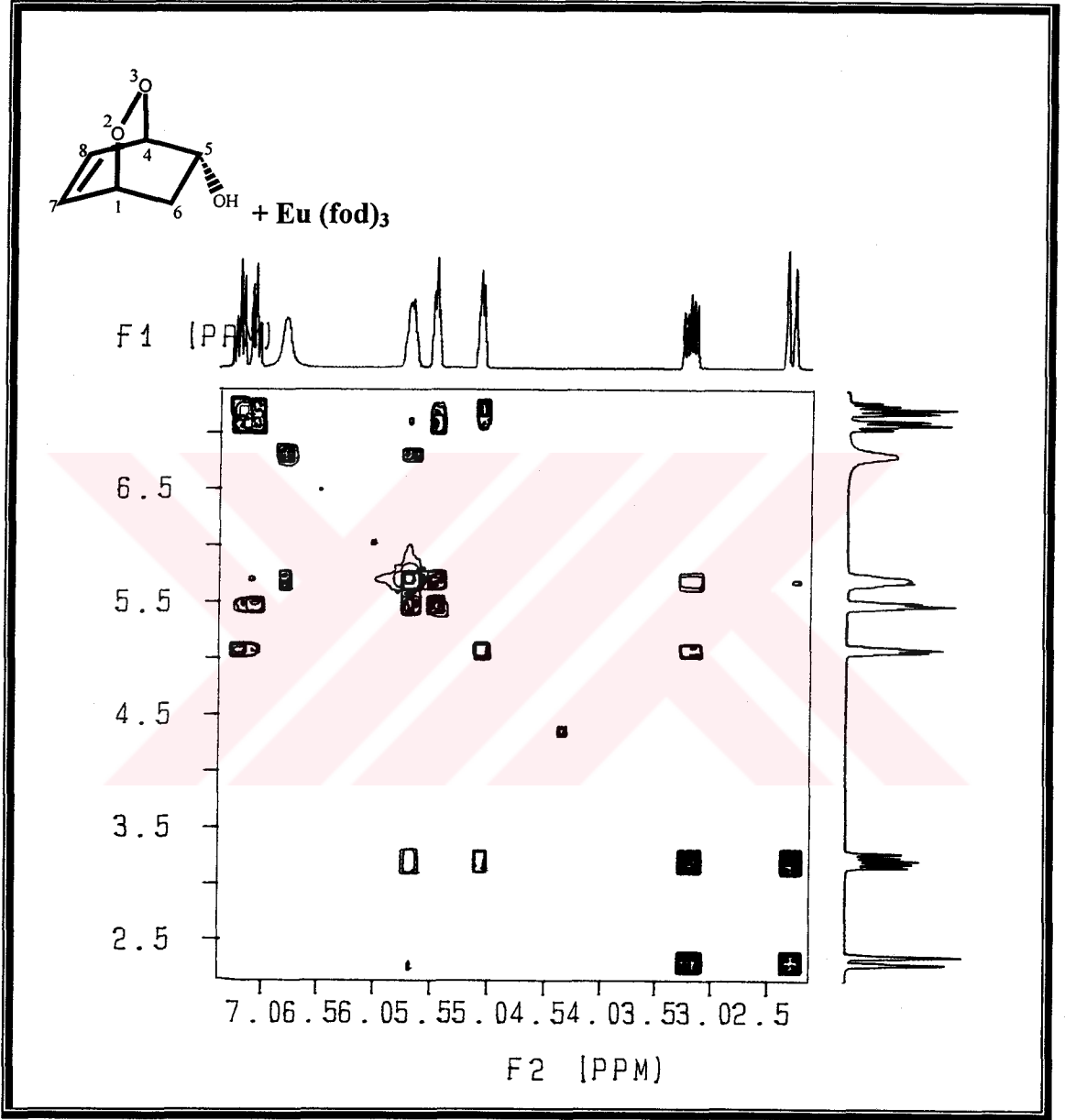
Şekil 2.31. Bileşik 3'ün 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ ışınlandırılmış spektrumu (CDCl_3)

Kaydırma reaktifi ilave edildikten sonra H_1 ($\delta_{\text{H}_1} = 5.05$ ppm) protonun ışınlandırılması ile H_6 ve H_4 protonlarının dubletin dubletinin dubleti ve dubletin tripleti şeklindeki sinyallerinin, dubletin dubleti ve dublete, olefinik proton H_7 'nin dubletin dubleti şeklindeki rezonans sinyalinin ise dublete dönüştüğü görüldü (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Bileşik 3'ün 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ ışınlandırılmış spektrumu (CDCl_3)

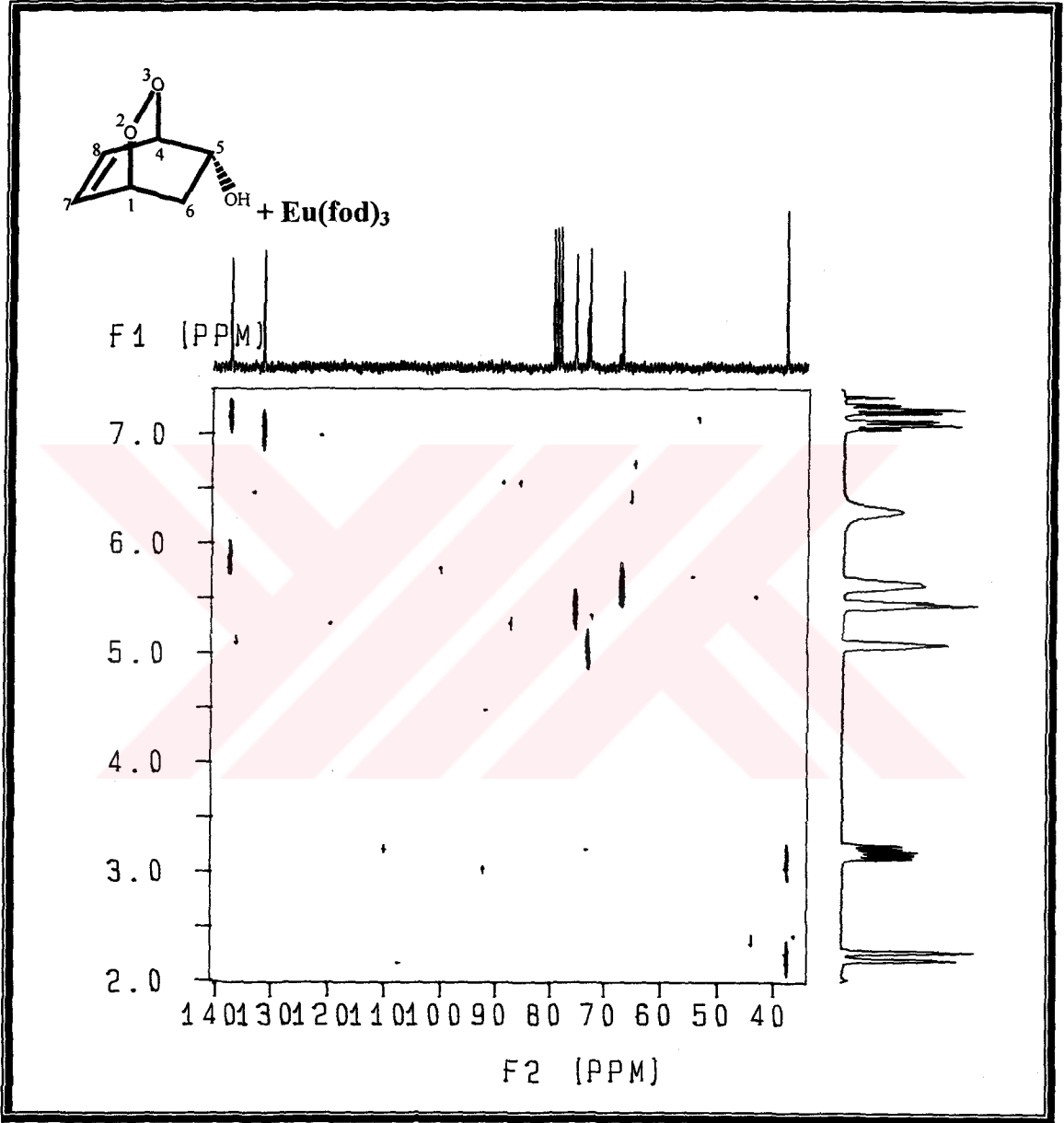
Bileşik 3'ün yapısını daha da desteklemek için 2D COSY spektrumu kaydedildi (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Bileşik 3'ün 2D COSY spektrumu (CDCl₃)

NMR Kaydırma reaktifi ilave edildikten sonra kaydedilen COSY spektrumunda, kimyasal kayma değeri $\delta_{H1} = 5.05$ ppm'de gözlenen H₁ protonunun, kimyasal kayma değeri daha aşağı alanda ($\delta_{H7} = 7.21$ ppm) olan olefinik H₇ protonu ile eşleştiği görülmektedir.

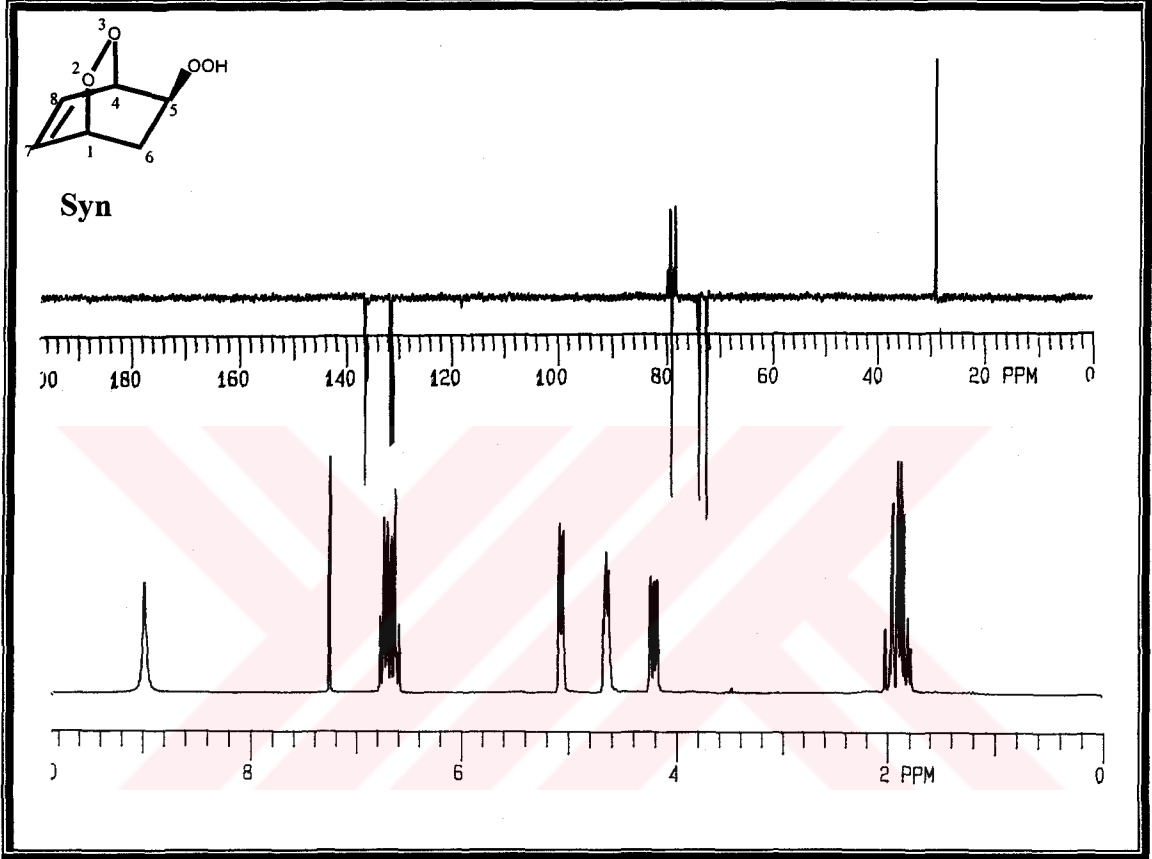
Bileşik 3'de proton çekirdekleri ile eşleşen karbon çekirdeklerini tesbit etmek için HETCOR spektrumu kaydedildi (Şekil 2.34).



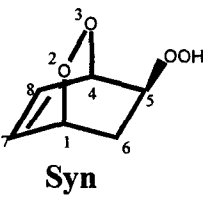
Şekil 2.34. Bileşik 3'ün 2D HETCOR spektrumu (CDCl_3)

NMR Kaydırma reaktifi ilave edildikten sonra kaydedilen HETCOR spektrumunda, kimyasal kayma değeri daha aşağı alanda ($\delta_{\text{H}7} = 7.21$ ppm) gelen olefinik H_7 protonunun, yine kimyasal kayma değeri daha aşağı alanda ($\delta_{\text{C}7} = 140$ ppm) gözlenen C_7 karbonu ile eşleştiği ortaya çıkarıldı.

Endoperoksit bileşiği (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit)¹⁸ 4'ün proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.35 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

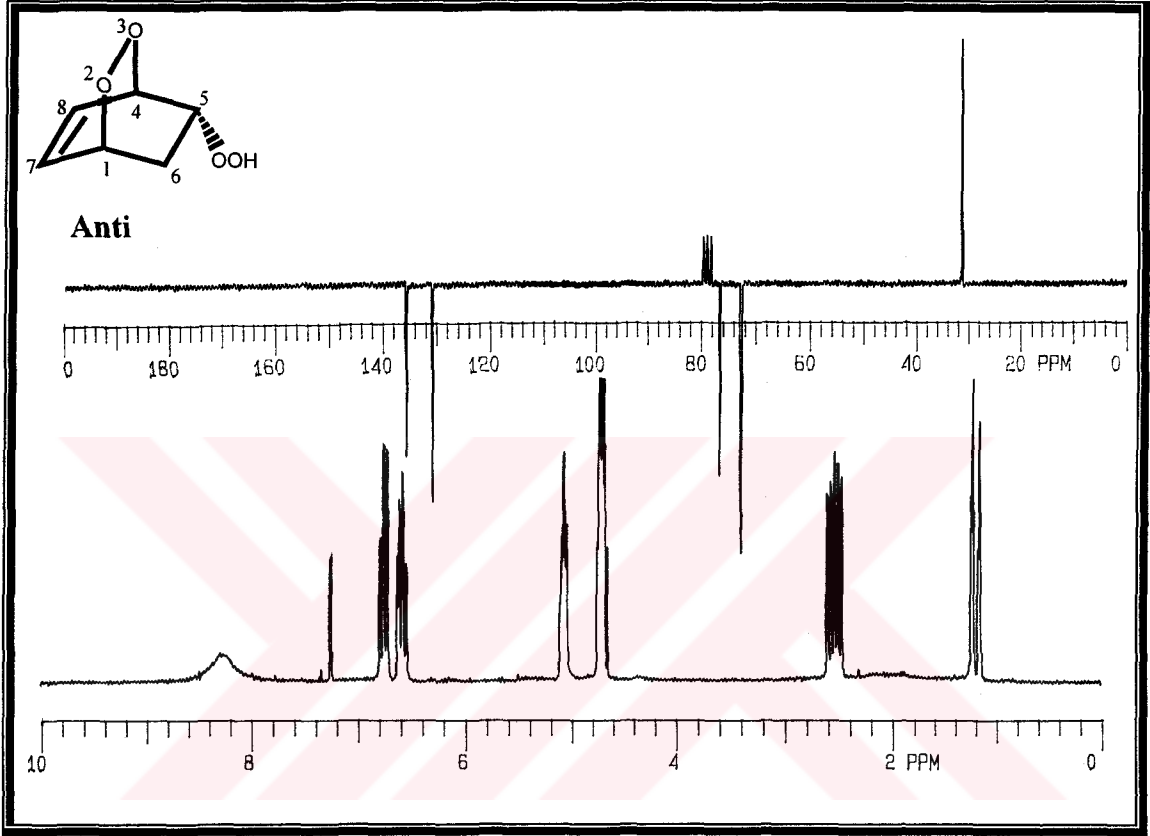


Şekil 2.35. Bileşik 4'ün 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

Bileşik (4)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OOH
 Syn	4.64 (m)	5.07 (dq)	4.21 (ddd)	1.84-Endo (dt) 1.96-Exo (ddd) AB	6.73 (ddd) AB	6.63 (ddd) AB	8.98 (gs)
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
	74.10	79.11	72.47	28.94	136.53	131.62	

Tablo 2.5

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 5'in proton ve karbon çekirdeklerine ait ^1H - ^{13}C -APT spektrumları Şekil 2.36 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.6'da görülmektedir.

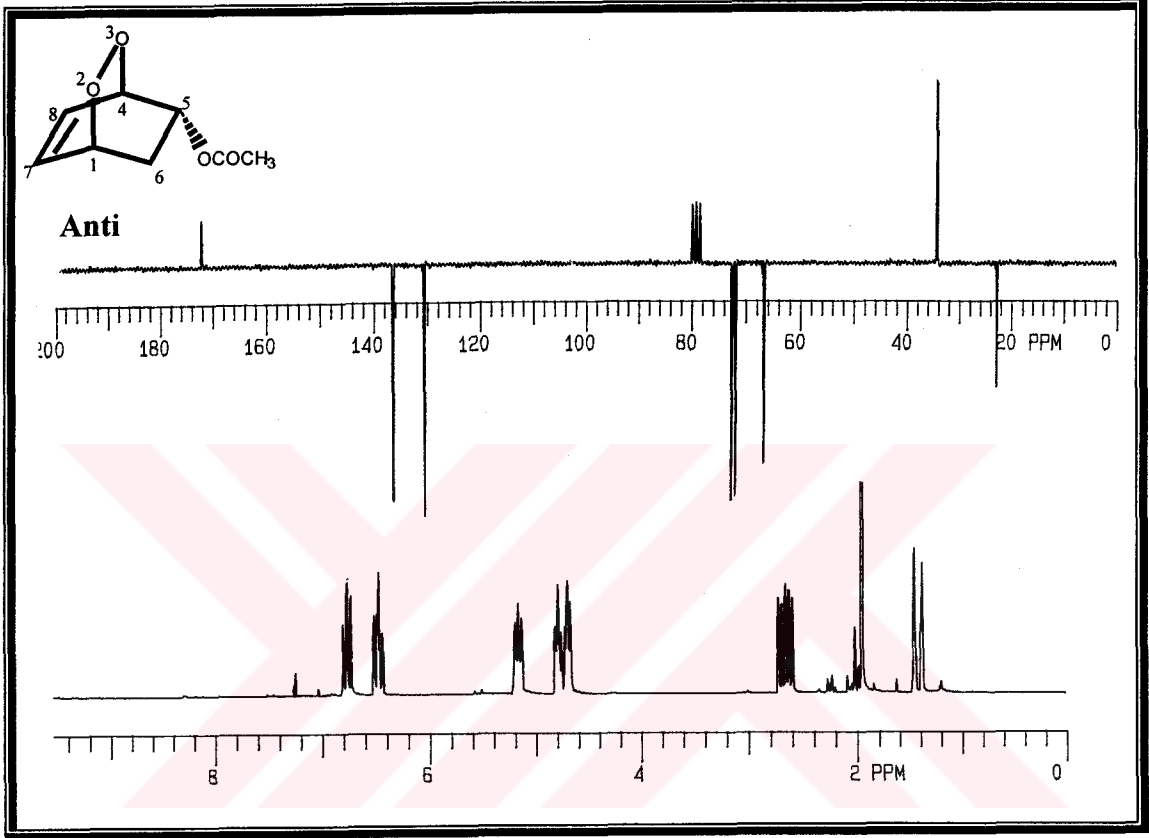


Şekil 2.36. Bileşik 5'in 200 MHz ^1H -NMR, 50 MHz ^{13}C -APT spektrumları (CDCl_3)

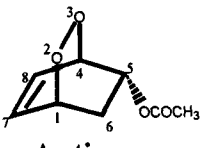
Bileşik (5)	^1H -Kimyasal Kayma Değerleri (δ_{H}) ppm						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OOH
 Anti	4.73 (m)	5.08 (m)	4.69 (m)	1.22-Endo (dt) 2.55-Exo (ddd) AB	6.77 (ddd) AB	6.59 (ddd) AB	8.27 (gs)
	^{13}C -APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ_{C}) ppm						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
	72.77	76.77	72.60	31.35	135.79	131.03	

Tablo 2.6

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl asetat)¹⁹ 6'nın proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.37 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.7'de belirlenmiştir.

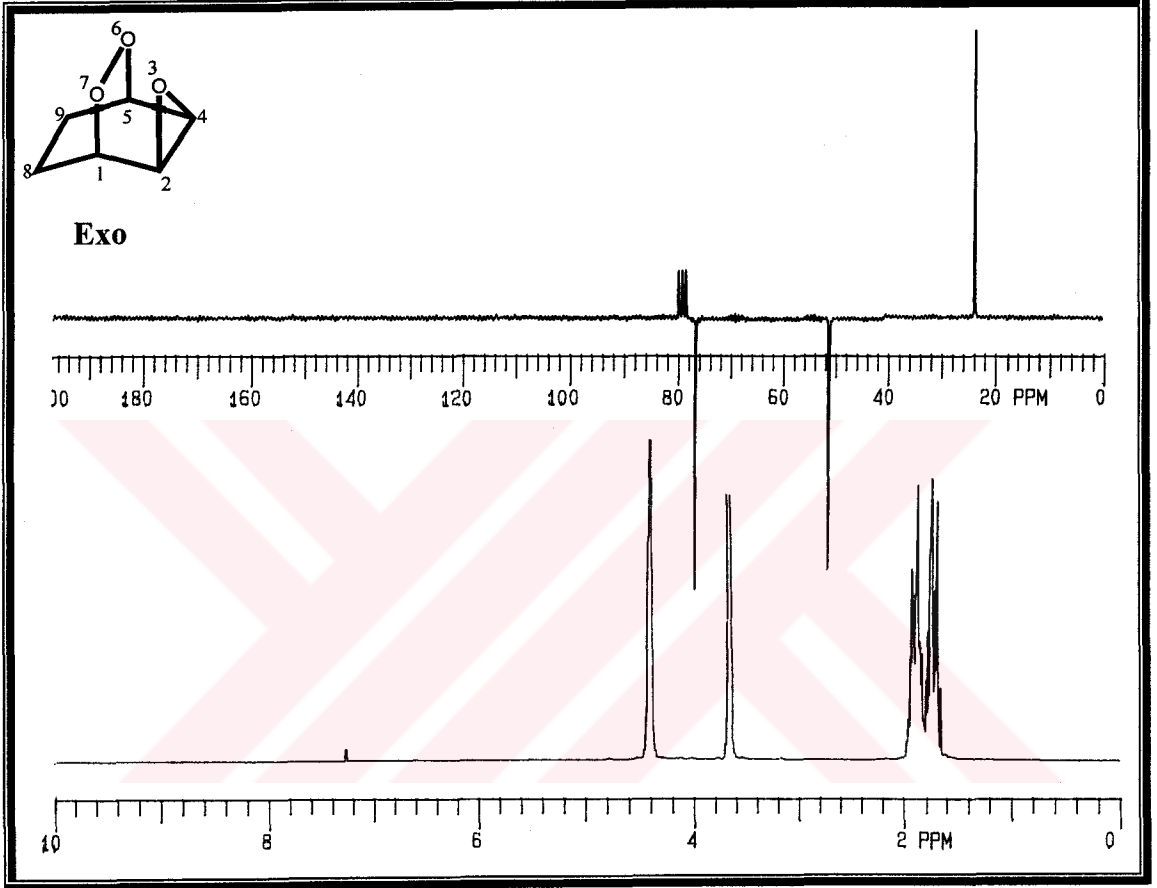


Şekil 2.37. Bileşik 6'nın 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

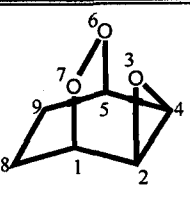
Bileşik (6)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OCOCH ₃
 Anti	4.70 (m)	4.79 (m)	5.17 (ddd)	1.44-Endo (dt) 2.66-Exo (ddd) AB	6.77 (ddd) AB	6.48 (ddd) AB	1.96 (s)
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	-OCOCH ₃
	66.84	71.99	72.54	34.12	136.41	130.70	172.13 22.84

Tablo 2.7

Bileşik (exo-3,6,7-trioksatri siklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan)²⁰ 7'nin proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.38 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.8'de verilmektedir.

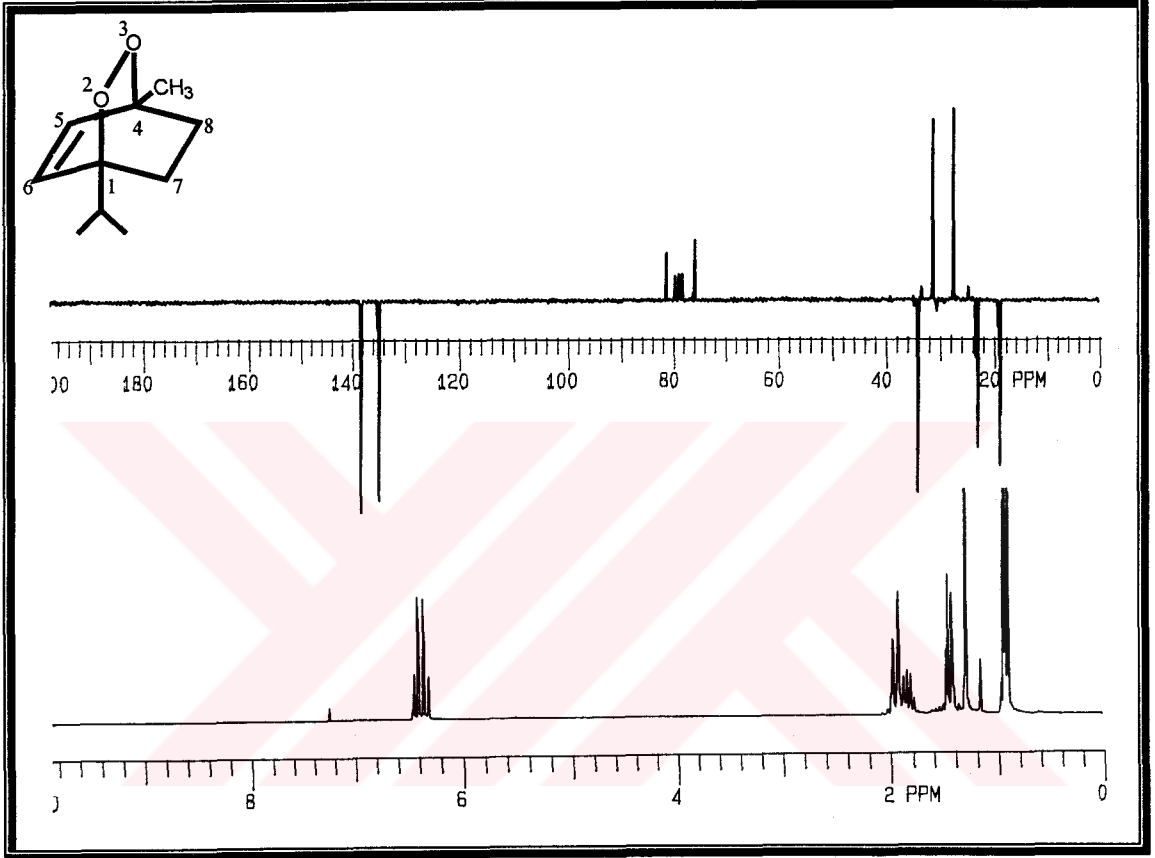


Şekil 2.38. Bileşik 7'nin 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

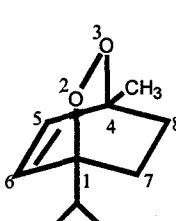
Bileşik (7)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm						
	H ₁	H ₂	H ₄	H ₅	H ₈	H ₉	Sübs
 Exo	4.41 (m)	3.66 (m)	3.66 (m)	4.41 (m)	1.60-2.01 (m)	1.60-2.01 (m)	
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm						
	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₈	C ₉	
	77.04	51.05	51.05	77.04	23.83	23.83	

Tablo 2.8

Endoperoksit bileşiği (1-izopropil-4-metil-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en)²¹ 8'in proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.39 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.9'da gösterilmiştir.

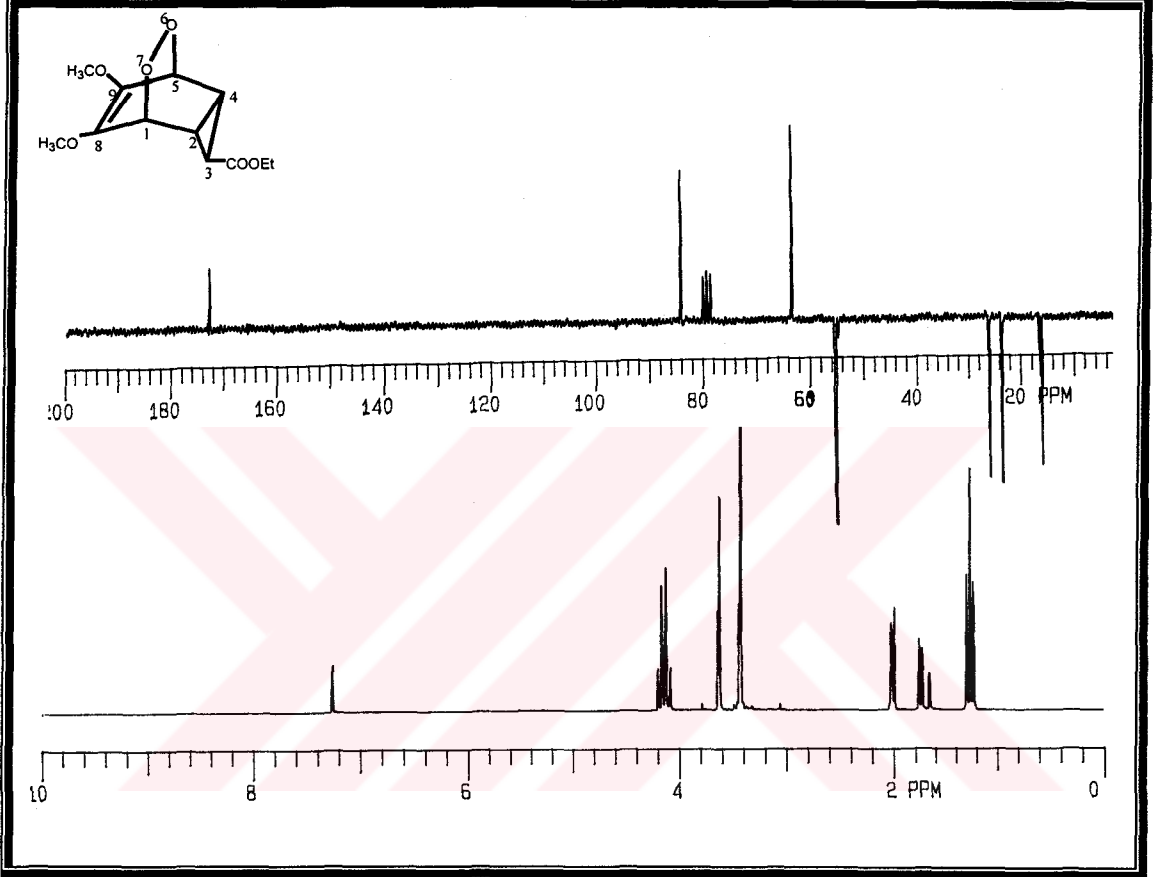


Şekil 2.39. Bileşik 8'in 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

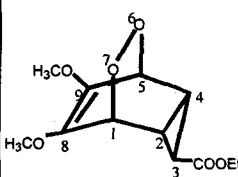
Bileşik (8)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm						
	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-CH-	-CH ₃	H ₃ C-CH-CH ₃
	6.23-6.52 (d) AB	6.23-6.52 (d) AB	1.34-2.10 (bd)	1.34-2.10 (bd)	1.85 (h)	1.30 (s)	0.92 (d)
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm						
	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	-CH-	-CH ₃	H ₃ C-CH-CH ₃
	134.97	138.32	31.51	27.57	34.07	23.31	19.14-19.06

Tablo 2.9

Bileşik (etil 8,9-dimetoksi-6,7-dioksatisiklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-8-en-3-karboksilat)²² 9'un proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.40 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.10'da verilmektedir.

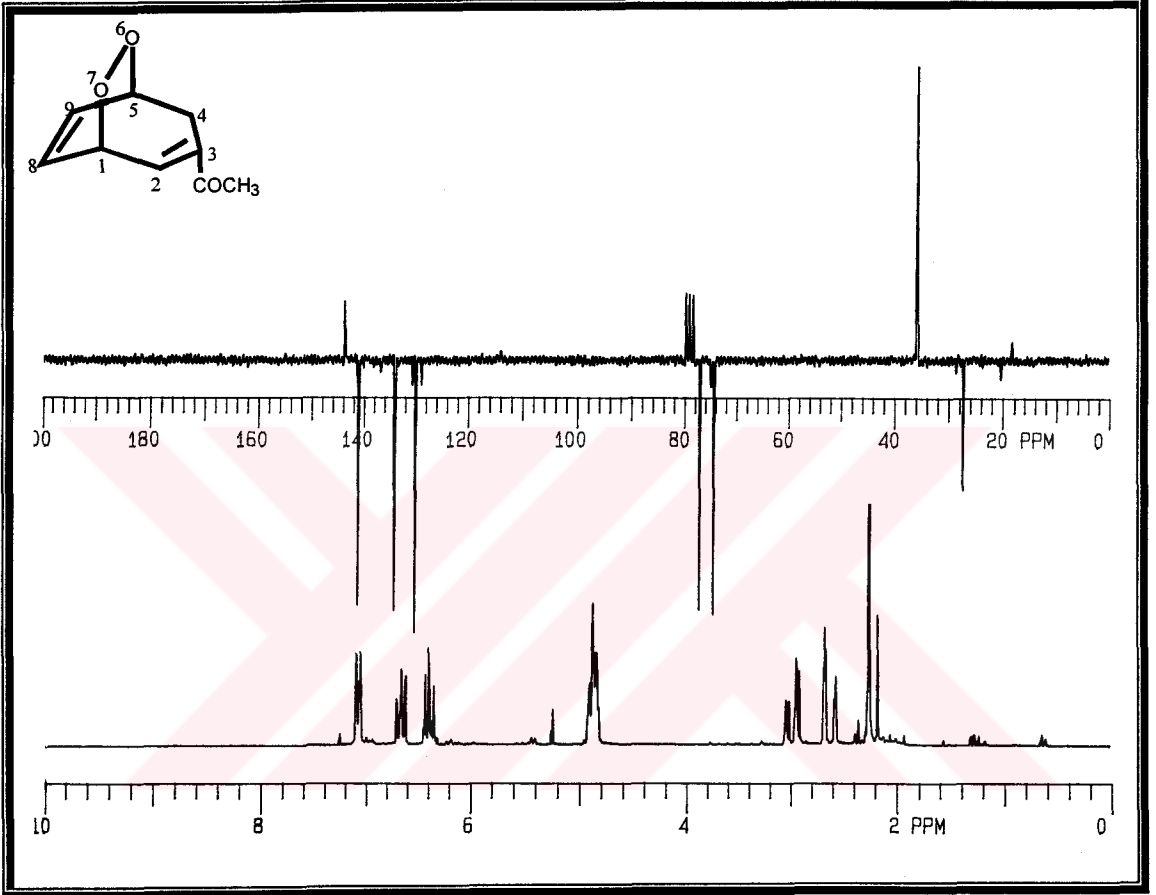


Şekil 2.40. Bileşik 9'un 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

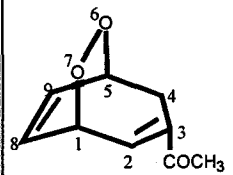
Bileşik (9)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm							
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	-OCH ₃	-CH ₂ -	-CH ₃
	3.63 (t)	2.01 (dt)	1.74 (t)	2.01 (dt)	3.63 (t)	3.43 (s)	4.14 (q)	1.26 (t)
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm							
	C _{1,5}	C _{2,4}	C ₃	C _{8,9}	-OCH ₃	-CH ₂ -	-CH ₃	
	54.86	25.92	23.41	84.08	55.27	63.21	16.05	

Tablo 2.10

Bileşik [1-(6,7-dioksabisiklo[3.2.2]nonan-2,8-dien-3-yl)aseton]²³ 10'un proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.41 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.11'de görülmektedir.

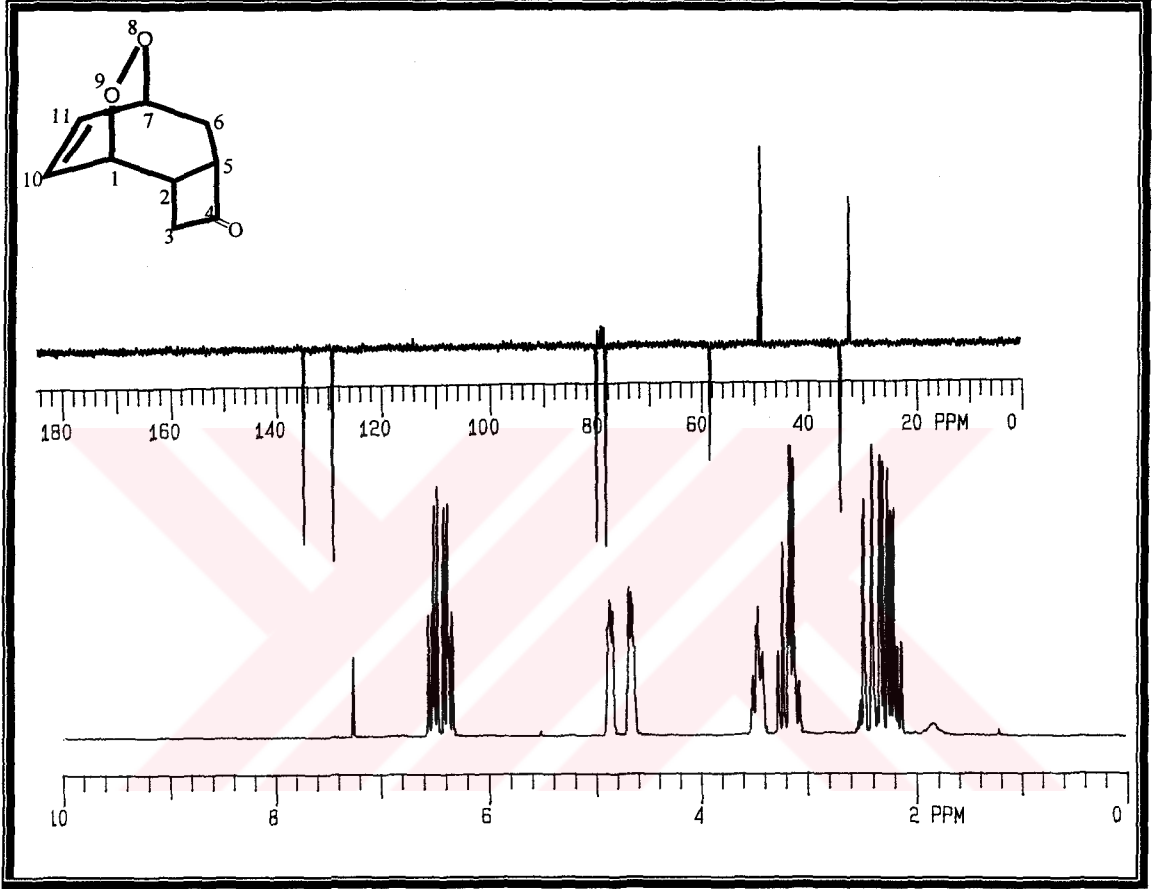


Şekil 2.41. Bileşik 10'un 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

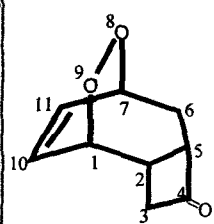
Bileşik (10)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm								
	H ₁	H ₂	H _{4A}	H _{4B}	H ₅	H ₈	H ₉	-CH ₃	
	4.74-4.99 (m)	7.07 (dt)	2.52-3.10 (ddd)	2.52-3.10 (dt)	4.74-4.99 (m)	6.39 (t)	6.66 (t)	2.25 (s)	
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm								
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₈	C ₉	-CH ₃	-CO
	75.62	141.17	143.78	34.22	72.74	133.96	129.93	25.81	198.24

Tablo 2.11

Bileşik (etil 8,9-dioksatrisiklo[5.2.2.0^{2,5}]undek-10-en-4-on)²⁴ 11'in proton ve karbon çekirdeklerine ait ¹H-¹³C-APT spektrumları Şekil 2.42 ve kimyasal kayma değerleri Tablo 2.12'da belirlendi.



