T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİRAL FERROSEN SCHİFF BAZI LİGANTLARIN MOLEKÜLER TANIMADA KULLANILMASI ve NMR SPEKTROSKOPİSİ İLE T_1 ve T_2 DURULMA ZAMANLARININ ÖLÇÜLMESİ ve BAĞLANMA SABİTLERİNİN HESAPLANMASI

Veysel TURAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

ŞUBAT 2015

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

……tarafından yapılan "……" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından ..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan:.....

Üye : .....

Üye : .....

Tez Savunma Sınavı Tarihi: ……./……./…….

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Doç.Dr. Mehmet YILDIRIM

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın hocam Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmalarım sırasında deneyimlerinden yararlandığım ve ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemediği için kendilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm bilgi v tecrübelerinden faydalandığım Doç. Dr Gülşen ÖZTURK, Prof. Dr. Mahmut TOĞRUL ve Dr. Sevil Şeker AZİZOĞLU 'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya 12-FF-21 nolu proje adı altında maddi destek sağlayan DÜPAB'a bu desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR……		I
İÇİNDEKİLER……		II
ÖZET…….....		IV
ABSTRACT……		VI
ÇİZELGE LİSTESİ……		VIII
ŞEKİL LİSTESİ……..		IX
KISALTMA ve SİMGELER……		XII
1.	**GİRİŞ**……....	1
1.1.	Moleküler Tanıma…….	1
1.1.1.	Moleküler Tanımada Kullanılan Model Sistemler……...	1
1.1.2	Ferrosenler…….....	2
1.1.3	Kullanım Alanları…….	4
1.1.4.	Kiral Ferrosen Shiff Bazları…….	4
1.1.5.	Moleküler Tanımada Kullanılan Yöntemler……	5
2.	**KAYNAK ÖZETLERİ……..**	7
2.1.	Manyetik Rezonans Spektroskopisi…….	7
2.1.1.	Manyetik Rezonans……...	7
2.1.2.	Rezonans Koşulu Ve Rezonans Olayı……..	9
2.1.3.	Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı……..	10
2.1.3.1	Çift-Çift Çekirdekler…….	10
2.1.3.2.	Tek Çekirdekler…….	10
2.1.3.2.a).	Tek-Tek Çekirdekler……	11
2.1.3.2.b).	Tek-Çift Çekirdekler……..	11
2.1.3.3.	Çift-Tek Çekirdekler……..	11
2.1.4.	Atom Çekirdeğinin Manyetik Özellikleri…….....	12
2.1.5.	Atom Çekirdeğinin Açısal Momentumu Ve Manyetik Kuantum Sayıları……...	12
2.1.6.	Manyetik Bir Dîpolun Manyetik Alanda Enerjisi…….....	14
2.1.7.	Enerji Seviyelerinin Dağılımı……	15
2.1.8.	Durulma Olayı (Relaxation)…….	16
2.1.8.1	Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) …….	16
2.1.8.2.	Spin-Spin Durulma Zamanı (T2)…….....	17

2.1.9.	Durulma Mekanizması Türleri……..	18
2.1.9.1.	Dipolar Durulma……...	18
2.1.9.2.	Spin-Rotasyon Durulma……...	20
2.1.9.3.	Paramanyetik Durulma…….	20
2.1.9.4.	Kuvadropolar Durulma…….	21
2.1.10.	Kimyasal Kayma…….....	22
2.1.11.	Spin-Spin Çiftlenimi…….	24
2.1.12.	Bağlanma Sabiti K_{ass}……..	27
3.	**MATERYAL ve METOD…….....**	29
3.1.	Giriş…….....	29
3.2.	Materyal……	29
3.3.	Örneklerin Hazırlanması…….....	30
3.3.1.	Kloroform($CDCl_3$) Konukçu Stoğunun Hazırlanışı……..	30
3.3.2.	DMSO İle Konukçu Stoğunun Hazırlanışı……..	30
3.3.3.	Guest (Konuk) Stoklarının Hazırlanışı……..	30
3.3.3.1.	R Feniletilamin Stoğunun Hazırlanışı……	31
3.3.3.2.	S Feniletilamin Stoğunun Hazırlanışı……	31
3.3.3.3.	R Naftiletilamin Stoğunun Hazırlanışı……..	32
3.3.3.4.	S Naftiletilamin Stoğunun Hazırlanışı……..	32
3.3.4.	Stokların Deney Tüplerine Transferi…….	32
3.3.4.1.	R Feniletilamin Konukçu Deney Tüplerinin Hazırlanışı……..	33
3.3.4.2.	S Feniletilamin Konukçu Deney Tüplerinin Hazırlanışı……...	33
3.3.4.3.	R Naftiletilamin Konuk Deney Tüplerinin Hazırlanışı…….	34
3.3.4.4.	S Naftiletilamin Konuk Deney Tüplerinin Hazırlanışı……..	34
3.3.5.	Spin-Örgü Durulma Zamanlarının (T1) Ölçülmesi …….	34
3.3.6.	Spin-Spin Durulma Zamanlarının (T2) Ölçülmesi……	35
3.3.7.	Bağlanma Sabiti Kass ’ nin Hesaplanması……...	35
4.	**ARAŞTIRMA BULGULARI……**	37
5.	**TARTIŞMA ve SONUÇ……**	59
6.	**KAYNAKLAR……**	61
ÖZGEÇMİŞ…….....		63

ÖZET

KİRAL FERROSEN SCHİFF BAZI LİGANTLARİN MOLEKÜLER TANIMADA KULLANILMASI ve NMR SPEKTROSKOPİSİ İLE T_1 VE T_2 DURULMA ZAMANLARİNİN ÖLÇÜLMESİ ve BAĞLANMA SABİTLERİNİN HESAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Veysel TURAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2015

Moleküler tanıma; hidrojen bağları, metal koordinasyon, hidrofobik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri, π-π etkileşimleri, elektrostatik ve/veya elektromanyetik etkiler gibi kovalent olmayan bağlar yoluyla iki veya daha fazla molekül arasında belirli bir etkileşim anlamına gelmektedir.

Modern kimyanın en temel konusu olan kiralite çalışmalarına ilgi duyulmasının önemli nedenlerinden birisi diğer moleküllerle etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.

1960'lardan bu yana, çeşitli protein çözeltilerinde NMR, T_1 ve T_2 durulma zamanları ölçümleri yapılmaktadır. Ancak durulma zamanları ölçümlerinden yola çıkarak bağlanma sabitinin hesaplanması ile ilgili çalışmalar son yıllarda yapılmaya başlanmıştır.

Kiral ferrosen shiff bazı ligandları, stereo-seçici sentez bileşimlerin belirgin sınıfıdır ve gelişimi çok hızlıdır. Ferrosen karboksaldehit ve onların metal kompleksinden türetilen schiff bazlarının çalışılması oldukça ilgi çekici olmuştur. Ferrosenlerin asimetrik sentezlerdeki yeri ve önemi, birçok ferrosen türevlerinin kiral katalizör olarak oldukça başarılı olmalarıdır.

Bu çalışmada, sentezlenen amin tuzları ile kiral ferrosen shiff bazı schiff bazı ligantların moleküler tanıma özellikleri ^{1}H NMR yöntemi ile incelendi ve T_1(spin-örgü) ile T_2(spin-spin) durulma zamanlarından yola çıkarak bağlanma sabitleri üzerine bilgi edinildi.

Komplekslerin sabit kiral ferrosen konsantrasyonunda değişen her bir amin tuz konsantrasyonlarına karşılık ^{1}H NMR kimyasal kaymalarında doğrusallaştırma yöntemiyle bağlanma sabitleri hesaplandı.

Kiral ferrosen Shiff bazının R ve S feniletilaminlerinin enantiyomerlerle oluşturdukları komplekslerin bağlanma sabitleri sırasıyla Ka:265.96x$10^{-3}M^{-1}$ ve Ka: 273.70x$10^{-3}M^{-1}$ olarak hesaplandı. Her iki bağlanma sabitini de Lee Fielding'in (2007) araştırmalarında Ka<10^5 bulgusundan yola çıkarak zayıf bağlanma olarak adlandırabiliriz. Ancak S feniletilaminin enantiyomerlerinin oluşturdukları komplekslerde R feniletilamine göre daha kuvvetli bağlandığını göstermektedir. 1/T1'in S ve R feniletilaminlerinin konsantrasyonlarına karşı çizilen grafikleri de (Şekil 4.12-4.17) bu sonucu doğrulamaktadır.

Bu tür çalışmaların oldukça yeni ve de sınırlı sayıda olması, bağlanma sabitinin bu yöntemle bulunmasının ayrı bir öneme sahip olacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler tanıma, ^{1}H NMR titrasyonu, Kiral ferrosen Schiff bazı, T_1 ve T_2 durulma zamanları, bağlanma sabiti

ABSTRACT

CHIRAL FERRONCE SCHIFF BASE LIGANDS USE MOLECULAR DIAGNOSTICS and NMR SPECTROSCOPY WITH T_1 and T_2 RELAXATION TIMES and MEASUREMENT OF CONNECTİNG CALCULATE

MSc THESIS

Veysel TURAN

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

2015

Molecular recognition; hydrogen bonding, metal coordination, hydrophobic forces, Van der Waals forces, π-π interactions, electrostatic and/or electromagnetic effects, such as through non-covalent bonds between two or more molecules means that a specific interaction. The most important of chirality studies which is the main theme of modern chemistry is result of interaction with other molecules

Since the 1960's, NMR T_1 and T_2 relaxation times measurements are made in various protein solutions. However, the studies related the calculation of binding constants based on measurements of relaxation times have been started in recent years.

Chiral ferrocene ligands are distinct classes of stereo selective synthesis compositions and their development is very fast. Ferrocene carboxaldehyde and the study of the schiff base derived from their metal complexes have been quite interesting. The importance of ferrocene in the asymmetric synthesis, the many ferrocene derivatives as chiral catalystsis owing to quite successful

In this study, the molecular recognition properties of chiral ferrocene schiff bases ligands synthesied were analyzed by ^{1}H NMR method and having information about binding constants were obtained from T_1 and T_2 relaxation times. Such studies are fairly new and the limited number, therefore It is worth to calculate of binding constants by this method.

Association constants of the chiral ferrocene for R or S enantiomer were calculated from linearization fitting obtained from varying concentrations of each enantiomer against ^{1}H NMR chemical shifts in the presence of a constant ferrocene concentration.

Binding constants of chiral ferrocene complex formation with R and S phenylethylamine enantiomers are calculated as Ka:265.96x$10^{-3}M^{-1}$ and Ka: 273.70x$10^{-3}M^{-1}$, respectively. Both binding constant of Lee Fielding's (2007) research Ka < 10^5 based on the

findings can call to poor connect. However, indicate that S phenylethylamine of the complexes formed by the enantiomer R phenylethylamine to connect more strongly. 1 / T_1, S and R phenylethylamine graph plotted against the concentration (Fig 4.12-4.17) confirms this result.

Keywords: Molecular recognition, Binding constant, ^{1}H NMR titration, Chiral schiff bases, T_1 and T_2 relaxation times

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		**Sayfa**
Çizelge 3.1.	Konukçu kiral ferrosen shiff bazı ile konuk R feniletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri	33
Çizelge 3.2.	Konukçu kiral ferrosen shiff bazı ile konuk S feniletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri	33
Çizelge 3.3.	Konukçu kiral ferrosen shiff bazı ile konuk R naftiletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri	34
Çizelge 3.4.	Konukçu Kiral ferrosen shiff bazı ile konuk S naftiletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri	34
Çizelge 4.1.	$7x10^{-3}$M R ve S Feniletilamin, R ve S Naftiletilamin konukçu-konuk kompleksinin δ (kimyasal kayma), 1/Δδ (1/ kimyasal kayma farkı), [H] (konukçu konsantrasyonu), [G] (konuk konsatrasyonu), Ka, T_1, T_2, $1/T_1$, $1/T_2$ çizelgesi	58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Ferrosen molekülünün sandviç yapısı	3
Şekil 2.1.	Spin ve presesyon hareketleri	7
Şekil 2.2.	Longitudinal manyetizasyon: Dış manyetik alan içerisinde paralel dizilen protonların oluşturduğu net bir manyetizasyon (M)	8
Şekil 2.3.	H çekirdeğin çift kuantum sayısının gösterimi	13
Şekil 2.4.	T1 spin örgü durulma zamanının oluşum süreci	17
Şekil 2.5.	Dış manyetik alanın etkisi ile elektronların oluşturduğu B′ alanı	22
Şekil 2.6.	Elektron aracılığıyla α ve β çekirdeklerinin yönelimleri	25
Şekil 2.7.	Pascal üçgeni, etkileşen protonların oluşturduğu çizgi sayısı ve çizgi şiddetleri	27
Şekil 3.1.	Kiral ferrosen Shiff Bazının ($C_{19}H_{25}NFe$) açık formülü	29
Şekil 3.2.	R Feniletilamin(a), S Feniletilamin(b) tuzlarının açık formülleri	30
Şekil 3.3.	R Naftiletilamin(c) ve S Naftiletilamin(d) tuzlarının açık formülleri	31
Şekil 4.1.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.000M konsantrasyonda Kimyasal kayma spektrumu	41
Şekil 4.2.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.003M konsantrasyonda Kimyasal kayma spektrumu	41
Şekil 4.3.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.006M konsantrasyonda Kimyasal kayma spektrumu	42
Şekil 4.4.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.000M konsantrasyonda T_1 spektrumu	43
Şekil 4.5.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.003M konsantrasyonda T_1 spektrumu	43
Şekil 4.6.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.006M konsantrasyonda T_1 spektrumu	44
Şekil 4.7.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.000M konsantrasyonda T_2 spektrumu	45
Şekil 4.8.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.003M konsantrasyonda T_2 spektrumu	45
Şekil 4.9.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.006M konsantrasyonda T_2 spektrumu	46

Şekil 4.10.	7x10-3M R feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi	47
Şekil 4.11.	7x10-3M R feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1 spin-örgü durulma zamanlarının konsantrasyonla değişimi	47
Şekil 4.12.	7x10-3M R feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için 1/ T_1'in konsantrasyonla değişimi	48
Şekil 4.13.	7x10-3M R feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin K_{ass} (bağlanma sabiti) grafiği	48
Şekil 4.14.	$7x10^{-3}$M R feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi	49
Şekil 4.15.	$7x10^{-3}$M R feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi	49
Şekil 4.16.	$7x10^{-3}$M S feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi	50
Şekil 4.17.	$7x10^{-3}$M S feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1 spin-örgü durulma zamanlarının konsantrasyonla değişimi	50
Şekil 4.18.	$7x10^{-3}$M S feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi	51
Şekil 4.19.	$7x10^{-3}$M S feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin K_{ass} (bağlanma sabiti) grafiği	51
Şekil 4.20.	$7x10^{-3}$M S feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi	52
Şekil 4.21.	$7x10^{-3}$M S feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi	52
Şekil 4.22.	$7x10^{-3}$M R naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için Kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi	53
Şekil 4.23.	$7x10^{-3}$M R naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1'in konsantrasyonla değişimi	53
Şekil 4.24.	$7x10^{-3}$M R naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi	54
Şekil 4.25.	. $7x10^{-3}$M R naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi	54
Şekil 4.26.	$7x10^{-3}$M R naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi	55

Şekil 4.27.	$7x10^{-3}$M S naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için Kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi	55
Şekil 4.28.	$7x10^{-3}$M S naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1 spin-örgü durulma zamanlarının konsantrasyonla değişimi	56
Şekil 4.29.	$7x10^{-3}$M S naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi	56
Şekil 4.30.	$7x10^{-3}$M S naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi	57
Şekil 4.31.	$7x10^{-3}$M S naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi	57

KISALTMA ve SİMGELER

DMSO	: Dimetilsülfoksit
$CDCL_3$	: Triklormetan (Kloroform)
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
^1H NMR	: Hidrojen NMR'ı
Ka	: Bağlanma sabiti (K_{ass})
δ	: Kimyasal kayma
$\Delta\delta$	: Kimyasal kayma farkı
[H]	: Konukçunun Molar konsantrasyonu (M)
[G]	: Konakın Molar konsantrasyonu (M)
T_1	: Spin-örgü durulma zamanı (saniye)
T_2	: Spin-spin durulma zamanı (saniye)
M	: Molar konsantrasyon

1. GİRİŞ

1.1. Moleküler Tanıma

1.1.1. Moleküler Tanımada Kullanılan Model Sistemler

Moleküler ve enantiomerik tanıma olayı, biyolojinin, kimyanın ve fiziğin farklı işlemlerinde önemli rol oynar. Bir enantiyomerin derişiminin belirlenmesi, enantiyomerlerin ayrılması, kataliz reaksiyonları ve biyokimyasal yolla şeker ve aminoasitlerin tek enantiyomerik formunun elde edilmesi bunlardan bazılarıdır. (Azizoğlu 2014).

Moleküler tanımada Oi ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmalarda; hidrojen bağları, metal koordinasyon, hidrofobik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri, π-π etkileşimleri, elektrostatik ve/veya elektromanyetik etkiler gibi kovalent olmayan bağlar yoluyla iki veya daha fazla molekül arasında belirli bir etkileşim anlamına gelmektedir (Fasiroğlu 2014).

Kimyacılar, moleküler tanıma özelliğine sahip yapay molekül veya moleküler sistemler tasarlanabileceğini göstermişlerdir. Böylesi bir sistemin en eski örneklerinden biri, spesifik katyonlara bağlanabilen taç eterleridir. O zamandan beri başka yapay sistemler de oluşturulmuştur.

Doğada enzimler çarpıcı derecede seçici özellik gösterirler. Enzimatik reaksiyonlar öyle seçici bir şekilde katalizlenir ki reaksiyonlar her zaman tek bir enantiyomer verecek şekilde gerçekleşir (Azizoğlu 2014).

Moleküler tanıma sistemleri statik moleküler tanıma ve dinamik moleküler tanıma olarak ikiye ayrılabilirler. Statik moleküler tanıma, bir anahtar ve kilit deliği arasındaki etkileşime benzetilir; bir konukçu molekülü ile bir konuk molekül arasında meydana gelen 1:1 tipli bir kompleksleşme tepkimesidir, bunun sonucu bir konukçu-konuk kompleksi oluşur. Gelişkin statik moleküler tanıma elde etmek için spesifik konuk moleküller için tanıma yerleri oluşturmak gerekir.

Dinamik moleküler tanıma durumunda, birinci bağlanma yerindeki birinci konuk, ikinci bağlanma yerindeki iki konuğun bağlanma sabitini etkiler (Shinkai ve ark. 2001).

Pozitif alosterik sistemlerde birinci konağın bağlanması ikinci konağın bağlanma sabitini artırır. Buna karşın negatif alosterik sistemlerde bunun tersi olur, bağlanma sabiti azalır. Bu tip moleküle tanımanın dinamik özelliği önemlidir çünkü biyolojik sistemlerde bağlanmanın düzenlenmesi için bir mekanizma sağlar. Kimyasal sensör ve moleküler makine uygulamaları için dinamik moleküler tanıma üzerinde araştırmalar sürmektedir (Fielding 2007).

İlk olarak Carm ve arkadaşları, kiral taç eterleri sentezlemişler ve bunların bazı amonyum tuzlarına karşı enantiyo seçiciliklerini incelemişler. Bu çalışmaların öncülüğünde organik kimyada, birçok kiral yapay ligand sentezlenmeye başlanmış ve çalışılmıştır (Carm ve ark. 1987).

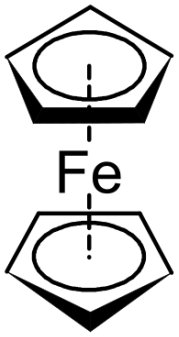
Amin veya protonlanmış amin bileşiklerinin enantiyomerik tanıma çalışmalarında (Zhang ve ark. 1997), bu bileşiklerin biyolojik moleküllerin temel yapı taşı olmalarından dolayı da önemliği belirtildi. Kiral konukçu reseptör, amin enantiyomerlerle kompleks oluşturduğu sürece, potansiyel olarak bir enantiyoseçiciliğe sahiptir (Azizoğlu 2014).

1.1.2. Ferrosenler

Birçok kimyasal bileşik gibi tesadüfen bulunan ferrosen, organik geçiş metali bileşiğinin aromatik nitelikte bir türüdür ve sandviç kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir. (Pauson 2001, Federman ve ark. 2004) 1951 yılında Duquesne Üniversitesinde Pauson ve Kealy Fulvelen bileşiğini hazırlamak için siklopentadienil magnezyum bromür ile ferrik klorür reaksiyonunda fulvalen'i değil de onun yerine sağlam, parlak turuncu renkli bir toz elde etmişlerdir (Kealy 1951). NMR spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi de ferrocenenin sandviç yapısının sonuçlarını doğrulanmıştır (Eiland ve ark. 1952, Dunitz ve ark. 1956, Laszlo ve ark. 2000). Böylece 1951 yılında P. Pauson ve S. A. Miller, ferrosen denilen Fe (C_5H_5) formülündeki bileşiği sentezlemişlerdir.

Bütün sandviç yapıdaki bileşiklerde aromatik bir halka bir geçiş metaline bağlanır. Bu bağlanmada metalin halkadaki bütün karbon atomlarına uzaklığı yaklaşık aynıdır. Metal, her iki halkadaki karbon atomları ile etkileşime girer ve böylece son derece kararlı bileşikler oluşur. Sandviç bileşikleri genelde metalin bir tuzu veya karbonil bileşiğinin aromatik bileşikle uzun süre kaynatılması sonucu oluşur. Genelde

kararlı katı bileşiklerdir ve çok yaygın olarak kullanılırlar. Örneğin, ferrosen roket yakıtlarında yanma hızı katalizörü olarak kullanılmaktadır. Sandviç yapısını sonsuz kere yineleyerek uzun, çok katlı sandviç yapılar da elde etmek mümkündür. Buna örnek olarak nikolesen bileşiği verilebilir. Ancak ferrosenin penta hapto(η5) sandviç yapısını açıklayamamışlardır. Ferrosenin kendine özgü sandviç yapısı hidrokarbonlarla d-bloğu metal bileşiklerin ortaya çıkmasına öncülük etmiştir. Bu çalışmalarla birlikte organometalik kimyadaki çalışmalar hızlanmış ve 1973'de Geoffrey Wilkinson bu çalışmalardan dolayı Nobel ödülü almıştır.



Şekil 1.1. Ferrosen molekülünün sandviç yapısı

Ferrosen siklopentadienil keşfi, kimyasal sayısız π geçiş metal komplekslerini başlamış ve aynı zamanda organometalik kimya için yeni bir perde açtımıştır (Hayashi 1995).

Ferrosendeki demir atomu +2 yükseltgenme basamağındadır. Ferrosendeki C-C bağ uzunluğu 1.40 ^{o}A ve C-Fe uzunluğu 2.04 ^{o}A dur. Ferrosen havaya duyarlı bir katıdır. Vakum altında sıcaklığı yükseltildiğinde kolaylıkla süblimleşir. Suda çözünmez ancak organik çözücülerde çözünür. Ferrosenler;

$$2NaC_5H_5 + FeCl_2 \rightleftarrows Fe(C_5H_5)_2 + 2NaCl$$

tepkimesiyle elde edilir.

Ferrosenlerin yükseltgenmesi ferrosenyum katyonlarını vermekte ve ferrosenyum tuzlarını da yükseltgeyici maddeler olarak kullanılabilir. Çünkü ferrosen ürünleri oldukça inert ve kolaylıkla iyonlarına ayrılabilir. Ferrosenlerin bir ya da her iki halkasına sübstitüentler bağlanabilir. En yaygın örnekleri mono ve disübstitüe

olanlardır. Disübstitüe olanlar 1-1 ya da 1-2 izomeri olarak ortaya çıkabilir. 1-2 hetero disübstitüentler kiral özellik taşır (Ak 2010).

1.1.3. Kullanım Alanları

Ferrosen ve türevlerinin birçok uygulama alanları vardır. Petrol yakıtlarında çarpmayı önleyici maddeler olarak kullanılırlar. Bazı ferrosenyun tuzları anti kanser aktivite gösterirler. Kolaylıkla süblimleşebildiği için çeşitli fulleren ve karbon nano tüplerin saklanmasında kullanılabilir. Birçok organik reaksiyonlarda modifiye ferrosenler kullanılır. Vinil ferrosenler hazırlanabilir ve bunlar polimerlere dönüştürülebilir. Ayrıca ferrosenler kurşungeçirmez camlarda ve yeleklerde de kullanılmaktadır.

1.1.4. Kiral Ferrosenler

Ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan bir nesneye *kiral* denir. Kiral sözcüğü Yunancada el anlamında cheiros kelimesinden gelmektedir. Ayna görüntüsü ile üst üste çakışan nesne kiral olmayıp buna *akiral* denir. Kiralite, doğadaki ve bilimdeki önemli kavramlarından biridir. Biyolojik sistemlerdeki moleküllerin çoğunluğu kiraldır. Yani kimyasal yapıları ayna görüntüleriyle çakışmaz. Ferrosenin aynı siklopentadienil (cyp) halkası üzerine iki farklı grup bağlanması sonucu düzlem kiralitesi (planar chirality) dediğimiz bir kiralite ortaya çıkmaktadır. Bu da kiral katalizör sentezlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Kiral ferrosen fosfinler geçiş metal katalizli reaksiyonlarda ligand olarak çalışılmıştır. Bunlardan bazılarının zirai kimyasallar ve ilaçların sentezi gibi endüstriyel uygulamaları vardır. Ferrosenil türevleri en çok dikkat çeken kiral ligandlar sınıfından biri olarak gösterilir. Bu bileşiklerin yapısı moleküldeki farklı elementlerin sahip olduğu kiralite özelliğine olanak sağlar. Ferrosenil ligandlar kendine özgü kimyasal özelliklerinden dolayı dikkat çekmiştir (Azizoğlu 2014).