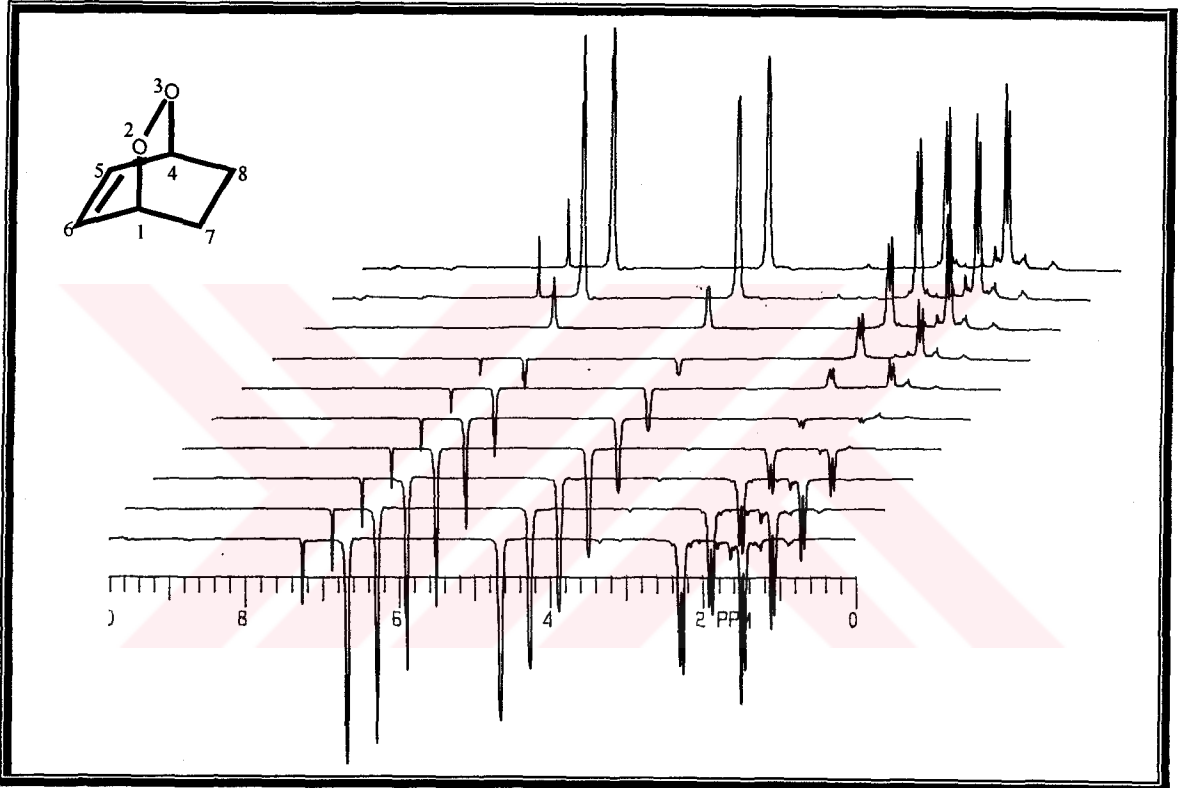
Şekil 2.42. Bileşik 11'in 200 MHz ¹H-NMR, 50 MHz ¹³C-APT spektrumları (CDCl₃)

Bileşik (11)	¹ H-Kimyasal Kayma Değerleri (δ _H) ppm							
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	H ₁₀	H ₁₁
	4.87 (m)	3.46 (m)	2.06-2.63 (m)	2.06-2.63 (m)	3.01-3.32 (m)	4.67 (m)	6.52 (ddd)	6.38 (dd)
	¹³ C-APT Kimyasal Kayma Değerleri (δ _C) ppm							
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₀
80.10	58.40	32.35	210.55	34.25	48.89	78.37	134.79	129.90

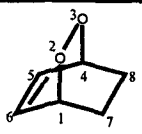
Tablo 2.12

2.15-Endoperoksit Bileşiklerinde ^1H -Çekirdeklerinin (Proton), Inversion Recovery Yöntemi ile T_1 Spin- Örgü Rölaksasyon Zamanlarının Ölçümü

Endoperoksit bileşiği (2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) 1'in proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.43 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.13'de görülmektedir.

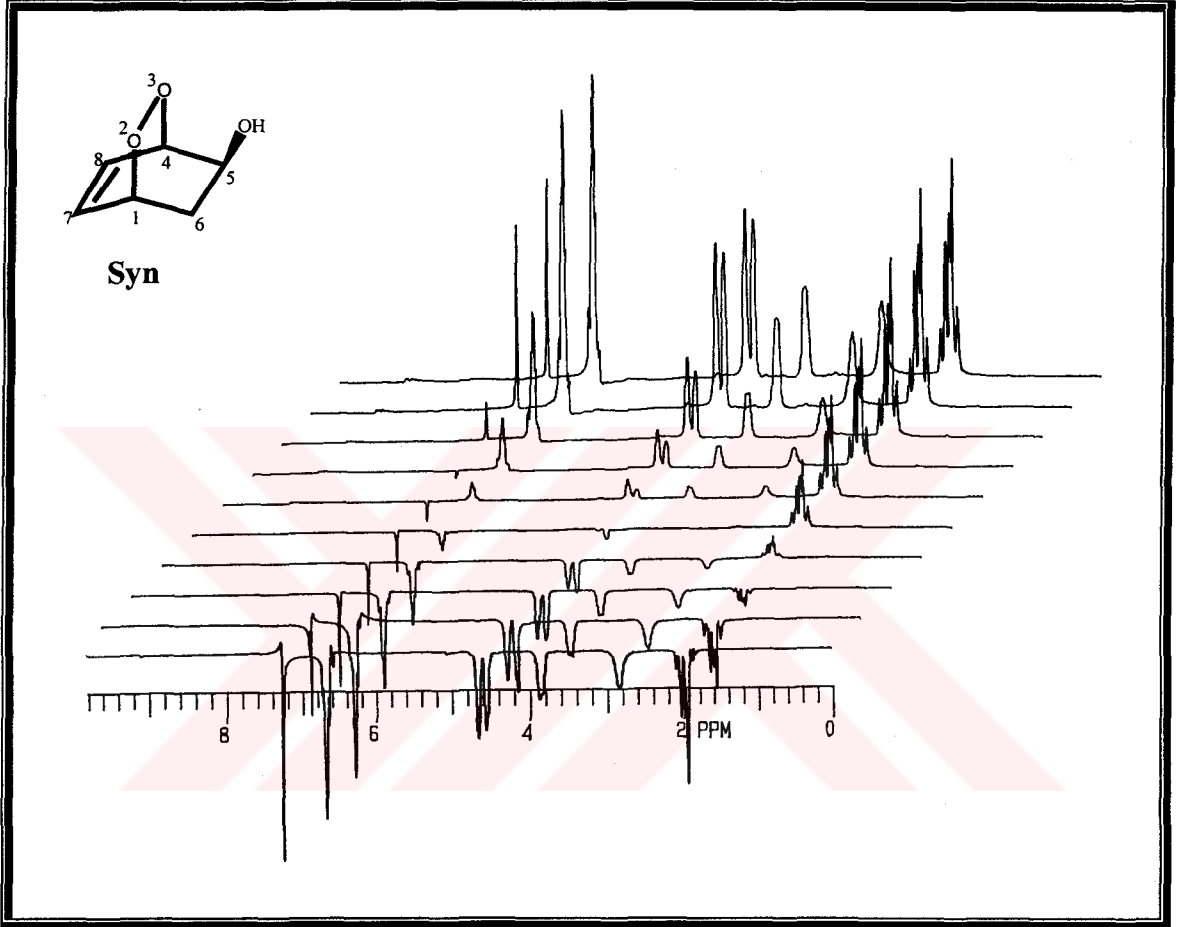


Şekil 2.43. Bileşik 1'in inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

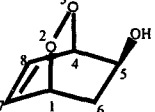
Bileşik (1) Kons:0.75 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H_1	H_4	H_5	H_6	H_7	H_8	Sübs
	6.26	6.26	6.33	6.33	3.47	3.66	

Tablo 2.13

Endoperoksit bileşiği (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 2'nin proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 2.44 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.14'de görülmektedir.

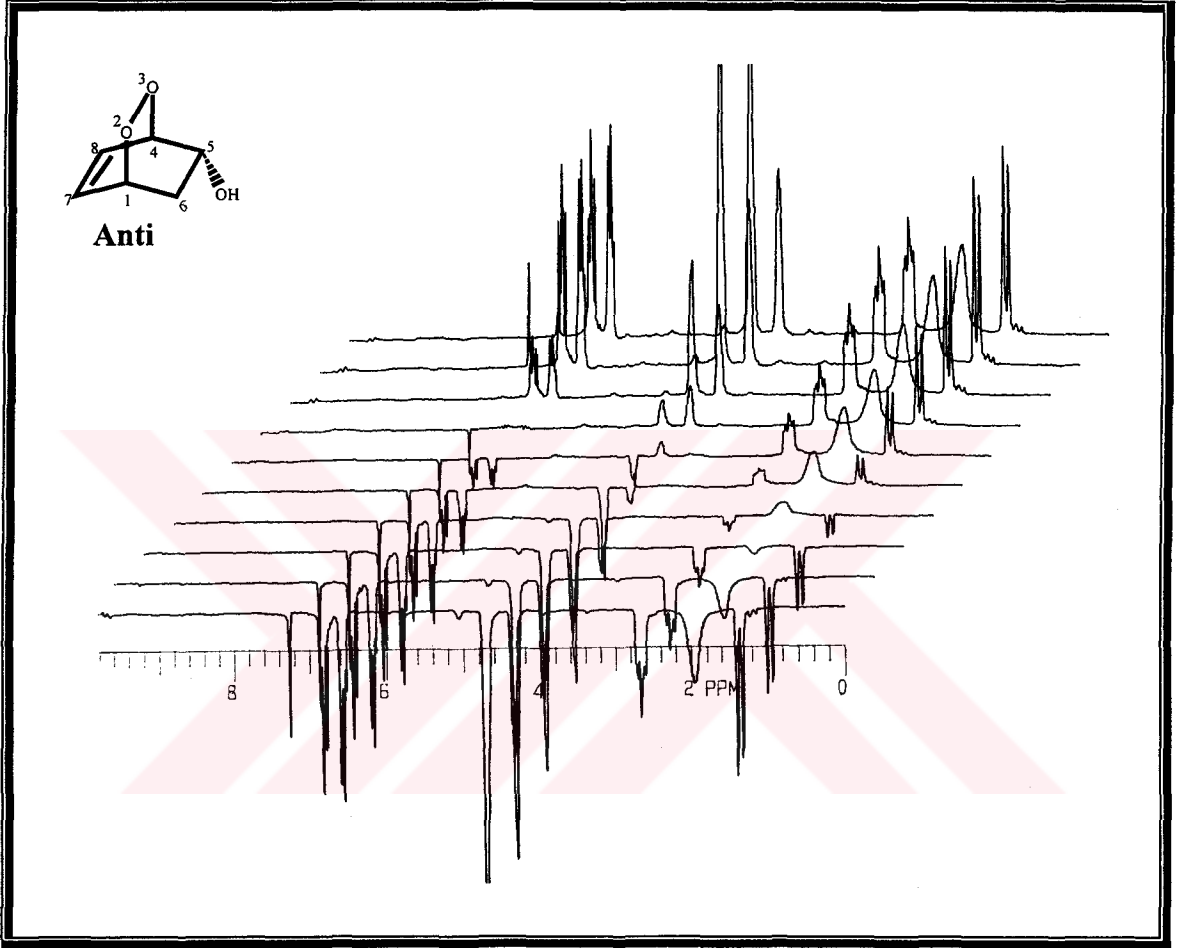


Şekil 2.44. Bileşik 2'nin inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (CDCl_3)

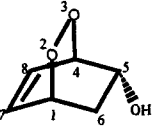
Bileşik (2) Kons:0.65 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H_1	H_4	H_5	H_6	H_7	H_8	-OH
	5.13 (s)	5.56 (s)	4.95 (s)	Endo:2.54 Exo:2.53 (s)	5.33 (s)	5.33 (s)	4.71 (s)

Tablo 2.14

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 3'ün proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 2.45 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.15'de görülmektedir.

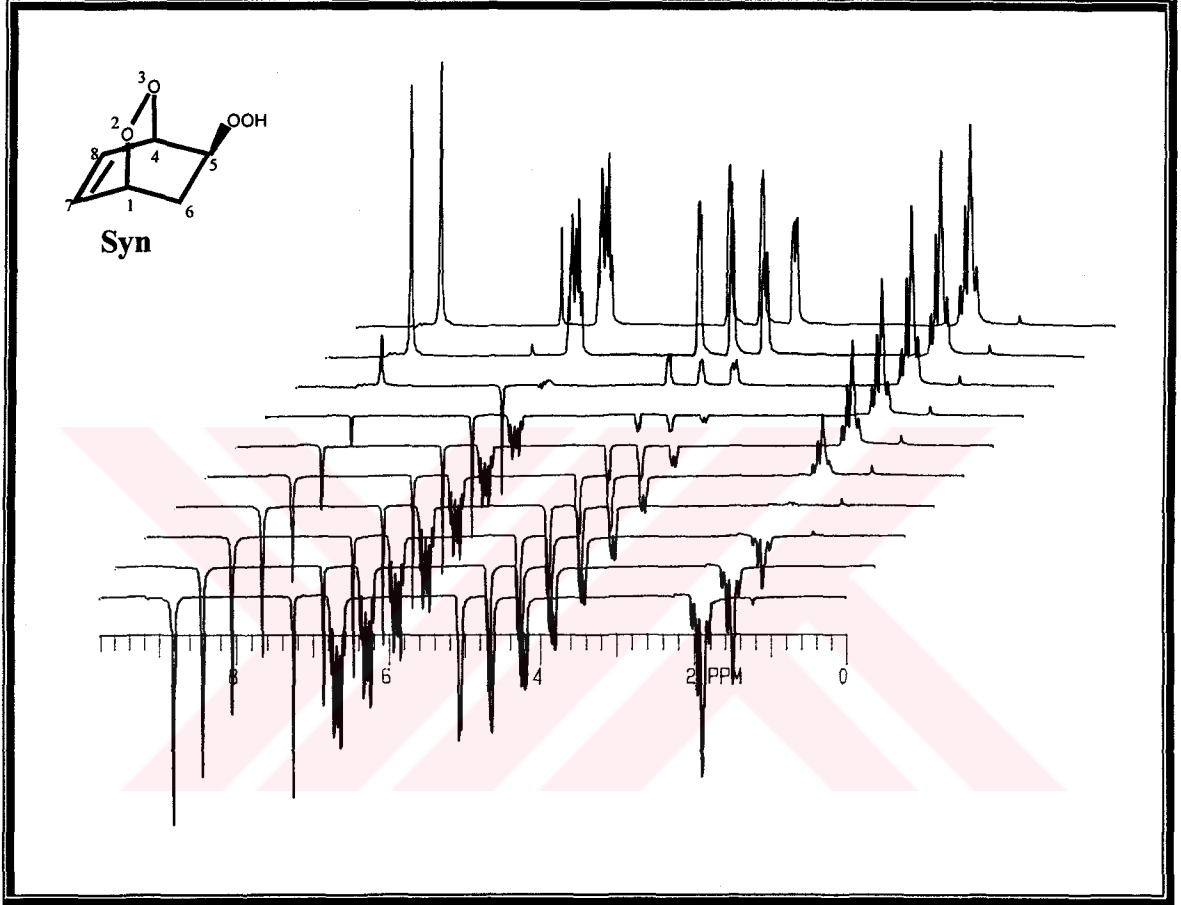


Şekil 2.45. Bileşik 3'ün inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (CDCl_3)

Bileşik (3) Kons:0.65 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OH
	4.88 (s)	4.88 (s)	3.81 (s)	Endo:2.59 Exo:2.58 (s)	5.40 (s)	5.32 (s)	1.94 (s)

Tablo 2.15

Endoperoksit bileşiği (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 4'ün proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.46 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.16'da görülmektedir.

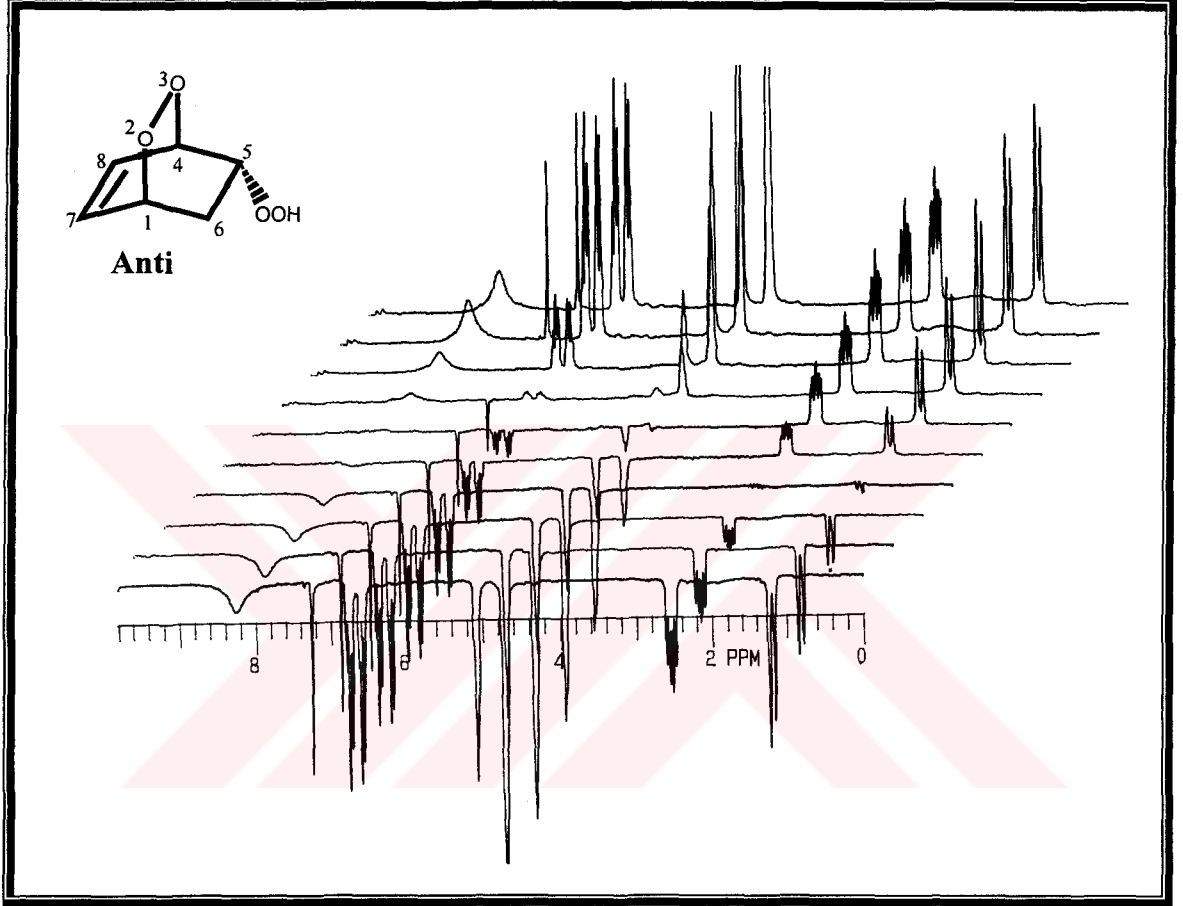


Şekil 2.46. Bileşik 4'ün inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

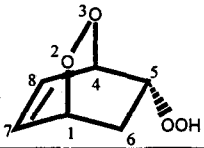
Bileşik (4) Kons:0.58 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OOH
	6.42 (s)	6.28 (s)	6.08 (s)	Endo:2.09 Exo:2.08 (s)	8.26 (s)	7.90 (s)	14.76 (s)

Tablo 2.16

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 5'in proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.47 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.17'de görülmektedir.

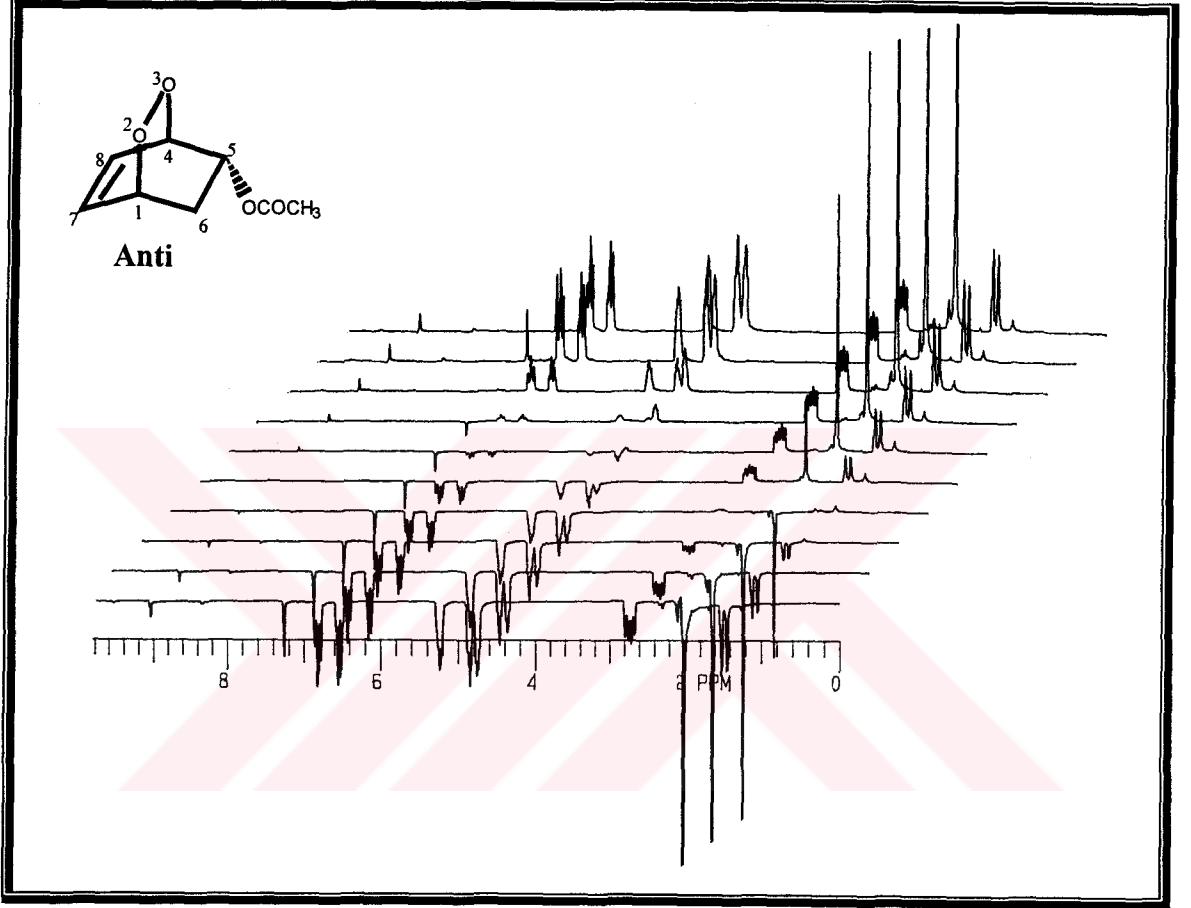


Şekil 2.47. Bileşik 5'in inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

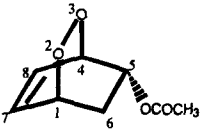
Bileşik (5) Kons:0.58 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OOH
	4.48 (s)	5.15 (s)	4.48 (s)	Endo:2.34 Exo:2.29 (s)	5.10 (s)	5.23 (s)	4.55 (s)

Tablo 2.17

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl asetat) **6**'nın proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 2.48 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.18'de görülmektedir.

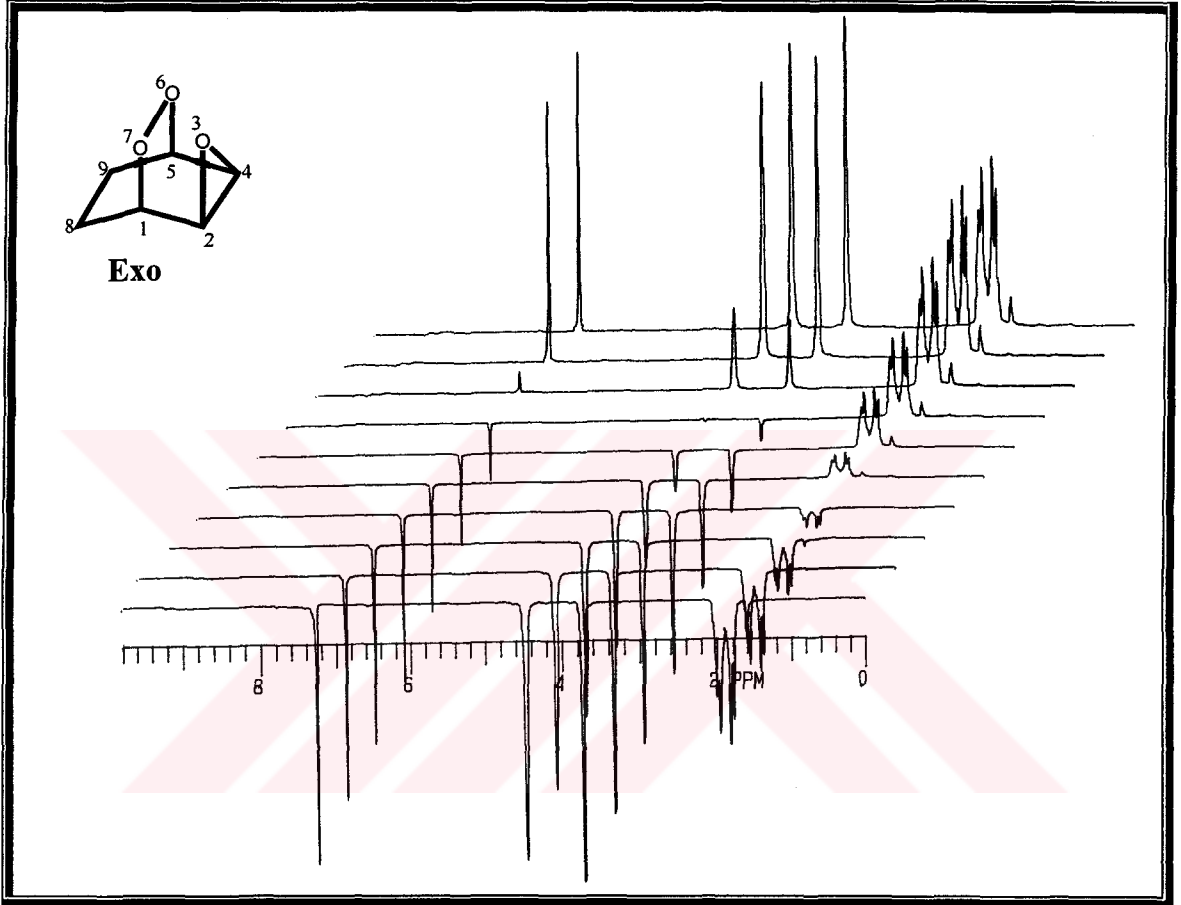


Şekil 2.48. Bileşik **6**'nın inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (CDCl_3)

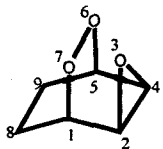
Bileşik (6) Kons:0.50M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H ₁	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	-OCH ₃
	4.15 (s)	5.10 (s)	4.77 (s)	Endo:2.10 Exo:2.11 (s)	4.84 (s)	4.74 (s)	2.89 (s)

Tablo 2.18

Endoperoksit bileşiği (exo-3,6,7-trioksatrisiklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan) 7'nin proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ¹H-NMR spektrumları Şekil 2.49 ve röleksasyon süreleri Tablo 2.19'da görülmektedir.

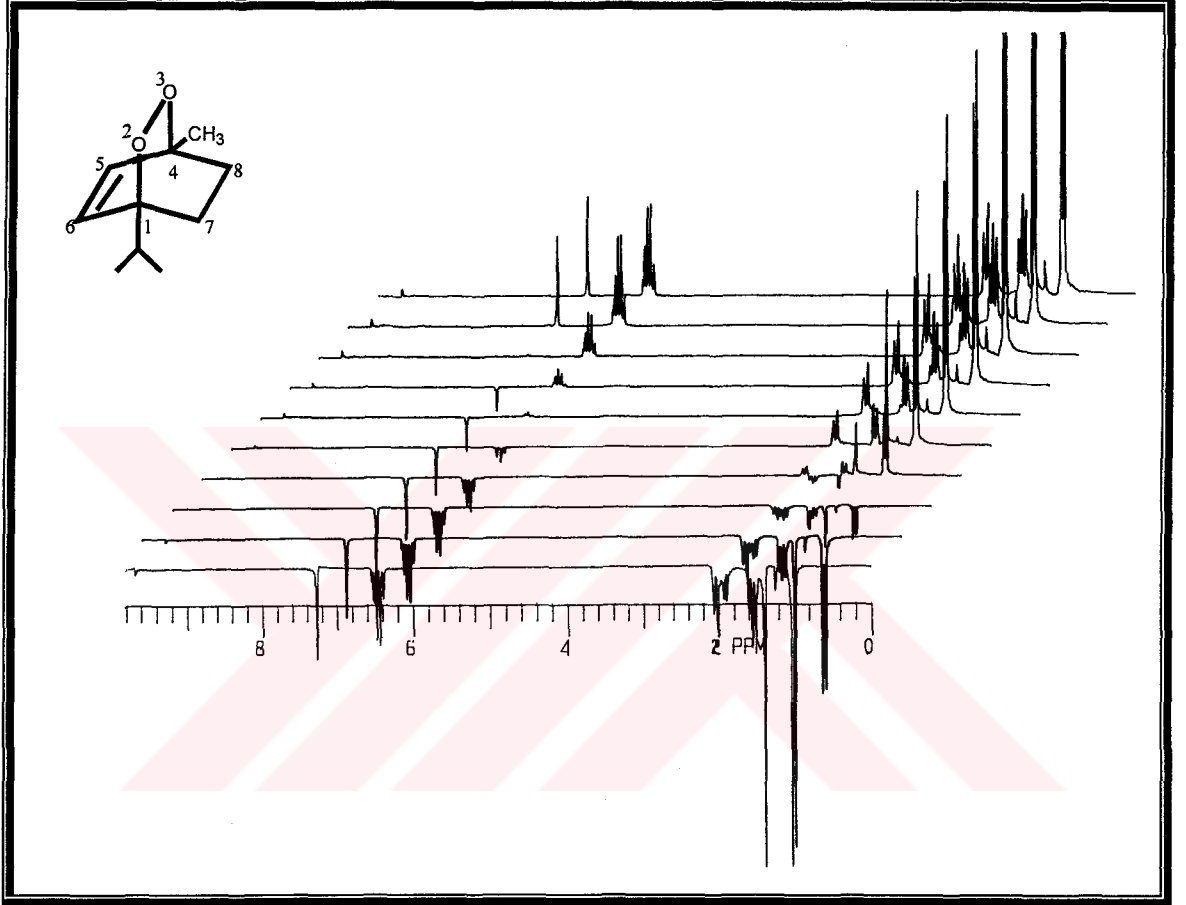


Şekil 2.49. Bileşik 7'nin inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ¹H-NMR spektrumları (CDCl₃)

Bileşik (7) Kons:0.65 M	T ₁ Spin-Örgü Röleksasyon Zamanları T ₁ =Saniye (s) 298 K						
	H ₁	H ₂	H ₄	H ₅	H ₈	H ₉	Sübs
	5.42 (s)	5.98 (s)	5.98 (s)	5.42 (s)	2.72 (s)	2.72 (s)	

Tablo 2.19

Endoperoksit bileşiği (1-izopropil-4-metil-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) **8**'in proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 2.50 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.20'de görülmektedir.

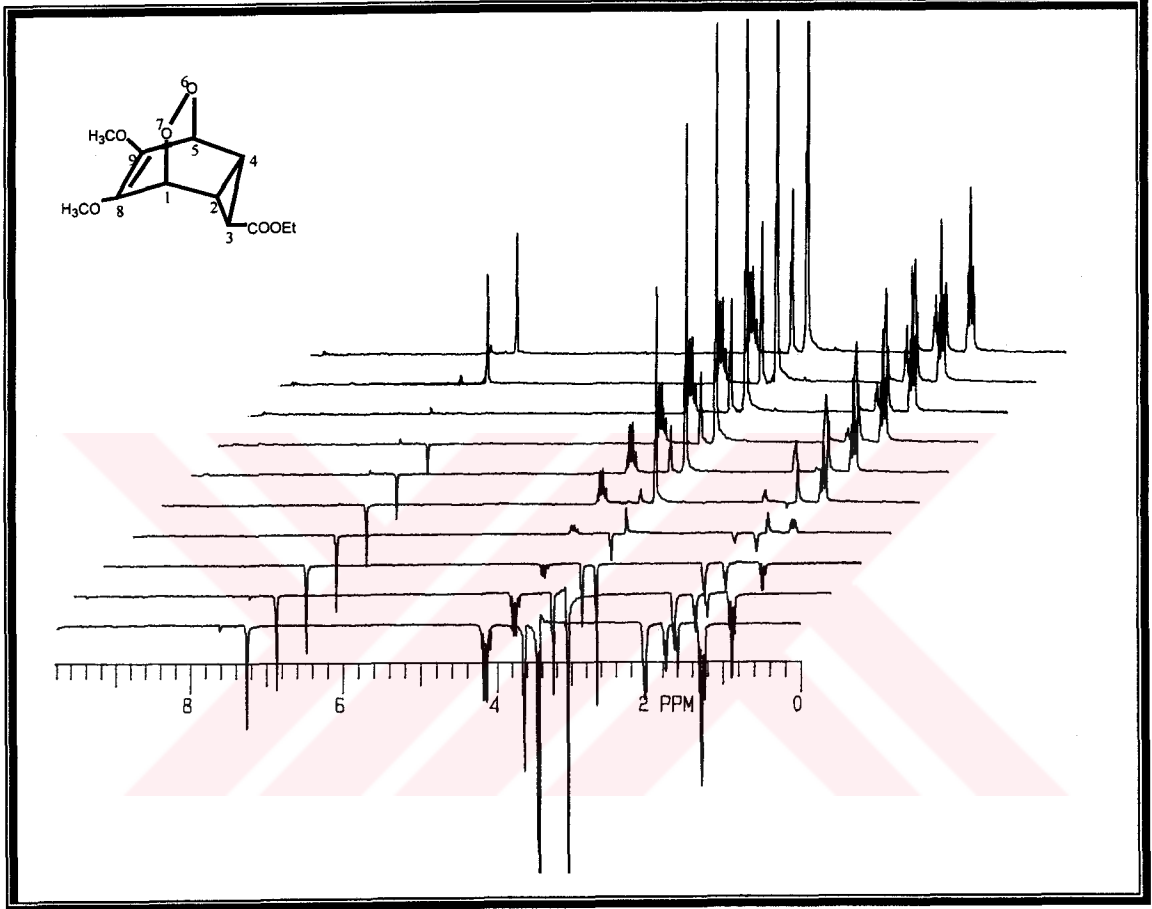


Şekil 2.50. Bileşik **8**'in inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (CDCl_3)

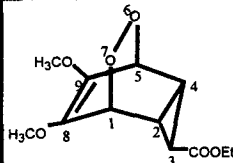
Bileşik (8) Kons:0.50 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H_5	H_6	H_7	H_8	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}-$	$\text{H}_3\text{C-CH-CH}_3$
	4.19 (s)	4.43 (s)	1.90 (s)	1.98 (s)	1.81 (s)	Ç Çakışık Sinyal	1.75 (s)

Tablo 2.20

Endoperoksit bileşiği (1-izopropil-4-metil-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) 9'un proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.51 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.21'de görülmektedir.

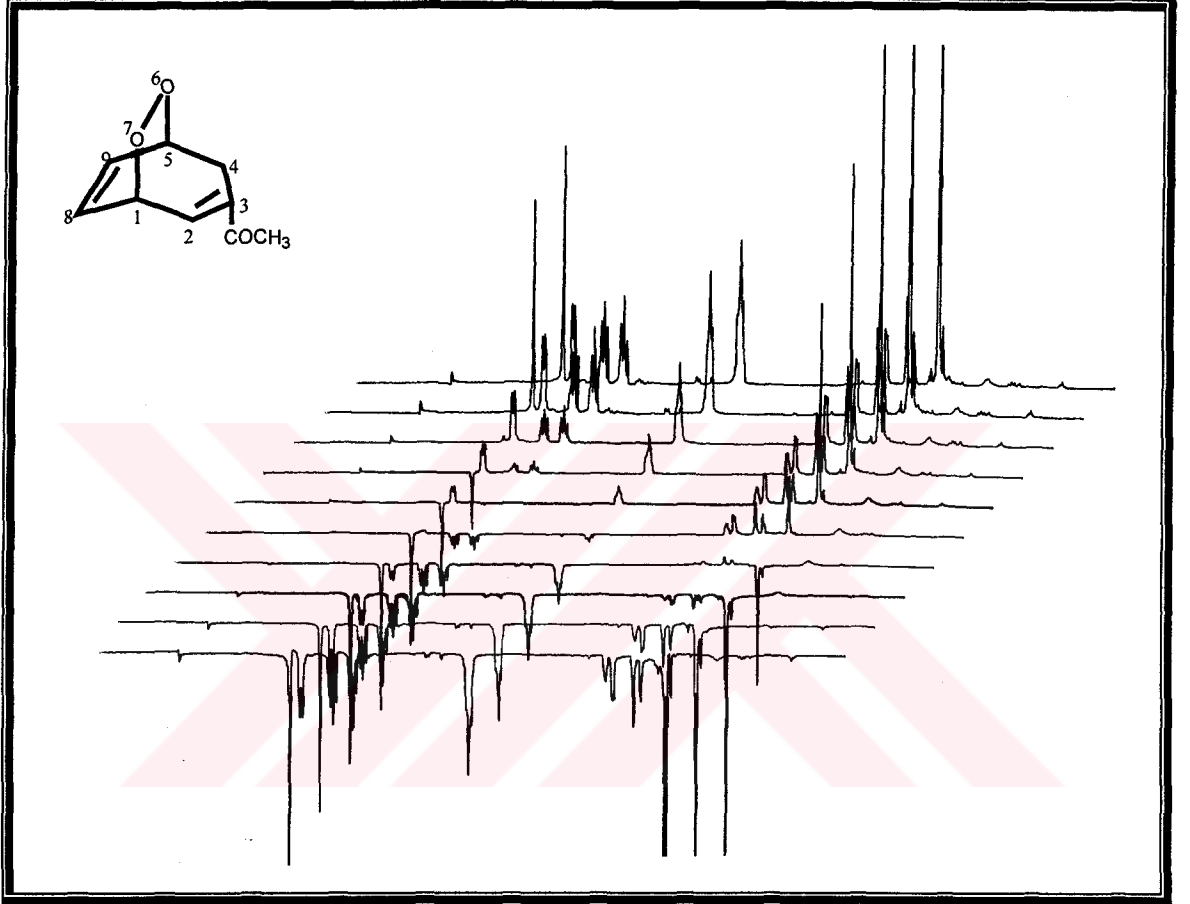


Şekil 2.51. Bileşik 9'un inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

Bileşik (9) Kons:0.32 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K							
	H ₁	H ₂	H ₄	H ₅	-CH-	-CH ₂ -	-CH ₃	-OCH ₃
	2.93 (s)	2.79 (s)	2.79 (s)	2.93 (s)	4.03 (s)	1.84 (s)	1.85 (s)	2.23 (s)

Tablo 2.21

Endoperoksit bileşiği [1-(6,7-dioksabisiklo[3.2.2]nonan-2,8-dien-3-yl)aseton] 10'un proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.52 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.22'de görülmektedir.

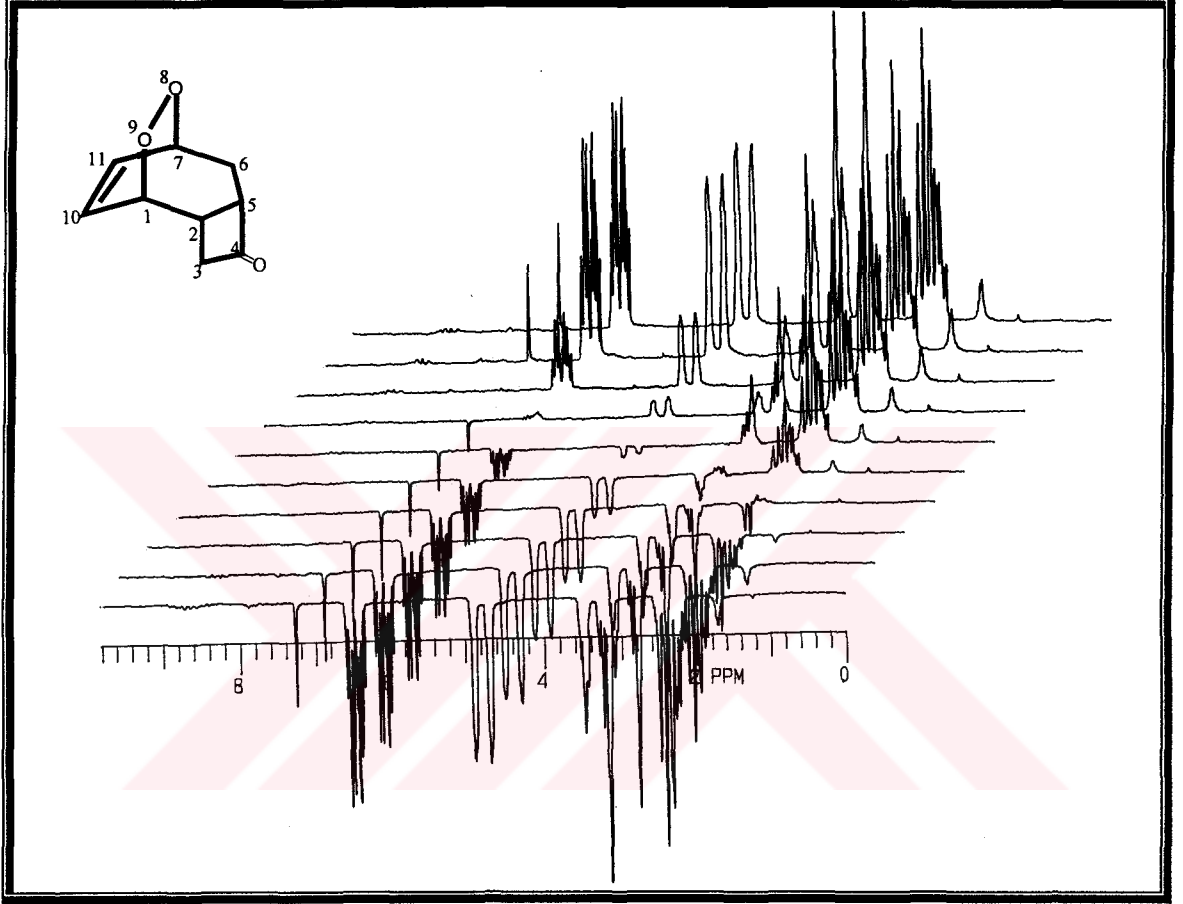


Şekil 2.52. Bileşik 10'un inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

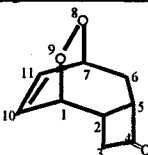
Bileşik (10) Kons:0.50 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	H ₁	H ₂	H ₄	H ₅	H ₈	H ₉	-CH ₃
	3.73 (s)	3.31 (s)	2.02 (s)	3.73 (s)	4.42 (s)	4.55 (s)	2.91 (s)

Tablo 2.22

Endoperoksit bileşiği [1-(6,7-dioksabisiklo[3.2.2]nonan-2,8-dien-3-yl)aseton] 11'in proton çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 2.53 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.23'de görülmektedir.



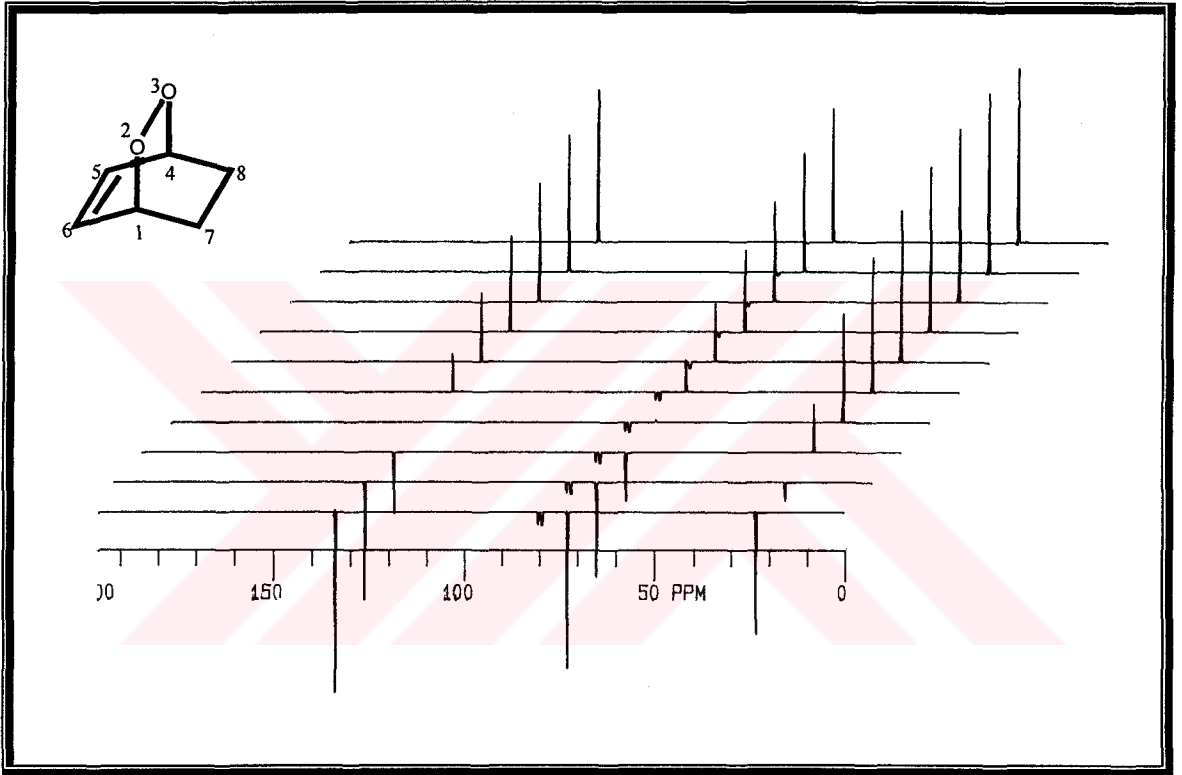
Şekil 2.53. Bileşik 11'in inversion-recovery yöntemi ile 200 MHz ^1H -NMR spektrumları (CDCl_3)

Bileşik (11) Kons:0.50 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K							
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	H ₁₀	H ₁₁
	4.81 (s)	4.42 (s)	Ç Çakışık Sinyal	Ç Çakışık Sinyal	3.33 (s)	4.63 (s)	5.29	5.18 (s)

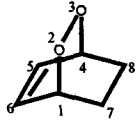
Tablo 2.23

2.16 - Endoperoksit Bileşiklerinde ^{13}C -Çekirdeklerinin, Inversion Recovery Yöntemi ile T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanlarının Ölçümü

Endoperoksit bileşiği (2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) 1'in karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.54 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.24'de görülmektedir.

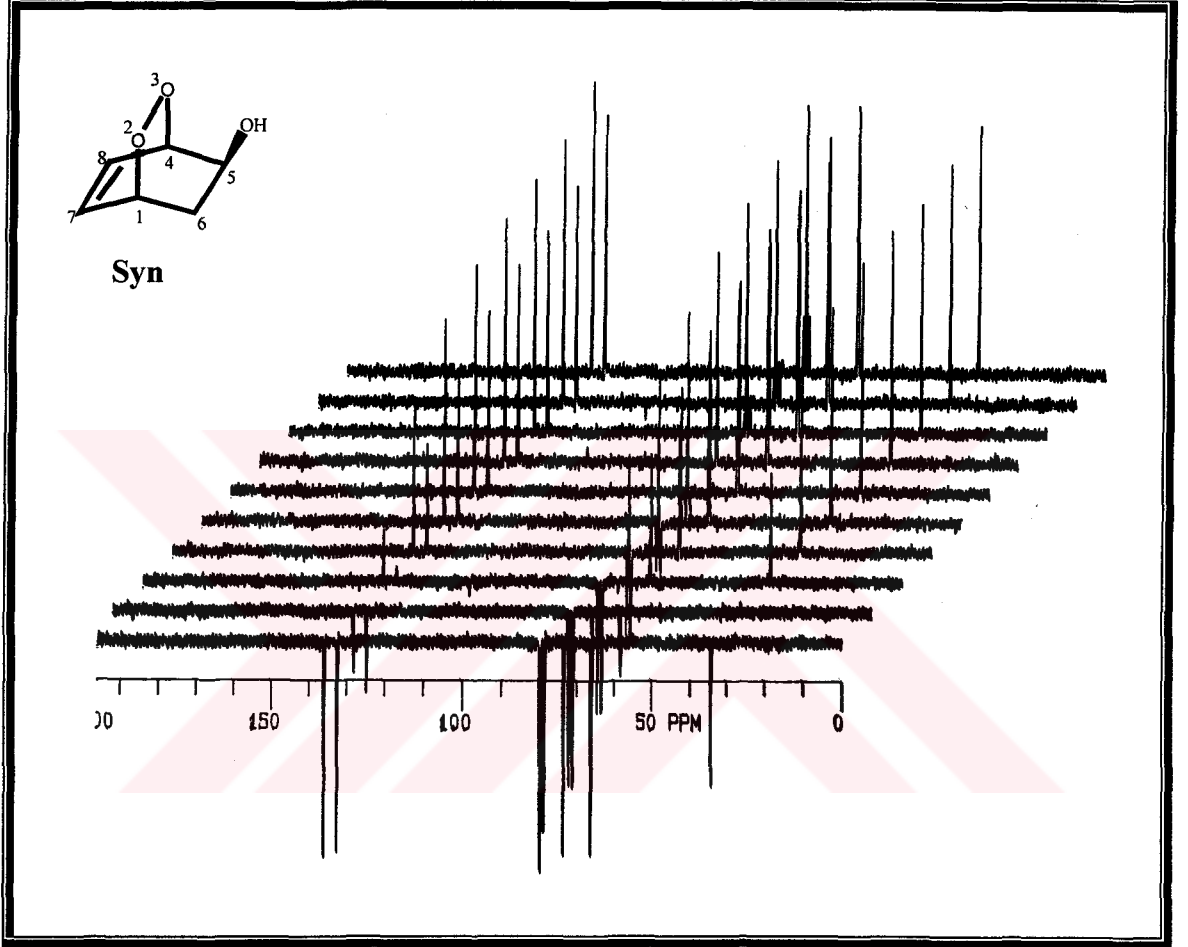


Şekil 2.54. Bileşik 1'in inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

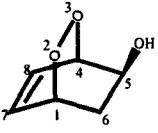
Bileşik (1) Kons:0.75 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	C_1	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	Sübs
	10.18 (s)	10.18 (s)	10.36 (s)	10.36 (s)	4.66 (s)	4.66 (s)	

Tablo 2.24

Endoperoksit bileşiği (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 2'nin karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.55 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.25'de görülmektedir.

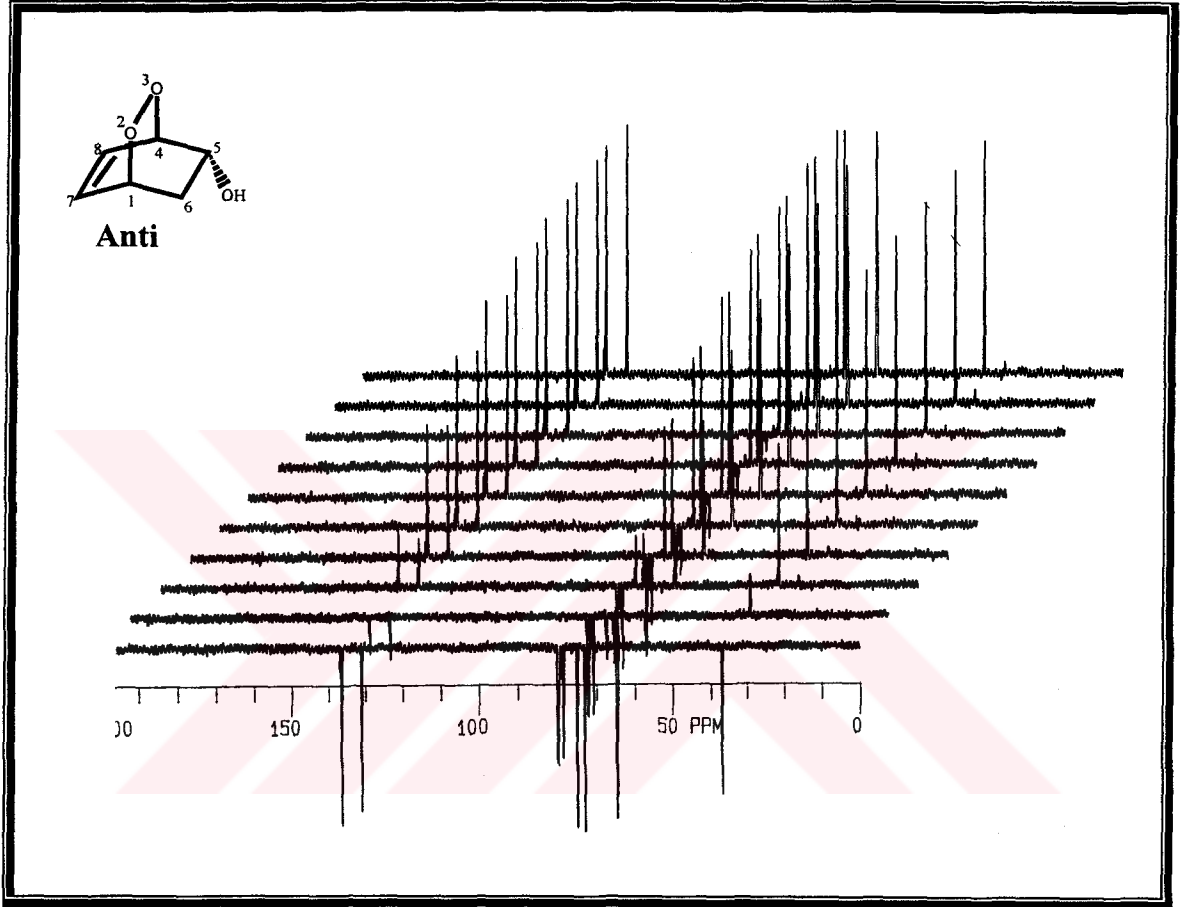


Şekil 2.55. Bileşik 2'nin inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

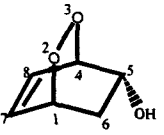
Bileşik (2) Kons:0.65 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	C_1	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	Sübs
	6.38 (s)	6.33 (s)	5.36 (s)	3.53 (s)	5.08 (s)	6.18 (s)	

Tablo 2.25

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 3'ün karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.56 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.26'da görülmektedir.

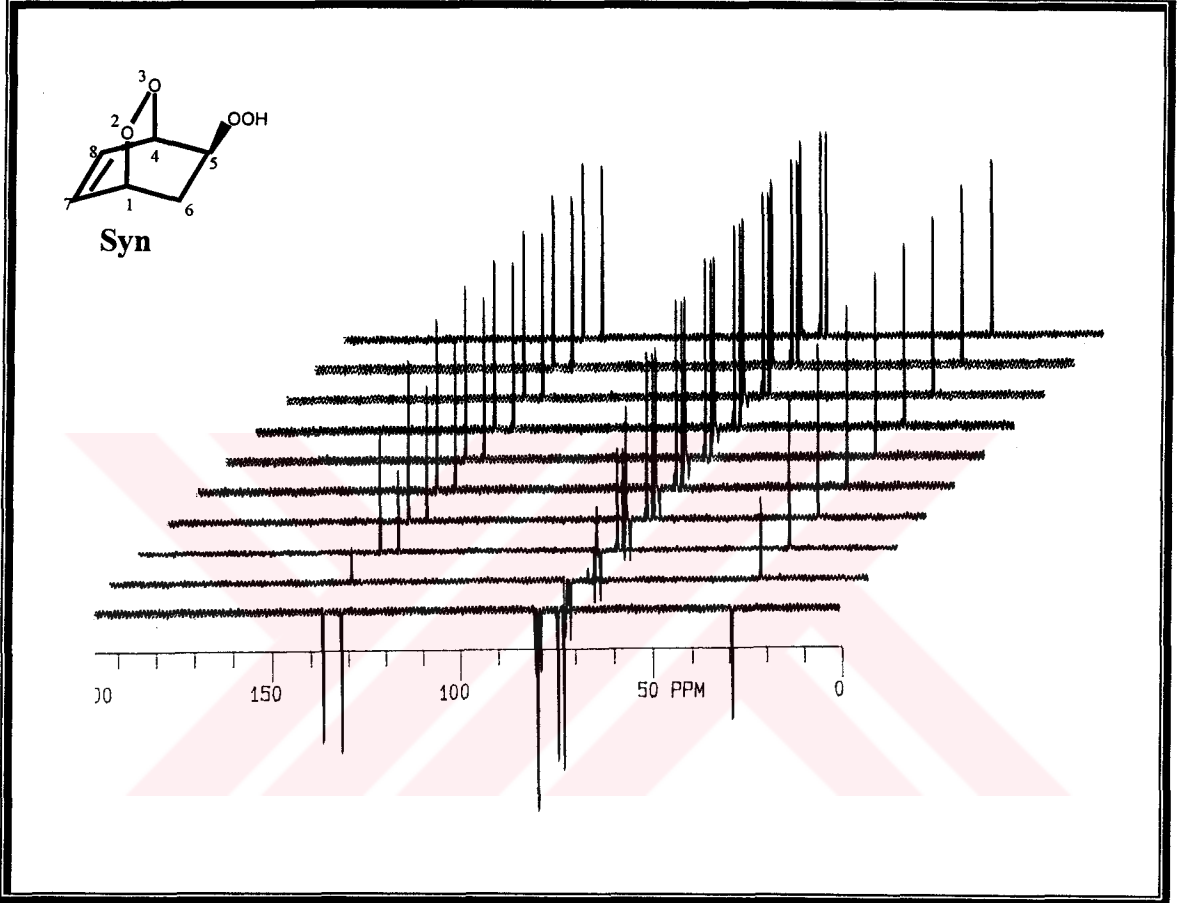


Şekil 2.56. Bileşik 3'ün inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

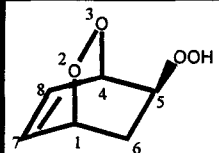
Bileşik (3) Kons:0.65 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	C_1	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	Sübs
	5.08 (s)	5.03 (s)	4.93 (s)	2.73 (s)	4.94 (s)	5.32 (s)	

Tablo 2.26

Endoperoksit bileşiği (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 4'ün karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.57 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.27'de görülmektedir.

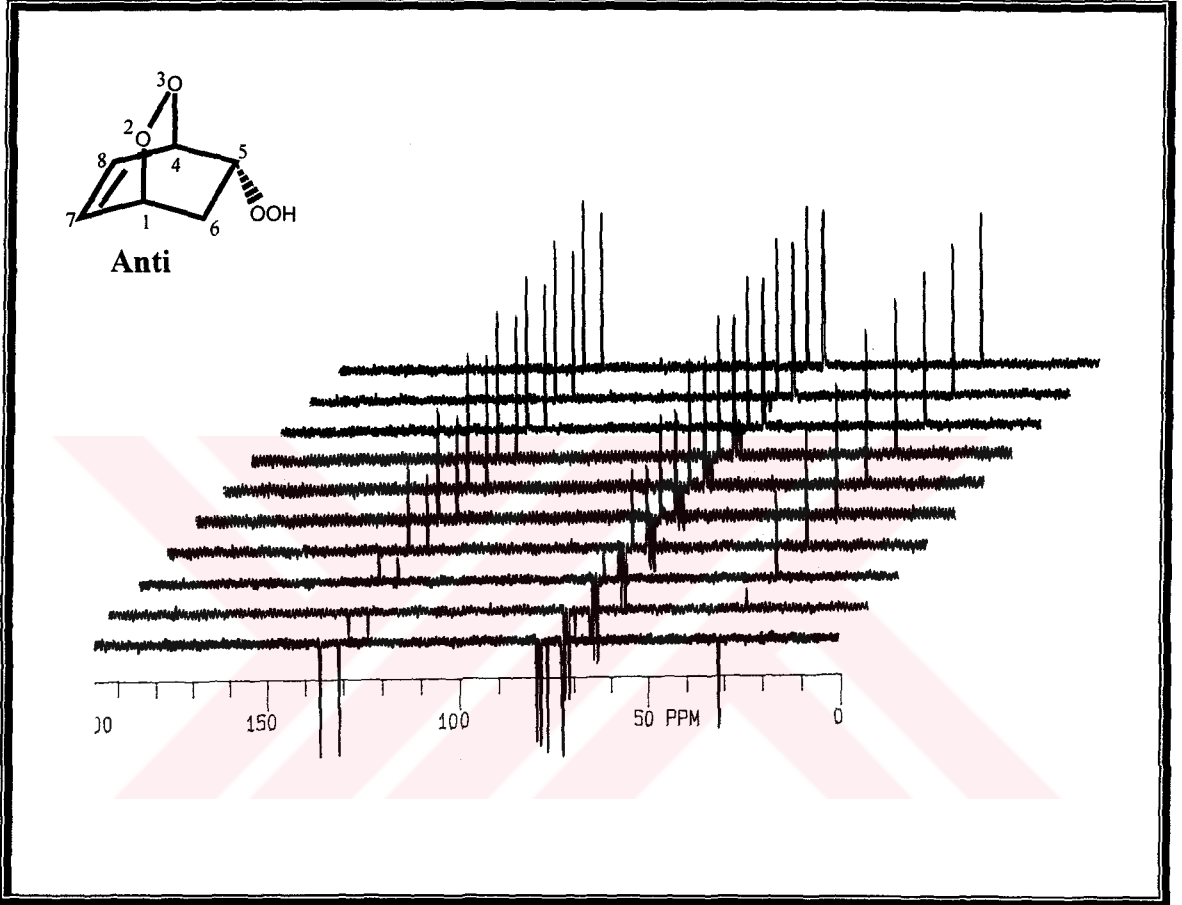


Şekil 2.57. Bileşik 4'ün inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

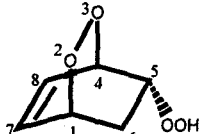
Bileşik (4) Kons:0.58 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	C_1	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	Sübs
	5.33 (s)	5.82 (s)	5.25 (s)	3.02 (s)	5.18 (s)	5.28 (s)	

Tablo 2.27

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 5'in karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.58 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.28'de görülmektedir.

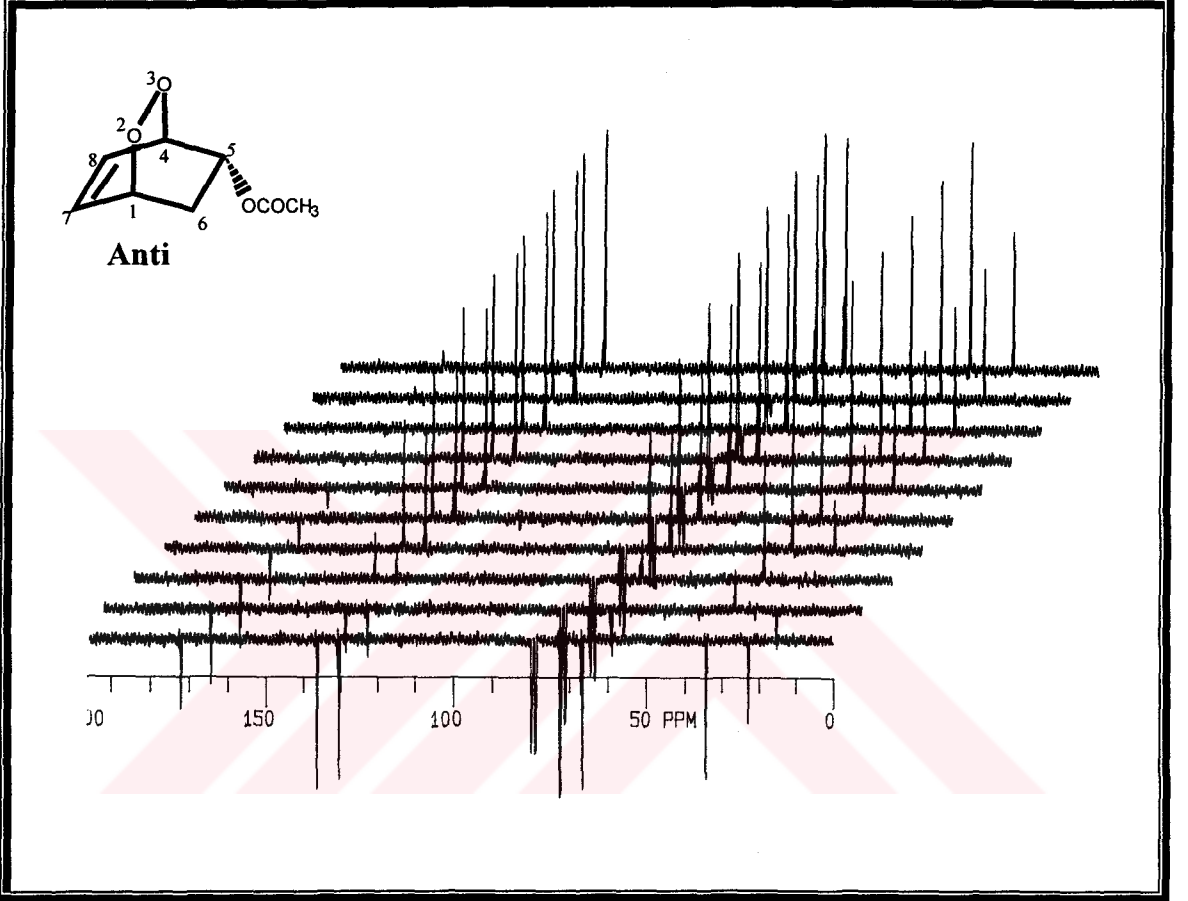


Şekil 2.58. Bileşik 5'in inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

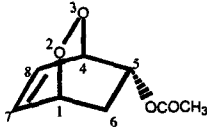
Bileşik (5) Kons:0.58 M	T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T ₁ =Saniye (s) 298 K						
	C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	Sübs
	3.05 (s)	3.95 (s)	3.07 (s)	1.76 (s)	2.56 (s)	3.28 (s)	

Tablo 2.28

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl asetat) 6'nın karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.59 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.29'da görülmektedir.

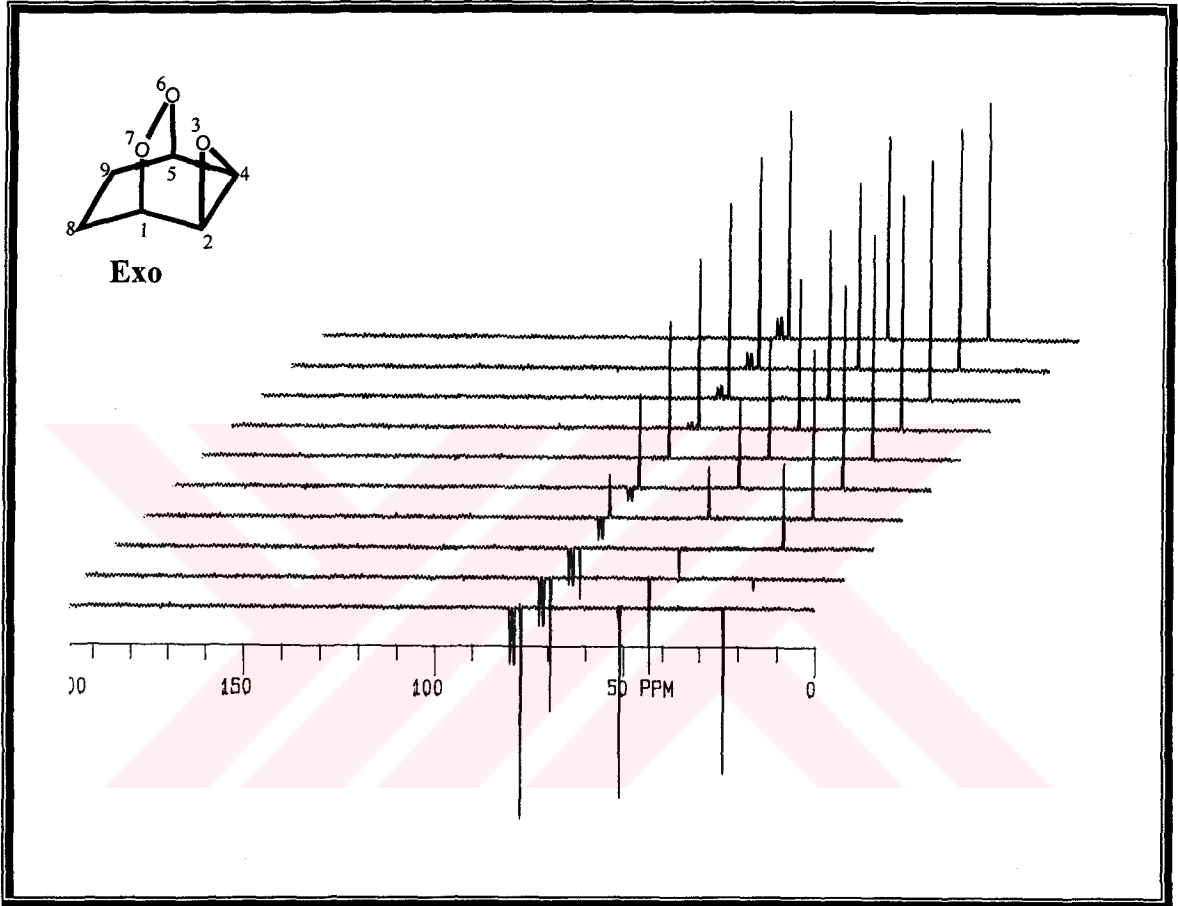


Şekil 2.59. Bileşik 6'nın inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

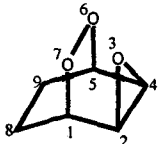
Bileşik (6) Kons:0.50 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	C_1	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	-OCH ₃
	5.41 (s)	5.96 (s)	5.44 (s)	2.80 (s)	5.66 (s)	5.78 (s)	7.36 (s)

Tablo 2.29

Endoperoksit bileşiği (exo-3,6,7-trioksatrisiklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan) 7'nin karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ¹³C-NMR spektrumları Şekil 2.60 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.30'da görülmektedir.

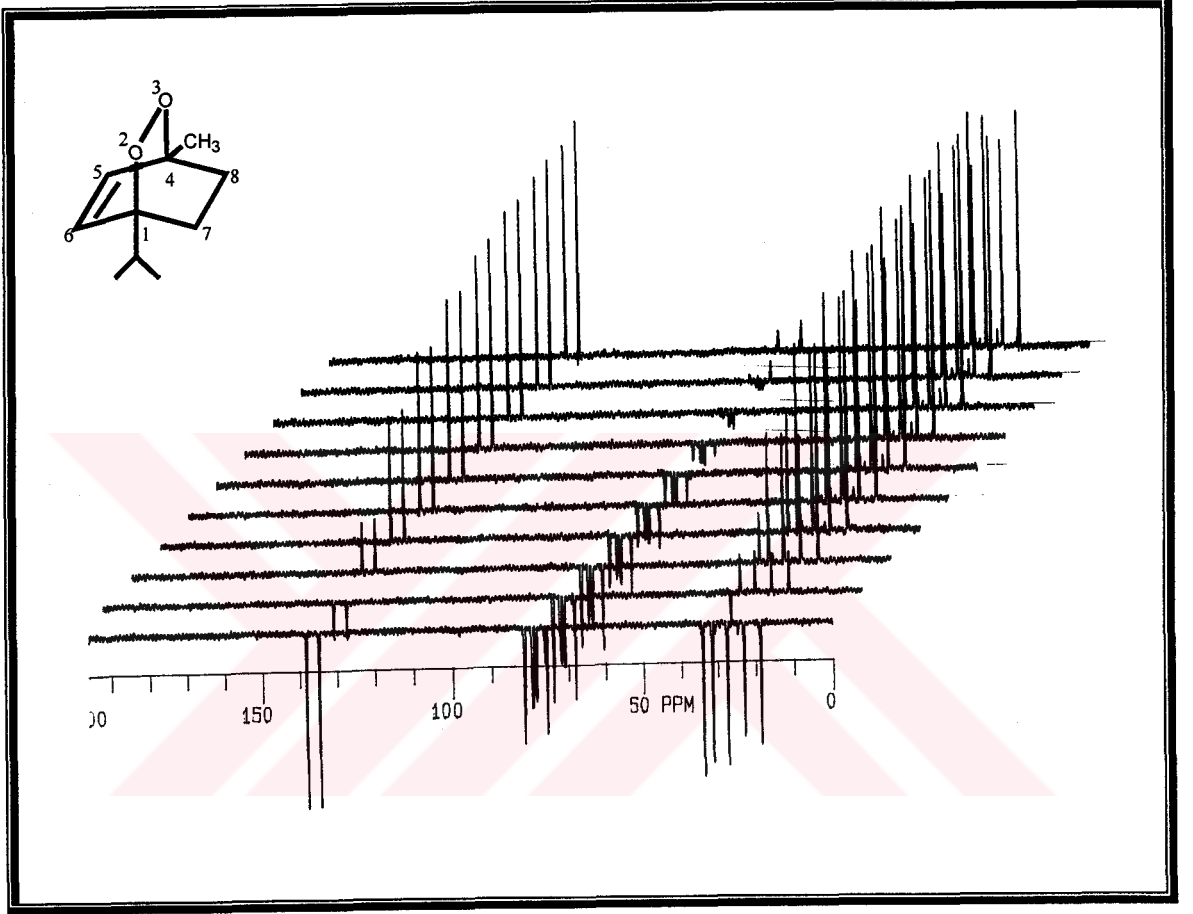


Şekil 2.60. Bileşik 7'nin inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ¹³C-NMR spektrumları (CDCl₃)

Bileşik (7) Kons:0.65 M	T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T ₁ =Saniye (s) 298 K						
	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₈	C ₉	Sübs
	8.47 (s)	7.79 (s)	7.79 (s)	8.47 (s)	4.05 (s)	4.05 (s)	

Tablo 2.30

Endoperoksit bileşiği (1-izopropil-4-metil-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) **8**'in karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.61 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.31'de görülmektedir.

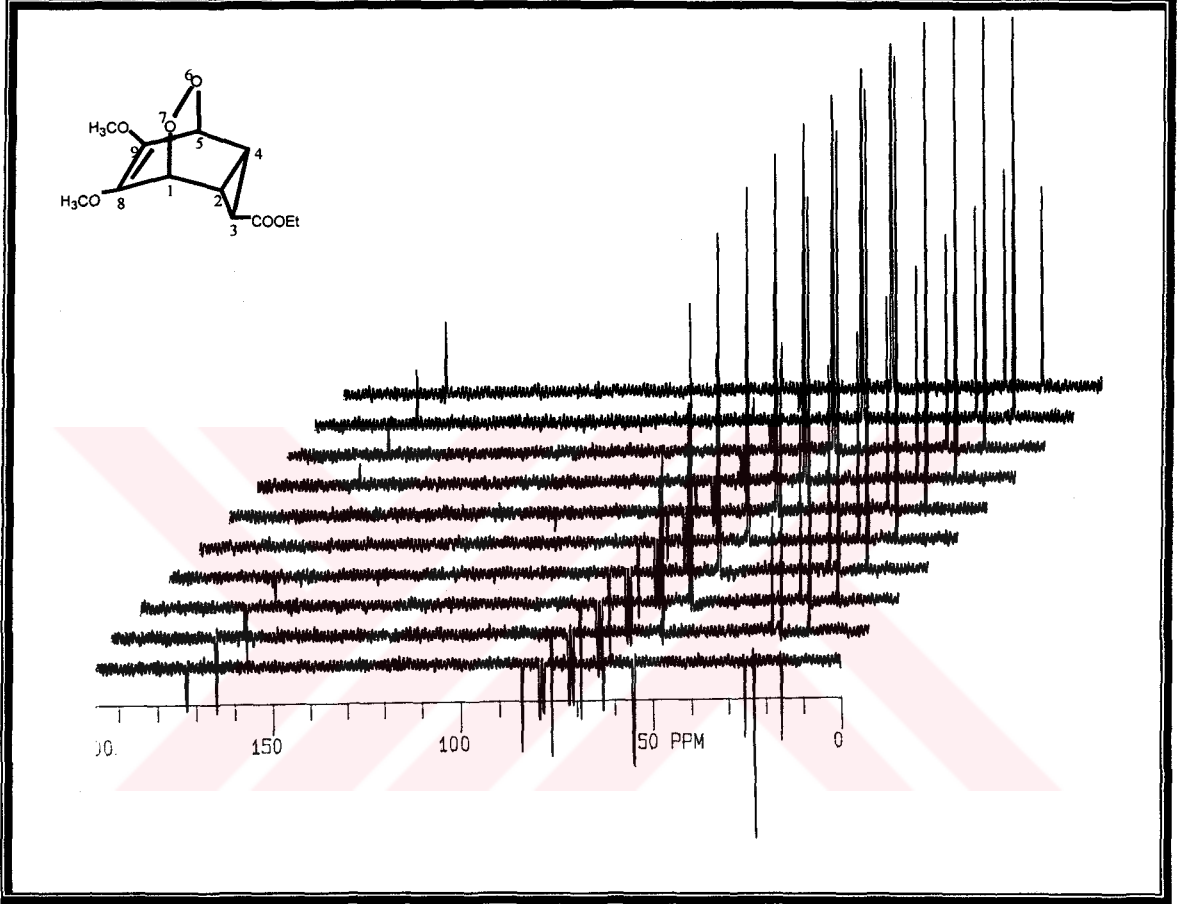


Şekil 2.61. Bileşik **8**'in inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

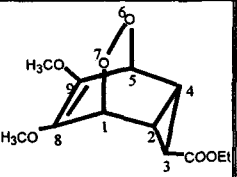
Bileşik (8) Kons:0.50 M	T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T ₁ =Saniye (s) 298 K							
	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C _{1,4}	-CH ₃	-CH-	H ₃ C-CH-CH ₃
	4.92 (s)	4.89 (s)	3.08 (s)	2.91 (s)	36.93 58.28 (q)	3.14 (s)	5.15 (s)	3.08-3.52 (s)

Tablo 2.31

Endoperoksit bileşiği (1-izopropil-4-metil-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) 9'un karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.62 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.32'de görülmektedir.