Siklopentadienil halkası üzerinde diastreoseçici metalleme ve benzillik pozisyonu üzerinde nükleofilik yer değiştirme özelliği sübstitüe ve türevlerinin geniş bir aralıkta hazırlanmasına olanak sağlar. Hem düzlemsel hem de merkez kiralite içeren simetrik birçok ferrosenil ligandların kataliz süresince çok etkili olduğu kanıtlanmıştır.

Enantiyomerik tanımada, kullanılan kiral reseptörlerin tanıma gücü, reseptörün özelliklerine bağlıdır. Bu reseptörler bazı enantiyomerik substratlarla etkileşerek, kararlı kompleks oluşturur (Azizoğlu 2014).

Ferrosen temelli kiral fosfinler ve amino fosfinler hidrojenasyon, hidrosilasyon, çapraz eşleşme tepkimeleri ve aldol kondenzasyonunda olduğu gibi birçok enantiyo seçici reaksiyonlarda da aktif katalizör olarak tanımlanmış olan geçiş metal kompleksleri oluştururlar. Düzlemsel kiral ferrosenil okzalofosfinler {Fe-PHOX}(2) çok yönlü ligandlardır. Bu ligandlar ketonların hidrojenasyonunda, transfer hidrojenasyonunda, ketonların α alkilasyonunda, rasemik alkollerin oksidatif kinetik çözümlerinde alillik sübstitüentlerde, Heck ve 1-3 dipolar siklo katılmaları gibi asimetrik sentezlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. {Fe-PHOX} ligandlar sadece okzalin halkasındaki sterojenik merkez değil aynı zamanda ferrosen varlığında düzlemsel kiraliteden dolayı önemlidirler (Özkar 2001).

1.1.5. Moleküler Tanımada Kullanılan Yöntemler

Moleküler tanımada X-ray ve UV-Görünür spektroskopisi, ESIMS (Elektrospray ionization mass spektroscopy) ve HPLC gibi yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu teknikler bağlanma modu hakkkında detaylı bilgi vermemektedir (Fasiroğlu 2011).

Son yıllarda durulma zamanları ölçümlerinden yararlanarak bağlanma sabitinin yorumlanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Yapılan bu tür çalışmaların kimyasal kaymalardan elde edilen bağlanma sabitlerinin yorumlamasını güçlendirmektedir (Fielding 2007).

Bu çalışmada, sentezlenen Amin tuzları (Öztürk ve ark. 2011) ile Kiral Ferrosen Schiff Bazı'nın ^{1}H NMR spektroskopisi ile moleküler tanıma özellikleri; kimyasal kayma ve T_1 (spin-örgü) ile T_2 (spin-spin) durulma zamanlarının ölçümleri yapılıp ve bağlanma sabitleri hesaplandı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

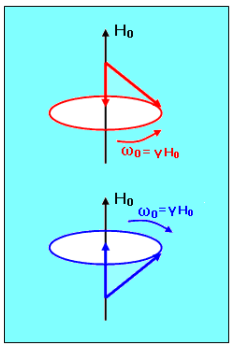
2.1. Manyetik Rezonans Spektroskopisi

2.1.1. Manyetik Rezonans

Nükleer Manyetik Rezonans çalışmalarının temeli çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır (Balcı 2004). Her elektrik akımı çevresinde bir manyetik alan oluşturur. Ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de yüklü olması nedeniyle çevresinde bir manyetik alan meydana getirir. Manyetik rezonans tekniği manyetik özelliğe sahip atomların çekirdeğinin davranışını inceler. NMR kuyu çalışmalarında ve laboratuar uygulamalarında kullanılan bir tekniktir (Fasiroğlu 2014).

Atom çekirdeğindeki manyetizmayı basit şekilde şöyle açıklayabiliriz. Atom çekirdeğini küre biçiminde ve merkezinden geçen eksen etrafında dönen bir cisim olarak düşünebiliriz. Çekirdekte protonlar bulunduğundan, çekirdek pozitif yüklüdür. Çekirdek kendi ekseni etrafında döndüğünden, pozitif yük de bu eksen etrafında bulunan dairesel yörüngelerde hareket etmektedir. Bu yükün belli bir yörünge üzerinde hareketi, elektrik akımından başka bir şey değildir. Her elektrik akımı çevresinde manyetik bir alan oluşturduğundan, ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de manyetik bir alan meydana getirir ve bir manyetik momente sahip olur. Bu manyetik moment ($\vec{\mu}$) ile gösterilir ve $\vec{\mu}$ 'nün üzerindeki ok manyetik momentin bir vektör olduğunu, bir değer ve yöne sahip olduğunu gösterir (Diren 1994, Balcı 2004).

Klasik anlamda protonların kendi eksenleri etrafındaki dönmesine (spin), bir de salınım (presesyon) hareketi eşlik eder (Şekil 2.1). Proton aynı bir topaç gibi hareket eder.

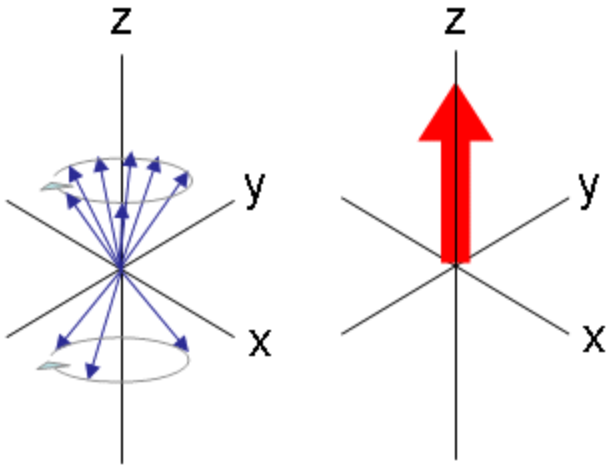


Şekil 2.1. Spin ve presesyon hareketleri

Çekirdek spini kuantum mekaniksel bir kavramdır ve çekirdeğin iç dinamiği olarak düşünülür.

Protonlar normalde rastgele yönelir veya belirli bir yönelimleri yoktur. Eğer bu protonlar güçlü bir manyetik alan içine konulacak olurlarsa tümü bu manyetik alan ile etkileşime girerek manyetik alan yönüne paralel yâda anti-paralel bir dizilim gösterirler. Dizilimlerindeki bu farklılık protonların iki farklı enerji seviyelerinde bulunmalarından kaynaklanmaktadır. Protonlar düşük enerji seviyesinde bulunma eğilimindedirler. Bundan dolayı manyetik alan yönünde bulunanların sayısı anti-paralel olanlardan daha fazladır (Diren 1994). Manyetik alan gücü arttıkça paralel dizilen protonların oranı da artmaktadır (Konez 1995).

Bu fark çok az gibi görünüyorsa da fizik kuralları bakımından oldukça önemlidir ve bu farktan dolayı o nesnede (örneğin; organda, doku da) bir "net manyetizasyon" oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 2.2. Longitudinal manyetizasyon: Dış manyetik alan içerisinde paralel dizilen protonların oluşturduğu net bir manyetizasyon (M)

Yani dış manyetik alan gücü ne kadar yüksekse protonların salınım hızı (Precession frequency) da o oranda yüksek olmaktadır. Atomların sabit bir manyetik alan içerisinde salınımları sabittir ve Larmor denklemiyle ifade edilir (Diren 1994).

$$\omega_0 = \gamma . B_0$$

şeklindedir.

ω_0 : Salınım frekansı (Precession frequency Hz veya MHz)

γ : Giromanyetik oran (her çekirdek için sabit)

B_0 : Tesla cinsinden manyetik alan gücü

2.1.2. Rezonans Koşulu ve Rezonans Olayı

Spin kuantum sayısı $I \rangle 0$ olan çekirdekler manyetik alana getirildikleri zaman, manyetik kuantum sayılarına göre belirli enerji seviyelerine dağılırlar. İki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı:

$$\Delta E = E_{antiparalel} - E_{paralel} = \frac{1}{2}\frac{\gamma.h.H_0}{2\pi} - \left(-\frac{1}{2}\frac{\gamma.h.H_0}{2\pi}\right)$$

$$E = \frac{\gamma.h.H_0}{2\pi} \qquad (2.1.)$$

şeklindedir (Balcı 2004).

Diğer taraftan radyasyon enerji formülü

$$\Delta E = h\upsilon \qquad (2.2.)$$

dür. (2.1) ve (2.2) denklemlerin eşitliğinden,

$$E = \frac{\gamma.h.H_0}{2\pi}$$

$$\upsilon = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)H_0$$

rezonans formülünü elde edilir.

Bu formül tüm NMR deneylerinde rezonans koşulunu ortaya koymaktadır. Tüm NMR deneyleri, alt enerji seviyesinde bulunan bir çekirdeğin (manyetik alan içerisinde) dışarıdan verilen bir enerji ile üst enerji seviyesine geçmesi ile gerçekleşir. Proton manyetik alana getirildiği zaman görmüş olduğumuz gibi iki farklı enerji seviyesine yarılır. Alt seviyede bulunan proton (manyetik momenti manyetik alan ile paralel olan) enerji alarak üst seviyeye geçer.

Rezonans olayı için dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji kadar olmalıdır. Rezonans formülünden de kolayca anlaşılabileceği gibi NMR spektrometreleri iki ayrı prensibe göre çalışır:

1. Alan sabit tutulur, frekans taranır: Frequency-Sweep Yöntemi

2. Frekans sabit tutulur, alan taranır: Field-Sweep Yöntemi

Alan tarama daha çok uygulanan yöntemdir. Her iki yöntemde de parametrelerin biri sabit tutulup, diğeri değiştirildiğinden, bu iki yönteme genel olarak *Değişken Dalga Yöntemi (Continuous Wave - CW)* adı verilir. Diğer izotopların NMR spektrumlarının kaydedilmesinde CW-Yöntemi yeterli değildir. Bu nedenle yakın bir zamanda geliştirilmiş ve uygulama sahası her geçen gün daha da artan *Fourier Transform (ft)* yöntemi uygulanır (Balcı 2004) .

2.1.3. Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı

Elektronlarda olduğu gibi atom çekirdeklerinin de spin kuantum sayılan vardır. Çekirdeğin spin kuantum sayısı "I", çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Spin kuantum sayısı bir elementin izotopları için farklı değerler alır. Çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayılarına göre spin kuantum sayıları belirlenemez. Ancak, proton ve nötronların sayıları ile spin kuantum sayıları arasında geçerli olan bazı kurallar vardır. Buna göre atom çekirdekleri içerdikleri proton ve nötron sayılarına göre üç grup altında toplanır.

2.1.3.1. Çift-Çift Çekirdekler

Kütle numaraları ve atom numaraları çift olan elementler bu gruba girerler. Bu izotopların proton ve nötron sayıları çifttir. ^{12}C ve ^{16}O örnek verilebilir. ^{12}C ' nin çekirdeğinde 6 proton ve 6 nötron bulunur. Bu gruba dâhil olan tüm izotopların spin kuantum sayıları I=0' dır.

2.1.3.2. Tek Çekirdekler

a) Tek-tek çekirdekler

Kütle numaraları ve atom numaraları tek olan elementlerdir. Bu gruptaki elementlerin proton sayıları tek, nötron sayıları çifttir. ^{1}H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P izotopları

örnek verilebilir. H bir proton içerir, nötronu yoktur. ^{19}F 'un 9 protonu (tek) ve 10 nötronu (çift) vardır.

b) Tek-Çift Çekirdekler

Kütle numaraları tek, atom numaralan çift olan elementlerdir. Bu gruba ait olan elementlerin proton sayıları çift, nötron sayıları tektir. Örneğin, ^{13}C , ^{17}O , ^{33}S bu gruba giren izotoplardan bazılarıdır. ^{13}C 'n 6 protonu (çift) ve 7 nötronu (tek) vardır. Aynı şekilde ^{17}O de 2a ve 2b grubuna dâhil olan elementlerin spin kuantum sayıları $I = 1/2$ ve bunun tek katlarıdır.

$$I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots \text{gibi}$$

2.1.3.3. Çift-Tek Çekirdekler

Kütle numaraları çift atom numaraları tek olan elementlerdir. Bu gruba dâhil olan izotopların nötron ve proton sayıları tektir. $^{2}H(D)$, ^{10}B , ^{14}N , ^{18}O örnek olarak verilebilir. $^{2}H(D)$ 'nin 1 protonu (tek) ve 1 nötronu (tek) vardır. ^{14}N 'un de 7 protonu ve 7 nötronu bulunur. Bu grupta bulunan elementlerin spin kuantum sayıları tam sayılardan oluşur.

$$I = 1, 2, 3, \cdots \text{gibi.}$$

Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının $I \rangle 0$ olması gerekir. Spin kuantum sayıları $I = 0$ olan elementler NMR da aktif olmayan elementlerdir (Balcı 2004).

Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için ikinci durum olarak protonların uygun bir sayıda olması gereklidir. Neden? Düşünelim ki bir atom çekirdeğinde 2 proton olsun. Bunların spin hareketi olduğunu kabul edelim. Her ikisinin de küçük birer mıknatıs çubuğu olduğunu kabul edersek bu iki protonun manyetik vektörleri birbirini nötralize edeceğinden atomda "*Net Manyetizasyon*" oluşmayacaktır. Bu nedenle NMR görüntülemede, manyetizasyon oluşması için "tek sayıda" proton içeren çekirdekler gerekli olmaktadır. Bu görüş ışığında $C^{13}, F^{19}, Na^{23}, P^{31}$ atomlarının MR görüntüleme için uygun olabileceklerini söyleyebiliriz. Nitekim halen sürmekte

olan araştırmalar bu atomları kullanarak MR görüntüsü elde etmeyi amaçlamaktadır (Diren 1994, Balcı 2004).

2.1.4. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özellikleri

NMR manyetik momenti olan çekirdekte gözlemlenen bir olgudur (Kenyon 1990-1992). Klasik fizikten bilindiği üzere, bir eksen etrafında dönen bir cisim $\vec{P}$ gibi bir açısal momentuma sahiptir. Atom çekirdeği de ekseni etrafında döndüğünden, çekirdeğin de açısal momentumu vardır. Çekirdeğin ekseni etrafında dönme olayına *çekirdek spini* denir.

Açısal momentum ile manyetik momentum arasında

$$\mu = \gamma.P$$

bağlantısı vardır. Burada

μ : Manyetik moment

P : Açısal momentum

γ : Gyro-manyetik oran

olup, Gyro manyetik oran γ her element için ayrı değerlere sahiptir.

2.1.5. Atom Çekirdeğinin Açısal Momentumu ve Manyetik Kuantum Sayıları

Atom çekirdeğinin en önemli özelliklerinden birisinin, çekirdeğin kendi ekseni etrafında dönmesinden meydana gelen manyetik moment ve açısal momentumun olduğunu söyledik. Klasik fizikte açısal momentum her değeri alabilir. Ancak kuantum fiziğinde açısal momentum her değeri alamaz. Açısal momentumun alabileceği değerler kuantumlaşmıştır. Yani açısal momentum atomik ölçülerde belirli değerler alabilir. Açısal momentumun alabileceği değerler;

$$P = \frac{h}{2\pi} m$$

şeklinde ifade edilir.

Burada, h :Planck Sabiti ve m :manyetik kuantum sayısıdır. O halde bir çekirdeğin açısal momentumu, o çekirdeğin manyetik kuantum sayılarına göre değişir.

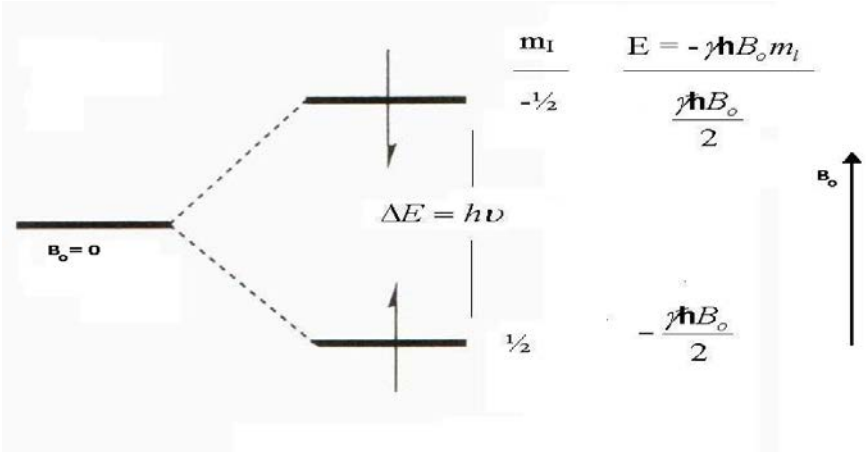
Manyetik kuantum sayısı, spin kuantum sayısı belirli ise, $2I+1$kadar değer alır (Apaydın 1996, Balcı 2004).

Bu eşitliğe göre, bir çekirdeğin Spin kuantum sayısı $I=1/2$ ise,

$$m=2\frac{1}{2}+1=2$$

olduğundan bu çekirdeğin 2 manyetik kuantum sayısı vardır. Bu sayılar çekirdeklerin, manyetik bir alana maruz kaldıkları zaman yarıldıkları enerji seviyelerini verir.

Dış alana dik bir RF alanı uygulanırsa, seviyeler arasında geçişler meydana gelir.



Şekil 2.3. H çekirdeğin çift kuantum sayısının gösterimi

Manyetik kuantum sayısı ile spin kuantum sayısı arasındaki bağlantıyı inceledikten sonra, tekrar açısal momentuma dönelim. Açısal momentuma manyetik kuantum sayısına göre değişmektedir.

$$P=\frac{h}{2\pi}m$$

Formülünde manyetik kuantum sayısı m'in değerlerini yerlerine koyarsak açısal momentumun değerleri bulunur. Manyetik bir alan olmadığı zaman manyetik moment gelişigüzel yönlenir. Dış manyetik alan altındaki tüm atomların çekirdekleri statik manyetik alan doğrultusunda sıralanmıştır. Buna göre çekirdeğin ekseni etrafında

dönmesi olayına çekirdek spini denir. Bir çekirdeğin açısal momentumu ile manyetik momenti arasında;

$$\mu = \gamma P$$

bağıntısı vardır (Dunn ve ark. 2002).

Bu formülde açısal momentum P 'nin değerlerini yerine koyarsak,

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} m$$

formülünü elde ederiz. Bu eşitlik bize yalnız açısal momentumun değil, aynı zamanda manyetik momentumun da kuantumlaşmış olduğunu, yani belirli değerler alabileceğini göstermektedir (Balcı 2004).

2.1.6. Manyetik Bir Dipolün Manyetik Alanda Enerjisi

Klasik elektrodinamik kurama göre, alanı A olan bir dairesel sarımdan geçen I akımı, sarım düzlemine dik doğrultuda ve akım şiddeti ile alanın büyüklüğüne bağlı bir manyetik moment oluşturur. Öyleyse değişmez bir eksen etrafında dönen her yüklü parçacık, bu hareketinden ötürü bir manyetik alana sahiptir (Apaydın 1991).

Manyetik bir dipol, şiddeti B_0 olan manyetik bir alana getirildiği zaman, dipolün belirli bir potansiyel enerjisi oluşur. Bu enerji, manyetik alanın şiddetine B_0 ve dipolün manyetik momentine bağlı olup

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B}_0$$

şeklinde ifade edilir. Burada

μ : Manyetik moment

B_0 : Manyetik alan şiddeti

Enerji için bu klasik eşitliği, spinin I_z bileşenini bir işlemci gibi alarak, enerji işlemcisi (Hamiltoniyen) için;

$$\widehat{H_z} = -\gamma\hbar\vec{I_z}\vec{B_0} \qquad (2.3.)$$

ile verilir. Burada, $\widehat{H_z}$ işlemcisine Zeeman Hamiltoniyeni denir. $\widehat{H_z}$ ile I_z birbiri ile orantılı olduğundan, aynı öz fonksiyonlara sahiptirler. $\widehat{H_z}$ 'nin özdeğerleri,

$$E_m = -B_0 \gamma \hbar m$$

olarak elde edilir.

2.1.7. Enerji Seviyelerinin Dağılımı

Bir numune manyetik alan içerisine getirildiği zaman, protonların bir kısmı manyetik alana paralel, bir kısmı anti-paralel olarak yönlenir. İki seviye arasında bir enerji farkı varsa, termal bir denge oluşur. Şiddeti B_0 ile gösterilen manyetik alanla aynı (paralel) yönde yönelme spin sayısı N_α düzeyi, ters (anti-paralel) yönde yönelme spin sayısı ise N_β düzeyi olarak adlandırılsın. Ayrıca $\uparrow \beta$ düzeyine karşı gelen enerji E_β, $\downarrow \alpha$ düzeyine karşılık gelen enerji E_α olsun. Manyetik sistemde termal (ısıl) denge kurulduğu zaman spinlerin sayısı,

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\left(E_\alpha - E_\beta\right)}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Maxwell-Boltzman yasası ile belirlenir (Apaydın 1991).

N_α : Üst seviyede (anti-paralel) olan protonların sayısı

N_β : Alt seviyede(paralel) olan protonların sayısı

ΔE : İki seviye arasındaki enerji farkı

k : Boltzman sabiti

T : Sıcaklık

ΔE ' nin değerini yukarıdaki denklemde yerine konulursa,

$$\frac{N}{N} = e^{\frac{\gamma h H_0}{kT}} \approx 1 - \frac{\gamma h H_0}{2\pi kT}$$

elde edilir (Balcı 2004).

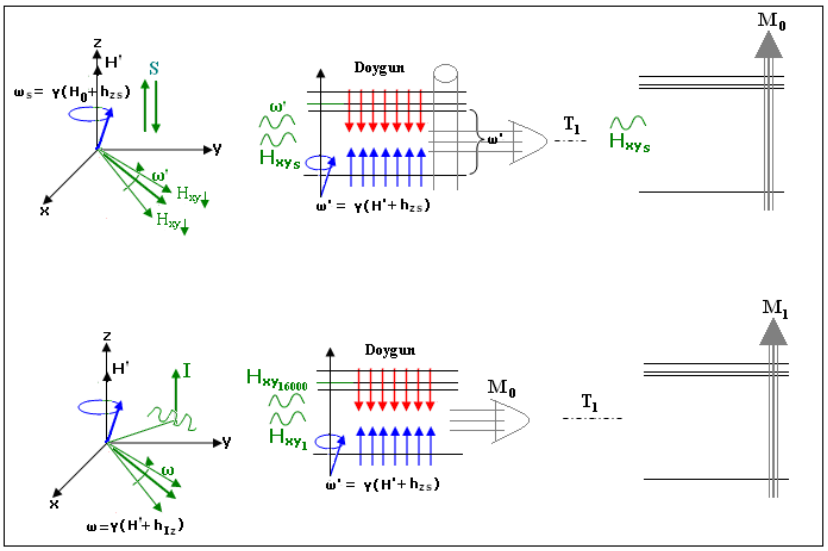
2.1.8. Durulma Olayı (Relaxation)

Protonların üst seviyede iken fazla enerjilerini dışarıya vererek tekrar alt seviyeye dönmelerine *"durulma"* denir. Durulma için geçen zamana "*durulma zamanı*" denir. İki çeşit durulma vardır.

1. Spin-Örgü Durulması (Spin-Lattice Relaxation)
2. Spin-Spin Durulması (Spin-Spin Relaxation)

2.1.8.1. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1)

Çözelti içerisinde bulunan gaz, sıvı, katı, çözücü moleküllerinin hepsine örgü denir. Bu yüklü taneciklerin kendilerine özgü dönme hareketleri vardır. Bu moleküller termal hareketler sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirirler. Bu oluşan alanların bazılarının frekansı, çekirdeğin presesyon hareketinin frekansına uyar ve rezonans koşulu oluştuğundan enerji örgüye verilir. T1 ya da spin-örgü durulma zamanı, spinlerin aldıkları enerjiyi çevrelerindeki örgüye aktarmaları için geçen süreyi gösterir. Bu durulma manyetik alan doğrultusundaki durulmayı gösterdiği için boyuna durulma ya da Longitudinal mıknatıslanma olarak da bilinir. Boyuna mıknatıslanmayı ortadan kaldıran neden ise, rf puls ile bazı protonların paralelden anti-paralele (yüksek enerji seviyesine) geçişleridir. Dolayısıyla rf puls ile ortadan kaybolan boyuna manyetizasyonun yeniden oluşması için anti-paralele geçmiş olan protonların eski konumlarına (düşük enerji seviyesine) geri dönmeleri gerekir. Mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki bileşenin ısıl denge durumundaki değerine ulaşması, spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.4. T1 spin örgü durulma zamanının oluşum süreci

Boyuna mıknatıslanma, uygulanan rf puls ile bazı protonların paralelden anti-paralele geçişiyle ortadan kalkar. Dolayısıyla rf puls ile ortadan kaybolan boyuna manyetizasyonun yeniden kurulabilmesi için anti-paralele geçmiş olan protonların eski konumlarına geri dönmeleri gerekir. Mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki bileşenin ısıl denge durumundaki değerine ulaşması, ancak spin sistemi ile örgü sisteminim etkileşmesiyle olur. Spin-örgü durulması bir enerji alış-verişi olduğu için tamamen bir entalpi olayıdır (Apaydın 1996).

2.1.8.2. Spin-Spin Durulma Zamanı (T_2)

T_2 ya da spin-spin durulma zamanı, rezonans olayı ile y yönüne yatırılan mıknatıslanma vektörünün azalarak kaybolması için geçen süreye spin-spin durulma zamanı (T_2) ya da enine durulma denir.