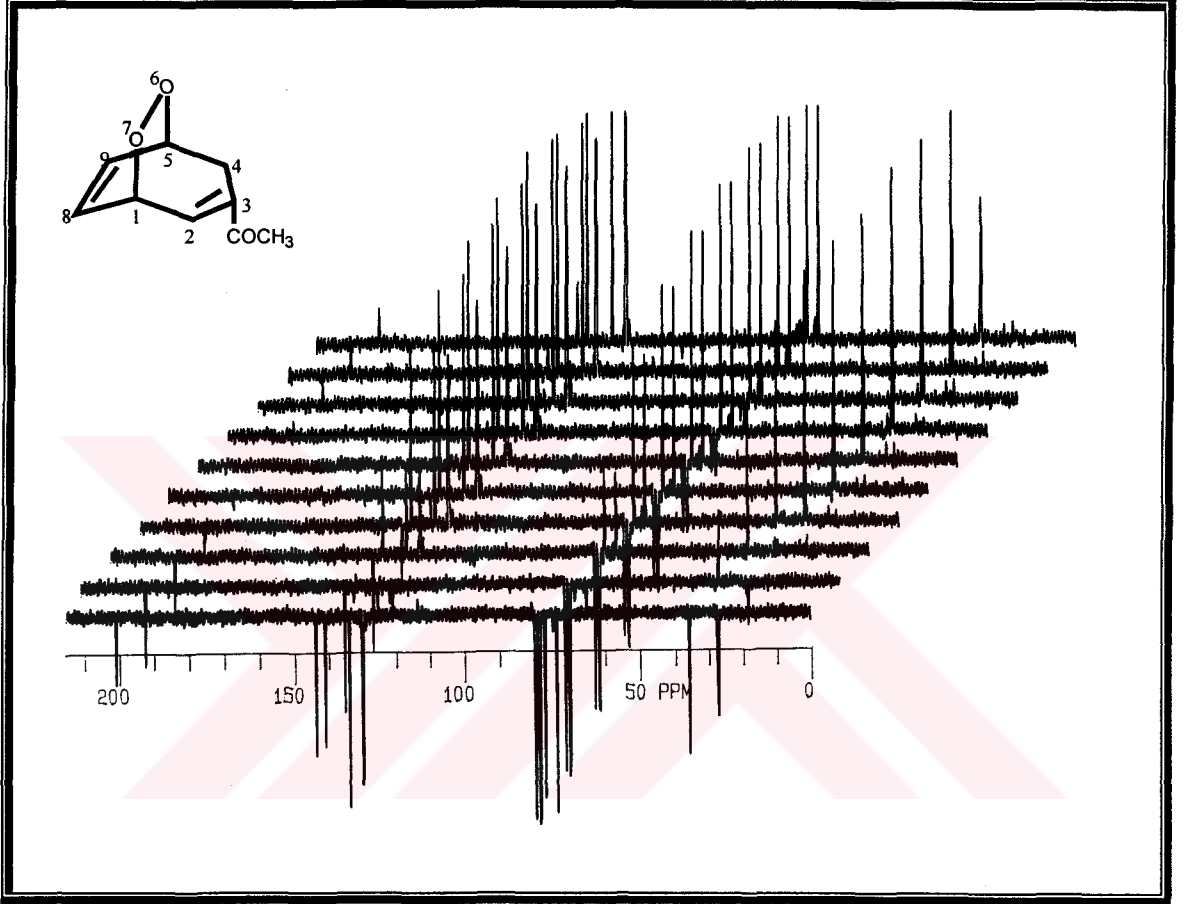


Şekil 2.62. Bileşik 9'un inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

Bileşik (9) Kons:0.32 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K							
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	-CH ₂ -	-CH ₃	-OCH ₃
	2.07 (s)	1.75 (s)	1.66 (s)	1.75 (s)	2.07 (s)	3.40 (s)	3.25 (s)	6.27 (s)

Tablo 2.32

Endoperoksit bileşiği [1-(6,7-dioksabisiklo[3.2.2]nonan-2,8-dien-3-yl)aseton] 10'un karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.63 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.33'de görülmektedir.

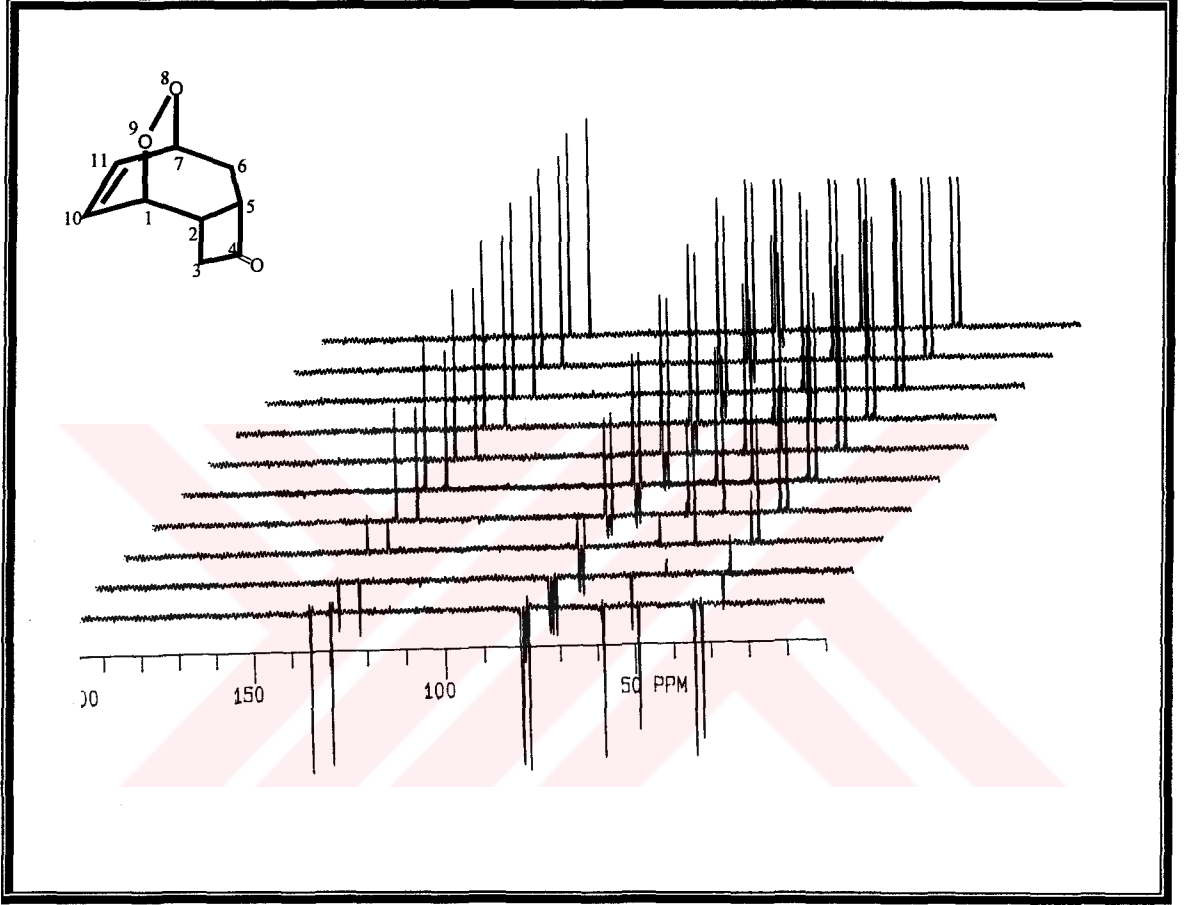


Şekil 2.63. Bileşik 10'un inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

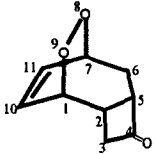
Bileşik (10) Kons:0.50 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K						
	C_1	C_2	C_4	C_5	C_8	C_9	$-\text{CH}_3$
	4.07 (s)	3.96 (s)	2.26 (s)	4.22 (s)	3.95 (s)	4.03 (s)	6.49 (s)

Tablo 2.33

Endoperoksit bileşiği [1-(6,7-dioksabisiklo[3.2.2]nonan-2,8-dien-3-yl)aseton] 11'in karbon çekirdeklerinin, inversion-recovery yöntemi ile belirli sürelerde kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 2.64 ve rölaksasyon süreleri Tablo 2.34'de görülmektedir.



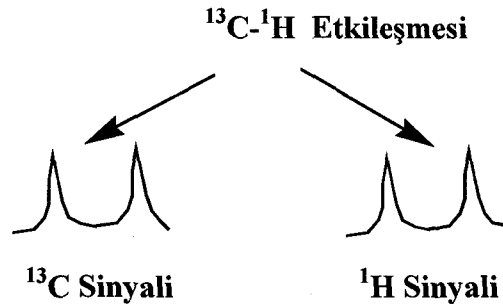
Şekil 2.64. Bileşik 11'in inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

Bileşik (11) Kons:0.50 M	T_1 Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T_1 =Saniye (s) 298 K							
	C_1	C_2	C_3	C_5	C_6	C_7	C_{10}	C_{11}
	5.62 (s)	5.85 (s)	2.93 (s)	5.16 (s)	3.34 (s)	5.29 (s)	5.35 (s)	5.55 (s)

Tablo 2.34

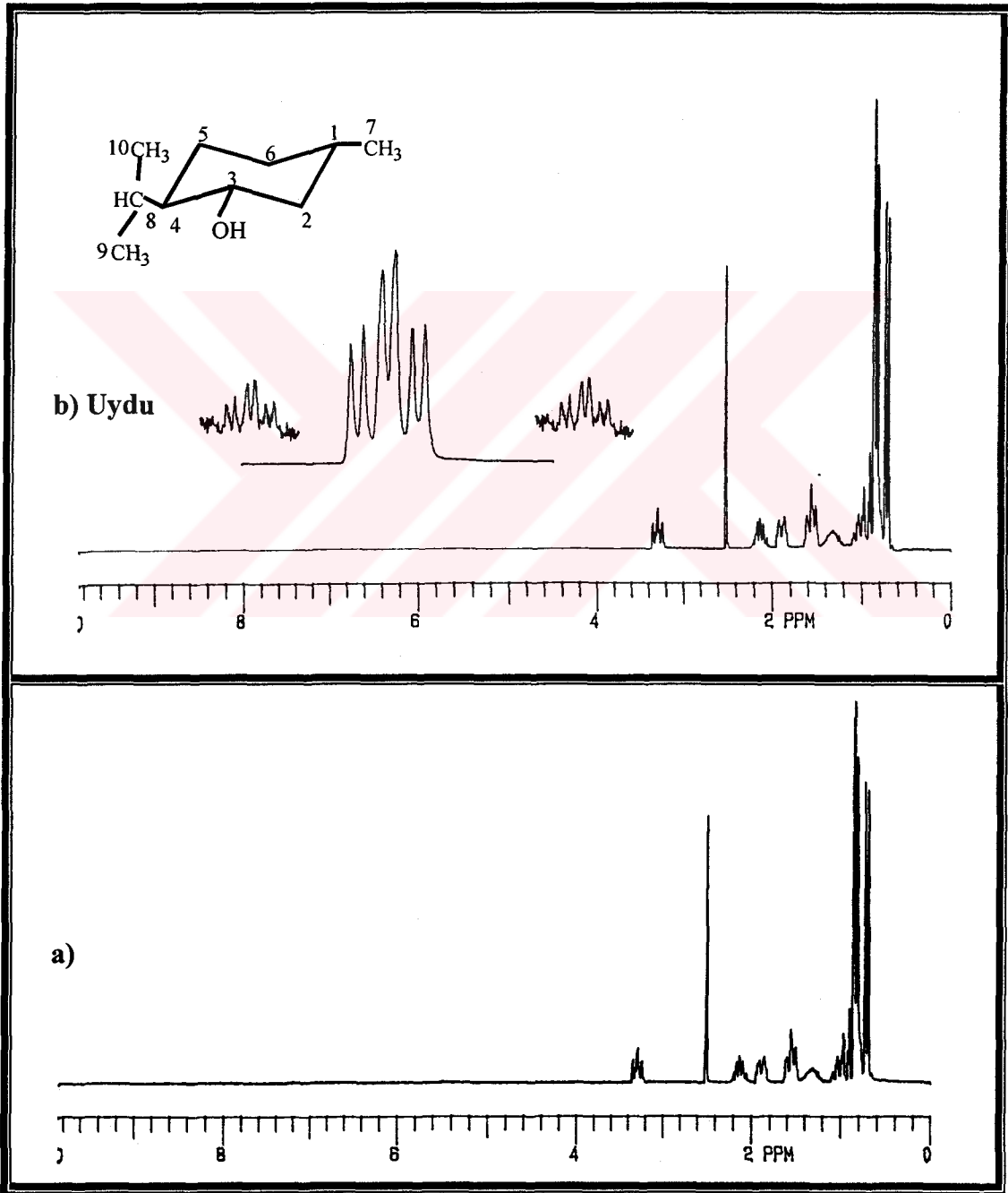
2.17 – ^{13}C -NMR ve Uygulama Teknikleri

NMR spektroskopisinde, ^{13}C -çekirdeklerinin sinyallerinin kaydedilmesinde kullanılan teknikler, ^1H -NMR spektroskopisinde kullanılan tekniklerden farklıdır. Spin kuvantum sayısı $I=1/2$ olan ^{13}C -çekirdekleri, aynen ^1H -NMR spektroskopisinde olduğu gibi, komşu ^{13}C -çekirdekleri (^{13}C - ^{13}C) ve bağlı oldukları protonlarla etkileşerek (^{13}C - ^1H), NMR sinyallerinde yarımalar oluştururlar. Ancak ^{13}C -çekirdeklerinin doğada % 1.1 oranında bulunması, ^{13}C -NMR ölçümlerinde duyarlılık açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Bunun yanısıra, bu oranın az olmasının sağladığı avantajlar da mevcuttur. ^{13}C -çekirdeklerinin doğada % 1.1 oranında bulunması, bir molekülde iki ^{13}C atomunun komşu olma ihtimalini % 0.01'e düşürmektedir. Nasıl ki komşu iki proton birbiri ile etkileşerek, sinyallerini karşılıklı olarak dublete yarıyorsa, iki komşu karbon atomu da etkileşerek sinyallerini karşılıklı olarak dublete yarar. Ancak ^{13}C -çekirdeklerinin birbirine komşu olma olasılığının % 0.01 olması, ^{13}C -NMR spektrumlarında da iki komşu ^{13}C -çekirdeğinin birbiri ile etkileşmesini o oranda azaltmaktadır. Böylece ^{13}C -NMR spektrumlarında ^{13}C -çekirdeklerinin çekirdekleri arasındaki etkileşmeler görülmeyeceğinden, spektrumların daha karmaşık bir görüntüye sahip olması ortadan kalkmaktadır. ^{13}C -çekirdeklerinin doğada yaygın olmamasının sağladığı avantajlardan birisi budur. Diğer taraftan ^{13}C -çekirdekleri ile proton çekirdekleri arasında ^{13}C - ^1H etkileşmelerini görmek mümkündür. Her iki çekirdeğin de spin kuvantum sayısı $I=1/2$ olduğu için, proton (^1H), ^{13}C -çekirdeği ile etkileşerek dublet verirken, ^{13}C -çekirdeği de proton ile etkileşerek dublet verir (Şekil 2.65).



Şekil 2.65

^1H -NMR spektrumlarında bu etkileşmeler iyi bir şekilde görülemez. Çünkü protonların bağlı oldukları karbon atomlarının yalnız % 1.1'i ^{13}C -çekirdeği olacağından, molekülün yalnız % 1.1'inde bu etkileşme gözlenir. Bu sinyallere **uydu sinyalleri** denir. Mentol bileşiğine ait proton çekirdeklerinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 2.66 a ve aynı bileşiğin uydu spektrumu Şekil 2.66 b'de görülmektedir.



Şekil 2.66. Mentol Bileşiğinin 200 MHz ^1H -NMR ve Uydu Spektrumları (CDCl_3)

Mentol bileşğine ait birinci spektrum 10 puls ile kaydedilirken, ikinci spektrum (uydu spektrumu) 1000 puls ile kaydedilmiştir. İkinci spektrumun bu kadar uzun puls ile kaydedilmesinin nedeni, ^{13}C -çekirdeklerinin doğal bolluğunun az olmasına dayanır. Başka bir ifade ile protonların bağlı olduğu karbon atomlarının yalnız % 1.1'inin ^{13}C -çekirdeği olması ve molekülde yalnızca % 1.1 oranında ^{13}C - ^1H etkileşmesinin gözlenebilmesi, bu oranının ^1H -NMR spektrumlarına yansımalarıdır. Bu şekilde uzun süreli puls ile kaydedilen ve ^1H - ^{13}C arasındaki etkileşmenin varlığını ortaya koyan spektrumlara uydu spektrumları denir.

Mentol bileşğinin uydu spektrumu incelenecek olursa, hidroksil grubunun bağlı olduğu C_3 karbonuna bağlı tersiyer proton, komşu metilenik ve diğer tersiyer protonla etkileşerek $\delta=3.2$ ve $\delta=3.4$ ppm arasında dubletin tripletine yarılarak sinyal vermektedir. Bu sinyallerin her iki tarafında simetrik olarak dağılan küçük sinyaller, hidroksil grubunun bağlı olduğu C_3 karbonuna bağlı tersiyer protona ait uydu spektrumlarıdır. Uydu spektrumların sinyal şiddeti artırılarak, spektrumun üst tarafında açılmış şekliyle, tek bağ üzerinden etkileşme sabitleri ölçüldüğünde, karbon ile proton arasındaki etkileşme sabiti $^1\text{J}_{\text{CH}}=159$ Hz olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu değer olefinik protonlar ve doymuş sistemler için beklenenin üzerinde olması, hidroksil grubunun etkisinden kaynaklanmaktadır. Başka bir ifade ile hidroksil grubu bu protonun asidikliğini artırmakta, dolayısıyla buna paralel olarak etkileşme sabiti de artmaktadır.

Tek bağ üzerinden ^{13}C - ^1H etkileşme sabitleri ($^1\text{J}_{\text{CH}}$) genel olarak 100-200 Hz arasında değişir. Bunun yanısıra ^{13}C - ^1H çekirdekleri arasında iki yada üç bağ üzerinden olan ($^2\text{J}_{\text{CH}}$, $^3\text{J}_{\text{CH}}$) uzun mesafe etkileşmeleri de vardır. İki yada üç bağ üzerinden olan etkileşme sabitlerinin değerleri genelde 20 Hz'in altındadır. ^{13}C -çekirdeklerinin sinyalleri komşu protonlarla etkileşme sonucu karışık bir görünüm ortaya çıkarır. Spektrumda gözlenen fazla yarılmalara ve piklerin iç içe girmesi ^{13}C -NMR spektrumlarının yorumunu oldukça güçleştirir. Spektrumların daha basite indirgenmesi ve pik şiddetlerinin artırılması için ^{13}C -çekirdekleri ile protonlar arasında bu etkileşmelerin elimine edilmesi gerekir. Bunun için ^{13}C -NMR'da çift rezonans teknikleri uygulanmaktadır.

2.18 - Geniş Bantlı Işınlama (Spin Decoupling – Broadband Decoupling)

Proton çekirdeklerin ışınlandırılması için, ^{13}C -NMR'da rutin olarak kullanılan en önemli teknik, spin decoupling yada kısaca **NMDR** ile gösterilen Nükleer Manyetik **Double Rezonans** tekniği veya başka bir deyişle çift rezonansdır. ^{13}C -NMR'da proton çekirdekleri geniş bantlı ışınlama tekniği ile ışınlandırıldığında, ^{13}C - ^1H spin-spin etkileşmesi doğrudan ortadan kalkar. Çift rezonans deneyleri homonükleer (^1H - ^1H , ^{19}F - ^{19}F) çekirdeklerin multipler şeklindeki sinyallerini birinci derece spektrumlara dönüştürürken, heteronükleer (^{19}F - ^1H , ^{13}C - ^1H) çekirdeklerin multipler şeklindeki NMR sinyallerini singlete dönüştürmektedir.

Kısaca **NMDR** tekniği ile ^{13}C -NMR spektrumlarında, bir numunedeki eşdeğer olmayan ^{13}C -çekirdeklerinin, ^{13}C - ^1H multiplerleri, kimyasal kayma değerlerine göre tek bir çizgi halinde ortaya çıkmaktadır.

Çift rezonans tekniğinde, NMR sinyali kaydedilecek olan çekirdeğin B_1 radyo-frekans alanı ile ışınlandırılmasından sonra, proton çekirdeklerinin ^{13}C -çekirdekleri ile olan etkileşmesini elimine etmek için, B_2 ile gösterilen ikinci bir radyo-frekans alanı devreye sokulur. B_2 radyo-frekans alanı, $\omega_2=2\pi\nu_2$ larmor frekansı ile hareket eden proton çekirdeklerini ışınlandırarak, ^{13}C -NMR spektrumlarındaki, ^{13}C - ^1H multiplerlerini singlete dönüştürür. Magnetizasyon vektörlerinin presesyon hareketine neden olan etki (effect) alanı,

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \omega_2/\gamma + \mathbf{B}_2 \quad (39)$$

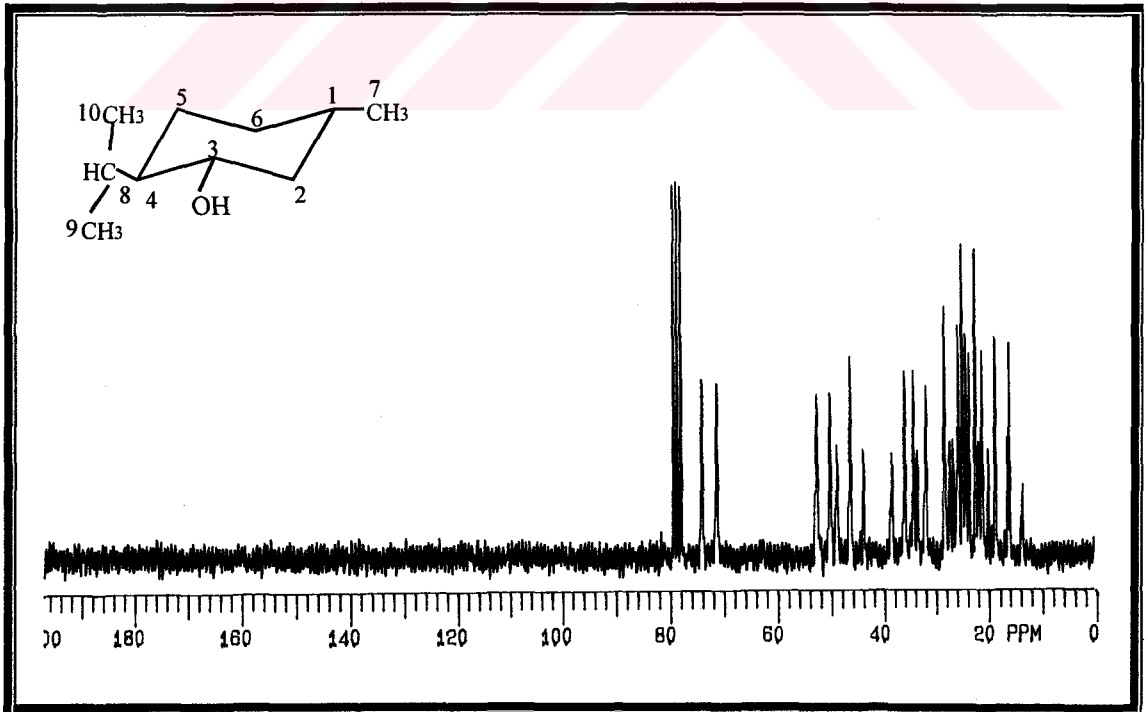
eşitliği ile belirtilmektedir. AX_n ($\text{A}=\text{C}^{13}$, $\text{X}=\text{H}^1$) şeklindeki herhangi bir numunedeki proton (X) çekirdekleri, \mathbf{B}_2 radyo-frekans alanı ile ışınlandırılacak olursa, eşitlik 39'daki proton çekirdeklerinin Larmor frekanslarının jromanyetik değerlerine olan oranı (ω_2/γ), dış manyetik alan \mathbf{B}_0 ile dengelenir. Böylece etki alanı $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_2$ ikinci radyo-frekans alanına eşit olur. Bunun akabinde proton (X) çekirdeklerinin ışınlandırılması sonucu magnetizasyon vektörleri dış manyetik alan \mathbf{B}_0 'a dikey olarak yönelir.

Başka bir ifade ile ışınlandırılan çekirdeklerin magnetizasyon vektörlerinin dış manyetik alanla oluşturdukları açı $\theta = 90^\circ$ olacaktır. A ve X çekirdekleri arasındaki etkileşme sabiti J_{AX} ile θ açısı arasında,

$$J_{AX} \propto \cos \theta \quad (40)$$

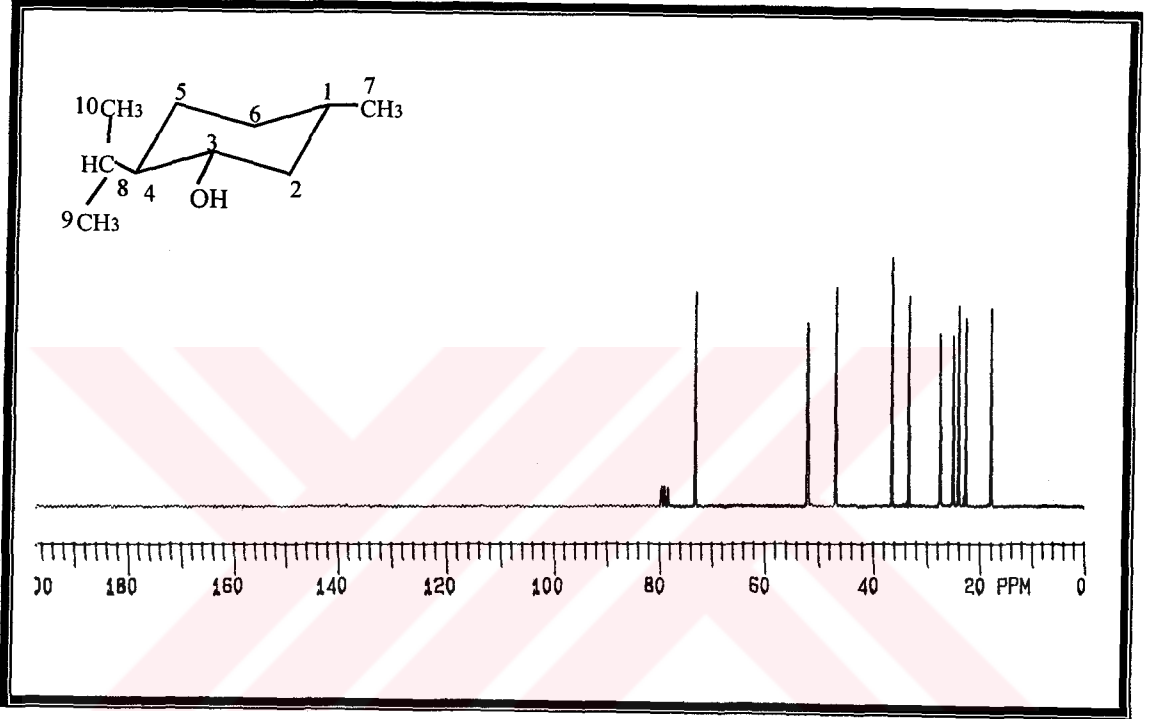
bağıntısı vardır. Bu bağıntı, çekirdekler arasındaki etkileşme sabitinin, çekirdeklerin dış manyetik alanla oluşturdukları açıya bağlı olduğunu göstermektedir. Eğer A ve X çekirdekleri aynı yönde ise $\theta = 0^\circ$ yani $\cos \theta = 1$ 'dir. Bu durumda A ve X çekirdekleri birbiri ile etkileşir.

NOE etkisinin de desteklendiği, çekirdeklerin birbiri ile etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan NMR spektrumlarına, NOE destekli proton ile etkileşmiş ^{13}C spektrumu adı verilir. Mentol bileşiğine ait 2500 puls ile kaydedilen proton ile etkileşmiş ^{13}C spektrumu Şekil 2.67'de görülmektedir.



Şekil 2.67. Mentol bileşiğinin proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C spektrumu (CDCl_3)

A ve X çekirdeklerinin konumları birbirlerine göre dikey ise bu kez $\theta = 90^\circ$ yani $\cos \theta = 0$ olacaktır. Bu durumda ise A ve X çekirdekleri birbiri ile etkileşmeyeceğinden, rutin $^{13}\text{C-NMR}$ (Decoupled) spektrumlar ortaya çıkar. Mentol bileşiğine ait 250 puls ile kaydedilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 2.68'de görülmektedir.



Şekil 2.68. Mentol bileşiğinin 50 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ 'da çift rezonans için bir diğer açıklama, B_2 rayo-frekans alanı ile ışınlandırılan proton çekirdeklerinin spin düzeyleri arasındaki geçiş hızlarının azalmasıdır. Uyarılma esnasında proton çekirdeğinin yaşam süresi (yarılanma süresi) t_x , A çekirdeğinin etkileşme sabiti ile karşılaştırıldığında oldukça kısadır. Spin-spin etkileşme şartları,

$$t_x \geq 1/J_{AX} \quad (41)$$

formülü ile ifade edilmektedir. Bu formüle göre, geniş bantlı ışınlama sonucu A ve X çekirdekleri arasında etkileşme sabiti artacağından X çekirdeğinin yaşam süresi azalacak ve A ve X çekirdeği arasında herhangi bir etkileşme gözlenmeyecektir.

Dış manyetik alan şiddeti (B_0) 2.3 Tesla olan bir manyetik alanda, organik bileşiklerdeki protonlar için en az 1 kHz yaklaşık olarak 90 MHz'lik bir radyo-frekans alana ihtiyaç vardır. Bu da radyo-frekans alanı B_2 'nin (Decoupling Field) geniş bir frekans bandına sahip olmasını gerektirir. Başka bir ifade ile manyetik alan şiddeti 2.3 Tesla olan bir manyetik alanda, tüm proton çekirdeklerin Larmor frekansını içeren geniş bantlı radyo-frekans alanı B_2 'nin,

$$\gamma_x B_2 / 2\pi \geq \Delta_x = 1 \text{ kHz} \quad (42)$$

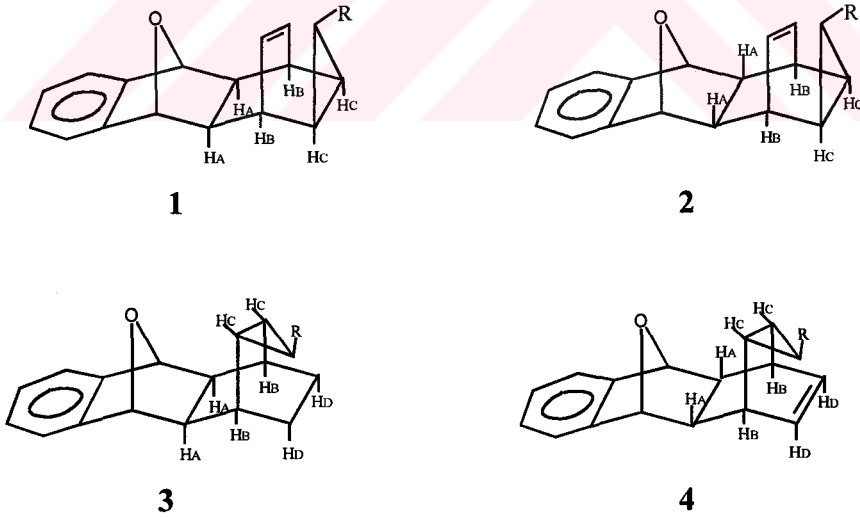
en az 1 kHz'e eşit yada 1 kHz'den büyük olması gerekir. Geniş bir frekans aralığına sahip olan B_2 radyo-frekans alanı, ses dalgalarının değiştirilmesi ile kulak sesinin işitebileceği bir radyo-frekans alandır²⁵. B_2 radyo-frekans alanının değiştirilmesi 90 MHz'lik bir aralıkta bir çok (90 MHz ± 10 , ± 20 , ± 30 , ± 40 , ± 50) yan bandların (Side Band) oluşmasına neden olur. Birkaç kHz genişliğindeki bu bandların yok edilmesi, gürültü ayarlanması adı verilen **noise modulation** alanı ile sağlanır. Bu alanın frekansı, ışınlandırılacak protonların Larmor frekansına eşdeğer olan B_2 alanından daha büyüktür. Çift rezonans tekniklerin de kullanılan gürültü ayarlama frekans bandları **noise decoupling** yada **broad band** olarak bilinir.

Tüm protonların ışınlandırılması sonucu elde edilen rutin ^{13}C -NMR spektrumlarında, yarılmanın ortadan kalkması ile ^{13}C -çekirdeklerine ait sinyal şiddeti artmakta ve spektrumlar daha basite indirgenmektedir. Rutin ^{13}C -NMR spektrumları bir taraftan ^{13}C -NMR spektrumlarının basite indirgenmesinde önemli bir avantaj sağlarken, diğer taraftan sinyal yarılmaları ile belirlenen karbon atomunun türü (primer, sekonder, tersiyer, kuarterner) gibi önemli bilgilerin de kaybolmasına neden olmaktadır. Ancak son yıllarda NMR cihazlarında karbon atomunun türünü belirleyen APT, DEPT gibi bir çok özel yöntem geliştirilmiştir.

^{13}C -NMR'da sinyal şiddetinin artırılmasında mültitiplerin singlete dönüştürülmesi önemli bir etken olurken, sinyal şiddetinin artırılması için bir diğer faktör de NOE (Nuclear Overhauser Effect)'dir

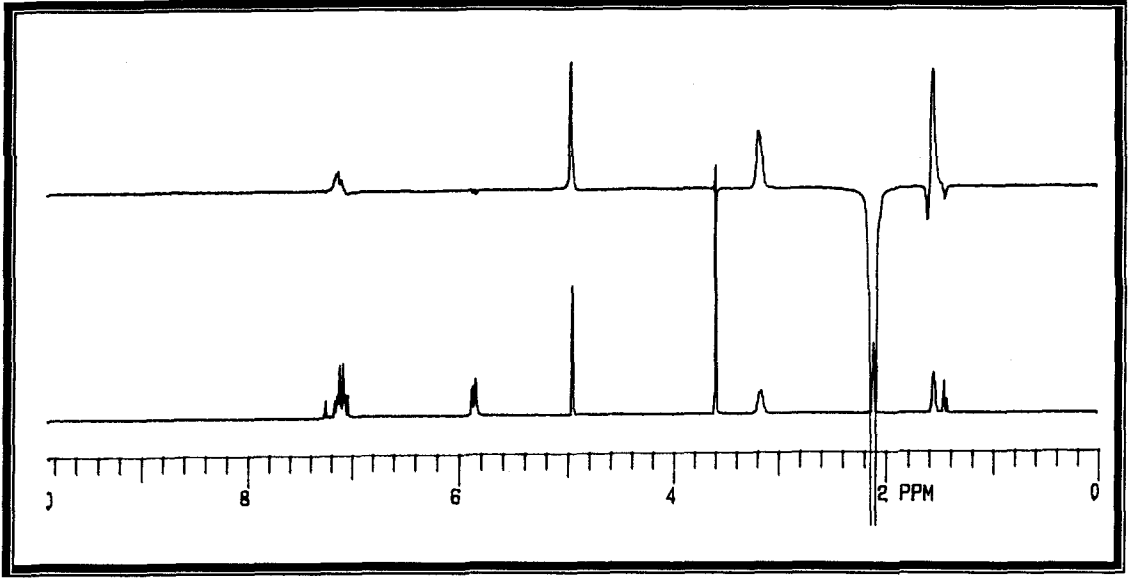
2.19 – NOE (Nükleer Overhauser Effekt)

NOE temel prensip olarak çift rezonans tekniğine benzer. Bir çekirdek sürekli olarak ışınlandırılarak rezonansa getirilir ve bu çekirdeğe komşu başka bir çekirdeğin NMR spektrumlarındaki sinyal şiddetindeki değişim gözlenir. Işınlandırılan ve gözlenen iki çekirdek, birbirine doğrudan bağlı olabilecekleri gibi, uzaydan komşu da olabilirler. Birinci çekirdeğin sürekli rezonansa getirilmesi, bozulan Boltzmann dağılımından dolayı, ikinci çekirdeğin enerji seviyelerindeki Boltzmann popülasyonunu değiştirmektedir. Bir çekirdeğin enerji seviyeleri arasındaki dağılımında herhangi bir değişim söz konusu ise, bu olay doğrudan sinyal şiddetini etkilemektedir. NOE deneyleri hem proton hemde ^{13}C -NMR'da uygulanmaktadır. Proton-NMR'da molekülün sterokimyasını belirlemede önemli bir rol oynarken, ^{13}C -NMR'da karbon sinyallerinin şiddetini artırmaktadır. ^1H -NMR'da NOE'nin verdiği bilgilerin doğrultusunda pentasiklik bileşiğine²⁶ ait beklenen dört izomerden (Şema 2.3),



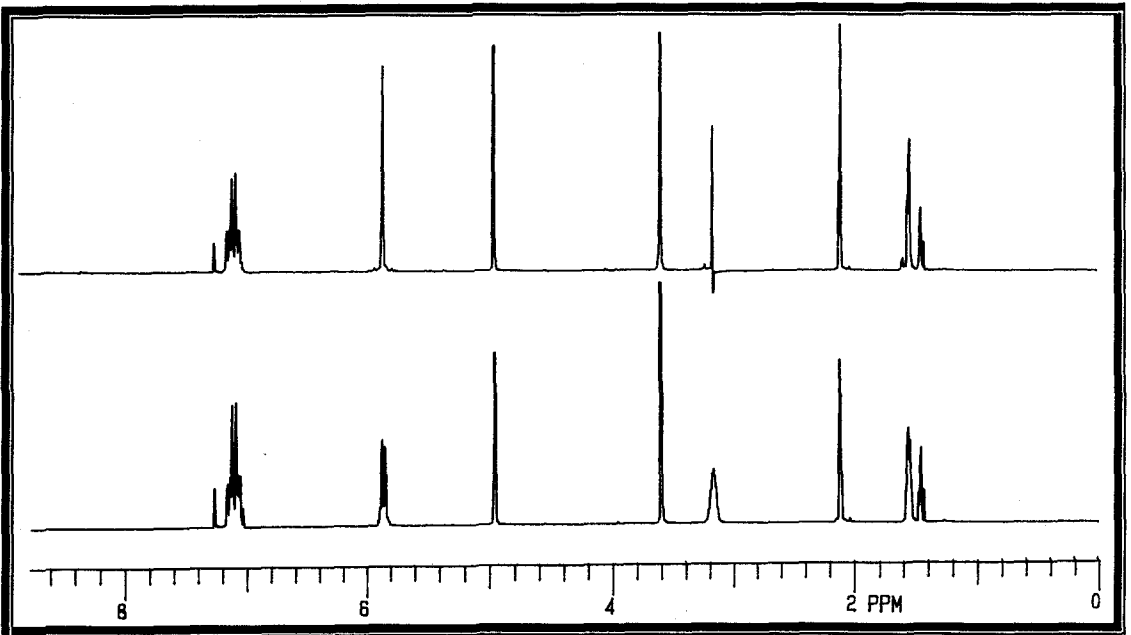
Şema 2.3

hangisinin bileşiğin gerçek yapısı (konfigürasyonu) ile uyum içinde olduğunu belirlemek için, bileşiğin aynı uzayı paylaşan protonların tesbit edilmesinde uygulanan NOE-diff spektrumu kaydedilmiştir (Şekil 2.69).



Şekil 2.69. Pentasiklik bileşiğin 200 MHz NOE-diff spektrumu (CDCl_3)

NOE-diff spektrumunda, oksijenin bağlı olduğu köprübaşı protonlarına komşu H_A protonunun ışınlandırılması sonucu, aromatik protonların kısmen ($1/r^6$), olefinik çift bağa komşu H_B ve siklopropan halkasına bağlı H_C protonlarının NOE verdiği görülmektedir. Bu da beklenen dört izomerden 1 yapısının bileşiğin gerçek konfigürasyonu ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Aynı bileşiğin NOE spektrumu incelendiğinde (Şekil 2.70),

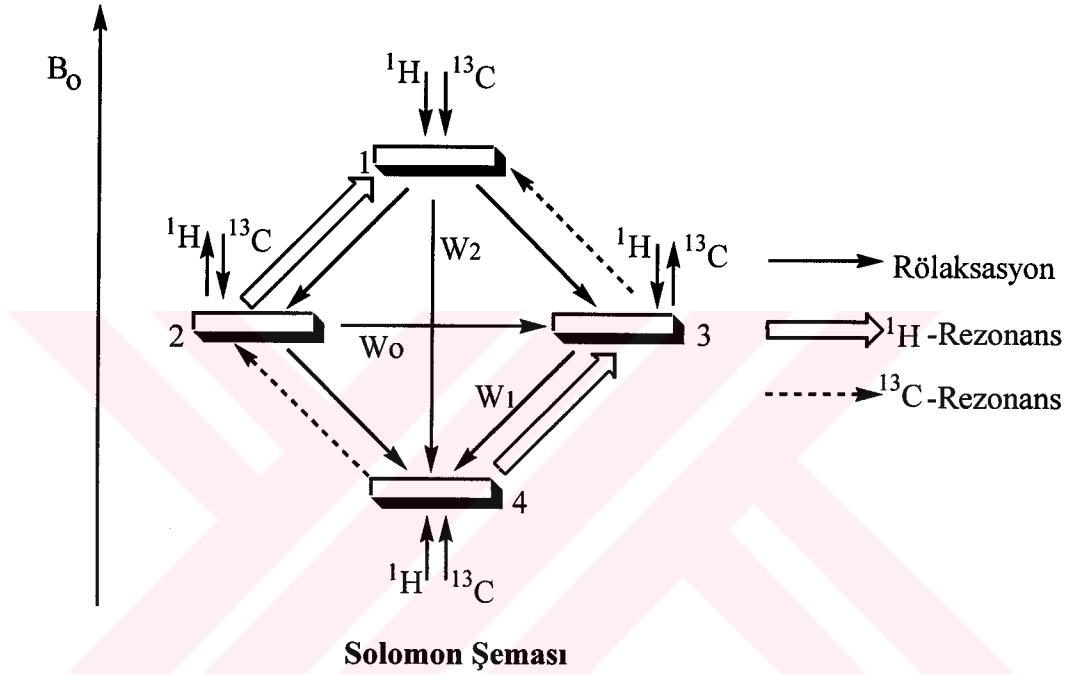


Şekil 2.70. Pentasiklik bileşiğin 200 MHz NOE spektrumu (CDCl_3)

H_B protonlarının ışınlandırılması sonucunda, olefinik çift bağ protonlarının dublete yarılmış olan sinyali singlete dönüştüğü ve sinyal şiddetinin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca H_B protonlarının ışınlandırılması ile H_A protonlarına ait sinyal şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu sinyal artışına **Nükleer Overhauser** artışı denir. Sonuç olarak 1H -NMR'da NOE deneyi, birbirlerine komşu olan yada aynı uzayı paylaşan protonların tesbit edilmesi ve molekülün konfigürasyonu hakkında bilgi veren önemli bir deneydir. Bu örnekte olduğu gibi NOE-diff deneyi ile H_A protonu sürekli olarak ışınlandırılmakta ve rezonans halinde tutulmaktadır. Bu proton ile doğrudan etkileşmeyen fakat aynı uzayı paylaşan başka bir protonun enerji seviyelerinin popülasyonundaki değişim ve bunun sonucundaki sinyal artışı gözlenmektedir. Işınlandırılan ve etkilenen çekirdekler bu örnekte olduğu gibi aynı tür çekirdek olduğu zaman bu olaya **Homonükleer Overhauser Effekt** denir. ^{13}C -NMR ölçümlerinde ise protonlar geniş bantlı radyofrekans alanı ile rezonansa getirilir ve ^{13}C -çekirdeklerinin sinyallerindeki NOE gözlenir. ^{13}C ölçümlerinde olduğu gibi ışınlandırılan ve etkilenen çekirdekler farklı tür çekirdekler (^{13}C - 1H) olduğu zaman bu olaya da **Heteronükleer Overhauser Effekt** denir.

^{13}C -çekirdeklerinin doğal bolluğunun az olması nedeniyle, NMR spektrumlarında ^{13}C -çekirdeklerinin sinyal şiddetini artırmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en önemlisi NOE yöntemidir. Bir molekülde herhangi bir çekirdeğin NMR spektrumlarındaki sinyal şiddeti, ilgili çekirdeğin manyetik alandaki popülasyonuna bağlıdır. Boltzmann dağılım yasasına göre, alt seviyede bulunan ve B_0 dış manyetik alanı ile paralel yönlenecek çekirdeklerin sayısı, zıt yönlenecek çekirdeklere göre ne kadar fazla ise, o sistemin rezonans olma olasılığı o kadar fazladır. Atom çekirdeklerinin manyetik alandaki dağılımını etkileyen iki faktör vardır. Bu faktörlerden birisi sıcaklık (T), diğeri ise dış manyetik alan şiddetidir (B_0). Çekirdeklerin farklı enerji seviyelerindeki dağılımları bir termal denge sonucu oluşmaktadır. Eğer bu denge herhangi bir şekilde bozulabilirse, alt seviyede bulunan çekirdeklerin sayısı ve sinyal şiddeti artırılabilir. NOE'de uygulanan yöntem, bu dengenin bozulması prensibine dayanmaktadır. NOE vasıtasıyla bu dengenin bozulması neticesinde alt seviyede bulunan çekirdeklerin sayısı, dolayısıyla sinyal (pik) şiddetleri artmaktadır²⁷.

NOE deneyinde birbirleri ile etkileşen ^{13}C ve ^1H -çekirdekleri incelenecek olursa, bu çekirdekler dış manyetik alana paralel ve antiparalel yönlenir. Proton ve karbon çekirdeklerinin etkileştiği bu sistem **Solomon şemasında** gösterilmiştir (Şekil 2.71).



Şekil 2.71

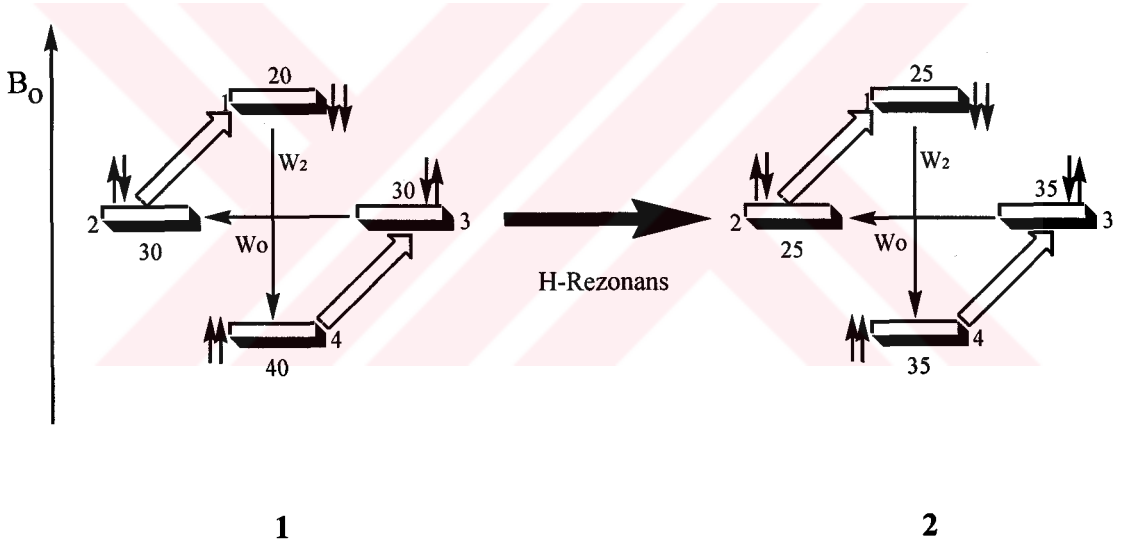
Solomon şemasında bu iki çekirdeğin oluşturabileceği dört farklı enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyeleri karbon ve protonun manyetik alan içerisinde paralel ve antiparalel yönlenmesine göre değişmektedir. Bu enerji seviyeleri şunlardır.

Enerji Seviyesi

- 1..... Her iki çekirdek antiparalel yönlenir
- 2..... Proton paralel, karbon antiparalel yönlenir
- 3..... Proton antiparalel, karbon paralel yönlenir
- 4..... Her iki çekirdek paralel yönlenir

Solomon şemasına göre dört farklı enerji seviyesi arasındaki geçişler rezonans olayıdır. Rezonans olayından sonra Boltzmann dağılımının tekrar eski konumuna gelmesi için, rölaksasyon olayının gerçekleşmesi gerekir. Solomon şemasında W_1 ile gösterilen Longitudinal rölaksasyon ile beraber, çekirdeğin spinlerinin aynı anda değiştiği W_0 ve W_2 rölaksasyonu da vardır. Geniş bantlı ışınlandırma olayında, tüm protonların Larmor frekanslarını içeren bir radyo-frekans alan, sürekli olarak numune üzerine gönderilerek, tüm protonlar rezonansa getirilir ve sistem doygunluğa (Saturation) ulaşır. Bu olay Solomon şemasında izlenecek olursa, protonların rezonansı için gerekli olan ışınlandırma sonucu, 4 nolu enerji seviyesinden 3 nolu enerji seviyesine ve 2 nolu enerji seviyesinden 1 nolu enerji seviyesine geçişler olur. Geniş bantlı ışınlama sürekli olarak yapıldığı için 4 nolu enerji seviyesinde bulunan çekirdekler ile 3 nolu enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin sayısı aynı düzeye gelir. Aynı şekilde 2 ve 1 nolu enerji seviyelerinde bulunan çekirdeklerin sayısı da aynı olur. Bunun akabinde 4 ve 2 nolu enerji seviyelerinde çekirdeklerin sayısında bir azalma meydana gelirken, 1 ve 3 nolu enerji seviyelerinde çekirdeklerin sayısında bir artış meydana gelir. Sonuç olarak daha önce mevcut olan populasyon, protonların geniş bantlı ışınlandırılması ile bozunur. Boltzmann enerji dağılım yasasına göre, seviyeler arasında meydana gelen bu bozukluğun önlenmesi yada minimuma indirgenmesi gerekir. Proton çekirdekleri üzerine geniş bantlı ışınlandırma sürekli olarak yapıldığı için, rezonans olan proton çekirdeklerinin rölaksasyon ile tekrar eski konumlarına gelmesi düşünülemez. Dengenin tekrar eski konumuna gelmesi için, 1 nolu enerji seviyesinden 4 nolu enerji seviyesine doğru geçişler olur. Böylece 4 nolu enerji seviyesinde populasyon artar. Populasyonun artması, paralel yönlenecek ^{13}C -çekirdeklerinin sayısının antiparalel yönlenecek çekirdeklerin sayısına göre artacağı anlamına gelir. Ayrıca 3 nolu enerji seviyesinin populasyonunda bir artış gözlenirken, 2 nolu enerji seviyesinin populasyonunda bir azalma meydana gelir. Bu olaya **dinamik nükleer polarizasyon** olayı denir. Bu iki enerji seviyesi arasında 2 ve 3 nolu enerji seviyeleri arasında W_2 'den küçük olan W_0 geçişi vardır. Solomon şemasında 4 ile 3 ve 2 ile 1 nolu enerji seviyeleri arasındaki geçişler ^1H -NMR çizgilerini oluştururken, 4 ile 2 ve 3 ile 1 nolu enerji seviyeleri arasındaki geçişler ^{13}C -NMR çizgilerini oluşturur ve bunlar kuvantum sayısı $\Delta m = \pm 1$ kadar değişebilen **tek kuvantum geçişi** adı verilen normal geçişlerdir.

Normal geçişlerin yanında, kuvantum mekanik kurallarına uymayan iki ayrı geçiş daha vardır. Bunlardan birisi 2 ve 3 nolu enerji seviyeleri arasındaki W_0 geçişidir. Böyle bir geçişte kuvantum sayısının değişimi $\Delta m = 0$ 'dır **sıfır kuvantum geçişi** W_0 ve bu geçiş kuvantum mekaniğine göre yasak geçiştir. İkinci geçiş ise, 1 ile 4 nolu enerji seviyeleri arasında manyetik kuvantum sayısı $\Delta m = 2$ olan **çift kuvantum geçişi** olan W_2 'dir ve bu geçiş de kuvantum mekaniğine göre yasak geçiştir. Her ne kadar bu geçişler yasak geçişler olsa da rölaksasyon mekanizmasına göre bu geçişler olmakta ve ^{13}C -çekirdeklerinin önemli ölçüde rölaksasyonunu sağlamaktadırlar. Solomon şemasının rakamsal olarak izah edilmesi, NOE olayının daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır. Bu noktadan hareket edilerek dört farklı enerji seviyesinin varlığı, Şekil 2.72'de görüldüğü gibi rakamlar ile izah edilmektedir.

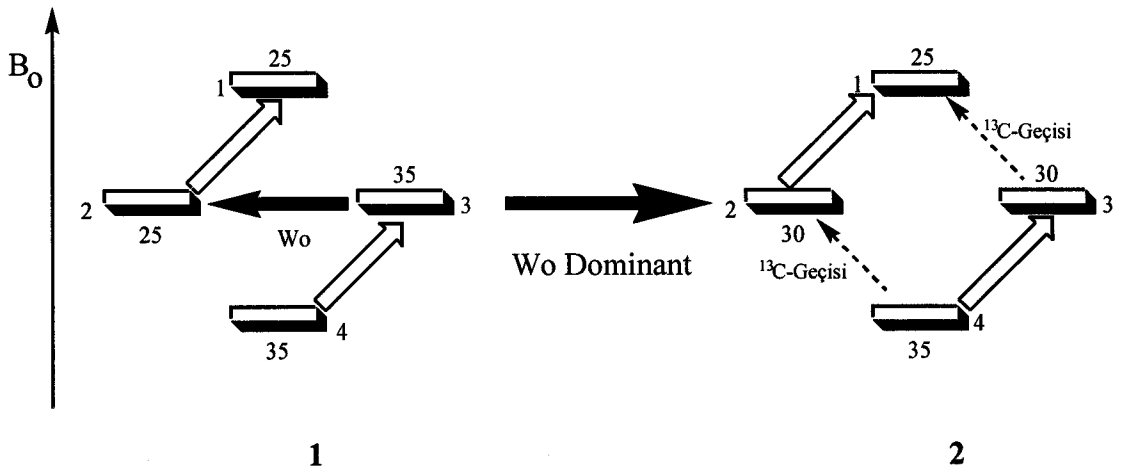


Şekil 2.72

Şekil 2.72'deki şemada 4 nolu enerji seviyesinde 40, 2 ve 3 nolu enerji seviyesinde 30, 1 nolu enerji seviyesinde 20 çekirdek olduğu varsayılmıştır. Tüm enerji seviyeleri arasındaki çekirdek farkı 10'dur. Tüm protonlar geniş bantlı ışınlandırma ile rezonansa getirildiği zaman 4 ve 2 nolu enerji seviyelerinden 3 ve 1 nolu enerji seviyelerine geçiş olacaktır. Bu geçişler, ilgili enerji seviyelerinde bulunan çekirdeklerin sayısı eşit oluncaya kadar devam edecektir. Şekil 2.72'de 2'nci kısım incelendiğinde 4 ve 3 nolu enerji seviyelerinde 35 çekirdek, 2 ve 1 nolu enerji seviyelerinde 25 çekirdek vardır.

1 ve 4 nolu enerji seviyeleri arasındaki fark başlangıçta 20 iken, protonların ışınlandırılması ile bu fark 10'a düşmektedir. Ayrıca 2 ve 3 nolu enerji seviyeleri arasında bir dengesiz durum ortaya çıkmakta, 2 nolu enerji seviyesinde çekirdek sayısı azalırken, 3 nolu enerji seviyesindeki çekirdeklerin sayısında bir artış meydana gelmektedir. Böylece sistemin dengesi tamamen bozulmaktadır. Dengenin yeniden sağlanması için, 3 ve 1 nolu enerji seviyelerinden rölaksasyon ile protonların eski konumlarına dönmeleri mümkün değildir. Proton çekirdeklerinin rölaksasyonu için bir diğer olasılık 1 nolu enerji seviyesinden 3 nolu enerji seviyesine ve 2 nolu enerji seviyesinden 4 nolu enerji seviyesine bir geçişin sağlanması olasılığıdır. Ancak başlangıçta 1 ile 3 ve 2 ile 4 nolu enerji seviyeleri arasındaki fark 10'dur ve bu fark protonların ışınlandırılması sonucunda değişmemektedir.

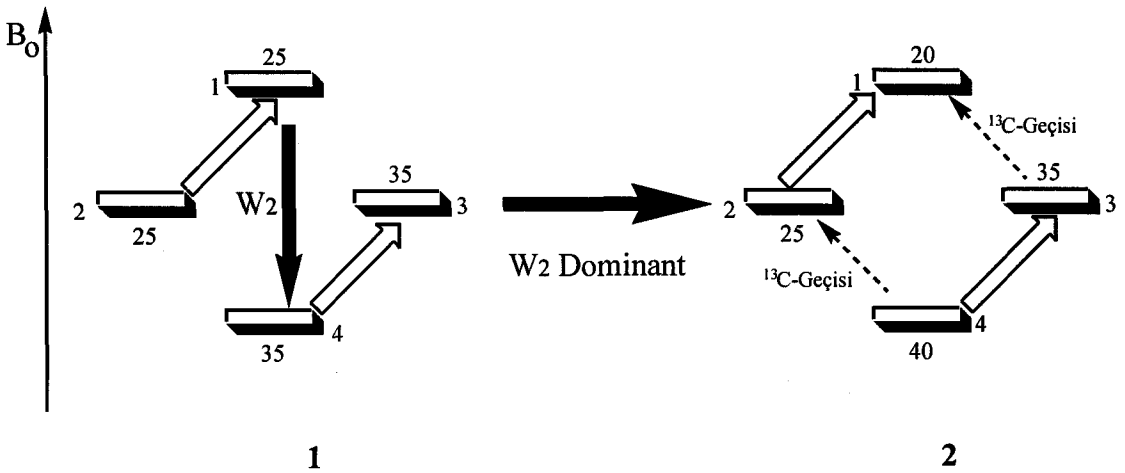
O halde dengenin sağlanması için böyle bir geçişe ihtiyaç yoktur. Bu durumda ^{13}C -çekirdeklerinin rezonansı için gerekli olan enerji seviyeleri arasındaki popülasyonda bir değişim gerçekleşmemiştir. Halbuki, NOE olayının gerçekleşmesi için ^{13}C geçişlerini sağlayan enerji seviyeleri arasındaki popülasyon farkında bir değişikliğin meydana gelmesi gerekir. Bunun içinde W_0 ve W_2 ile gösterilen yasak geçişlerin devreye girmesi gerekir. Bu geçişler Şekil 2.73'de gösterilmiştir.



Negatif NOE

Şekil 2.73

Sıfır kuvantum sayısı W_0 'ın devreye girmesi ile başlangıçta 2 ve 3 nolu seviyeler arasında populasyon farkı 0 iken, protonların rezonansı sonucunda bu fark 10 olmuştur. Boltzmann dağılımının tekrar sağlanması için 3 nolu enerji seviyesinden 2 nolu enerji seviyesine geçişin olduğu düşünülürse 2 ve 3 nolu enerji seviyelerinde bulunan çekirdeklerin sayısı eşitlenmektedir. Bu tabloya göre ^{13}C -çekirdeklerinin rezonans olasılıkları 4'den 2'ye ve 3'den 1'e olan geçişlerde 2 nolu enerji seviyesinde çekirdeklerin populasyonu başlangıçta olduğu gibi aynı seviyede kalırken, 4 nolu enerji seviyesindeki çekirdeklerin populasyonu başlangıç durumuna göre azalmaktadır. Ayrıca 3 nolu enerji seviyesinde çekirdeklerin populasyonu aynı kalırken, 1 nolu enerji seviyesinde artmaktadır. Bu durum başlangıçtaki durum ile mukayese edildiğinde ^{13}C -çekirdeklerinin rezonans olasılıklarının azaldığı görülmektedir. Boltzmann dağılım yasasının tekrar restore edilmesi için, eğer W_0 geçişi dominant olarak rol aoyarsa, ^{13}C -çekirdeklerinin sinyallerinde artış yerine azalma bir azalma gözlenecektir. Bu olaya **Negatif Nükleer Overhauser Effekt (Negatif NOE)** denir. Boltzmann dağılımının yenilenmesi için ikinci bir alternatif geçiş, W_2 ile gösterilen çift kuvantum geçişidir (Şekil 2.74).



Pozitif NOE

Şekil 2.74

W_2 'nin devreye girmesi ile başlangıçta 1 ve 4 nolu enerji seviyeleri arasında 20 olan fark, protonların ışınlandırılması ile 10'a düşmüştür. Bu farkın tekrar elde edilmesi için 1 nolu enerji seviyesinden 4 nolu enerji seviyesine geçişin sağlanması gerekir. W_2 geçişinin dominant olduğu tabloda 4 ve 2 nolu enerji seviyelerindeki çekirdeklerin popülasyonu başlangıç durumu ile düzeye gelmektedir. Ayrıca bu tabloda başlangıç durumuna göre 2 nolu enerji seviyesinde çekirdeklerin popülasyonunda bir azalma oluşurken, 3 nolu enerji seviyesindeki çekirdeklerin popülasyonunda bir artış meydana gelmektedir. Bunun sonucunda W_2 geçişinin dominant olarak rol oynadığı geçişte, ^{13}C -çekirdeklerinin rezonans olma olasılığı artacaktır. Bu olaya **Pozitif Nükleer Overhauser Etki** denir. Molekül ağırlığı küçük olan bileşikler ve genellikle viskozitesi düşük çözeltilerde W_2 geçişi önemli rol oynarken, viskozitesi yüksek çözeltiler ve makrosiklik bileşiklerde W_0 ön plana çıkmaktadır. Eğer her iki röleksasyon aynı olur ve karşılıklı denge sağlanırsa NOE olayı gözlenemez. NOE olayının gözlenebilmesi için, çekirdeklerin röleksasyonunun çabuk gerçekleşmesi gerekir. Dipol-dipol etkileşmesi, çekirdeklerin röleksasyonu için en önemli mekanizmadır. Solomon şemasında Şekil 2.74'de 2'nci kısımda her iki çekirdeğin proton olduğu düşünülerek en son enerji dağılımına bakılırsa, 4 ve 2 nolu enerji seviyeleri arasındaki fark başlangıçta 10 iken 15'e çıkmıştır. Böylece ikinci çekirdeğin rezonans olasılığı % 50 oranında artmıştır. Herhangi bir homonükleer etkileşmede çekirdeklerin jromanyetik sabitleri $\gamma_A = \gamma_B$ 'ye eşit olduğundan, maksimum NOE 0.5'dir. Yani pik şiddetindeki artış % 50 civarında gözlenecektir. Heteronükleer sistemlerde NOE,

$$\eta = \text{NOE faktörü} \quad \eta = 0.5 \gamma_A / \gamma_B \quad (43)$$

förmülü ile ifade edilmektedir. Karbon ve proton çekirdeklerinin jromanyetik sabitleri farklı olduğundan, proton çekirdekleri rezonansa getirilip, karbon çekirdeklerinin sinyalleri gözlemlendiği zaman, NOE'den dolayı pik şiddetlerinde gözlenen artış farklıdır. ^{13}C -NMR sinyallerindeki artış,

$$\eta = 1 + \gamma_A / 2 \gamma_B \times T_1 / T_{1d} \quad (44)$$

T_{1d} = Dipol-dipol etkileşmesinin spin-örgü röleksasyon süresine olan katkısı förmülü ile ifade edilmektedir.

Bu formüle göre bazı önemli sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlardan bazıları şunlardır,

1-¹³C-çekirdeğine bir veya daha fazla proton bağlı ise dipol-dipol etkileşmesi o oranda artar ve spin-örgü durulmasına, dipol-dipol etkileşmesinin katkısı da o oranda artmış olur. Ayrıca T_{1d} giderek T_1 'e yaklaşır ve dipol-dipol etkileşmesinin spin-örgü rölaksasyon süresine olan katkısı, spin-örgü rölaksasyon süresine eşit olur.

$$T_{1d} = T_1 = 1 \quad (45)$$

T_1 ve T_{1d} 'nin değeri (44) formülünde yerine konulursa, NOE faktörünün değeri $\eta=2.987$ olarak elde edilir. Bu sayı NOE ile ¹³C-çekirdeklerinin NMR spektrumlarındaki sinyallerinin yaklaşık olarak 3 katı kadar artırılabilceğini göstermektedir.

2-Kuarterner karbon atomlarına bağlı proton olmadığından, dipol-dipol rölaksasyon mekanizması bu karbon atomları için geçerli değildir. Kuarterner karbonlarda $T_{1d} \gg T_1$ olacağından sinyal şiddetleri proton içeren karbon atomlarının sinyallerine göre çok daha küçük olacaktır.

3-Metil grubu (-CH₃) karbon atomuna bağlı üç proton içerdiğinden metil grubundaki karbon çekirdeğinin, dipol-dipol etkileşmesi ile rölaksasyonunun daha kolay olması ve daha etkin bir NOE vermesi gerekir. Halbuki, yapılan ölçümlerde metil grubunun, metilen (-CH₂-) grubundan daha küçük NOE verdiği tesbit edilmiştir. Bunun nedeni metil grubu küçük bir uç grup olduğundan, C-C bağının dönme hareketi oldukça etkili olup, rölaksasyon spin- rotasyon mekanizmasına göre oluşur. Böylece dipol-dipol etkileşmesi çok fazla etkili olmadığından, metil grubuna ait ¹³C-çekirdeklerinin sinyal şiddetinde NOE az gözlenir.

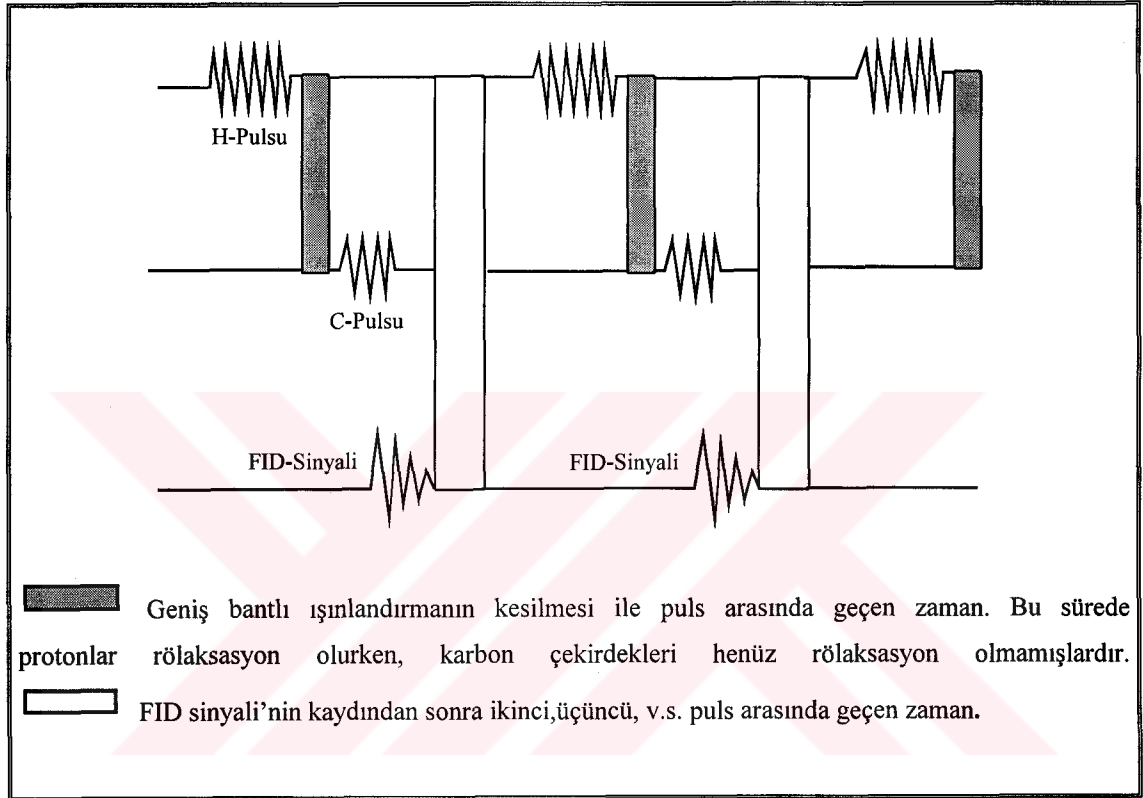
4-NOE için en önemli noktalardan birisi de Longitudinal rölaksasyon için sorumlu olan dipol-dipol etkileşmesinin iki çekirdek arasındaki mesafenin (r) altıncı kuvveti ile (1/r⁶) ters orantılı olmasıdır. Bunun nedeni iki çekirdeğin NOE verebilmesi için birbirlerine çok yakın olması gerekir. Bu yakın mesafede iki çekirdek arasında birkaç bağ olabileceği gibi, çekirdekler birbirlerine uzaydan komşu da olabilirler.

Sonuç olarak, NOE deneyleri ile ^{13}C -NMR spektrumlarında, proton çekirdeklerinin geniş bantlı radyo-frekans alanı vasıtasıyla ışınlandırılması neticesinde karbon çekirdeklerinin popülasyonu değişir ve ^{13}C -çekirdeklerinin sinyallerinde üç kata varan bir artış gözlenir. Proton spektrumlarında ise uzaydan birbirine komşu olan protonlar kolayca belirlenir ve bir molekülün konfigürasyonu hakkında önemli bilgi sağlanır. Proton spektrumlarında bir proton ışınlandırılınca, diğer protonun sinyalindeki değişikliğe bakılır. Elde edilen spektrumdan, normal kaydedilen spektrum bilgisayar aracılığı ile çıkarılarak sonuçta yalnız sinyal (pik) şiddetindeki artış veya azalma gözlenen sinyalleri içeren bir spektrum elde edilir. Bu spektruma **NOE-Difference** (NOE-Diff) spektrumu denir.

2.20 – Aralıklı Geniş Bantlı Işınlandırma (Gated Decoupling)

Proton çekirdeklerinin geniş bantlı ışınlandırılması ile kaydedilen spektrumlarda, proton ile karbon çekirdekleri arasındaki ^{13}C - ^1H etkileşmesi ortadan kalktığı için, spektrumlar çizgi spektrumuna dönüştürülmekte ve çizgi şiddetleri, çizgi sayılarının azalmasından ve NOE etkisinden dolayı artmaktadır. Ancak bu arada molekülün yapısı hakkında bir çok bilgi kaybolmaktadır. Çünkü çekirdeklere ait sinyallerdeki yarımalmalardan hesaplanan etkileşme sabitleri molekülün yapısı hakkında bilgi veren en önemli parametrelerden biridir. Çoğu kez bu parametrenin belirlenmesi gerekir. Molekülün ve özellikle bağların yapısı (hibritleşme) hakkında bilgi elde edilmesi için etkileşmiş karbon spektrumlarının ölçülmesi gerekir. ^{13}C -NMR spektrumları, proton ile etkileşmiş olarak alındığı zaman aralıklı geniş bantlı ışınlandırmaya ihtiyaç duyulmaz. Geniş bantlı bir ışınlandırma uygulanmadığı için, kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumlarında, sinyallerin mültiplitetisini görmek mümkün olduğu gibi, $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ etkileşme sabitlerini de belirlemek mümkün olacaktır. Bu şekilde kaydedilen spektrumlarda, sinyal sayısı artacağından sinyallerin şiddetlerinde bir azalma gözlenecektir ve ayrıca geniş bantlı ışınlandırma yapılmadığından NOE ile sinyal şiddetlerinin artırılması olayı da ortadan kalkacaktır. Bu kez spektrum kaydı için, normal ölçümlerde uygulanan puls sayısından çok daha fazla puls uygulaması gerekecektir. Etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumlarının kaydedilmesinde, aynı anda NOE etkisi de muhafaza edilmek istenildiği zaman **gated-decoupling** adı verilen aralıklı ışınlandırma yöntemi kullanılmaktadır.

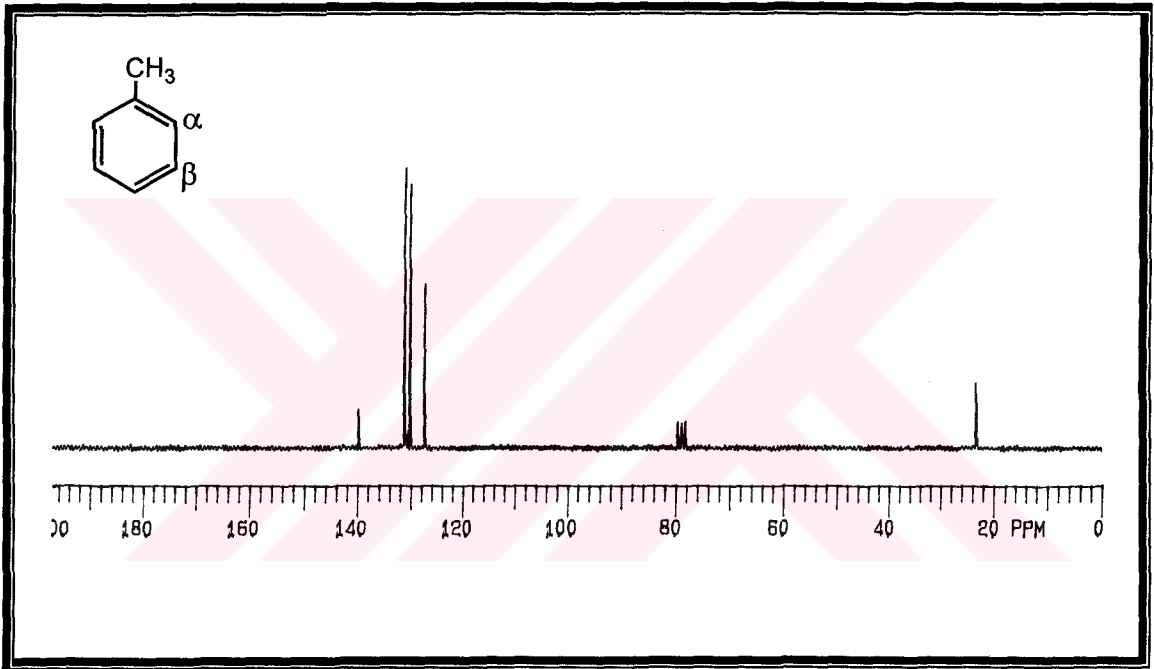
Bu yöntemde önce geniş bantlı ışınlandırma ile kaydedilen spektrumlarda olduğu gibi numune üzerine protonların tüm rezonanslarını içeren bir frekans bandı gönderilir ve böylece tüm protonlar rezonansa getirilir (Şekil 2.75).



Şekil 2.75

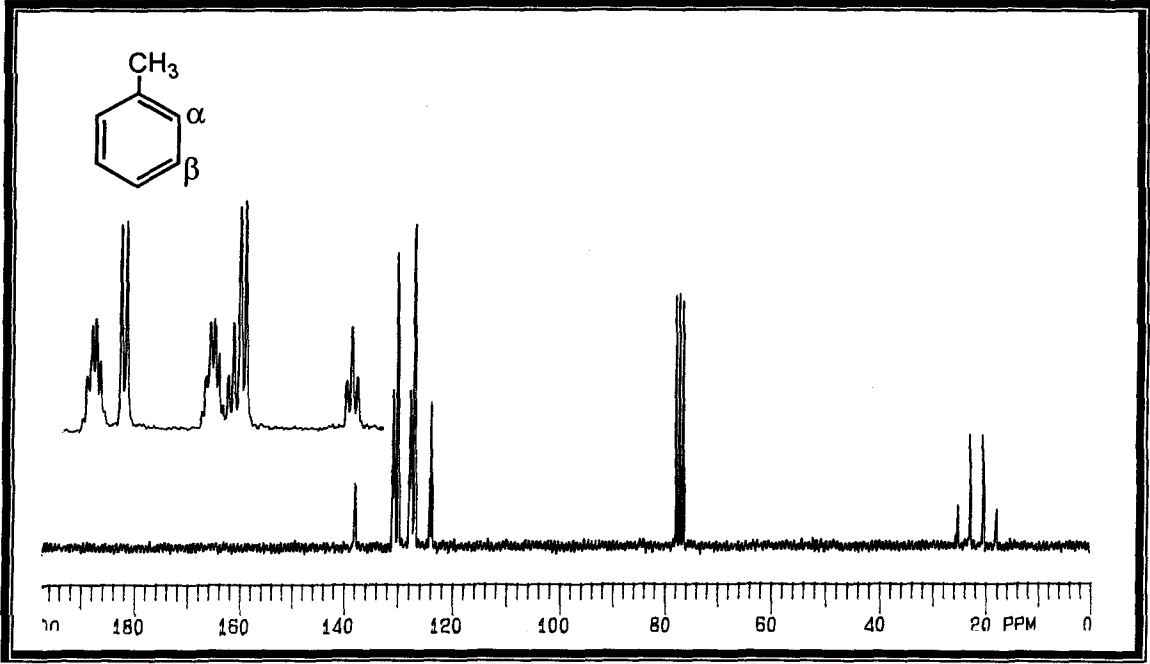
Geniş bantlı ışınlandırma ile NOE'den yararlanarak alt seviyede bulunan ^{13}C -çekirdeklerinin sayısı artar ve akabinde geniş bantlı ışınlandırma kesilir. Geniş bantlı ışınlandırma ile hem protonlar hemde karbon çekirdeklerinin dağılımı değişmiştir. Protonların rölaksasyon zamanları kısa olduğu için, protonlar hemen eski konumlarına dönerler. Ancak ^{13}C -çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları, proton ile mukayese edildiğinde ^{13}C -çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları çok daha uzun olduğundan, bu çekirdeklerin eski konumlarına dönmeleri daha uzun zaman alacaktır. Protonlar rölaks olurken, karbon çekirdekleri henüz rölaks olmamışlardır. Geniş bantlı ışınlandırma kesilir kesilmez protonlar rölaks olduğu için, normal ^{13}C -çekirdeklerine uygulanan ölçümde olduğu gibi, şiddeti yüksek olan bir radyo-frekans pulsu numune üzerine gönderilir.

Ölçüm esnasında protonlar eski konumlarında olacağından, ^{13}C -çekirdekleri ile normal etkileşir ve FID sinyali kaydedilir. İkinci bir spektrumun kaydı için belli bir sürenin geçmiş olması ve bu süre içerisinde ^{13}C -çekirdeklerinin tekrar eski konumlarına dönmüş olması şarttır. İkinci bir spektrumun kaydı için numune üzerine protonlar için tekrar geniş bir frekans bandı gönderilir ve NOE'den faydalanarak çekirdeklerin enerji seviyeleri arasında dağılım değiştirilir. Böylece aynı işlemler devam ettirilir. Toluen bileşiğine ait normal ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.76'da görülmektedir.