Enine mıknatıslanmanın kaybolması, y- ekseninde olaşan mıknatıslanmanın $\left(\overrightarrow{M_y}\right)$ azalması veya tamamen kaybolması mıknatıslanma konisinin tekrar eski haline gelmesi anlamına gelmez. Enine mıknatıslanmanın azalmasını etkileyen en önemli faktör, manyetik alanın çözücü içerisinde hiçbir zaman tamamen homojen olmamasıdır. Makroskopik mıknatıslanma $\left(\overrightarrow{M_0}\right)$ bir manyetik moment demeti olduğuna göre, bunların içinde Larmor frekansları hızlı ve yavaş olan çekirdekler vardır. Böyle bir

durumda manyetik vektörler bir yelpaze gibi açılır ve xy düzleminde bulunan enine mıknatıslanmayı azaltır.

Belli bir süre sonra yelpaze gibi açılan bu manyetik momentler eşit bir şekilde xy düzlemi üzerinde dağılacak ve xy düzleminde mıknatıslanma değeri kaybolacağından, y- ekseni doğrultusunda mıknatıslanma $\overrightarrow{M_y} = 0$ olacaktır. y doğrultusunda, mıknatıslanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süreye T_2 (*spin-spin durulma zamanı*) denir.

Enine durulmayı etkileyen iki önemli faktörleri araştıran Balcı (2004), manyetik vektörleri xy-düzleminde bulunan çekirdeklerin bir enerji alış verişi sonucu eski konumlarına dönüşmeleri, ikincisi; manyetik alanın homojen olmamasından dolayı çeşitli birim hücrelerde bulunan çekirdeklerin Larmor frekanslarının farklı olmasıdır. Birinci olay bir entalpi olayı, ikinci olay ise entropi olayıdır (Fasiroğlu 2011).

2.1.9. Durulma Mekanizması Türleri

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

1- Dipolar Durulma
2- Spin-Rotasyon Durulma
3- Paramanyetik Durulma
4- Kuvadropolar Durulma

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

2.1.9.1. Dipolar Durulma

Dipol-dipol etkileştirmesini oluşturmak için $\overrightarrow{B_0}$ manyetik alanı içinde manyetik momentleri $\overrightarrow{\mu_1}$ ve $\overrightarrow{\mu_2}$ olan iki dipolü göz önüne alalım. Çekirdek manyetik momenti $\overrightarrow{\mu_1} = \gamma_1 \hbar \overrightarrow{I^{(1)}}$ olan çekirdek (1), manyetik bir dipol dür ve $\overrightarrow{\mu_2} = \gamma_2 \hbar \overrightarrow{I^{(2)}}$ olan çekirdek (2)'nin yerleşim yerinde bir manyetik alan oluşturur. Sonuç olarak çekirdek (2), $\overrightarrow{B_0}$ dış manyetik alan artı $\overrightarrow{B_0}$ 'dan doğal olarak çok daha küçük olan bir ΔE yerel alanı görür.

Yerel alan, spin (1)'in kuantum durumuna bağlıdır. Benzer şekilde, spin (1)'in yerleşim yerinde oluşturulan yerel alan da spin (2)'nin kuantum durumuna bağlıdır. Yerel alan kendisini çekirdek manyetik rezonans spektrumundaki çekirdeklerin yarılması biçiminde belli eder. Örneğin, $I^{(2)} = 1/2$ olduğu zaman, spin (1)'in yerleşim yerindeki ΔE'nin değeri, spin (2)'nin $+1/2$ veya $-1/2$ durumunda olup olmadığına bağlı olarak iki mümkün değerden birini alabilir. Her iki durum örnekte mümkün olduğundan, spin (1)'in spektrumdaki çizgisi ikiye yarılmış olacaktır. Çekirdek dipol momenti tarafından oluşturulan yerel alan yoluyla iki spinin etkileşmesi, dipolar etkileşme olarak bilinir (Bahçeli 1996).

Klasik elektromanyetik kuramına göre, aralarında r uzaklığı olan $\overrightarrow{\mu_1}$ ve $\overrightarrow{\mu_2}$ olan iki manyetik dipol arasındaki etkileşme enerjisi,

$$\mathrm{H} = \frac{\overrightarrow{\mu_1}\overrightarrow{\mu_2}}{r^3} - \frac{3\left(\overrightarrow{\mu_1}\vec{r}\right)\left(\overrightarrow{\mu_2}\vec{r}\right)}{r^5} \qquad (2.4)$$

olarak yazılır.

$I_1 = I_2 = I$ durumunda T_1 ve T_2 değerleri,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10}\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\left\{\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right\} \qquad (2.5.)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20}\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6}\left\{3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right\} \qquad (2.6.)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada,

γ : protonun jiromanyetik oran sabiti

r : proton-proton çekirdekler arası uzaklık

ω : Larmor açısal frekansı

τ_c : ilgi zamanı

2.1.9.2. Spin-Rotasyon Durulma

Bir molekül içinde küçük atom veya atom gruplarının rotasyon hareketleri sonucunda oluşturdukları değişken manyetik alanların etkisi spin rotasyona neden olur. Karakteristik özellikleri; küçük moleküller ya da büyük moleküllerin serbestçe dönen kısımlarında, yüksek sıcaklıklarda, metil gruplarında bu mekanizma görülür. Spin-rotasyon mekanizması ayrıca NOE etkilerinin azalmasına ya da kaybolmasına neden olur (Fasiroğlu 2011).

Spin-rotasyon durulma mekanizması düşük yoğunlukta ve yüksek sıcaklıklarda özellikle de gaz ve süper akıcı sıvılarda önemli rol oynar (Bai ve Yonker 1998).

Bu rölaksasyon;

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3}\frac{kc^2 I}{\hbar^2}(T)\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau^2}$$

c : spin-rotasyon sabiti

k : Boltzman sabiti

τ : Korelasyon zamanı

T : Sıcaklık

I : Eylemsizlik momenti

2.1.9.3.Paramanyetik Durulma

Dipolar durulma mekanizmasının diğer bir örneği çiftleşmemiş elektronlar tarafından oluşturulur.

Elektronun manyetik momenti, protonun manyetik momentinin yaklaşık olarak 1000 katı kadardır, bu nedenle çözücü içerisinde bulunan çözünmüş oksijen (oksijen paramanyetik özelliğe sahiptir) veya paramanyetik safsızlıklar durulmayı hızlandırır (Balcı 2004).

Eşleşmemiş elektron içeren bir çekirdeğin durulma zamanını tanımlamak için yaygın olarak Solomon-Bloembergen eşitliği kullanılır;

$$\frac{1}{T_{1.M}} = \frac{2}{15}\frac{\gamma_I^2 g^2 s(s+1)}{r^6}\left[\frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1+\omega_s^2\tau_c^2}\right] + \frac{2}{3}s(s+1)\frac{A^2}{\hbar^2}\left(\frac{\tau_e}{1+\omega_s^2\tau_e^2}\right)$$

$$\frac{1}{T_{2.M}} = \frac{1}{15}\frac{\gamma_I^2 g^2 s(s+1)\beta^2}{r^6}\left[4\tau_c + \frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{13\tau_c}{1+\omega_s^2\tau_c^2}\right] + \frac{1}{3}s(s+1)\frac{A^2}{\hbar^2}\left(\frac{\tau_e}{1+\omega_s^2\tau_e^2} + \tau_e\right)$$

Burada;

r : Proton ve elektron (ya da iyon) arası uzaklık

ω_s : Elektronun Larmor presesyon frekansı

ω_e : Çekirdeğin Larmor presesyon frekansı

τ_c : Dipolar etkileşimlerinin korelasyon zamanı

τ_e : Skaler etkileşimlerinin korelasyon zamanı

β : Bohr magnetonu

s : Elektronun spin kuantum sayısı

A : Hiper ince bağlanma sabiti

g : Elektronun g faktörü

Birinci eşitlik dipolar, ikinci eşitlik ise skaler katkıları ifade ediyor. Bu eşitliklerde $\omega_s \gg \omega_e$ ve $\tau_c \neq \tau_e$ olduğu varsayılır (Jardetzky ve Roberts 1981).

2.1.9.4.Kuvadropolar Durulma

Kuvadropol durulma, genelde spin kuantum sayısı $I \rangle 1/2$ olan çekirdeklerde baskındır. Spin kuantum sayısı $1/2$ olan çekirdeklerde yük küresel olarak dağılır ancak spin kuantum sayısı $I \rangle 1/2$ olan çekirdeklerde yük dağılımı yayvan veya basık küresel şekil alır. Bu atomlar üzerine elektron yoğunluğu simetrik olarak dağılmamıştır. Asimetrik yük dağılımı elektrik alan gradyenti oluşturur, bu da durulma zamanlarını etkiler (Balcı 2004).

Kuvadropolar durulma zamanı,

$$\frac{1}{T_1}=\frac{3}{10}\pi^2\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{e^2Q.q_z}{\hbar}\right)^2\tau_c$$

ifade edilir. Burada, η asimetrik elektrik alan ve $e^2Q.q_z/\hbar$ kuvadropolar çiftlenim sabitidir.

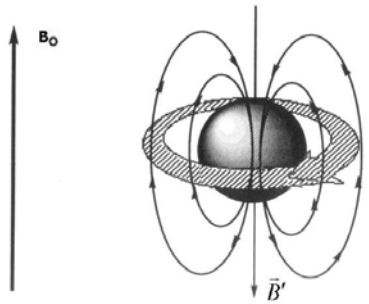
Bu rölaksasyon mekanizmasının etkinliği kuvadropolar çiftlenim sabitine bağlıdır. Eğer Q küçük ise (örneğin ^2H ve ^6Li) spin kuantum sayısı $1/2$ olan çekirdekler gibi davranır; Q büyük ise çok kısa olur ve gözlemlemek çok zor olur. Kuvadropolar durulma düşük sıcaklıklarda rölaksasyonu hızlandırır (Fasiroğlu 2011).

2.1.10. Kimyasal Kayma

Yalıtılmış veya serbest bir çekirdek $\overrightarrow{B_0}=B_0\vec{k}$ gibi durgun bir dış manyetik alan içerisine konulduğunda, çekirdeğin gözlenen frekansı $\omega_0=\gamma B_0$ olduğu görülür.

Ancak çekirdekler, içinde bulundukları dış manyetik alandan farklı bir manyetik alan etkisinde kalırlar. Çünkü çekirdekleri çevreleyen elektronlar küresel bir dağılım gösterir. Sistem üzerine uygulanan dış manyetik alan öncelikle küresel yapıdaki elektron dağılımında bir kutuplanma oluşturur. Yani molekül içinde bir elektriksel akım doğar.

Bu elektriksel akım, çekirdeğin bulunduğu yerde indüksiyon yolu ile sekonder bir manyetik alan yaratır. Oluşan manyetik alanın yönü (Şekil 2.4.), dış manyetik alanın yönüne zıttır.



Şekil 2.5. Dış manyetik alanın etkisi ile elektronların oluşturduğu B′ alanı (Balcı 2004)

Bu durum, $\overrightarrow{B_0}$ 'dan farklı bir toplam manyetik alan gören çekirdeğin rezonans frekansında kaymaya neden olur. Bu kaymaya kimyasal kayma, büyüklüğü ise çekirdek çevresindeki elektron yoğunluğu ile uygulanan $\overrightarrow{B_0}$ manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Buna göre çekirdeğin gördüğü etkin alan,

$$\overrightarrow{B} = \overrightarrow{B_0} - \sigma\overrightarrow{B_0} \qquad (2.7.)$$

olur. Burada σ "*ekranlaşma sabiti* ya da *kimyasal kayma sabiti*" denilen küçük boyutsuz bir sabittir ve ppm (parts per million) cinsinden ifade edilir (1ppm=10^{-6}) (Bahçeli 1996).

Elektronlar tarafından ekranlanmış bir çekirdekte Zeeman enerji terimi,

$$\hat{\mathrm{H}}_{cs} = -\gamma\hbar\left(1-\sigma\right)\overrightarrow{B_0}\overrightarrow{I_z} \qquad (2.8.)$$

dır. $\hat{\mathrm{H}}_{cs}$ operatörüne *kimyasal kayma operatörü* denir.

Kimyasal kaymanın sonucu olarak, gerçek rezonans frekansı Larmor frekansından biraz farklı olur ve bu frekans,

$$\omega = \gamma B_0\left(1-\sigma\right) \qquad (2.9.)$$

olarak yazılır. σ ekranlaşma sabitine gelen katkılar; taban durumundaki elektron dağılımına bağlı dia-manyetik katkılar, uyarılmış durumdaki elektronlara bağlı paramanyetik katkılar, yakın komşu atomların getirdiği katkılar, elektronların atomlar arasındaki hareketlerine karşılık gelen atomlar arası akım ya da halka atomların oluşturduğu katkılar şeklinde sıralanabilir.

NMR spektroskopisinde ekranlaşmadan doğan bu kayma, bir karşılaştırma maddesine göre ölçülür. Yaygın bir şekilde kullanılan madde $Si(CH_3)_4$, yani tetrametilsilan (TMS)'dır. TMS'in ekranlaşma katsayısı σ_c, rezonans frekansı ω_c ve gözlenen molekülünkiler ise σ_x ve ω_x olsun. Frekans taramalı bir spektrometrede, (2.9) bağıntısından;

$$\omega_T = \omega_0(1-\sigma_T) \qquad (2.10.)$$

ve

$$\omega_x = \omega_0(1-\sigma_x) \tag{2.11.}$$

yazılır. Buradan,

$$\omega_x - \omega_T = \omega_0(\sigma_T - \sigma_x) \tag{2.12.}$$

bulunur. Pratikte,

$$\delta = 10^6(1-\sigma_T) \tag{2.13.}$$

bağıntısına *kimyasal kayma* adı verilir. O halde, (2.12) bağıntısından yararlanarak,

$$\delta = 10^6 \frac{\omega_x - \omega_T}{\omega_0} \; ppm \tag{2.14.}$$

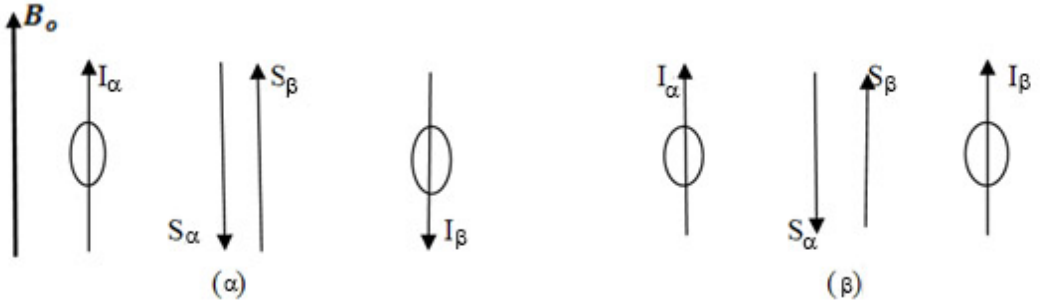
yazılırsa, TMS'e göre kimyasal kayma, rezonans frekansları cinsinden ifade edilmiş olur (Apaydın 1996, Balcı 2004).

2.1.11. Spin-Spin Çiftlenimi

Spin-spin çiftlenimi ya da skaler etkileşim olarak bilinen bu etkileşme, elektron bulutu aracılığıyla bir çekirdeğin başka bir çekirdek ile etkileşmesi, başka bir deyişle dolaylı spin-spin etkileşme sürecidir.

Çekirdek spinleri $I = 1/2$ olan iki α ve β çekirdeğini göz önüne alalım. Diyelim ki, bir dış $\overrightarrow{B_0}$ manyetik alanı içinde α'nın çekirdek spini I_α, $\overrightarrow{B_0}$ ile aynı yönde yönelsin. α çekirdeğine yakın bir elektron S_α spini, manyetik momentlerin çift oluşturma eğiliminde olması nedeniyle, I_α ile ters yönde yönelecektir.

Eğer bu elektron, β çekirdeğinin yakınındaki S_β spinli başka bir elektron ile aynı yörüngede ise *Pauli dışarlama* ilkesine göre S_α ile ters yönde, ya da I_α ile aynı yönde yönelecektir. Böylece S_β spinli elektron, yakınındaki β çekirdeğinin I_β spinini yöneltmeye çalışacaktır (Şekil 2.5). Bunun sonucu olarak, bağ elektronları aracılığı ile β çekirdeğinin spininin yönelmesi α çekirdeğinin spininin yönelmesine bağlanmış olur.



Şekil 2.6. Elektron aracılığıyla α ve β çekirdeklerinin yönelimleri (Apaydın 1996)

Şekilde görüldüğü gibi α ve β çekirdeklerinin yönelimi iki türde ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.5.(a)'da I_α ve I_β birbirleri ile ters yönde ve Şekil 2.5.(b)'de de aynı yönde yönelmişlerdir. (a) durumundaki yönelme minimum enerji içerdiği için I_α ve I_β'nin ters yönde yönelmeleri daha olasıdır. Böylece, örneğin α çekirdeğinin spini $\overrightarrow{B_0}$ alanına göre yönelir ve rezonans oluşturursa, onun geçiş enerjisi β'nin spinin ilk yönelmesine bağlı olacaktır. Sonuçta iki çizgili bir spektrum gözlenecek ve çizgiler arası uzaklık α ve β çekirdekleri arasındaki spin-spin bağlaşım enerjisinin bir ölçüsü olacaktır.

Genel olarak böyle bir bağlaşım enerjisi;

$$\hat{\mathrm{H}} = \hbar . J_{\alpha\beta} . \overrightarrow{I_\alpha} . \overrightarrow{I_\beta} \qquad (2.15.)$$

enerji Hamiltonyeni ile verilir. Burada frekans biriminde yazılan $J_{\alpha\beta}$ katsayısına α ve β çekirdekleri arasındaki spin-spin *bağlaşım katsayısı* adı verilir. $J_{\alpha\beta}$ çiftlenim sabiti, etkileşen çekirdeklere bağlı, fakat manyetik alanın şiddetine bağlı olarak değişmez. Farklı cihazlarda gözlenen tek değişiklik, pikler arasındaki mesafenin Hz cinsinden (ppm olarak değişiklik olmaz) değişimidir.

Spin-spin etkileşmesinde çizgi sayısı ve tüm çekirdekleri belirleyen genel formül,

$$k = 2nI + 1 \qquad (2.16.)$$

dır. Burada, k çizgi sayısı, n çekirdek sayısı, I etkileşen çekirdeğin spin kuantum sayısıdır.

Örneğin CH_3CH_2OH (etil alkol) molekülünde, CH_3'deki protonların her biri CH_2'deki iki protonun her birinin olası $|\alpha>$ ve $|\beta>$ yönelmelerinden etkilenerek toplam olarak,

$$|\alpha\alpha>$$

$$|\alpha\beta> , |\beta\alpha>$$

$$|\beta\beta>$$

gibi üç ayrı yönelme oluşacaktır. Yönelmelerin bağıl olasılıkları 1:2:1 olduğu için CH_3 grubu rezonansı da 1:2:1 şiddetinde üç çizgili bir spektrum verecektir.

CH_2 grubundaki her proton, CH_3'deki üç protonun her birinin olası $|\alpha>$ ve $|\beta>$ yönelmesinden etkilenecek ve

$$|\alpha\alpha\alpha>$$

$$|\alpha\alpha\beta> , |\alpha\beta\alpha> , |\beta\alpha\alpha>$$

$$|\beta\beta\alpha> , |\beta\alpha\beta> , |\alpha\beta\beta>$$

$$|\beta\beta\beta>$$

gibi dört ayrı yönelme oluşturacaktır. Bu dört ayrı durumun birbirine göre olasılıkları 1:3:3:1 olduğu için CH_2 grubu rezonansı 1:3:3:1 şiddetinde dört yarılma verecektir. Kuşkusuz her gruptaki çizgiler arası uzaklık birbirine eşittir ve iki çizgi arasındaki uzaklık CH_3 protonları ile CH_2 protonları arasındaki spin-spin bağlaşım katsayısı olan J'nin bir ölçüsüdür.

Yani, protonların rezonans sinyalleri komşu protonlar tarafından yarılır ve yarılma katlılığı, komşu proton sayısına bağlıdır. Komşu proton sayısı 'n' ise, pik grubunda gözlenecek pik sayısı 'n+1'dir. Çizgi şiddeti, komşu proton sayısına göre değişir. Bir sinyal grubunda gözlenen çizgi şiddetleri genel olarak Pascal üçgeni ile ifade edilir (Apaydın 1996).

0								1													Singlet
1							1				1										Dublet
2						1			2			1									Triplet
3					1			3			3			1							Kuvartet
4				1			4			6			4			1					Pentet
5			1			5			10			10			5			1			Hekstet

Şekil 2.7. Pascal üçgeni, etkileşen protonların oluşturduğu çizgi sayısı ve çizgi şiddetleri

2.1.12. Bağlanma Sabiti $K_{ass}(K_a)$

Kimyacılar, moleküler tanıma hakkında nicel bilgi elde etmek için K_{ass} bağlanma sabitini ölçerler. Bu modern organik kimyanın önemli bir konusu haline gelmiştir. Konukçu-konuk kimyasında K_{ass} bağlanma sabiti hesaplamasında en çok kullanılan yöntemlerden biri de NMR spektroskopisidir (Fielding 2000).

$$H_s + G_s \rightleftharpoons H_s.G_s$$

Şeklinde basit bir reaksiyon için denge sabitinin hesaplanması H_s, G_s, $H_s.G_s$ türlerinin denge derişimlerinin (doğrusu termodinamik aktivite) bilinmesi gerektirir.

Denge denkleminde verilen H_s ve G_s birbirini hidrojen veya Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf etkileşimlerle bir arada tutan konukçu H_s ve konuk G_s bileşiklerini temsil ederken, $H_s.G_s$ ise bu iki türden oluşan kompleksi temsil eder. Bu durumda denge sabiti, genellikle birleşme sabiti veya bağlanma sabiti olarak adlandırılır. $H_s.G_s$ ürünün kimyasal özelliklerinin serbest moleküllerinkine çok benzediğini ifade edecek şekilde $H_s.G_s$ olarak yazılır (Azizoğlu 2014).

$$K_{ass} = [H_s.G_s] / [H_s][G_s] \qquad (2.17)$$

$[H_s.G_s]$: Konukçu-konuk kompleksinin dengedeki derişimi

$[H_s]$: Konukçunun dengedeki derişimi

$[G_s]$: Konuğun dengedeki değişimi

Ayrışma sabiti K_{diss} veya K_D, kimyasal bir bileşikte iki ya da daha fazla madde içeren komplekslerde, bağlanma sabitine K_{ass}'a karşılık olarak kullanılır.

Genel olarak, bağlanma kuvveti ayrışma sabiti olarak bilinen bir denge sabiti ile cereyan eden ters işlem (ayrışma) tarafından karakterize edilir. K_{diss} ne kadar düşükse, bağlanma o kadar iyidir.

$$K_{diss} = [H_s][G_s] / [H_s.G_s] = 1/K_{diss} \qquad (2.18)$$

Moleküler tanıma ve konukçu-konuk kimyasındaki çalışmalarda özellikle kullanılan yöntemlerden biridir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Giriş

Ferrosen, organik geçiş metali bileşiğinin aromatik nitelikte bir türüdür ve sandviç kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir (Federman ve ark. 2004).

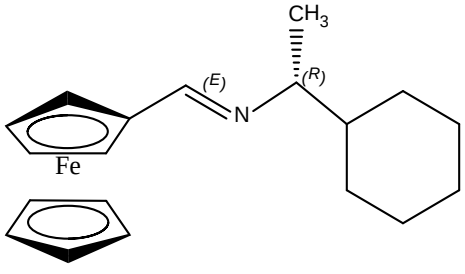
Bütün sandviç yapısındaki bileşiklerde aromatik bir halka bir geçiş metaline bağlanır. Bu bağlanmada metalin halkadaki bütün karbon atomlarına uzaklığı yaklaşık aynıdır. Metal, her iki halkadaki karbon atomları ile etkileşime girer ve böylece son derece kararlı bileşikler oluşur. Sandviç bileşikleri genelde metalin bir tuzu veya karbonil bileşiğinin aromatik bileşikle uzun süre kaynatılması sonucu oluşur. Genelde kararlı katı bileşiklerdir ve çok yaygın olarak kullanılırlar. Örneğin, ferrosen roket yakıtlarında yanma hızı katalizörü olarak kullanılmaktadır. Ferrosen siklopentadienil keşfi, kimyasal sayısız π geçiş metal komplekslerini başlattı ve aynı zamanda organometalik kimya için yeni bir perde açtı (Hayashi ve ark. 1995).

Sandviç yapısını sonsuz kere yineleyerek uzun, çok katlı sandviç yapılar da elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada, sentezlenen amin tuzları ile kiral ferrosen schiff bazı ligantların moleküler tanıma özellikleri ^{1}H NMR yöntemi ile incelendi.

3.2. Materyal

Bu çalışmada kullanılan Kiral Ferrosen($C_{19}H_{25}NFe$) madde (Öztürk 2011) ile Rfeniletilamin($C_8H_{12}NClO_4$) (Öztürk 2010), Sfeniletilamin($C_8H_{12}NClO_4$) (Öztürk 2010), Rnaftiletilamin($C_{13}H_{15}NClO_4$) (Öztürk 2010) ve Snaftiletilamin($C_{13}H_{15}NClO_4$) (Öztürk 2010) tuzları Doç. Dr. Gülşen Öztürk tarafından sentezlenmistir.