Şekil 2.76. Toluen bileşiğinin 50 MHz normal ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Toluen bileşiğinin normal ^{13}C -NMR spektrumunda, manyetik alan şidetinin düşük olduğu (aşağı alan) alandaki sinyallerden altısı, aromatik halkada bulunan karbon çekirdeklerin içermektedir ve bu karbonlardan sinyal şiddeti düşük olan karbon, metil grubunun bağlı olduğu ipso karbonu yani kuarterner karbon atomuna aittir. Manyetik alan şidetinin yüksek olduğu (yukarı alan) alandaki sinyal alifatik metil karbonuna aittir. Karbon çekirdeklerinin kimyasal kayma değerleri birbirine çok yakın olduğu için, normal ^{13}C -NMR spektrumunda, aromatik karbonlardan hangisinin α yada β karbonu olduğu belirlenmemektedir. Aynı bileşiğin aralıklı geniş bantlı ışınlandırma (gated decoupling) spektrumu Şekil 2.77'de görülmektedir.



Şekil 2.77 Toluen bileşiğinin 50 MHz aralıklı geniş bantlı ışınlandırma spektrumu (CDCl_3)

Aralıklı geniş bantlı ışınlandırma ile kaydedilen NOE destekli proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumunda, aşağı alanda ipso karbonu hariç, diğer aromatik karbonlar dublete yarılmaktadır. Ayrıca dublet çizgileri arasındaki küçük yarımlar komşu karbon ve bunlara bağlı olan etkileşimlerden ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla bu küçük yarımlardan α yada β karbonunu tesbit etmek mümkündür. Yukarı alanda, üç proton içeren metil grubunun sinyali ise kuvartet şeklindedir.

2.21 - Aralıklı Geniş Bantlı Işınlandırma (Gated Decoupling) Yöntemi ve $^1\text{J}_{\text{CH}}$ Tek Bağ Üzerinden Olan Etkileşimler

Organik bileşiklerin yapı analizi için, (J_{HH} , J_{CH}) etkileşme sabitlerinden bir çok yararlı bilgiler sağlanmaktadır. Özellikle proton NMR spektroskopisinde protonlar arasındaki etkileşme sabitleri (J_{HH}), bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde ne kadar önemli ise, karbon NMR spektroskopisinde karbon ile proton arasındaki etkileşme sabitleri de (J_{CH}), o kadar önem arz etmektedir. Karbon NMR spektroskopisinde karbon ile proton arasındaki etkileşme sabitlerini etkileyen bir çok faktör vardır. Bu faktörlerin en önemlilerinden bazıları şunlardır.

1. Protonun bağı olduğu karbon atomunun hibritleşmesi
2. Karbon atomuna bağı süstitüe gurupların elektronik yapıları
3. Karbon atomunun dahil olduğu sistemdeki gerilim

Karbon atomu ve ona doğrudan bağı olan proton arasındaki etkileşme sabiti, karbon atomunun hibritleşmesi ile doğrudan orantılıdır. Bu etkileşme,

$$J_{CH} = 500 \times p \quad (46)$$

P = Hibrit orbitallerinde bulunan s orbitalin oranı

formülü ile ifade edilmektedir.

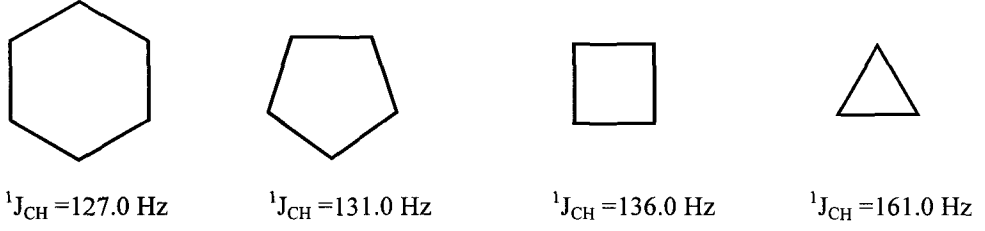
Bu oranlar,

$$\begin{aligned} sp^3 & \dots\dots\dots \text{karbonu için} \dots\dots\dots p = 0.25 \\ sp^2 & \dots\dots\dots \text{karbonu için} \dots\dots\dots p = 0.33 \\ sp & \dots\dots\dots \text{karbonu için} \dots\dots\dots p = 0.50 \end{aligned}$$

olarak belirlenmiştir. Förmül (46)'ya göre, karbon atomunun oluşturduğu hibrit orbitallerinde s oranının artması ile etkileşme sabitlerinin artacağı görülmektedir.

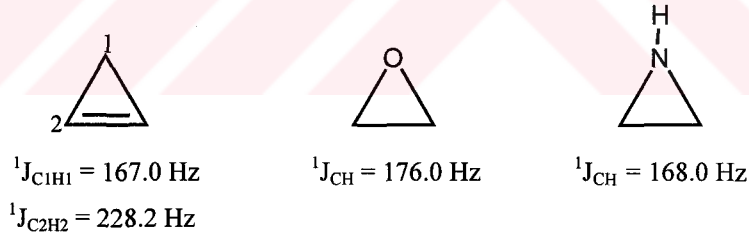
Karbon ile proton arasında tek bağı üzerinden olan etkileşme sabitleri $^1J_{CH} = 100-320$ Hz arasında değişmektedir. Doymuş sistemlerde bu değer (sp^3) $^1J_{CH} = 100-150$ Hz, sp^2 hibritleşmiş sistemlerde $^1J_{CH} = 150-170$ Hz ve sp hibritleşmiş sistemlerde $^1J_{CH} = 250$ Hz civarındadır. Bu oranlar etkileşen karbon atomuna birden fazla elektron çekici gurup bağı olduğu zaman, bu sınırların dışına çıkmakta ve süstitüentin elektronegatif etkisine paralel olarak artmaktadır.

Siklik sistemlerde, eğer molekülde bir gerilim yoksa karbon ile proton arasında gözlenen etkileşme sabitleri (J_{CH}), asiklik sistemlerde gözlenen etkileşme sabitleri ile yaklaşık olarak aynı değere sahiptir. Siklik sistemlerde molekül içerisinde gerilim arttıkça, örneğin, siklohegzan halkasından siklopropan halkasına doğru gidildikçe, etkileşme sabitlerinde önemli bir artış gözlenir (Şema 2.4).



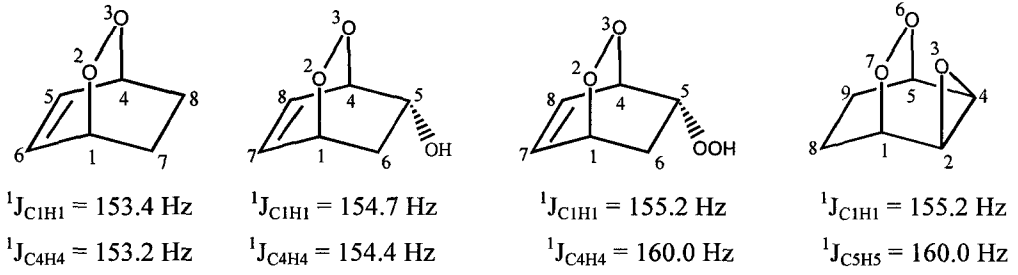
Şema 2.4

Bu değerlerin farklı olmasının nedeni karbon atomunun hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi siklopropan halkasında karbon atomunun hibritleşmesi sp^3 olmayıp sp^2 hibritleşmesine daha yakındır. Bu yüzden siklopropan halkası bir olefinik özellik göstermekte ve brominasyon, hidrojenasyon gibi klasik reaksiyonları bilinmektedir. Benzer sapsmalar daha gerilimli olan siklopropen halkası ve heteroatomların induktif etkisinin neden olduğu oksiran, aziridin halkasında görülmektedir (Şema 2.5).



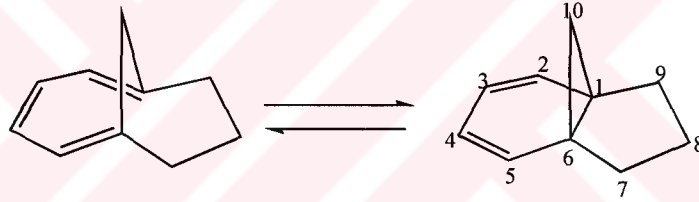
Şema 2.5

Gerilimli sistemlerde köprübaşı protonlarının asidik olduğu, yapılan çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucu bilinmektedir. Bu protonların asidikliği, bağlı oldukları karbon atomunun hibrit orbitallerindeki s oranına bağlıdır. Gerilimli moleküllerin endosiklik orbitallerinde gerilimi azaltmak için p oranı artarken, exosiklik orbitallerinde p oranı azalmakta s oranı artmaktadır. Bunun sonucunda da köprübaşı protonları ile bağlı oldukları karbon atomları arasındaki etkileşme sabiti artar. Hatta, karbon ile proton arasındaki etkileşme sabitlerinin ölçülmesi ile bu bağlarda s oranı belirlenmektedir (Şema 2.6).



Şema 2.6

Bileşiklerin etkileşme sabitlerinin belirlenmesi ile bazı dinamik dengeler hakkında bilgi elde etmek mümkündür. Örneğin, Şema 2.7’de sistemin denge halinde yada dengenin bir tarafa mı kaymış olabileceği sorusuna en güzel yanıtı, karbon ile proton arasındaki etkileşme sabitlerinin belirlenmesidir.



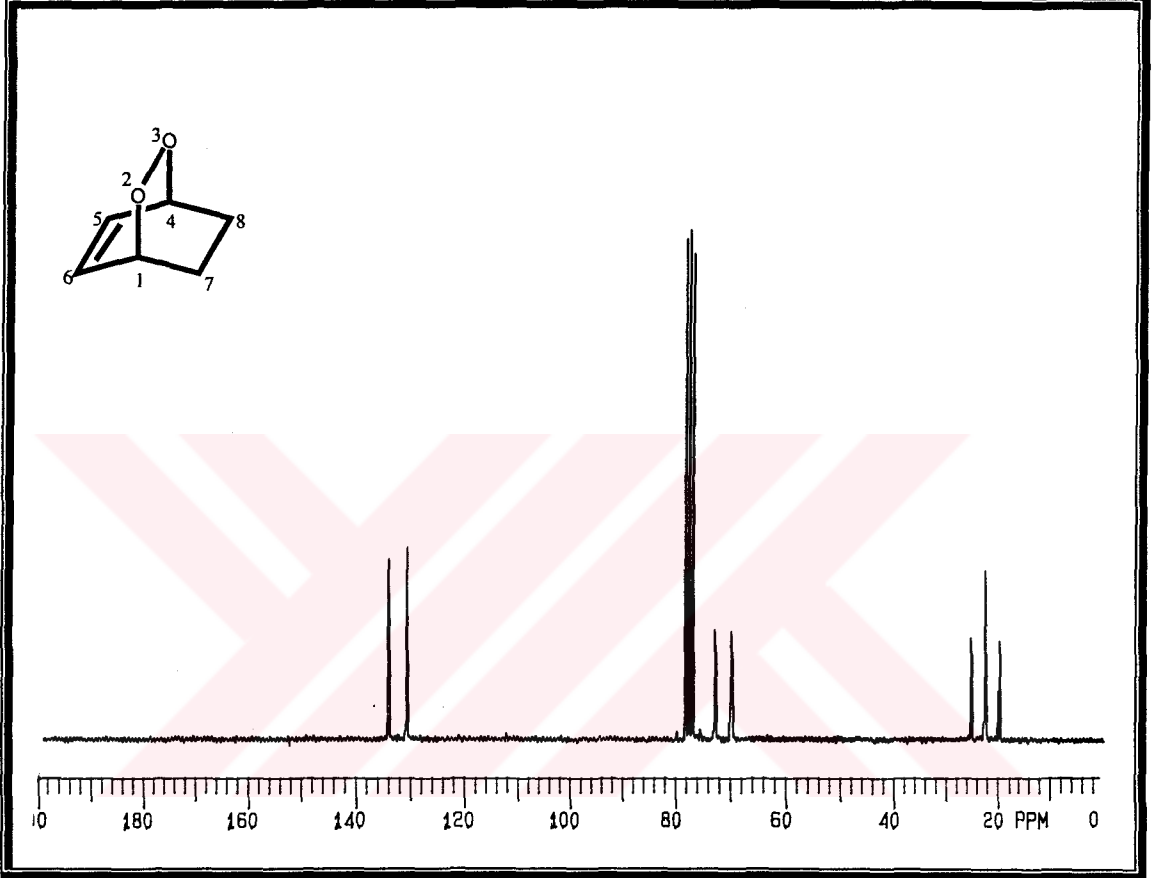
Şema 2.7

Yapılan ölçümlerde kimyasal kayma değeri $\delta = 15.7$ ve $\delta = 19.7$ ppm’de gözlenen iki sinyalden birinin etkileşme sabiti $^1J_{CH} = 161.0 \text{ Hz}$, diğerinin etkileşme sabiti $^1J_{CH} = 129.0 \text{ Hz}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre, molekülde siklopropan halkasının mevcut olduğu anlaşılakta ve dengenin statik olarak sağ tarafa kaydığı belirlenmektedir.

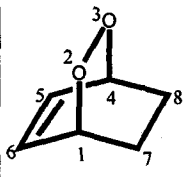
2.22 - Endoperoksit Bileşiklerinde Karbon ve Proton Arasındaki Etkileşme Sabitlerinin (J_{CH}), Aralıklı Geniş Bantlı Işınlandırma (Gated Decoupling) Yöntemi ile Belirlenmesi

Endoperoksit bileşiklerin, NOE destekli proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumları kaydedilerek, tek bağ üzerinden olan $^1J_{CH}$ etkileşme sabitleri ve etkileşme sabitlerinden çıkarılan hibrit orbitallerindeki s orbitalin oranı tesbit edildi.

Bileşik (2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) 1'in karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.78 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.35'de görülmektedir.

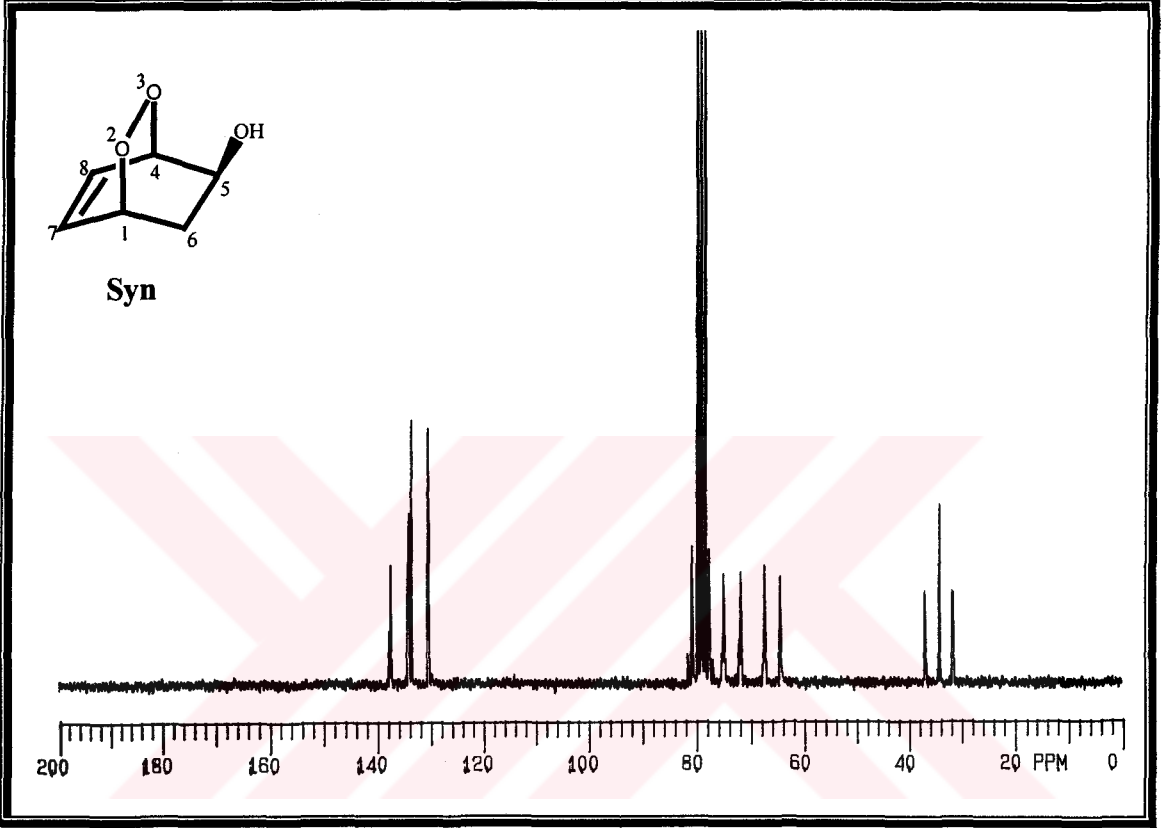


Şekil 2.78. Bileşik 1'in proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Bileşik (1)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						Sübs
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	
	153.2 (d)	153.2 (d)	170.4 (d)	170.4 (d)	133.7 (t)	133.7 (t)	
	Hibrit Orbitalinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	sp^3	sp^3	
	0.30	0.30	0.34	0.34	0.26	0.26	

Tablo 2.35

Bileşik (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 2'nin karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.79 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.36'da görülmektedir.

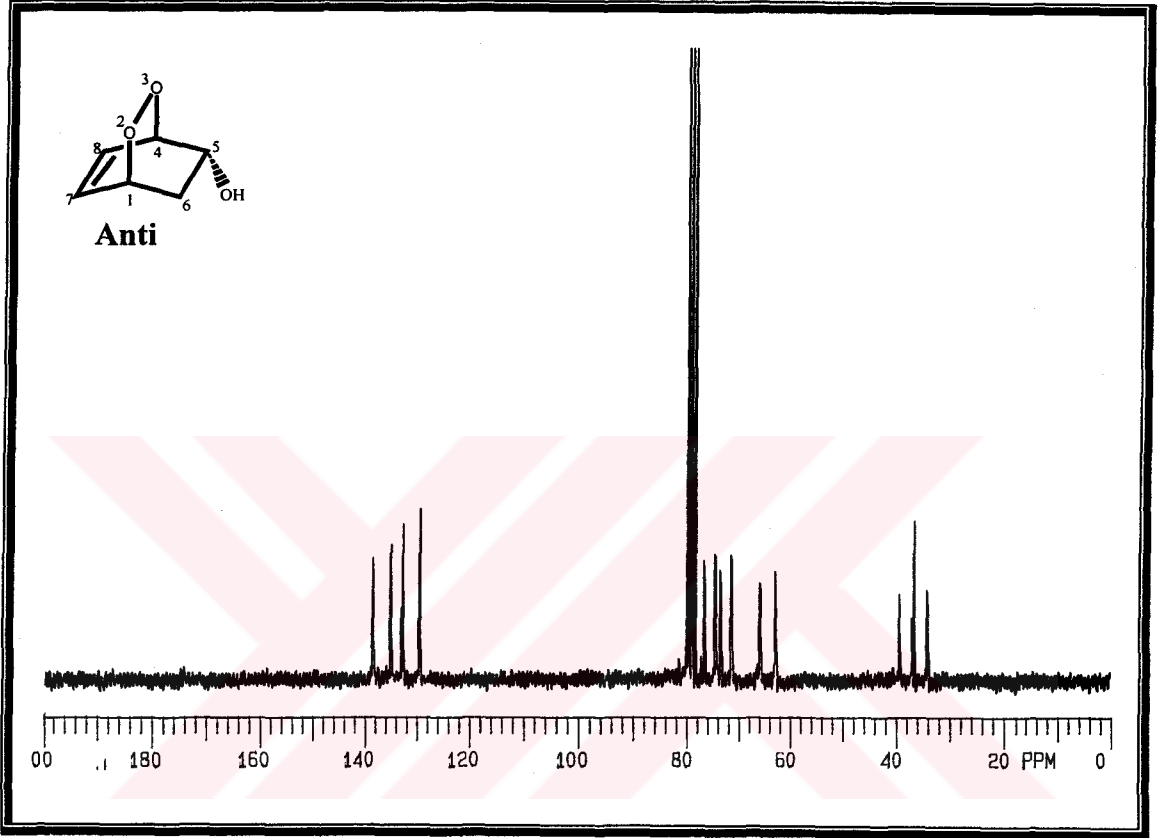


Şekil 2.79. Bileşik 2'nin proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

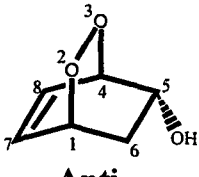
Bileşik (2)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						Sübst
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	
 Syn	154.1 (d)	155.8 (d)	151.1 (d)	132.7 (t)	171.3 (d)	173.1 (d)	
	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	
	0.30	0.31	0.30	0.26	0.34	0.34	

Tablo 2.36

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-ol) 3'ün karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.80 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.37'de görülmektedir.

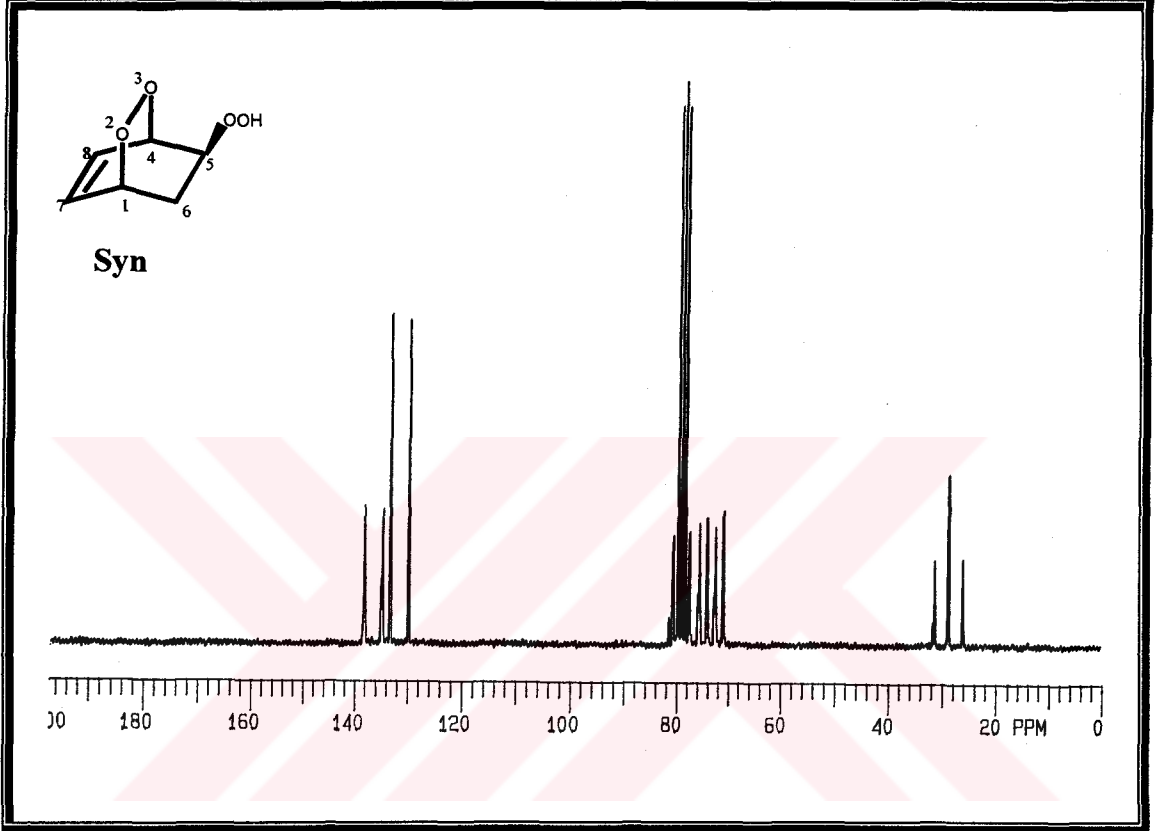


Şekil 2.80. Bileşik 3'ün proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Bileşik (3)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						Sübs
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	
	154.7 (d)	154.4 (d)	150.0 (d)	131.8 (t)	171.6 (d)	173.0 (d)	
	Hibrit Orbitalinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	
	0.30	0.30	0.30	0.26	0.34	0.34	

Tablo 2.37

Endoperoksit bileşiği (syn-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 4'ün karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.81 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.38'de görülmektedir.

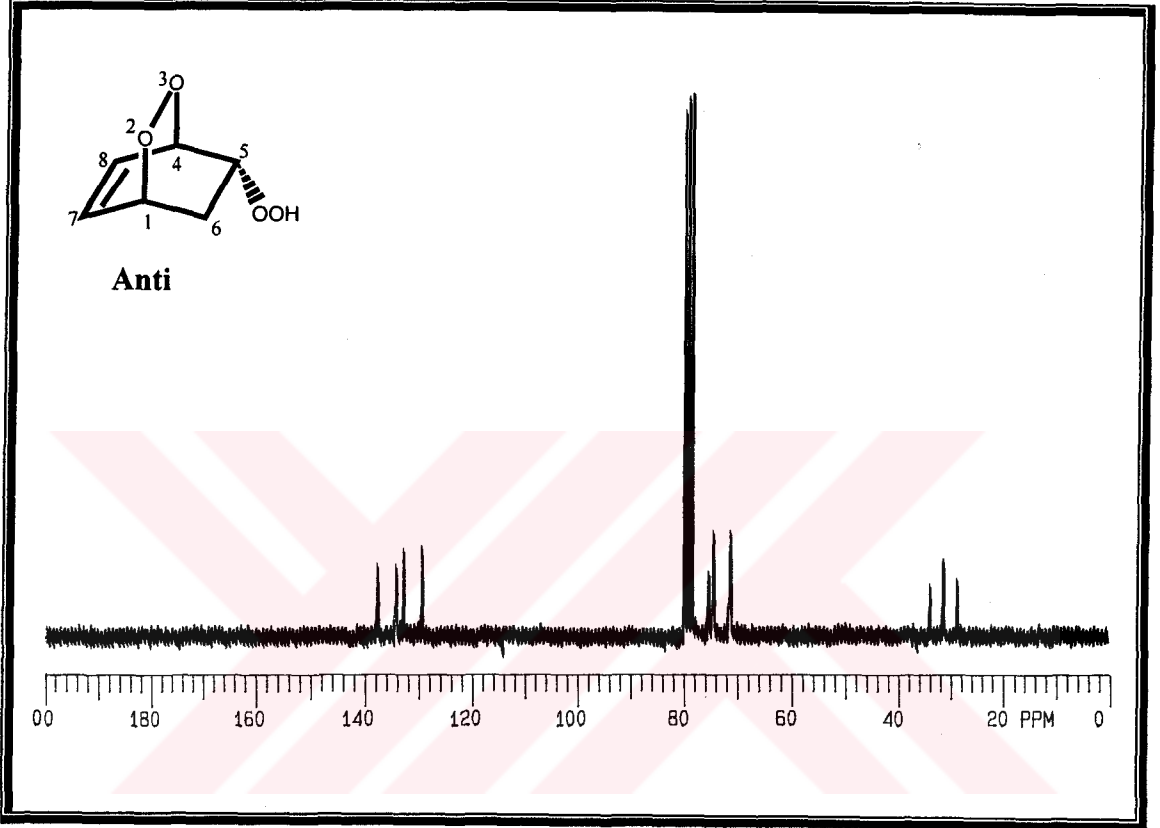


Şekil 2.81. Bileşik 4'ün proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Bileşik (4)	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						Sübst
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	
 Syn	157.2 (d)	155.5 (d)	154.4 (d)	133.3 (t)	171.8 (d)	174.0 (d)	
	Hibrit Orbitalinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	
	0.31	0.31	0.30	0.26	0.34	0.34	

Tablo 2.38

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl hidroperoksit) 5'in karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.82 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.39'da görülmektedir.

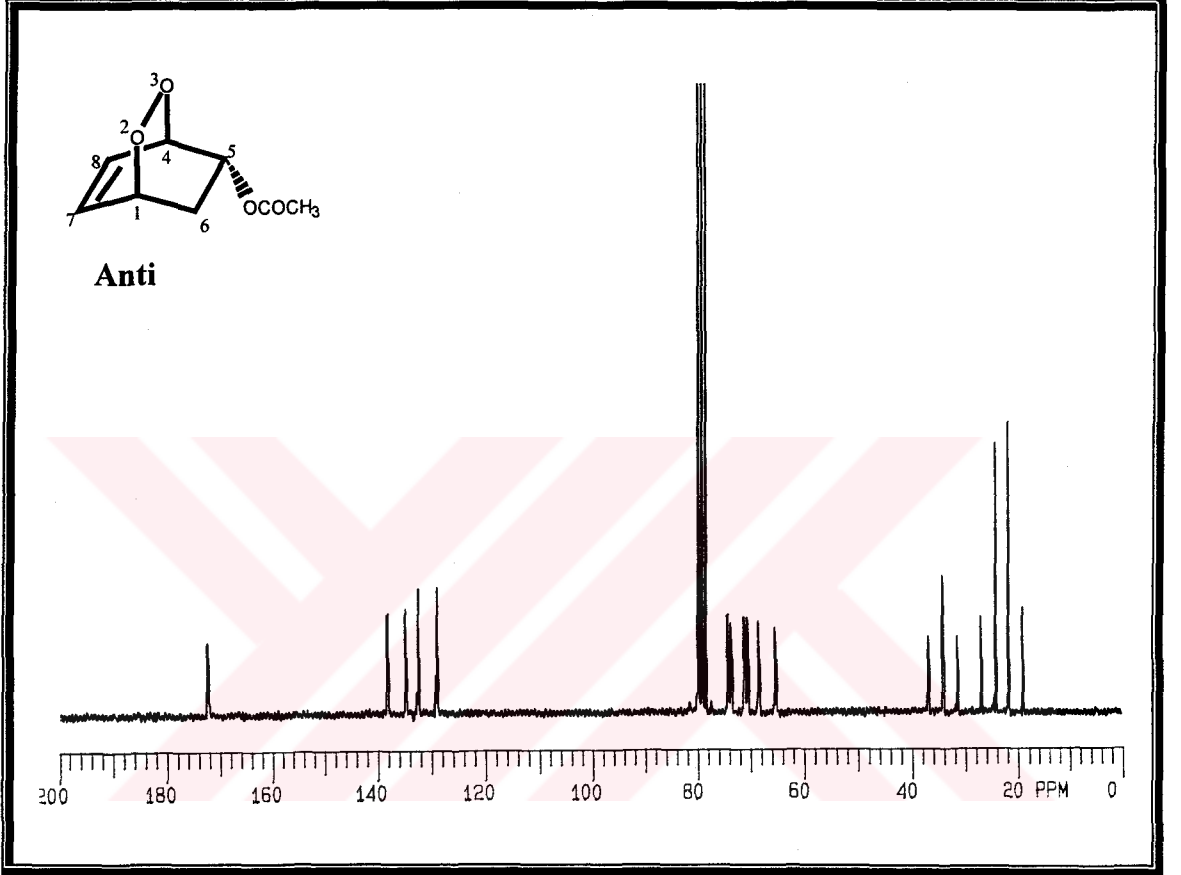


Şekil 2.82. Bileşik 5'in proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Bileşik (5)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						Sübs
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	
 Anti	155.2 (d)	160.0 (d)	154.8 (d)	134.4 (t)	172.4 (d)	172.9 (d)	
	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	
	0.31	0.32	0.30	0.26	0.34	0.34	

Tablo 2.39

Endoperoksit bileşiği (anti-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-7-en-5-yl asetat) 6'nın karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.83 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.40'da görülmektedir.

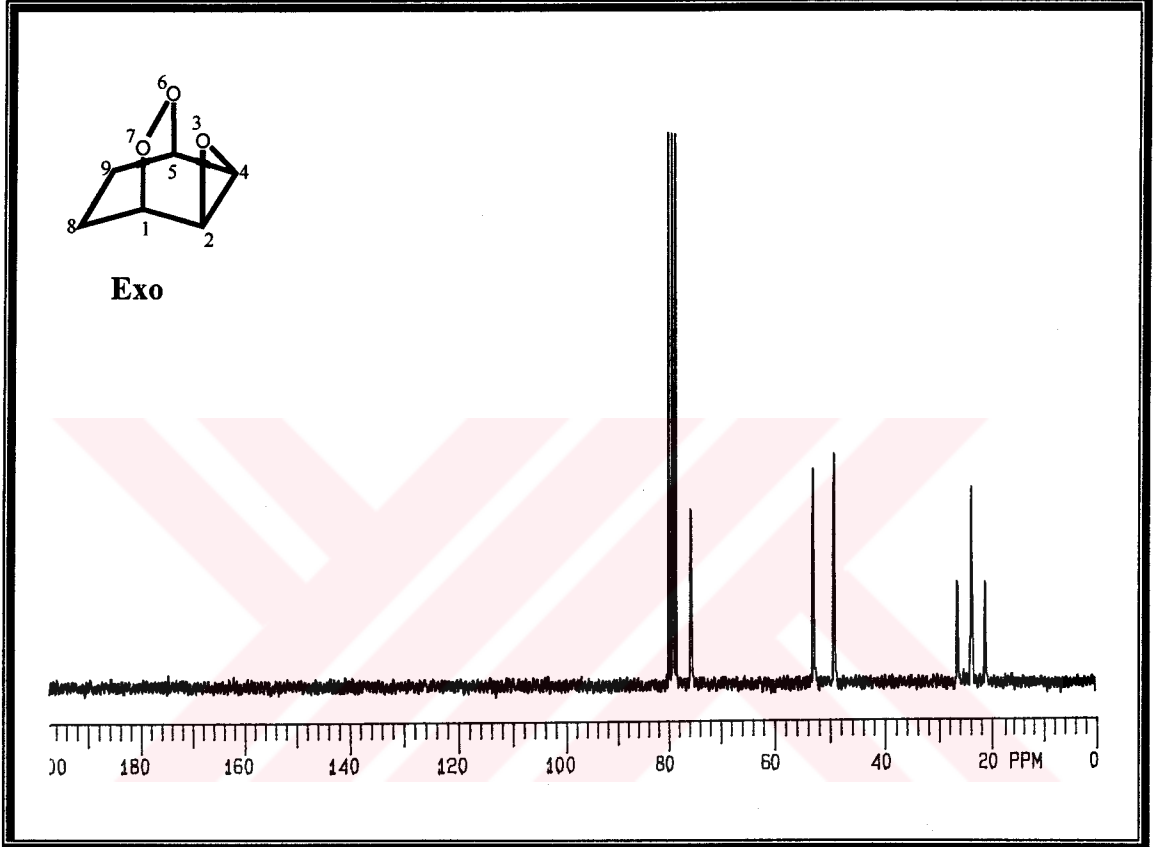


Şekil 2.83. Bileşik 6'nın proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

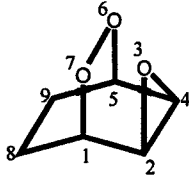
Bileşik (6)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	-OCH ₃
 Anti	158.6 (d)	158.4 (d)	154.8 (d)	133.5 (t)	172.5 (d)	173.0 (d)	129.3 (q)
	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	sp^3
0.31	0.31	0.30	0.26	0.34	0.34	0.25	

Tablo 2.40

Bileşik (exo-3,6,7-trioksatrisiklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan) 7'nin karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ¹³C-NMR spektrumu Şekil 2.84 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.41'de görülmektedir.

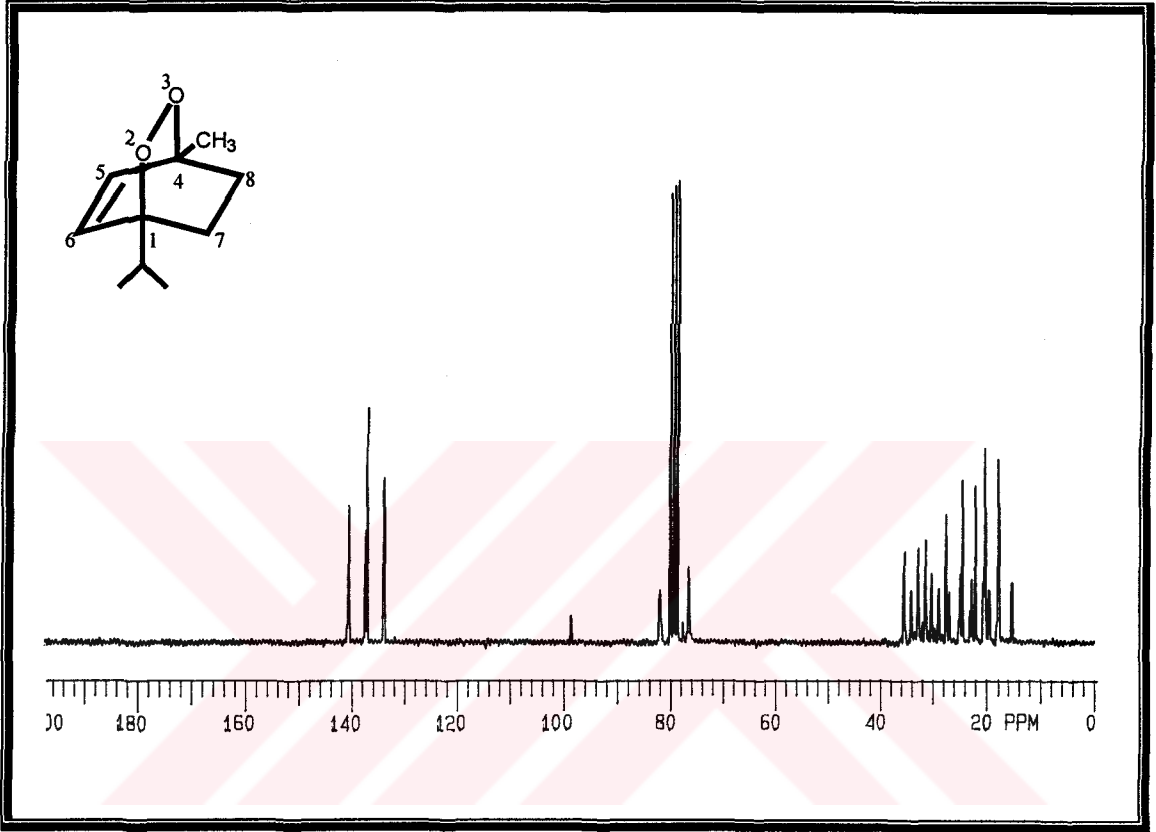


Şekil 2.84. Bileşik 7'nin proton ile etkileşmiş 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

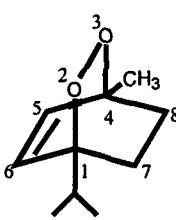
Bileşik (7)	¹ H- ¹³ C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{CH} = \text{Hz}$)						Sübs
	$^1J_{C1H1}$	$^1J_{C2H2}$	$^1J_{C4H4}$	$^1J_{C5H5}$	$^1J_{C8H8}$	$^1J_{C9H9}$	
	151.3 (d)	192.1 (d)	192.1 (d)	151.3 (t)	133.6 (d)	133.6 (d)	
	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	
	0.30	0.38	0.38	0.30	0.26	0.26	

Tablo 2.41

Endoperoksit bileşiği (1-izopropil-4-metil-2,3-dioksabisiklo[2.2.2]okta-5-en) 8'in karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.85 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.42'de görülmektedir.