Şekil 3.1. Kiral Ferrosen Shiff Bazının ($C_{19}H_{25}NFe$) açık formülü

3.3. Örneklerin Hazırlanması

3.3.1. Kloroform($CDCl_3$) Konukçu Stoğunun Hazırlanışı

Kiral Ferrosen maddemiz olan $C_{19}H_{25}NFe$ maddesi bu tezde artık Host ya da konukçu molekül olarak adlandırılacaktır. Konukçunun m_A(molekül ağırlığı) 325 $^{g}/_{mol}$ olarak hesaplandı.

Konukçudan 7.10^{-3}M (Molar) ve 5ml (mililitre) stok hazırlamak için eklememiz gereken miktarı bulmak için M=m/(mAxV) formülünden yararlandık. Hesaplamalar sonucunda konukçunun kütle miktarı 11,375 mg bulundu.

Deney numunesini hazırlamak için, laboratuar ortamında steril koşullar ve ekipmanlar kullanılmıştır. Öncelikle Kiral numunesinden 11,375mg alınıp balon jojeye konuldu ve daha sonra 10ml CDCl3 çözücüsü eklendi. Özel ekipmanlar ile stoktaki maddelerin iyice karıştırılması sağlandı. Oluşturduğumuz stok deney süresince kullanılmak üzere laboratuar ortamında muhafaza edildi.

Böylece laboratuar ortamında [0,007M] ve [10ml] değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oldu.

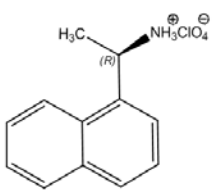
3.3.2. DMSO ile Konukçu Stoğunun Hazırlanışı

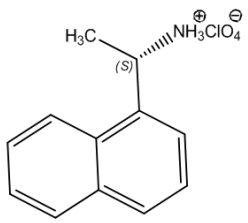
Bu konukçu stoğunun hazırlanma işlemi 3.3.1'deki aşamalardaki gibi işlemler takip edildi. Burada sadece Kloroform yerine DMSO kullanıldı.

Laboratuar ortamında hazırladığımız [0,007M], [5ml] ve değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oluyor. Böylece laboratuar ortamında DMSO kullanılarak [0,007M] ve [5ml] değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oldu.

3.3.3. Guest (Konuk) Stoklarının Hazırlanışı

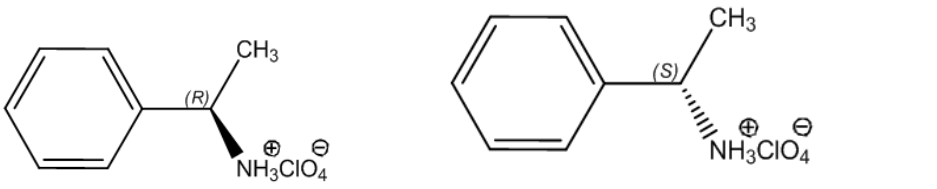
(a)





(b)

Şekil 3.2. R Feniletilamin(a), S Feniletilamin(b) tuzlarının açık formülleri



(c) (d)

Şekil 3.3. R Naftiletilamin(c) ve S Naftiletilamin(d) tuzlarının açık formülleri

3.3.3.1. R Feniletilamin Stoğunun Hazırlanışı

R Feniletilamin tuzumuzun molekül formülü $C_8H_{12}NClO_4$'dır. Konuk'un m_A (molekül ağırlığı) 221,5 $^{g}/_{mol}$ olarak hesaplandı.

Konuktan 7.10^{-3}M (Molar) ve 10ml (mililitre) hazırlamak için eklememiz gereken mg (miligram) miktarını M=m/(mAxV) formüllünden hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda konuk miktarı 15,505 mg sonucu elde edildi.

Deney numunesinin hazırlamak için, laboratuar ortamında steril koşullar ve ekipmanlar kullanılmıştır. Öncelikle konuk numunesinden 15,505mg balon jojeye konuldu. Daha sonra 10ml CDCl3 çözücüsü ekleyerek özel ekipmanlar ile stoktaki maddelerin iyice karıştırılması sağlandı. Daha sonra oluşturduğumuz stok deney süresince laboratuar ortamında muhafaza edildi.

Böylece laboratuar ortamında [0,007M] ve [10ml] değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oldu.

3.3.3.2. S Feniletilamin Stoğunun Hazırlanışı

S Feniletilamin tuzumuzun molekül formülü $C_8H_{12}NClO_4$ dur. Konukçu stoğunun hazırlanma aşamaları 3.3.3.1'deki gibidir.

Laboratuar ortamında hazırladığımız [0,007M], [10ml] ve değerlerine sahip stoğumuz böylece laboratuar ortamında Kloroform(CDCl3) kullanılarak [0,007M] ve [10ml] değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oldu.

3.3.3.3. R Naftiletilamin Stoğunun Hazırlanışı

R Naftilamin tuzumuzun molekül formülü $C_{13}H_{15}NClO_4$'dür. Konuk'un m_A (molekül ağırlığı) 271,5 $^{g}/_{mol}$ olarak hesaplandı.

Konuktan 7.10^{-3}M (Molar) ve 5ml (mililitre) hazırlamak için eklememiz gereken mg (miligram) miktarını M=m/(mAxV) formüllünden hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda konuk miktarı 9,5025mg sonucu elde edildi.

Deney numunesinin hazırlamak için, laboratuar ortamında steril koşullar ve ekipmanlar kullanılmıştır. Öncelikle konuk numunesinden 9,5025mg balon jojeye konuldu. Daha sonra 5ml DMSO çözücüsü ekleyerek özel ekipmanlar ile stoktaki maddelerin iyice karıştırılması sağlandı. Daha sonra oluşturduğumuz stok deney süresince laboratuar ortamında muhafaza edildi.

Böylece laboratuar ortamında [0,007M] ve [5ml] değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oldu.

3.3.3.4. S Naftiletilamin Stoğunun Hazırlanışı

S Naftilamin tuzumuz olan molekül formülu $C_{13}H_{15}NClO_4$ dur. Konukçu stoğunun hazırlanma aşamaları 3.3.3.3'deki gibidir.

Laboratuar ortamında hazırladığımız [0,007M], [5ml] ve değerlerine sahip stoğumuz böylece laboratuar ortamında DMSO kullanılarak [0,007M] ve [5ml] değerlerine sahip stoğumuz hazırlanmış oldu.

3.3.3.5.Stokların Deney Tüplerine Transferi

Deneylerde kullanılan NMR tüpleri sıcaklığa karşı özel dayanıklı özel tüplerdir. Bu tüplere konuk, konukçu ve çözücüden belli oranlarda hazırlanan karışımlar konuldu. Bunların oranları ayrıntılı bilgisi aşağıdadır.

3.3.3.5.1. R Feniletilamin Konukçu Deney Tüplerinin Hazırlanışı

Bu deneyde CDCl3 ile hazırlanan R Feniletilamin stoklarının konsantrasyonu çizelge 3.1. de yer almaktadır.

Sıra No	[G] (M)	V[H] (µL)	V[G] (µL)	Çözücü (µL)
1	0	100	0	600
2	$2x10^{-4}$	100	20	580
3	$5x10^{-4}$	100	50	550
4	$8x10^{-4}$	100	80	520
5	$1x10^{-3}$	100	100	500
6	$15x10^{-4}$	100	150	450
7	$3x10^{-3}$	100	300	300
8	$4x10^{-3}$	100	400	200
9	$6x10^{-3}$	100	600	0

Çizelge 3.1. Konukçu kiral ferrosen shiff bazı ile konuk R feniletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri

3.3.5.2. S Feniletilamin Konukçu Deney Tüplerinin Hazırlanışı

Bu deneyde CDCl3 ile hazırlanan S Feniletilamin stoklarının konsantrasyonu çizelge 3.2.de yer almaktadır.

Sıra No	[G] (M)	V[H] (µL)	V[G] (µL)	Çözücü (µL)
1	0	100	0	600
2	$2x10^{-4}$	100	20	580
3	$5x10^{-4}$	100	50	550
4	$8x10^{-4}$	100	80	520
5	$1x10^{-3}$	100	100	500
6	$15x10^{-4}$	100	150	450
7	$3x10^{-3}$	100	300	300
8	$4x10^{-3}$	100	400	200
9	$6x10^{-3}$	100	600	0

Çizelge 3.2. Konukçu kiral ferrosen shiff bazı ile konuk S feniletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri

3.3.5.3. R Naftiletilamin Konuk Deney Tüplerinin Hazırlanışı

Bu deneyde DMSO ile hazırlanan R Naftiletilamin stoklarının konsantrasyonu çizelge 3.3. de yer almaktadır.

Sıra No	[G] (M)	V[H] (µL)	V[G] (µL)	Çözücü (µL)
1	0	50	0	300
2	$2x10^{-4}$	50	10	290
3	$5x10^{-4}$	50	25	275
4	$8x10^{-4}$	50	40	260
5	$1x10^{-3}$	50	50	250
6	$15x10^{-4}$	50	75	125
7	$3x10^{-3}$	50	150	150
8	$4x10^{-3}$	50	200	100
9	$6x10^{-3}$	50	300	0

Çizelge 3.3. Konukçu kiral ferrosen shiff bazı ile konuk R naftiletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri

3.3.5.4. S Naftiletilamin Konuk Deney Tüplerinin Hazırlanışı

Bu deneyde DMSO ile hazırlanan S Naftiletilamin stoklarının konsantrasyonu çizelge 3.4. de yer almaktadır.

Sıra No	[G] (M)	V[H] (µL)	V[G] (µL)	Çözücü (µL)
1	0	50	0	300
2	$2x10^{-4}$	50	10	290
3	$5x10^{-4}$	50	25	275
4	$8x10^{-4}$	50	40	260
5	$1x10^{-3}$	50	50	250
6	$15x10^{-4}$	50	75	125
7	$3x10^{-3}$	50	150	150
8	$4x10^{-3}$	50	200	100
9	$6x10^{-3}$	50	300	0

Çizelge 3.4 Konukçu Kiral ferrosen shiff bazı ile konuk S naftiletilaminin deneyindeki konsantrasyon değerleri

3.3.6. Spin-Örgü Durulma Zamanlarının (T_1) Ölçülmesi

Ölçümler proton icin 400 MHz de çalısan AVANCE BRUKER NMR spektroskopisi kullanılarak ve Geri Dönüşüm (Inversion Recovery) tekniği kullanılarak (180-τ-90) puls adımları ile gerçekleştirildi ve gecikme zamanları (delay times, τ), spektrumdaki pike uygun olarak 0.001-9 sn arasında seçildi. Probe sıcaklığı 20 ^{o}C de tutuldu.

3.3.7. Spin-Spin Durulma Zamanlarının (T_2) Ölçülmesi

Ölçümler CPMG (CarRPurcell-Meiboom-Gill) puls tekniği ile yapıldı ve gecikme zamanları (delay times, τ), spektrumdaki pike uygun olarak 0.001-4 sn arasında değiştirildi.

3.3.8. Bağlanma Sabiti K_{ass} ' nin Hesaplanması

Bağlanma sabitlerinin belirlenmesinde çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır (Connors 1987, Fielding 2009). Bu yaklaşımlar başlıca grafiksel metotlar ve hazırlanmış paket programlardır. Bunlar Benesi-Hildebrand (Hanna Ashbaugh) işlemi, Scatchard (Foster Fyfe) metodu, Scott grafiği, Rose-Drago Metodu gibi metodlardır (Azizaoğlu 2014).

Benesi-Hildebrand metodunun temel özelliği, G (konuk) bileşeninin aşırısı ile çalışarak, kompleksleşmemiş G'nin başlangış derişimine eşit değerde [G]=[G_0] tutulmasıdır (Azizoğlu 2014).

Bağlanma sabiti $K_{ass,}$

$$1/\Delta\delta = 1/(K_{ass}\Delta\delta_{\max}[H_0]) + 1/\Delta\delta_{\max}$$

burada,

$\Delta\delta_{\max} = (\delta_G - \delta_{HG})$

K_{ass} : Ayrışma sabiti

$[H_0]$: konuk konsantrasyonu

δ_0: Konuğun olmadığı kimyasal kayma değeri

$\delta_{\max}$: Maksimum konsantrasyonda kimyasal kayma değişikliği

$\Delta\delta = \delta_{\max} - \delta_0$: Konuk veya konukçuda seçilen pikin (konukçu veya konuğun ilave edilmesiyle) kimyasal kaymada meydana gelen değişim farkıdır.

Bu denkleme göre $1/\Delta\delta$ 'e karşı $1/[G_0]$ (konuğun farklı konsantrasyonları için deneyler yapıldı) grafiğe geçirildiğinde K_{ass} 'yi bulmak mümkün olacaktır. K_{ass} 'nın büyüklüğü tanımanın derecesi hakkında kesin bilgiler verecektir (Azizoğlu 2014).