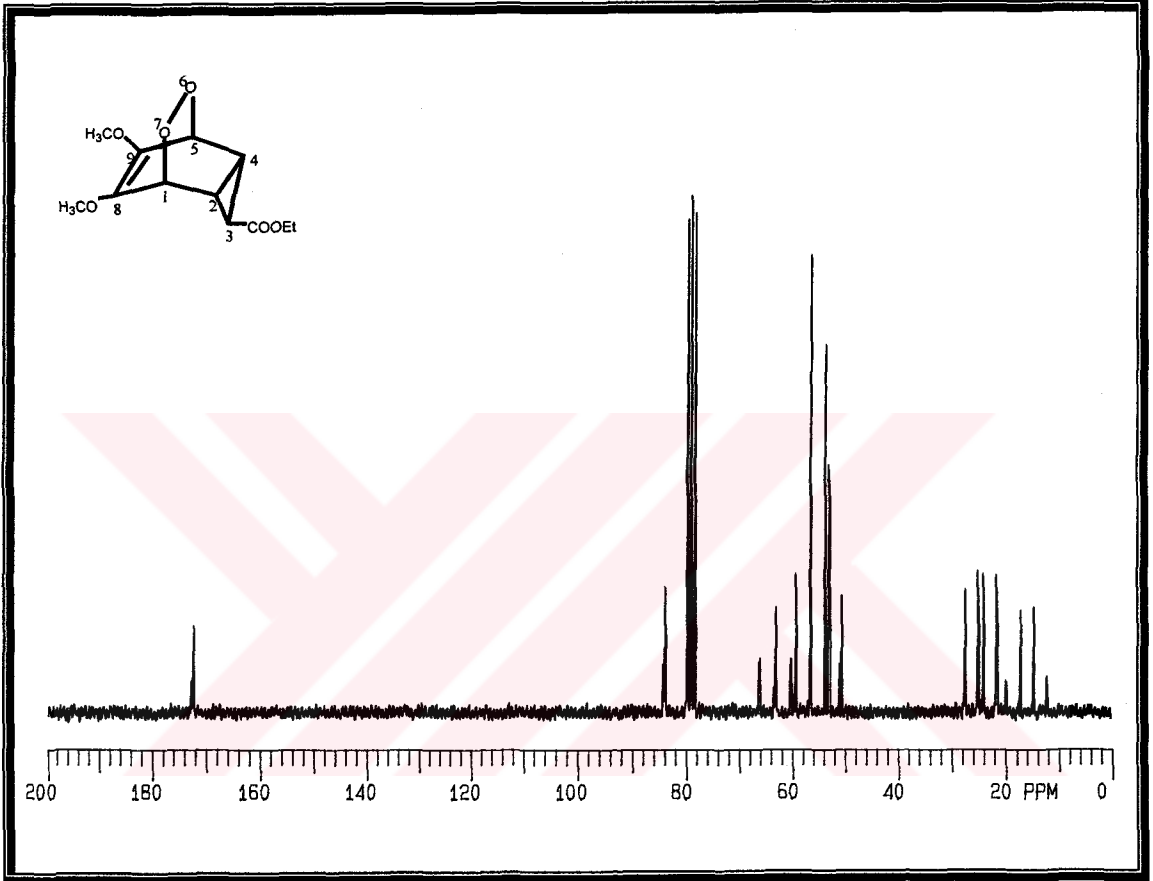


Şekil 2.85. Bileşik 8'in proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Bileşik (8)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						
	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C6H6}}$	$^1J_{\text{C7H7}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	-CH-	-CH ₃	H ₃ C-CH-CH ₃
	169.1 (d)	169.1 (d)	129.5 (t)	132.0 (t)	Ç	Ç	Ç Çakışık Sinyal
	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^2	sp^2	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3
	0.33	0.33	0.25	0.26	Ç	Ç	Ç

Tablo 2.42

Bileşik (etil 8,9-dimetoksi-6,7-dioksatrisiklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-8-en-3-karboksilat) 9'un karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ¹³C-NMR spektrumu Şekil 2.86 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.43'de görülmektedir.

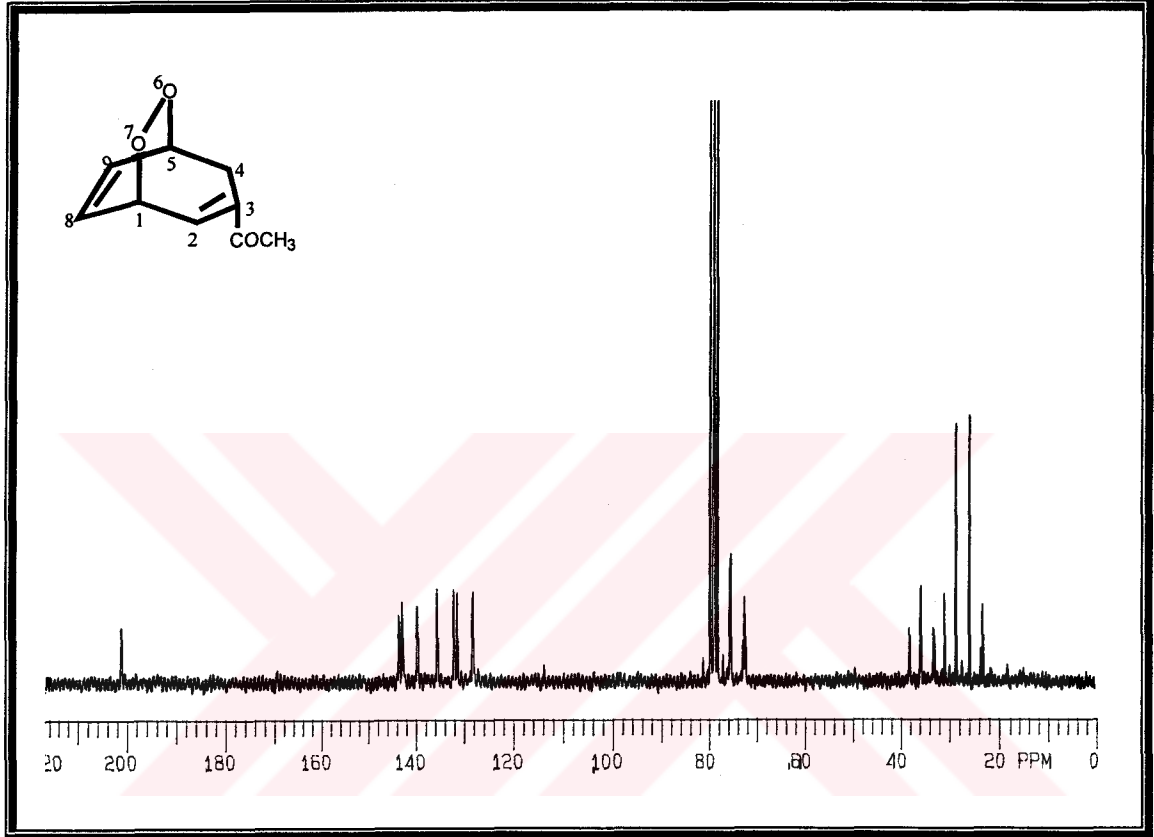


Şekil 2.86. Bileşik 9'un proton ile etkileşmiş 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Bileşik (9)	¹ H- ¹³ C Etkileşme Sabitleri (¹ J _{CH} = Hz)							
	¹ J _{C1H1}	¹ J _{C2H2}	¹ J _{C3H3}	¹ J _{C4H4}	¹ J _{C5H5}	-OCH ₃	CH ₂ -	-CH ₃
	182.6 (d)	168.7 (d)	172.1 (d)	168.7 (d)	182.6 (q)	145.4 (q)	147.9 (t)	127.4 (q)
	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı							
	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³
	0.36	0.33	0.34	0.33	0.36	0.29	0.29	0.25

Tablo 2.43

Bileşik [1-(6,7-dioksabisiklo[3.2.2]nonan-2,8-dien-3-yl)aseton] **10**'un karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 2.87 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.44'de görülmektedir.

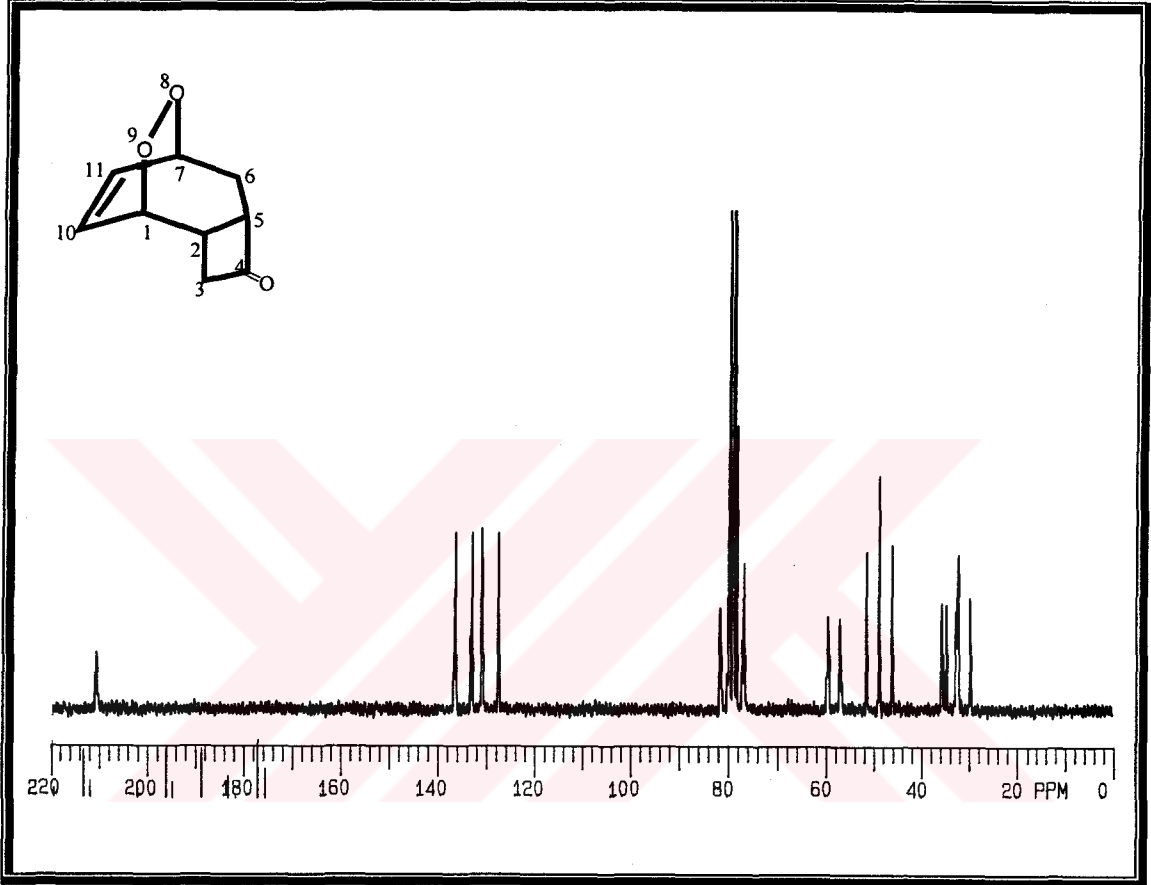


Şekil 2.87. Bileşik **10**'un proton ile etkileşmiş 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

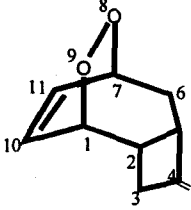
Bileşik (10)	^1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{\text{CH}} = \text{Hz}$)						
	$^1J_{\text{C1H1}}$	$^1J_{\text{C2H2}}$	$^1J_{\text{C4H4}}$	$^1J_{\text{C5H5}}$	$^1J_{\text{C8H8}}$	$^1J_{\text{C9H9}}$	-CH ₃
	148.5 (d)	161.8 (d)	130.1 (t)	146.3 (d)	172.9 (d)	170.8 (d)	127.3 (q)
	Hibrit Orbitalinde Bulunan S Orbitalin Oranı						
	sp^3	sp^2	sp^3	sp^3	sp^2	sp^2	sp^3
	0.29	0.32	0.26	0.29	0.34	0.34	0.25

Tablo 2.44

Bileşik (etil 8,9-dioksatisiklo[5.2.2.0^{2,5}]undek-10-en-4-on) 11'in karbon çekirdeklerine ait proton ile etkileşmiş ¹³C-NMR spektrumu Şekil 2.88 ve etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 2.45'de görülmektedir.



Şekil 2.88. Bileşik 11'in proton ile etkileşmiş 50 MHz ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Bileşik (11)	¹ H- ¹³ C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{CH} = \text{Hz}$)								
	$^1J_{C1H1}$	$^1J_{C2H2}$	$^1J_{C3H3}$	$^1J_{C5H5}$	$^1J_{C6H6}$	$^1J_{C7H7}$	$^1J_{C10H10}$	$^1J_{C11H11}$	
	150.3 (d)	128.4 (d)	129.5 (t)	145.4 (d)	137.0 (t)	149.9 (d)	170.2 (d)	170.0 (d)	
	Hibrit Orbitalinde Bulunan S Orbitalin Oranı								
	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	sp ²	sp ²
	0.30	0.25	0.25	0.29	0.27	0.29	0.34	0.34	

Tablo 2.45

3. DENEYSEL KISIM

3.1. – Bileşiklerin Sentezi

Spektral yöntemler kullanılarak incelenen bileşikler, organik kimya gurubu elamanları tarafından organik kimya laboratuvarlarında sentezlendi.

3.2. – Numunelerin Hazırlanması

Numuneler WG-5 mm (Wilmad Glass) NMR tüplerinde hazırlandı. NMR tüplerine 50 mg numune konularak, üzerine 0.6 ml $CDCl_3$ (99.8 %) Merck çözücüsü ilave edildi. Konsantrasyon aralığı 0.32-0.75 M olan çözeltiler elde edilerek, çözelti içerisinde çözülmüş oksijeninin giderilmesi için NMR tüpünden azot gazı geçirildi.

3.3. – Spektrometre (Varian Gemini 200)

1H -Rezonans frekansı : 199.98 MHz

^{13}C -Rezonans frekansı : 50.3 MHz

Manyetik alan şiddeti : 4.70 T

Puls Modilasyonu : FT

Resolution : 0.2 Hz

Probe : Varian 5 mm (VT5BB)

Cryomagnet : Oxford

Kompüter : Varian Gemini 200

Monitor : Mitsubishi

Plotter : Hewlett-Packard (7475A)

Printer : Hewlett-Packard

3.4.1. – 1D Yöntemleri İçin Kullanılan Spektral Parametreler

Bileşiklerin spektral analizleri için, NMR cihazında 1D yöntemlerine ait şu parametreler kullanıldı.

¹H-NMR

<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>SPECIAL</u>
SFRQ.....199.975	DN.....1	IL.....N	SE.....NOT USED	TEMP.....N
TN.....1.000	DO.....-300	IN.....Y	LB.....NOT USED	PW90...22.5
SW.....3000.3	DM.....NNN	DP.....Y	RE.....NOT USED	
AT.....2.666	DLP.....1800	ALOCK.N	AF.....NOT USED	
NP.....16000	HOMO.....N	WSHIM.N	FN.....NOT USED	
FB.....1500			MATH.....I	
BS.....64			WERR	
PW.....12			WEXP	
NT.....16			WBS	
CT.....16			WNT	

¹³C-APT NMR

<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>SPECIAL</u>
SFRQ.....50.289	DN.....1.000	IL.....N	SE.....0.318	TEMP.....N
TN.....13.000	DO.....-300	IN.....Y	LB.....1.000	PW90...23.0
SW.....14992.5	DM.....YNY	DP.....Y	RE.....NOT USED	D3...1.00E ⁻³
AT.....1.001	DMM.....S	ALOCK.N	AF.....NOT USED	WSHIM...N
NP.....30016	DMF.....10000		FN.....NOT USED	
FB.....7500	DHP.....1.0		MATH.....I	
BS.....64	PP.....23.5		SN.....35	
PW.....6.0			WERR	
P1.....46			WEXP.....APTAPH	
D2.....7.00E ⁻³			WBS.....WFT	
NT.....1.00E9			WNT	
CT.....3200				

NOEDIFF

<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>SPECIAL</u>
SFRQ.....199.975	DN.....1	IL.....N	SE.....NOT USED	TEMP.....N
TN.....1.000	DO.....-300	IN.....Y	LB.....NOT USED	PW90...24.5
SW.....3000.3	DM.....YNN	DP.....Y	RE.....NOT USED	F1.....SD
AT.....2.666	DLP.....1900	ALOCK.N	AF.....NOT USED	F2.....SD
NP.....16000	HOMO.....N	WSHIM.N	FN.....NOT USED	F3.....SD
FB.....1500		CTRL...N	MATH.....I	F4.....SD
BS.....64			WERR	F5.....SD
PW.....24.5			WBS.....WFT	TAU.....1.E9
D1.....4.000			WEXP	DOFF.-10000.0
NT.....1.E9			WNT	
CT.....4096				

NOE-Destekli ^1H - ^{13}C Etkilesmesi

<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>SPECIAL</u>
SFRQ.....50.289	DN.....1.000	IL.....N	SE.....0.318	TEMP.....N
TN.....13.000	DO.....-300	IN.....Y	LB.....1.000	PW90...21.0
SW.....14992.5	DM.....YNN	DP.....Y	RE.....NOT USED	WSHIM...N
AT.....1.001	DMM.....S	ALOCK.N	AF.....NOT USED	
NP.....30016	DMF.....10200		FN.....NOT USED	
FB.....7500	DHP.....1.0		MATH.....I	
BS.....64	PP.....23.5		SN.....35	
PW.....5.9			WERR...MREACT	
NT.....1.00E9			WEXP.....C13P	
CT.....39232			WBS.....TESTSN	
GAIN.....NOT USED			WNT	

3.4.2. – 2D Yöntemleri İçin Kullanılan Spektral Parametreler

Bileşiklerin spektral analizleri için, NMR cihazında 2D yöntemlerine ait aşağıdaki parametreler kullanıldı.

COSY

<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>PROCESSING</u>
SFRQ.....199.975	DN.....1	IL.....N	SE....NOT USED	FN2.....512
TN.....1.000	DO.....-300	IN.....Y	LB...NOT USED	SE2... NOT USED
SW.....1112.5	DM.....NNN	DP.....N	RE.....0.014	LB2...NOT USED
AT.....0.230	DLP.....1800	ALOCK.N	AF.....0.058	RE2.....0.004
NP.....512	HOMO.....N	WSHIM.N	FN.....512	CD2...NOT USED
FB.....1500			MATH.....I	CCD2.NOT USED
BS.....64	<u>2D ACQUISITION</u>		WERR..MERR2D	AF2.....0.014
SS.....2	SW2.....1112.5		WEXP.....DO2D	
PW.....22.5	NI.....64		WBS.....STOP	<u>SPECIAL</u>
P1.....22.5			WNT.....STOP	TEMP.....N
D1.....1.000				PW90...22.5
TO.....-174.7				D3..... 0
NT.....1.E9				
CT.....32				

HETCOR

<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>PROCESSING</u>
SFRQ.....50.289	DN.....1.000	IL.....N	SE.....NOT USED	FN2.....128
TN.....13.000	DO..... -172.8	IN.....Y	LB.....NOT USED	SE2...NOT USED
SW.....5336.2	DM.....NNY	DP.....N	RE.....0.006	LB2...NOT USED
AT.....0.096	DMM.....CCS	ALOCK.N	AF.....0.024	RE2.....0.04
NP.....1024	DMF.....7300		FN.....1024	CD2...NOT USED
FB.....7500	DHP.....0.5		MATH.....I	CCD2.NOT USED
BS.....64	PP.....24.0		SN.....35	AF2..... 0.014
SS.....1			WERR...MERR2D	
PW.....21	<u>2D ACQUISITION</u>		WEXP.....DO2D	
D1.....1.000	SW2.....1139.9		WBS.....STOP	<u>SPECIAL</u>
TO.....-1373.3	NI.....64		WNT..... STOP	TEMP.....N
NT.....1.00E9				PW90...21.0
J1XH.....140				
JNXH.....140				

3.4.3. – Spin-Örgü Rölaksasyonu İçin Kullanılan Spektral Parametreler

Bileşiklerin spektral analizlerinde NMR cihazında spin-örgü rölaksasyonu için aşağıdaki parametreler kullanıldı.

¹H-T₁ RÖLAKSASYON

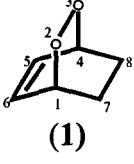
<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>SPECIAL</u>
SFRQ.....199.975	DN.....1	IL.....N	SE.....0.217	TEMP..... N
TN.....1.000	DO.....-300	IN.....Y	LB.....1.467	PW90...22.5
SW.....3000.3	DM.....NNN	DP.....Y	RE.....NOT USED	
AT.....0.683	DLP.....60	ALOCK.N	AF.....NOT USED	
NP.....4096	HOMO.....N	WSHIM.N	FN.....8192	
FB.....1500			MATH.....I	
BS.....64	<u>D1.ARRAY 1</u>	<u>D2.ARRAY 1</u>	WERR..MREACT	
PW.....11.2	10 ms 60 ms	0 ms 10 ms	WEXP.....NOT	
P1.....45.0	20 ms 70 ms	2 ms 12 ms	WBS	
D1.....60.000	30 ms 80 ms	4 ms 14 ms	WNT	
D2.....ARRAY 1	40 ms	6 ms 16 ms	<u>PW.ARRAY 1</u>	
NT.....1	50 ms	8 ms 18 ms	10 ..20..30..40..50	
CT.....1				

¹³C-T₁ RÖLAKSASYON

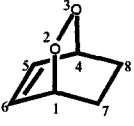
<u>ACQUISITION</u>	<u>DECOUPLING</u>	<u>FLAGS</u>	<u>PROCESSING</u>	<u>SPECIAL</u>
SFRQ.....50.289	DN.....1.000	IL.....N	SE.....0.318	TEMP.....N
TN.....13.000	DO.....-305.2	IN.....Y	LB.....1.000	PW90.120.0
SW.....14992.5	DM.....YYY	DP.....Y	RE..... NOT USED	WSHIM...N
AT.....0.546	DMM.....S	ALOCK.N	AF.....NOT USED	
NP.....16.384	DMF.....8200		FN.....32768	
FB.....7500	DHP.....1.0		MATH.....I	
BS.....64	PP.....23.5		SN.....40	
PW.....60.0	<u>D1.ARRAY 1</u>	<u>D2.ARRAY 1</u>	WERR	<u>PW.ARRAY 1</u>
P1.....120.0	10ms 50 ms	0 ms 10 ms	WEXP	10..20..30..40
D1.....60.000	20 ms 60 ms	2 ms 12 ms	WBS.....WFT	50..60..70
D2.....ARRAY 1	30 ms 70 ms	4 ms 14 ms	WNT	
NT.....32	40 ms 80 ms	6 ms 16 ms		
CT.....32		8 ms 18 ms		

3.5. – ^{13}C -Çekirdeklerinin Exsponansiyel Data Analizleri ve NOE Faktörleri (η_c)

Bileşik 1'in ^{13}C -çekirdeklerinin exsponansiyel data analizleri Tablo 3.1 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.2'de verildi.

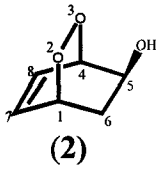
 (1)		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-40.314	-25.917	-13.578	0.768	9.003	15.861	21.988	26.650	30.803	34.038
	C ₁ Cal	-41.245	-25.003	-11.657	-0.693	8.316	15.718	21.799	26.796	30.901	34.274
	C ₄ Obs	-40.314	-25.917	-13.578	0.768	9.003	15.861	21.988	26.650	30.803	34.038
	C ₄ Cal	-41.245	-25.003	-11.657	-0.693	8.316	15.718	21.799	26.796	30.901	34.274
	C ₅ Obs	-41.229	-26.901	-14.265	0.389	8.772	15.980	21.961	27.010	31.202	34.631
	C ₅ Cal	-42.257	-25.835	-12.294	-1.128	8.079	15.670	21.930	27.092	31.348	34.858
	C ₆ Obs	-41.229	-26.901	-14.265	0.389	8.772	15.980	21.961	27.010	31.202	34.631
	C ₆ Cal	-42.257	-25.835	-12.294	-1.128	8.079	15.670	21.930	27.092	31.348	34.858
	C ₇ Obs	-30.275	-4.715	11.814	26.238	33.119	37.125	40.123	42.136	43.359	43.887
	C ₇ Cal	-30.804	-4.016	13.431	24.795	32.196	37.016	40.156	42.201	43.533	44.400
	C ₈ Obs	-30.275	-4.715	11.814	26.238	33.119	37.125	40.123	42.136	43.359	43.887
	C ₈ Cal	-30.804	-4.016	13.431	24.795	32.196	37.016	40.156	42.201	43.533	44.400

Tablo 3.1

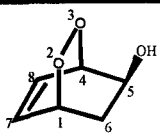
Bileşik (1) Kons:0.75 M	NOE Faktörleri (η_c)						
		C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	η_c	1.20	1.20	1.21	1.21	1.49	1.49
	Err	2.86	2.86	2.96	2.96	0.79	0.79

Tablo 3.2

Bileşik 2'nin ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.3 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.4'de verildi.

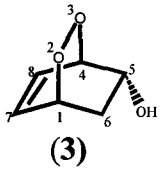
 (2)		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-32.409	-14.428	-2.022	13.073	19.480	23.951	28.001	30.284	32.013	35.470
	C ₁ Cal	-33.127	-13.736	0.439	10.801	18.376	23.913	27.961	30.920	33.083	34.664
	C ₄ Obs	-29.130	-11.847	0.656	14.420	21.054	25.173	28.507	31.342	32.953	36.125
	C ₄ Cal	-29.795	-11.062	2.596	12.554	19.815	25.109	28.968	31.782	33.834	35.330
	C ₅ Obs	-28.871	-8.855	5.211	18.408	24.308	29.238	31.238	33.118	35.145	37.495
	C ₅ Cal	-29.420	-8.086	6.608	16.729	23.700	28.502	31.809	34.087	35.657	36.737
	C ₆ Obs	-20.912	1.585	15.512	25.436	29.221	31.229	31.614	32.003	32.805	34.589
	C ₆ Cal	-21.369	2.587	16.197	23.928	28.320	30.815	32.232	33.037	33.495	33.755
	C ₇ Obs	-28.911	-8.299	6.941	20.760	27.262	30.839	33.501	34.891	36.468	39.184
	C ₇ Cal	-29.746	-6.933	8.459	18.843	25.850	30.577	33.766	35.918	37.370	38.349
	C ₈ Obs	-27.953	-11.220	2.346	15.123	21.662	26.587	29.643	30.684	32.966	37.156
	C ₈ Cal	-28.745	-9.929	3.689	13.545	20.678	25.840	29.576	32.280	34.237	35.654

Tablo 3.3

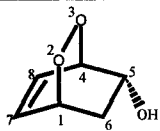
Bileşik (2) Kons:0.65 M	NOE Faktörleri (η_c)						
		C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	η_c	1.17	1.32	1.33	1.59	1.35	1.36
	Err	1.25	1.24	0.97	0.59	0.89	1.19

Tablo 3.4

Bileşik 3'ün ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.4 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.5'de verildi.

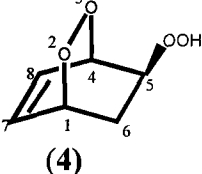
 (3)		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-28.024	-6.855	7.831	19.792	25.669	30.361	32.729	34.687	36.713	37.684
	C ₁ Cal	-28.366	-6.289	8.611	18.667	25.454	30.035	33.126	35.213	36.621	37.571
	C ₄ Obs	-28.938	-7.472	8.093	21.024	27.279	31.054	35.061	36.225	37.668	39.049
	C ₄ Cal	-29.545	-6.415	9.138	19.596	26.628	31.357	34.536	36.674	38.111	39.077
	C ₅ Obs	-26.946	-6.429	8.639	20.541	26.695	29.942	33.601	35.179	36.376	36.938
	C ₅ Cal	-27.546	-5.338	9.473	19.351	25.940	30.334	33.265	35.219	36.523	37.392
	C ₆ Obs	-23.702	6.398	21.888	29.737	32.821	34.053	34.581	35.130	35.394	35.523
	C ₆ Cal	-23.889	7.015	21.878	29.027	32.466	34.119	34.915	35.297	35.481	35.570
	C ₇ Obs	-27.902	-5.970	9.024	21.455	27.856	32.140	34.780	36.629	38.041	39.099
	C ₇ Cal	-28.361	-5.290	10.111	20.390	27.252	31.832	34.889	36.930	38.292	39.201
	C ₈ Obs	-27.114	-7.132	7.762	20.671	27.451	31.396	34.791	36.993	38.401	38.992
	C ₈ Cal	-27.878	-5.991	9.041	19.364	26.454	31.323	34.666	36.963	38.540	39.623

Tablo 3.4

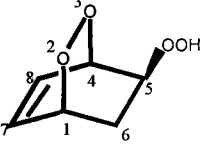
Bileşik (3) Kons:0.65 M	NOE Faktörleri (η_c)						
		C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	η_c	1.39	1.38	1.42	1.49	1.44	1.50
	Err	0.89	0.88	0.86	0.48	0.86	0.95

Tablo 3.5

Bileşik 4'ün ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.5 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.6'da verildi.

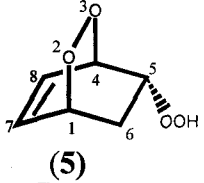
 (4)		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-32.013	2.504	21.194	34.240	38.351	40.433	40.891	41.166	41.836	41.724
	C ₁ Cal	-32.532	3.597	22.357	32.099	37.157	39.784	41.147	41.856	42.223	42.414
	C ₄ Obs	-43.892	-11.505	9.026	23.287	28.873	33.010	35.087	36.793	38.194	40.445
	C ₄ Cal	-44.156	-10.757	9.391	21.544	28.876	33.299	35.967	37.576	38.547	39.133
	C ₅ Obs	-32.686	1.735	20.958	33.727	38.047	40.018	41.205	41.258	41.480	41.498
	C ₅ Cal	-33.239	2.971	21.877	31.748	36.902	39.594	40.999	41.732	42.115	42.315
	C ₆ Obs	-24.802	17.340	31.619	36.667	37.779	38.438	37.964	37.337	37.724	37.388
	C ₆ Cal	-24.887	17.727	31.477	35.913	37.345	37.806	37.956	38.004	38.019	38.024
	C ₇ Obs	-30.125	7.635	25.861	36.150	39.646	40.863	41.066	40.730	40.827	40.645
	C ₇ Cal	-30.460	8.580	26.484	34.695	38.460	40.187	40.979	41.342	41.509	41.585
	C ₈ Obs	-31.463	0.409	18.641	31.197	36.046	38.632	40.066	39.442	40.323	40.472
	C ₈ Cal	-31.997	1.466	19.680	29.594	34.991	37.928	39.527	40.397	40.871	41.129

Tablo 3.5

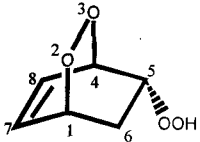
Bileşik (4) Kons:0.58 M	NOE Faktörleri (η_c)						
		C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	η_c	1.31	0.90	1.27	1.52	1.36	1.29
	Err	0.52	0.66	0.53	0.40	0.47	0.55

Tablo 3.6

Bileşik 5'in ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.6 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.7'de verildi.

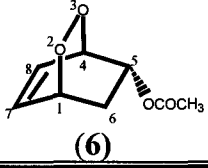
 (5)		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-33.689	-9.425	8.006	25.889	32.811	39.415	43.167	43.913	46.519	47.969
	C ₁ Cal	-34.866	-7.914	10.615	23.355	32.113	38.135	42.275	45.121	47.078	48.423
	C ₄ Obs	-32.826	-10.690	7.633	22.936	29.598	36.923	40.491	43.815	46.114	46.774
	C ₄ Cal	-33.778	-9.012	8.555	21.016	29.855	36.125	40.572	43.727	45.964	47.551
	C ₅ Obs	-36.804	-8.705	8.482	26.338	33.981	40.845	44.038	46.464	49.184	49.801
	C ₅ Cal	-37.292	-8.596	11.014	24.414	33.571	39.828	44.105	47.027	49.023	50.388
	C ₆ Obs	-29.584	6.407	27.048	37.790	40.190	45.401	46.566	46.924	45.907	46.244
	C ₆ Cal	-29.895	7.393	26.644	36.584	41.715	44.365	45.732	46.439	46.803	46.991
	C ₇ Obs	-33.497	-8.480	10.068	27.300	33.602	39.497	42.920	44.701	46.737	49.540
	C ₇ Cal	-34.421	-6.924	11.773	24.486	33.130	39.007	43.003	45.721	47.568	48.825
	C ₈ Obs	-33.848	-9.117	7.368	23.969	31.891	39.741	42.081	42.966	44.112	46.729
	C ₈ Cal	-34.881	-8.181	10.105	22.626	31.202	37.074	41.096	43.850	45.736	47.027

Tablo 3.6

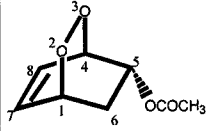
Bileşik (5) Kons:0.58 M	NOE Faktörleri (η_c)						
		C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
	η_c	1.47	1.52	1.43	1.57	1.49	1.42
	Err	0.96	1.09	0.93	0.52	0.92	0.94

Tablo 3.7

Bileşik 6'nın ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.7 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.8'de verildi.

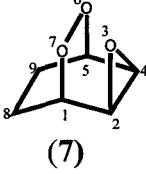
 (6)		Pulslar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-22.381	-6.893	5.914	18.404	23.594	27.342	28.829	31.473	32.423	33.574
	C ₁ Cal	-23.486	-5.113	7.583	16.357	22.421	26.661	29.507	31.508	32.891	33.847
	C ₄ Obs	-22.737	-8.330	4.594	16.078	21.778	25.281	28.005	30.810	32.102	33.288
	C ₄ Cal	-23.740	-6.591	5.675	14.448	20.723	25.211	28.442	30.718	32.360	33.534
	C ₅ Obs	-23.413	-6.850	5.898	18.025	23.877	27.427	30.102	32.099	33.050	34.149
	C ₅ Cal	-24.321	-5.532	7.481	16.493	22.734	27.057	30.051	32.124	33.560	34.554
	C ₆ Obs	-20.964	6.121	19.492	27.405	30.024	31.306	31.277	32.235	32.306	33.385
	C ₆ Cal	-21.081	6.392	19.861	26.465	29.703	31.290	32.068	32.450	32.637	32.728
	C ₇ Obs	-20.980	-6.310	6.666	19.098	23.954	28.348	30.114	32.042	33.994	35.017
	C ₇ Cal	-22.141	-4.348	8.156	16.942	23.116	27.455	30.503	32.646	34.151	35.209
	C ₈ Obs	-22.103	-7.496	5.156	16.796	22.646	25.604	29.090	30.440	31.961	33.484
	C ₈ Cal	-23.144	-5.787	6.493	15.181	21.328	25.677	28.754	30.931	32.471	33.561
	-OCH ₃ Obs	-12.028	-5.571	1.148	7.546	11.147	14.008	15.556	17.247	18.164	19.230
	-OCH ₃ Cal	-12.809	-4.407	1.996	6.875	10.594	13.428	15.587	17.233	18.487	19.443

Tablo 3.7

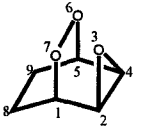
Bileşik (6) Kons:0.50 M	NOE Faktörleri (η_c)							
		C ₁	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	-OCH ₃
	η_c	1.53	1.53	1.51	1.55	1.70	1.56	1.75
	Err	0.97	1.13	0.98	0.49	1.04	1.07	1.59

Tablo 3.8

Bileşik 7'nin ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.8 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.9'da verildi.

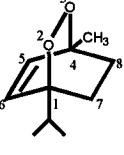
 (7)		Puls Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-21.387	-13.037	-5.118	4.141	9.028	13.103	16.214	18.652	20.080	21.411
	C ₁ Cal	-22.455	-11.831	-3.441	3.185	8.418	12.551	15.816	18.394	20.430	22.038
	C ₂ Obs	-19.349	-10.679	-3.187	5.520	9.673	13.300	16.326	18.202	19.540	20.715
	C ₂ Cal	-20.139	-9.765	-1.737	4.473	9.278	12.996	15.873	18.098	19.820	21.153
	C ₄ Obs	-19.349	-10.679	-3.187	5.520	9.673	13.300	16.326	18.202	19.540	20.715
	C ₄ Cal	-20.139	-9.765	-1.737	4.473	9.278	12.996	15.873	18.098	19.820	21.153
	C ₅ Obs	-21.387	-13.037	-5.118	4.141	9.028	13.103	16.214	18.652	20.080	21.411
	C ₅ Cal	-22.455	-11.831	-3.441	3.185	8.418	12.551	15.816	18.394	20.430	22.038
	C ₈ Obs	-16.402	-1.144	8.521	16.706	19.992	22.129	23.294	23.915	24.108	24.056
	C ₈ Cal	-16.837	-0.465	9.537	15.649	19.383	21.664	23.058	23.910	24.430	24.748
	C ₉ Obs	-16.402	-1.144	8.521	16.706	19.992	22.129	23.294	23.915	24.108	24.056
	C ₉ Cal	-16.837	-0.465	9.537	15.649	19.383	21.664	23.058	23.910	24.430	24.748

Tablo 3.8

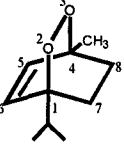
Bileşik (7) Kons:0.65 M	NOE Faktörleri (η_c)						
		C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₈	C ₉
	η_c	1.25	1.27	1.27	1.25	1.49	1.49
	Err	2.03	1.75	1.75	2.03	0.68	0.68

Tablo 3.9

Bileşik 8'in ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.9 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.10'da verildi.

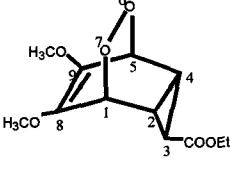
 (8)		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	C ₅ Obs	-18.142	-3.959	5.580	13.727	17.133	19.893	22.089	22.954	23.922	24.787
	C ₅ Cal	-18.358	-3.611	6.212	12.754	17.111	20.013	21.946	23.233	24.090	24.662
	C ₆ Obs	-19.162	-4.179	5.315	13.109	17.315	19.959	21.553	23.467	24.288	24.468
	C ₆ Cal	-19.259	-4.140	5.911	12.593	17.035	19.998	21.951	23.256	24.123	24.700
	C ₇ Obs	-14.833	4.100	13.533	19.591	21.717	22.855	24.093	24.275	24.525	24.494
	C ₇ Cal	-14.842	4.039	13.905	19.060	21.754	23.161	23.897	24.281	24.482	24.587
	C ₈ Obs	-15.080	4.539	13.822	19.573	21.584	22.856	23.082	24.080	24.132	24.041
	C ₈ Cal	-15.060	4.393	14.197	19.138	21.628	22.883	23.515	23.834	23.995	24.075
	-CH Obs	-16.831	-3.445	5.247	13.088	16.964	19.517	21.424	22.797	23.626	24.380
	-CH Cal	-17.016	-3.281	6.035	12.354	16.640	19.548	21.520	22.858	23.765	24.381
	-CH ₃ Obs	-12.871	4.158	13.168	18.802	20.799	22.127	22.717	23.032	23.534	23.637
	-CH ₃ Cal	-12.934	4.284	13.404	18.234	20.793	22.148	22.866	23.246	23.447	23.554
	C-CH ₃ Obs	-13.079	4.517	14.236	20.369	22.757	24.088	24.693	24.694	24.712	24.332
	C-CH ₃ Cal	-13.322	5.038	14.645	19.673	22.304	23.681	24.402	24.779	24.976	25.080

Tablo 3.9

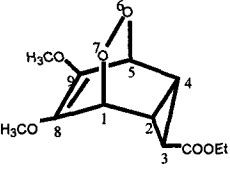
Bileşik (8) Kons:0.50 M	NOE Faktörleri (η_c)							
		C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	-CH	-CH ₃	-C-CH ₃
	η_c	1.40	1.34	1.66	1.60	1.50	1.83	1.89
	Err	0.85	0.85	0.53	0.51	0.91	0.53	0.53

Tablo 3.10

Bileşik 9'un ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.10 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.11'de verildi.

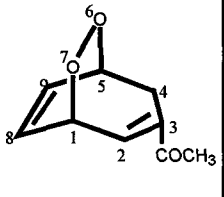
		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Bileşik (9) Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-23.961	42.031	67.769	77.586	81.581	81.470	82.037	81.828	83.167	84.982
	C ₁ Cal	-24.022	42.333	67.615	77.248	80.918	82.317	82.850	83.053	83.130	83.159
	C ₂ Obs	-18.253	27.007	42.001	47.152	47.749	48.597	48.689	48.574	48.572	48.768
	C ₂ Cal	-18.299	27.241	41.853	46.542	48.046	48.529	48.684	48.734	48.750	48.755
	C ₃ Obs	-38.911	55.845	86.122	93.727	96.223	96.388	97.169	97.412	98.105	96.712
	C ₃ Cal	-39.000	56.426	85.070	93.668	96.249	97.023	97.256	97.326	98.346	97.353
	C ₄ Obs	-18.253	27.007	42.001	47.152	47.749	48.597	48.689	48.574	48.572	48.768
	C ₄ Cal	-18.299	27.241	41.853	46.542	48.046	48.529	48.684	48.734	48.750	48.755
	C ₅ Obs	-23.961	42.031	67.769	77.586	81.581	81.470	82.037	81.828	83.167	84.982
	C ₅ Cal	-24.022	42.333	67.615	77.248	80.918	82.317	82.850	83.053	83.130	83.159
	-OCH ₃ Obs	-21.281	2.167	18.215	37.771	48.051	53.721	59.147	61.795	64.261	65.953
	-OCH ₃ Cal	-22.655	3.270	22.115	35.814	45.772	53.011	58.273	62.098	64.878	66.900
	CH ₂ Obs	-11.583	11.815	26.921	36.167	40.051	40.262	42.937	43.959	44.326	43.206
	CH ₂ Cal	-12.058	13.066	27.025	34.781	39.091	41.485	42.816	43.555	43.966	44.194
	-CH ₃ Obs	-17.230	11.467	27.277	37.251	41.305	43.764	45.104	45.797	46.003	45.477
-CH ₃ Cal	-17.454	11.900	27.787	36.386	41.040	43.558	44.922	45.659	46.059	46.275	

Tablo 3.10

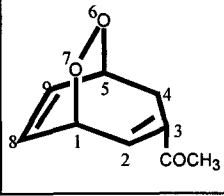
Bileşik (9) Kons:0.32 M	NOE Faktörleri (η_c)								
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	-CH ₂	-CH ₃	-OCH ₃
	η_c	3.46	2.66	2.49	2.66	3.46	3.66	2.66	3.19
	Err	0.42	0.40	0.40	0.40	0.42	0.57	0.55	1.22

Tablo 3.11

Bileşik 10'un ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.11 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.12'de verildi.

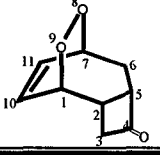
		Pulslar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Bileşik (10) Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-64.003	-6.401	30.612	58.982	69.727	77.798	83.686	86.432	87.687	87.811
	C ₁ Cal	-65.063	-4.437	32.665	55.372	69.267	77.771	82.976	86.161	88.110	89.303
	C ₂ Obs	-49.662	-6.019	33.368	60.791	72.930	79.817	82.991	86.413	78.408	80.494
	C ₂ Cal	-53.596	2.210	35.896	56.229	68.503	75.912	80.383	83.083	84.712	85.696
	C ₄ Obs	-49.149	24.181	52.894	66.297	72.769	72.397	71.477	76.273	75.893	75.315
	C ₄ Cal	-49.046	23.709	53.793	66.233	71.377	73.503	74.383	74.747	74.897	74.959
	C ₅ Obs	-65.382	-11.252	26.577	54.952	67.313	75.657	81.838	84.625	83.685	85.798
	C ₅ Cal	-67.033	-8.031	28.739	51.653	65.933	74.833	80.379	83.835	85.989	87.331
	C ₈ Obs	-66.912	-9.213	30.650	62.630	74.382	81.267	85.154	90.408	87.417	88.250
	C ₈ Cal	-69.198	-4.810	34.007	57.407	71.514	80.019	85.146	88.237	90.100	91.223
	C ₉ Obs	-65.955	-8.452	31.309	61.173	70.276	79.302	83.751	88.291	89.853	87.579
	C ₉ Cal	-67.536	-5.030	33.021	56.186	70.287	78.872	84.098	87.279	89.216	90.395
	-CH ₃ Obs	-34.380	-14.701	4.523	22.524	31.533	34.561	44.528	46.925	47.943	49.631
	-CH ₃ Cal	-36.280	-11.609	6.520	19.841	29.630	36.822	42.108	45.991	48.845	50.942

Tablo 3.11

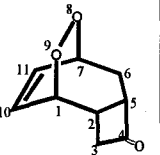
Bileşik (10) Kons:0.50 M	NOE Faktörleri (η_c)							
		C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₈	C ₉	-CH ₃
	η_c	1.40	1.62	1.52	1.33	1.34	1.36	1.56
	Err	0.68	0.66	0.44	0.71	0.66	0.68	1.29

Tablo 3.12

Bileşik 11'in ^{13}C -çekirdeklerinin eksponansiyel data analizleri Tablo 3.12 ve NOE faktörleri (η_c) Tablo 3.13'de verildi.

		Pulsar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Bileşik (11) Sinyal Şiddeti	C ₁ Obs	-36.225	-12.927	5.654	22.531	29.002	35.134	39.787	42.525	44.217	46.184
	C ₁ Cal	-37.232	-11.184	7.073	19.868	28.835	35.120	39.525	42.612	44.776	46.292
	C ₂ Obs	-33.235	-11.981	6.720	22.029	29.267	36.235	40.077	42.735	44.623	46.421
	C ₂ Cal	-34.467	-9.798	7.729	20.181	29.027	35.312	39.777	42.950	45.203	46.805
	C ₃ Obs	-28.962	8.171	27.495	34.918	41.702	43.894	45.399	45.104	45.669	45.730
	C ₃ Cal	-28.918	8.110	26.854	36.343	41.146	43.557	44.808	45.431	45.746	45.906
	C ₅ Obs	-32.682	-8.135	11.292	26.811	33.628	39.773	43.032	45.695	47.296	48.535
	C ₅ Cal	-33.631	-6.292	12.266	24.864	33.416	39.222	43.163	45.838	47.654	48.887
	C ₆ Obs	-30.165	3.753	23.121	33.560	39.462	42.670	45.020	44.802	44.982	45.632
	C ₆ Cal	-30.337	4.149	23.103	33.521	39.247	42.394	44.124	45.074	45.597	45.884
	C ₇ Obs	-35.203	-10.722	7.424	24.075	30.853	36.189	40.329	42.836	44.749	45.870
	C ₇ Cal	-36.093	-9.309	9.052	21.639	30.268	36.184	40.239	43.019	44.825	46.231
	C ₁₀ Obs	-34.586	-10.708	8.127	24.671	31.798	37.439	41.469	43.743	45.567	47.190
	C ₁₀ Cal	-35.683	-8.848	9.623	22.336	31.086	37.109	41.254	44.107	46.071	47.423
C ₁₁ Obs	-34.093	-11.872	7.156	24.223	29.802	36.443	40.934	42.915	44.844	46.552	
C ₁₁ Cal	-35.389	-9.504	8.552	21.146	29.932	36.060	40.334	43.316	45.396	46.847	

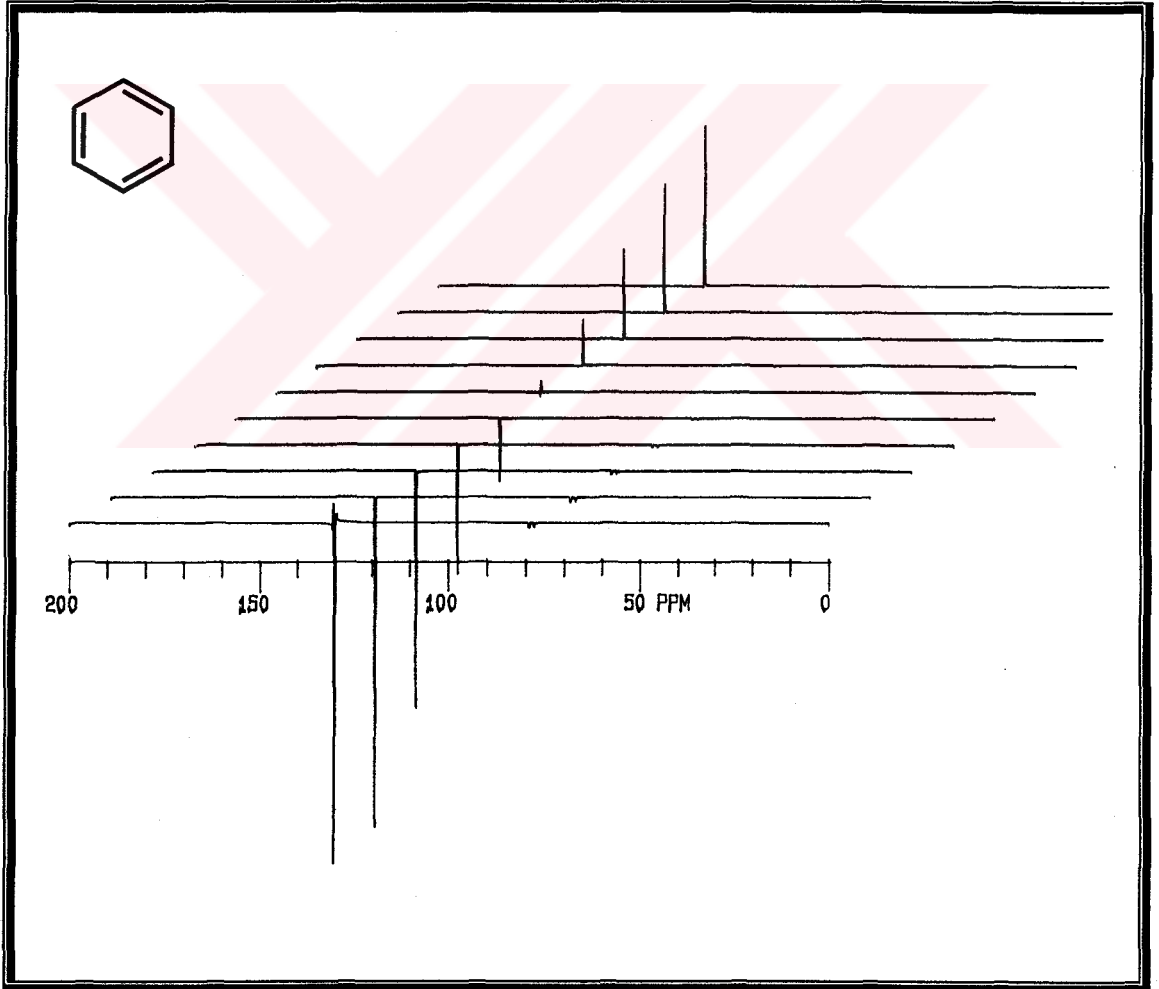
Tablo 3.12

Bileşik (11) Kons:0.50 M	NOE Faktörleri (η_c)								
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₀	C ₁₁
	η_c	1.33	1.47	1.59	1.53	1.52	1.35	1.41	1.41
	Err	1.03	1.09	0.51	0.91	0.56	0.95	0.96	1.01

Tablo 3.13




4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmalarımız, literatürde spin-örgü rölaksasyon süresi ve NOE faktörü η_c belirlenmiş olan benzen molekülü referans alınarak sonuçlandırıldı. Literatürde benzen molekülünün karbon çekirdeklerinin rölaksasyon süresi $T_1=29.3$ s ve NOE faktörü $\eta_c=1.6$ olarak tesbit edilmiştir. Aynı bileşiğin karbon çekirdeklerinin rölaksasyon süresi, **inversion-recovery** yöntemi kullanılarak, bölümümüzde mevcut olan 200 MHz ^1H -NMR, 50.3 MHz ^{13}C -NMR spektrometresi ile ölçüldü (Şekil 4.1).





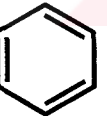
Şekil 4.1. Benzen molekülünün inversion-recovery yöntemi ile 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3)

Bileşiklerin spin-örgü rölaksasyon zamanlarının, sıcaklık (T), molekül ağırlığı (M_A), çözücü miktarı, çözeltinin konsantrasyonu ve atom çekirdeklerinin elektronegatifliği ile değişiklik gösterdiği bilinmektedir. NMR cihazı ile incelenen benzen bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda farklı rölaksasyon süresine sahip olduğu tesbit edildi. Eksponansiyal data analizleri ve pulslar arası bekleme süresi (D2) sonucunda (Tablo 4.1),

 Kons : 1.7 M CDCl ₃ : 0.75 ml		Pulslar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	Obs	48.833	42.437	7.176	8.823	-2.094	-10.986	-18.824	-25.412	-31.492	-36.070
	Cal	53.164	37.192	23.156	10.822	-0.016	-9.540	-17.909	-25.264	-31.726	-37.405
 Kons : 2.1 M CDCl ₃ : 0.6 ml		Pulslar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	Obs	57.208	53.226	41.525	28.678	20.812	13.283	6.380	1.314	-6.516	-11.468
	Cal	60.044	49.398	39.539	30.408	21.953	14.123	6.871	0.156	-6.063	-11.822
 Kons : 4.2 M CDCl ₃ : 0.6 ml		Pulslar Arası Bekleme Süresi (Delay Time-D2) ms Exponential Data Analizleri									
		0 ms	2 ms	4 ms	6 ms	8 ms	10ms	12ms	14ms	16ms	18ms
Sinyal Şiddeti	Obs	46.995	41.901	30.124	16.237	7.907	-1.531	-6.715	-11.915	-16.614	-20.530
	Cal	50.464	37.995	26.968	17.214	8.589	0.960	-5.787	-11.755	-17.032	-21.700

Tablo 4.1

benzen molekülünün (2.1 M) karbon çekirdeklerine ait rölaksasyon süresi $T_1=26.038$ s ve NOE faktörü $\eta_c=1.39$ olarak belirlendi (Tablo 4.2).

Bileşik Kons : 1.7 M CDCl ₃ : 0.75 ml	NOE Faktörleri (η_c) ve T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanı 298 K						
		C	C	C	C	C	C
	η_c	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
	Err	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	T ₁ s	15.473	15.473	15.473	15.473	15.473	15.473
Bileşik Kons : 2.1 M CDCl ₃ : 0.6ml	NOE Faktörleri (η_c) ve T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanı 298 K						
		C	C	C	C	C	C
	η_c	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39
	Err	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
	T ₁ s	26.038	26.038	26.038	26.038	26.038	26.038
Bileşik Kons : 4.2 M CDCl ₃ : 0.6 ml	NOE Faktörleri (η_c) ve T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanı 298 K						
		C	C	C	C	C	C
	η_c	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13
	Err	7.09	7.09	7.09	7.09	7.09	7.09
	T ₁ s	16.238	16.238	16.238	16.238	16.238	16.238

Tablo 4.2

Konsantrasyonu 2.1 M olan benzen bileşiğinden elde edilen değerlerin literatürdeki değerlere çok yakın olduğu görülmektedir.

Bilindiği gibi çekirdeklerin rölaksasyon mekanizmasına katkısı olan bir çok mekanizma vardır. Bu mekanizmaların en önemlilerinden bazıları şunlardır.

1. Kimyasal anizotropik kayma CSA (Chemical Shift Anisotropy) mekanizması
2. Kuvadropolar SC (Scalar Coupling) mekanizması
3. Spin rotasyon SR (Spin Rotation) mekanizması
4. Dipol-dipol etkileşme DD (Dipole-Dipole) mekanizması

Çekirdeklerin rölaksasyonunda en etkili olan mekanizma dipol-dipol etkileşme mekanizmasıdır. Eğer bir molekülde proton içeren karbon yalnızca dipol-dipol etkileşme mekanizmasına göre rölaks oluyorsa, ilgili çekirdeğin NOE faktörü,

$$\eta_c = \gamma_H / 2\gamma_C = 1.988 \quad (47)$$

1.988 olacaktır. Bu rakamdan daha küçük yada daha büyük değerlerin ortaya çıkması, karbon çekirdeklerinin rölaksasyonunda diğer rölaksasyon mekanizmalarının etkili olacağını gösterir. Karbon çekirdeklerinde, NOE faktörünün (η_c) belirlenmesi ile dipol-dipol etkileşme mekanizmasının, karbon çekirdeklerinin rölaksasyonuna yüzde (%) katkısı,

$$\%DD = \eta_c / 1.988 \times 100 \quad (48)$$

formülü ile ifade edilmektedir. Bileşiklerde T_1 spin-örgü rölaksasyon zamanının ve NOE faktörünün (η_c) belirlenmesi dipol-dipol $T_1(DD)$ rölaksasyonunu,

$$T_{1(DD)} = T_1 \times 1.988 / \eta_c \quad (49)$$

vermektedir. Çekirdeklerin rölaksasyonuna etkisi olan diğer rölaksasyon mekanizmaları da gözönüne alınırsa,

$$1 / T_1 = 1 / T_{1(DD)} + 1 / T_{1(SR)} + 1 / T_{1(SC)} + 1 / T_{1(CSA)} + \dots \quad (50)$$

T_1 rölaksasyon süresi formülü ile belirlenir. Bu veriler doğrultusunda benzen molekülünün karbon çekirdeği incelenecek olursa,

Benzen molekülü için deneysel veriler : Spin-örgü rölaksasyon zamanı $T_1=29.3$ s

: NOE faktörü $\eta_c=1.6$

Dipol-dipol rölaksasyon yüzdesi : $\%DD = \eta_c / 1.988 \times 100 = \% 80$

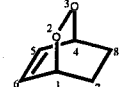
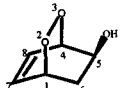


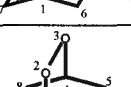
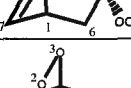

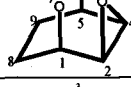
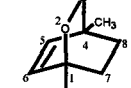
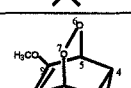
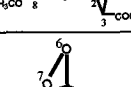
Dipol-dipol mekanizmasının katkısı : $T_1(DD) = T_1 \times 1.988 / \eta_c = 29.3 \times 1.988 / 1.6 = 36.4$ s

Spin-rotasyon mekanizmasının katkısı : $1 / T_1 = 1 / T_{1(DD)} + 1 / T_{1(SR)}$

$T_{1(SR)} = T_1 \times T_{1(DD)} / T_{1(DD)} - T_1 = 29.3 \times 36.4 / 36.4 - 29.3 = 150$ s

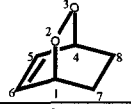
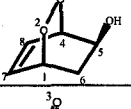
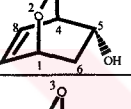
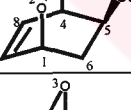
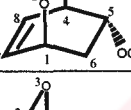
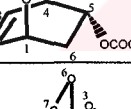
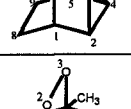
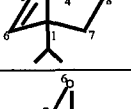
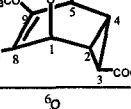
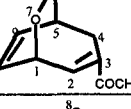
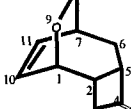
olarak belirlenmektedir.

Benzer çalışmalar endoperoksit bileşikleri üzerinde yapıldı. Bileşiklerin proton çekirdeklerine ait inversion-recovery yöntemi ile elde edilen toplu sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmektedir.

Bileşik	T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T ₁ =Saniye (s) 298 K										
	H ₁	H ₂	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	Sübs
	6.26 (s)		6.26 (s)	6.33 (s)	6.33 (s)	3.47 (s)	3.66 (s)				
	5.13 (s)		5.56 (s)	4.95 (s)	Endo 2.54 Exo 2.53	5.33 (s)	5.33 (s)				-OH 4.71 (s)
	4.88 (s)		4.88 (s)	3.81 (s)	Endo 2.59 Exo 2.58	5.40 (s)	5.32 (s)				-OH 1.94 (s)
	6.42 (s)		6.28 (s)	6.08 (s)	Endo 2.09 Exo 2.08	8.26 (s)	7.90 (s)				-OOH 14.76 (s)
	4.48 (s)		5.15 (s)	4.48 (s)	Endo 2.34 Exo 2.29	5.10 (s)	5.23 (s)				-OOH 4.55 (s)
	4.15 (s)		5.10 (s)	4.77 (s)	Endo 2.10 Exo 2.11	4.84 (s)	4.74 (s)				-OCH ₃ 2.89 (s)
	5.42 (s)	5.98 (s)	5.98 (s)	5.42 (s)			2.72 (s)	2.72 (s)			
				4.19 (s)	4.43 (s)	1.90 (s)	1.98 (s)				-CH ₃ 1.75, 1.81(s) -CH (Ç) Çakışık Sinyal
	2.93 (s)	2.79 (s)	2.79 (s)	2.93 (s)							-CH 4.03 (s) -CH ₂ 1.84 (s) -CH ₃ 1.85 (s) -OCH ₃ 2.23 (s)
	3.73 (s)	3.31 (s)	2.02 (s)	3.73 (s)			4.42 (s)	4.55 (s)			-CH ₃ 2.91 (s)
	4.81 (s)	4.42 (s)		Ç	3.33 (s)	4.63 (s)			5.29 (s)	5.18 (s)	

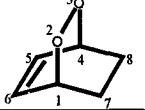
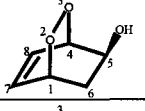
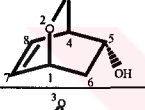
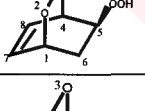
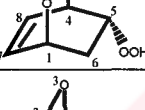
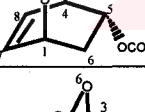
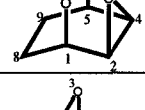
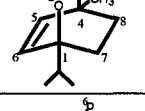
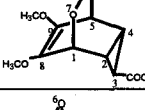
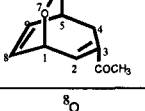
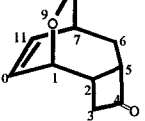
Tablo 4.3

Bileşiklerin karbon çekirdeklerine ait inversion-recovery yöntemi ile elde edilen toplu sonuçları Tablo 4.4'de gösterilmektedir.

Bileşik	T ₁ Spin-Örgü Rölaksasyon Zamanları T ₁ =Saniye (s) 298 K										
	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	Sübst
	10.18 (s)		10.18 (s)	10.36 (s)	10.36 (s)	4.66 (s)	4.66 (s)				
	6.38 (s)		6.33 (s)	5.36 (s)	3.53 (s)	5.08 (s)	6.18 (s)				
	5.08 (s)		5.03 (s)	4.93 (s)	2.73 (s)	4.94 (s)	5.32 (s)				
	5.33 (s)		5.82 (s)	5.25 (s)	3.02 (s)	5.18 (s)	5.28 (s)				
	3.05 (s)		3.95 (s)	3.07 (s)	1.76 (s)	2.56 (s)	3.28 (s)				
	5.41 (s)		5.96 (s)	5.44 (s)	2.80 (s)	5.66 (s)	5.78 (s)				-OCH ₃ 7.36 (s)
	8.47 (s)	7.79 (s)	7.79 (s)	8.47 (s)			4.05 (s)	4.05 (s)			
	36.93 (s)		58.28 (s)	4.92 (s)	4.89 (s)	3.08 (s)	2.91 (s)				-CH ₃ 3.30, 3.14 (s) -CH 5.15 (s)
	2.07 (s)	1.75 (s)	1.75 (s)	2.07 (s)							-CH 1.66(s) -CH ₃ 3.25 (s) -CH ₂ 3.40 (s) -OCH ₃ 6.27 (s)
	4.07 (s)	3.96 (s)	2.26 (s)	4.22 (s)			3.95 (s)	4.03 (s)			-CH ₃ 6.49 (s)
	5.62 (s)	5.85 (s)		5.16 (s)	3.34 (s)	5.29 (s)			5.35 (s)	5.55 (s)	-CH ₂ - 2.93 (s)

Tablo 4.4

Endoperoksit bileşiklerinde dipol-dipol etkileşme mekanizmasının karbon çekirdeklerinin rölaksasyonuna yüzde (%) katkısı, Tablo 4.5’de gösterilmektedir.

Bileşik	Karbon Çekirdeklerinin Rölaksasyonuna Dipol-Dipol (DD) Etkileşme Mekanizmasının Yüzde (%) Katkısı										
	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	Sübst
	% 60		% 60	% 60	% 60	% 74	% 74				
	% 58		% 66	% 66	% 79	% 67	% 68				
	% 69		% 69	% 71	% 74	% 72	% 75				
	% 73		% 76	% 71	% 78	% 74	% 71				
	% 65		% 45	% 63	% 76	% 68	% 64				
	% 76		% 76	% 75	% 77	% 85	% 78				-OCH ₃ % 88
	% 62	% 63	% 63	% 62			% 74	% 74			
				% 70	% 67	% 83	% 80				-CH % 75 -CH ₃ % 92,95
	% 174	% 133	% 133	% 174							-CH % 125 -CH ₃ % 33 -CH ₂ % 184 -OCH ₃ % 160
	% 70	% 81	% 76	% 66			% 67	% 68			-CH ₃ % 78
	% 66	% 73		% 76	% 76	% 67			% 70	% 70	-CH ₂ - % 79

Tablo 4.5

Endoperoksit bileşiklerinde dipol-dipol mekanizmasının, karbon çekirdeklerine olan katkısının toplu sonuçları Tablo 4.6'da gösterilmektedir.

Bileşik	Endoperoksit Bileşiklerinde Karbon Çekirdeklerine Dipol-Dipol Mekanizmasının Katkısı $T_{1(DD)} = \text{Saniye (s) } 298 \text{ K}$										
	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	Sübst
	16.86 (s)		16.86 (s)	17.02 (s)	17.02 (s)	6.21 (s)	6.21 (s)				
	10.84 (s)		9.53 (s)	8.01 (s)	4.41 (s)	7.48 (s)	9.03 (s)				
	7.26 (s)		7.24 (s)	6.90 (s)	3.64 (s)	6.81 (s)	7.05 (s)				
	7.20 (s)		7.61 (s)	7.29 (s)	3.82 (s)	6.91 (s)	7.39 (s)				
	4.62 (s)		8.72 (s)	4.80 (s)	2.30 (s)	3.74 (s)	5.05 (s)				
	7.02 (s)		7.74 (s)	7.16 (s)	3.59 (s)	6.61 (s)	7.36 (s)				-OCH ₃ 8.36 (s)
	13.47 (s)	12.19 (s)	12.19 (s)	13.47 (s)			5.40 (s)	5.40 (s)			
				6.98 (s)	7.25 (s)	3.68 (s)	3.61 (s)				-CH 6.82 (s) -CH ₃ 3.58 (s)
	1.18 (s)	1.30 (s)	1.30 (s)	1.18 (s)			-CH 1.32 (s) -CH ₂ 1.84(s) -CH ₃ 2.42 (s) -OCH ₃ 3.90 (s)				
	5.77 (s)	4.85 (s)	2.95 (s)	6.30 (s)			5.86 (s)	5.89 (s)			-CH ₃ 8.27 (s)
	8.40 (s)	7.91 (s)		6.70 (s)	4.36 (s)	7.79 (s)			7.54 (s)	7.82 (s)	-CH ₂ - 3.66 (s)

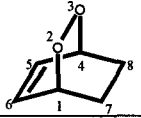
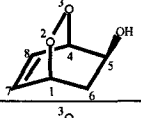
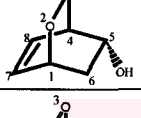

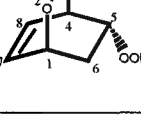
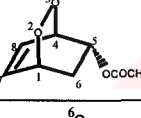
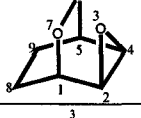
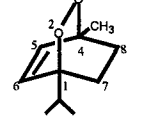
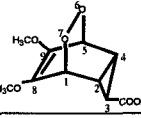
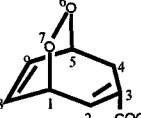
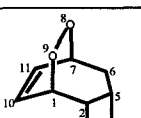
Tablo 4.6

Endoperoksit bileşiklerinde spin-rotasyon mekanizmasının, karbon çekirdeklerine olan katkısının toplu sonuçları Tablo 4.7’de gösterilmektedir.

Bileşik	Endoperoksit Bileşiklerinde Karbon Çekirdeklerine Spin Rotasyon Mekanizmasının Katkısı $T_{1(SR)} = \text{Saniye (s)}$ 298 K										
	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	Sübst
	25.69 (s)		25.69 (s)	26.47 (s)	26.47 (s)	18.67 (s)	18.67 (s)				
	15.50 (s)		18.85 (s)	16.20 (s)	17.69 (s)	15.83 (s)	19.58 (s)				
	16.91 (s)		16.47 (s)	17.26 (s)	10.92 (s)	17.99 (s)	21.67 (s)				
	20.52 (s)		24.74 (s)	18.76 (s)	14.42 (s)	20.69 (s)	18.49 (s)				
	8.97 (s)		7.22 (s)	8.51 (s)	7.49 (s)	8.11 (s)	9.35 (s)				
	23.58 (s)		25.90 (s)	22.64 (s)	12.72 (s)	39.38 (s)	26.92 (s)				-OCH ₃ 61.52 (s)
	22.81 (s)	21.58 (s)	21.58 (s)	22.81 (s)			16.20 (s)	16.20 (s)			
				16.67 (s)	15.02 (s)	18.89 (s)	15.00 (s)				-CH 21.03 (s) -CH ₃ 42.19 (s)
	-2.74 (s)	-5.05 (s)	-5.05 (s)	-2.74 (s)							-CH -6.44 (s) -CH ₃ -9.47 (s) -CH ₂ -4.01 (s) -OCH ₃ -10.31 (s)
	13.81 (s)	21.57 (s)	9.66 (s)	12.78 (s)			12.11 (s)	12.76 (s)			-CH ₃ 30.15 (s)
	16.98 (s)	22.46 (s)		22.44 (s)	14.27 (s)	16.48 (s)			18.41 (s)	19.11 (s)	-CH ₂ - 14.68 (s)

Tablo 4.7

Endoperoksit bileşiklerinde, karbon çekirdeklerine ait NOE destekli proton-karbon etkileşme sabitleri (J_{CH}) Tablo 4.8’de toplu olarak gösterilmektedir.

Bileşik	NOE Destekli 1H - ^{13}C Etkileşme Sabitleri ($^1J_{CH} = Hz$)										
	J_{C1H1}	J_{C2H2}	J_{C3H3}	J_{C4H4}	J_{C5H5}	J_{C6H6}	J_{C7H7}	J_{C8H8}	J_{C9H9}	J_{C10H10}	J_{C11H11}
	153.2 (d)			153.2 (d)	170.4 (d)	170.4 (d)	133.7 (t)	133.7 (t)			
	154.1 (d)			155.8 (d)	151.1 (d)	132.7 (t)	171.3 (d)	173.1 (d)			
	154.7 (d)			154.4 (d)	150.0 (d)	131.8 (t)	171.6 (d)	173.0 (d)			
	157.2 (d)			155.5 (d)	154.4 (d)	133.3 (t)	171.8 (d)	174.0 (d)			
	155.2 (d)			160.0 (d)	154.8 (d)	134.4 (t)	172.4 (d)	172.9 (d)			
	158.6 (d)			158.4 (d)	154.8 (d)	133.5 (t)	172.5 (d)	173.0 (d)	Sübst - OCOCH ₃ =129.3 (q)		
	151.3 (d)	192.1 (d)		192.1 (d)	151.3 (d)			133.6 (t)	133.6 (t)		
					169.1 (d)	169.1 (d)	129.5 (t)	132.0 (t)	Sübst CH=Ç CH ₃ =Ç		
	182.6 (d)	168.7 (d)	172.1 (d)	168.7 (d)	182.6 (d)	Sübs -OCH ₃ =145.4 (q) -CH ₂ =147.9 (t) -CH ₃ =127.4 (q)					
	148.5 (d)	161.8 (d)		130.1 (t)	146.3 (d)			172.9 (d)	170.8 (d)	Sübst CH ₃ =127.3 (q)	
	150.3 (d)	128.4 (d)	129.5 (t)		145.4 (d)	137.0 (t)	149.9 (d)			170.2 (d)	170.0 (d)

Tablo 4.8

Endoperoksit bileşiklerinde, NOE destekli ^1H - ^{13}C etkileşme sabitlerinden tesbit edilen hibrit orbitallerindeki s oranları Tablo 4.9'da toplu olarak gösterilmektedir.

Bileşik	Hibrit Orbitallerinde Bulunan S Orbitalin Oranı										
	J_{C1H1}	J_{C2H2}	J_{C3H3}	J_{C4H4}	J_{C5H5}	J_{C6H6}	J_{C7H7}	J_{C8H8}	J_{C9H9}	J_{C10H10}	J_{C11H11}
	0.30 sp^3			0.30 sp^3	0.34 sp^2	0.34 sp^2	0.26 sp^3	0.26 sp^3			
	0.30 sp^3			0.31 sp^3	0.30 sp^3	0.26 sp^3	0.34 sp^2	0.34 sp^2			
	0.30 sp^3			0.30 sp^3	0.30 sp^3	0.26 sp^3	0.34 sp^2	0.34 sp^2			
	0.31 sp^3			0.31 sp^3	0.30 sp^3	0.26 sp^3	0.34 sp^2	0.34 sp^2			
	0.31 sp^3			0.32 sp^3	0.30 sp^3	0.26 sp^3	0.34 sp^2	0.34 sp^2			
	0.31 sp^3			0.31 sp^3	0.30 sp^3	0.26 sp^3	0.34 sp^2	0.34 sp^2	Sübst -OCOCH ₃ =0.25 sp^3		
	0.30 sp^3	0.38 sp^3		0.38 sp^3	0.30 sp^3			0.26 sp^3	0.26 sp^3		
					0.33 sp^2	0.33 sp^2	0.25 sp^3	0.26 sp^3	Sübst -CH=C sp^3 -CH ₃ =C sp^3		
	0.36 sp^3	0.33 sp^3	0.34 sp^3	0.33 sp^3	0.36 sp^3	Sübst. OCH ₃ =0.29 sp^3 .. CH ₂ =0.29 sp^3 CH ₃ =0.25 sp^3					
	0.29 sp^3	0.32 sp^2		0.26 sp^3	0.29 sp^3			0.34 sp^2	0.34 sp^2	Sübst -CH ₃ =0.25 sp^3	
	0.30 sp^3	0.25 sp^3	0.25 sp^3		0.29 sp^3	0.27 sp^3	0.29 sp^3			0.34 sp^2	0.34 sp^2

Tablo 4.9

Endoperoksit bileşiklerinde proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının ölçümü, NOE destekli ^1H - ^{13}C etkileşme sabitlerinin hesaplanması ve etkileşme sabitlerinden çıkarılan hibrit orbitallerindeki s oranının belirlenmesi ile şu sonuçlar elde edildi.

1. Bileşiklerin genelinde proton çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları, karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarından daha düşük olduğu ortaya çıkmaktadır.
2. Proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları, konsantrasyon ve bileşiklerin hacimlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.
3. Alifatik proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının, olefinik, peroksidin bağlı olduğu köprübaşı ve fonksiyonel grupların bağlandığı noktalardaki proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları ile mukayese edildiğinde, daha az olduğu görülmektedir.
4. Olefinik, köprübaşı ve fonksiyonel grupların bağlı olduğu proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarının birbirine çok yakın olduğu gözlenmektedir.
5. Kuvaterner karbonların rölaksasyon zamanlarının, alifatik ve olefinik karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları ile mukayese edildiğinde çok fazla olduğu ortaya çıkmaktadır.
6. Metil gruplarındaki proton çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları bileşiklerdeki diğer protonlarla mukayese edildiğinde daha düşük olarak ölçülürken, metil karbonlarının rölaksasyon zamanlarının, bileşiklerdeki diğer karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanlarına göre daha yüksek olduğu tesbit edilmektedir. Metil karbonlarının rölaksasyonunda en etkili rölaksasyon mekanizmasının spin-rotasyon rölaksasyon mekanizması olduğu bilinmektedir.

Bu mekanizma dipolar rölaksasyon süresini engellediği için karbon çekirdeklerinin rölaksasyon süresi artmakta ve metil karbonlarının NMR spektrumlarındaki sinyal şiddetleri, sekonder ve tersiyer karbonlara göre daha daha az olarak görülmektedir. Bileşiklerin metil karbonlarının rölaksasyon sürelerinin uzun olmasına, spin-rotasyon rölaksasyon mekanizmasının etkili olduğu söylenebilir.

7. Endoperoksit bileşiklerde karbon çekirdeklerinin T_1 spin-örgü rölaksasyonuna, dipol-dipol etkileşme mekanizmasının yüzde (%) katkısının fazla olduğu ortaya çıkmaktadır.
8. İncelenen bileşiklerde, hibrit orbitallerinde bulunan s orbitalin oranları ve proton-karbon etkileşme sabitleri (J_{CH}), endosiklik bileşiklerde gözlenen ve moleküldeki gerilimin neden olduğu köprübaşı proton ve karbon arasındaki etkileşme sabiti değerleri ile uyum içerisindedir.
9. Endoperoksit bileşiği (exo-3,6,7-trioksatrisiklo[3.2.2.0^{2,4}]nonan) 7'de sp^3 hibritleşmesi yapan C_2 ve C_4 karbonları ile protonları arasındaki etkileşme sabitlerinin, oksiran halkasında olduğu gibi oldukça fazla olduğu gözlenmektedir.
10. Fonksiyonel grupların anti yada syn olarak yönlenmesi ile proton ve karbon çekirdeklerinin rölaksasyon zamanları, önemli ölçüde değişikliğe uğramaktadır.

KAYNAKLAR

1. Serving the Varian NMR User Community, *Magnetic Moments.*, December 1999.
2. a) Bocquier, A. A., Potts, J. R., Pickford, A. R., Campell, I. D., *Structure.*, 1999, 7, 1451.
b) Pervushin et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1997, 94, 12366.
3. Apaydın, F., *Journal of Spectroscopy.*, 1986, Volume:VII, Number:1.
4. Lauterbur, P., *Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing NMR Nature.*, 242.190,1973.
5. Ertürk, Ş. M., *MR Imaging.*, Şişli Etfal Eğitim ve Araştırma Hastenesi İstanbul.
6. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans., O.D.T.Ü Yayınları, 1999.
7. Patil, K.J., Kirschgen, T. M., Holz, M., Zeidler, M.D., *Journal of Molecular Liquids.*, 1999, 81, 201.
8. Erk, Ç., Zeidler, M. D., *Journal of Molecular Liquids.*, 1999, 79, 17.
9. Becker, R. S., Berger, S., Dalling, D. K., Grant, D. M., Ronald., Pugmire, J., *Journal of the American Chemical Society.*, 1974, 96, 30.
10. Schaeffer, A.H., Wadell, W.H., Becker, R.S., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1974, 96, 2063.
11. Woessner, D.E., *J.Chem.Phys.*, 1962, 37, 647.
12. Brian, C., *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation.*, Cambridge University Press, 1997.
13. Gerlach, W., Stern, O., *Ann. Phys. Lpz.*, 1924, 74, 673.
14. Breitmaier, E., Voelter, W., *¹³C NMR Spectroscopy.*, Verlag Chemie GmbH, D-6940. Weinheim, 1978.
15. a) Vold, R. L., Waugh, J. S., Klein, M. P., Phelps, D. E., *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 3831.
b) Freeman, R., Jones, R. C., *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 465.
16. a) Murray, M.R., Kaplan, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5358.
b) Kanoko, C., Sugimoto, A., Tanaka, S., *Synthesis*, 1974, 39, 876.
17. Adam, W., Balcı, M., Kılıç, H., *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 5926.
18. Salamcı, E., Seçen, H., Sütbeyaz, Y., Balcı, M., *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 2453.
19. Çelik, M., Kılıç, H., Balcı, M., *Yayınlanmamış Çalışmalar.*

20. Akbulut, N., Kara, Y., Çelik, M., *Turk. J. Chem.*, **1993**, 17, 4.
21. Schenck, G. O., *Angew. Chem.*, **1949**, 61, 434.
22. Saraçoğlu, N., Daştan, A., Balcı, M., *Yayınlanmamış Çalışmalar*.
23. Şengül, E. M., Ceylan, Z., Balcı, M., *Tetrahedron.*, **1997**, 53, 10401.
24. Şimşek, N., Balcı, M., *Yayınlanmamış Çalışmalar*.
25. Anderson, W. A., Nelson, F. A., *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 183.
26. Menzek, A., Altundaş, A., *Yayınlanmamış Çalışmalar*.
27. Neuhaus, D. N., Willimson, M. P., *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, New York, VCH, **1989**.



TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANASYON MERKEZİ