Benesi-Hilberbrand eşitliği ve Microsoft Excell proğramı kullanılarak bağlanma sabiti (K_{ass}) hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

S Feniletilamin enantiyomerinin (0, $3x10^{-3}$M, $6x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen ($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin konsantrasyona bağlı kimyasal kayma spektrumları Şekil 4.1-4.3 arasında verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomerinin (0, $3x10^{-3}$M, $6x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen ($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin konsantrasyona bağlı T_1 spektrumları Şekil 4.4-4.6 arasında verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomerinin (0, $3x10^{-3}$M, $6x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen ($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin konsantrasyona bağlı T_2 spektrumları Şekil 4.7-4.9 arasında verilmiştir.

R Feniletilamin enantiyomerinin (0, $2x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $8x10^{-4}$M, 10^{-3}M, $1.5x10^{-3}$M, $3x10^{-3}$M, $4x10^{-3}$M, $6.x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen ($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $K.k-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.10. de verilmiştir.

R Feniletilamin enantiyomer (0, $2x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $8x10^{-4}$M, 10^{-3}M, $1.5x10^{-3}$M, $3x10^{-3}$M, $4x10^{-3}$M, $6.x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_1-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.11. de verilmiştir.

R Feniletilamin enantiyomer (0, $2x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $8x10^{-4}$M, 10^{-3}M, $1.5x10^{-3}$M, $3x10^{-3}$M, $4x10^{-3}$M, $6.x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_1-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.12. de verilmiştir.

R Feniletilamin enantiyomerinin (0, $2x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $8x10^{-4}$M, 10^{-3}M, $1.5x10^{-3}$M, $3x10^{-3}$M, $4x10^{-3}$M, $6.x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen ($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin K_{ass} (bağlanma sabiti) ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.13. de verilmiştir.

R Feniletilamin enantiyomer (0, $2x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $8x10^{-4}$M, 10^{-3}M, $1.5x10^{-3}$M, $3x10^{-3}$M, $4x10^{-3}$M, $6.x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_2-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.14. de verilmiştir.

R Feniletilamin enantiyomer (0, $2x10^{-4}$M, $5x10^{-4}$M, $8x10^{-4}$M, 10^{-3}M, $1.5x10^{-3}$M, $3x10^{-3}$M, $4x10^{-3}$M, $6.x10^{-3}$M) ile Kiral Ferrosen($7x10^{-3}$M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_2-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.15. de verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomerinin (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen (7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $K.k-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.16. de verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_1-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.17. de verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_1-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.18. de verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomerinin (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen (7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin K_{ass} (bağlanma sabiti) ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.19. de verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_2-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.20. de verilmiştir.

S Feniletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_2-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.21. de verilmiştir.

R Naftiletilamin enantiyomerinin (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen (7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $K.k-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.22. de verilmiştir.

R Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_1-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.23. de verilmiştir.

R Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_1-[G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.24. de verilmiştir.

R Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_2 - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.25. de verilmiştir.

R Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_2 - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.26. de verilmiştir.

S Naftiletilamin enantiyomerinin (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen (7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $K.k - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.27. de verilmiştir.

S Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_1 - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.28. de verilmiştir.

S Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_1 - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.29. de verilmiştir.

S Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $T_2 - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.30. de verilmiştir.

S Naftiletilamin enantiyomer (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile Kiral Ferrosen(7x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pikinin $1/T_2 - [G]$ ilişkisini ortaya koyan grafik Şekil 4.31. de verilmiştir.

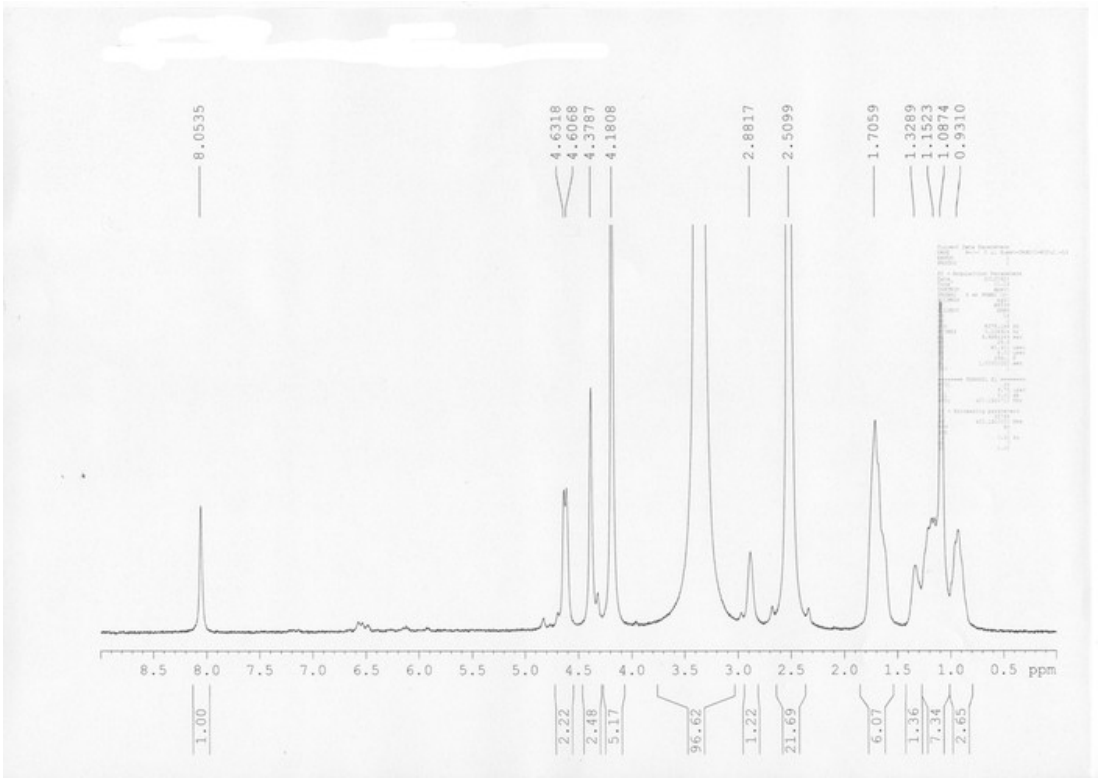
7x10^{-3}M Kiral Ferrosen ve R S Feniletilamin enantiyomerleri (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) ile R S Naftiletilamin enantiyomerleri (0, 2x10^{-4}M, 5x10^{-4}M, 8x10^{-4}M, 10^{-3}M, 1.5x10^{-3}M, 3x10^{-3}M, 4x10^{-3}M, 6.x10^{-3}M) komplekslerinde imin'e ait H pik'i için δ (kimyasal kayma), $\Delta\delta$ (kimyasal kayma farkı), [H] (konukçu konsantrasyonu), [G] (konuk konsatrasyonu). T_1, T_2, $1/T_1$, $1/T_2$ değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Sabit ferrosen konsantrasyonunda ($7x10^{-3}M$) R ve S Feniletilamin tuzu ile R ve S Naftiletilamin tuzu komplekslerinin konsantrasyonlarına bağlı (0, $2x10^{-4}M$, $5x10^{-4}M$, $8x10^{-4}M$, $10^{-3}M$, $1.5x10^{-3}M$, $3x10^{-3}M$, $4x10^{-3}M$, $6.x10^{-3}M$) İmin'e ait H pikinin kimyasal kayma değişiklikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bu çizelgeden elde edilen kimyasal kayma değişimi Şekil 4.26.-4.27.'de R ve S Feniletilamin için çizilen *Lineer grafik* verilmiştir.

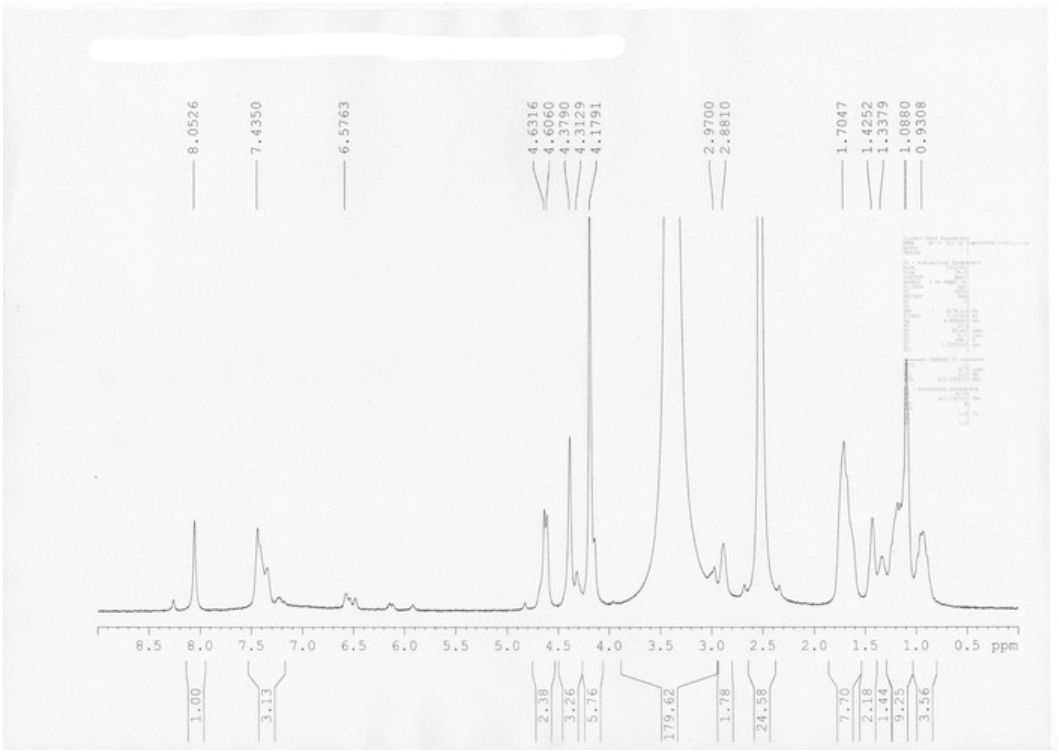
Bu veriler yardımıyla ve Benesi-Hilberbrand eşitliği ile Microsoft Excell programından yararlanarak bağlanma sabitleri;

R Feniletilamin enantiyomer için; K_{ass}: $265.96x10^{-3}M^{-1}$

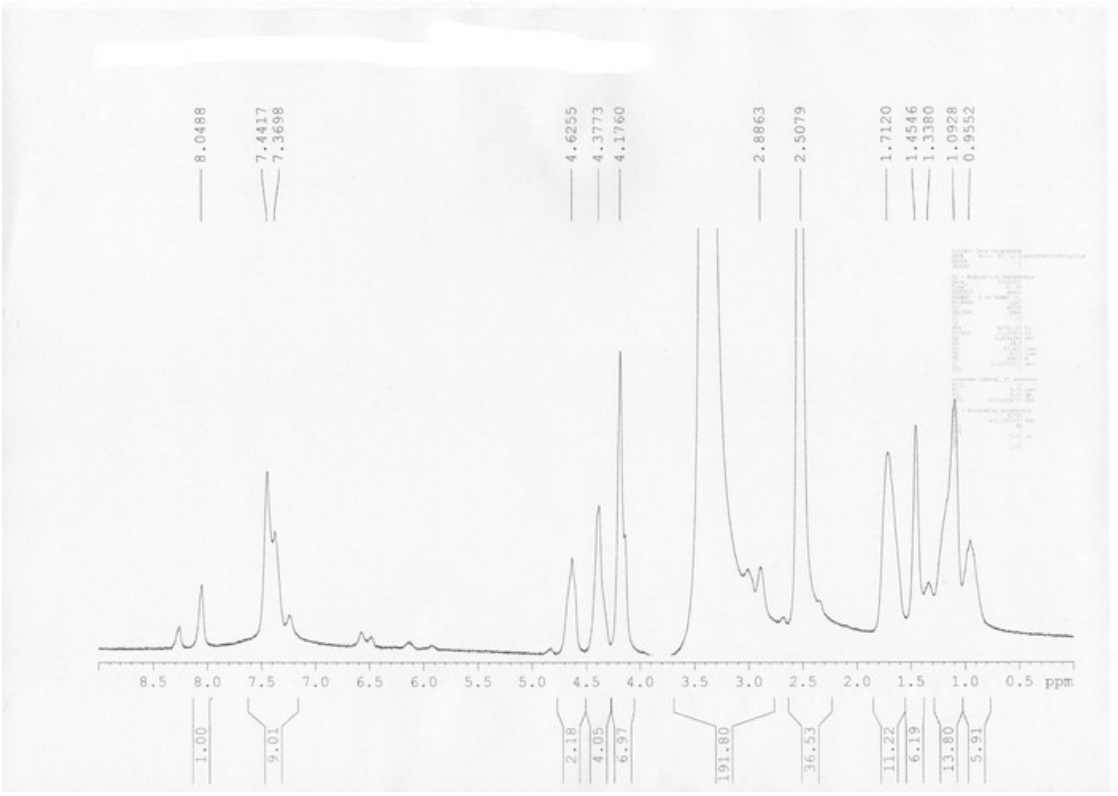
S Feniletilamin *e*nantiyomer için; K_{ass}: $273.70x10^{-3}M^{-1}$ olarak hesaplandı.



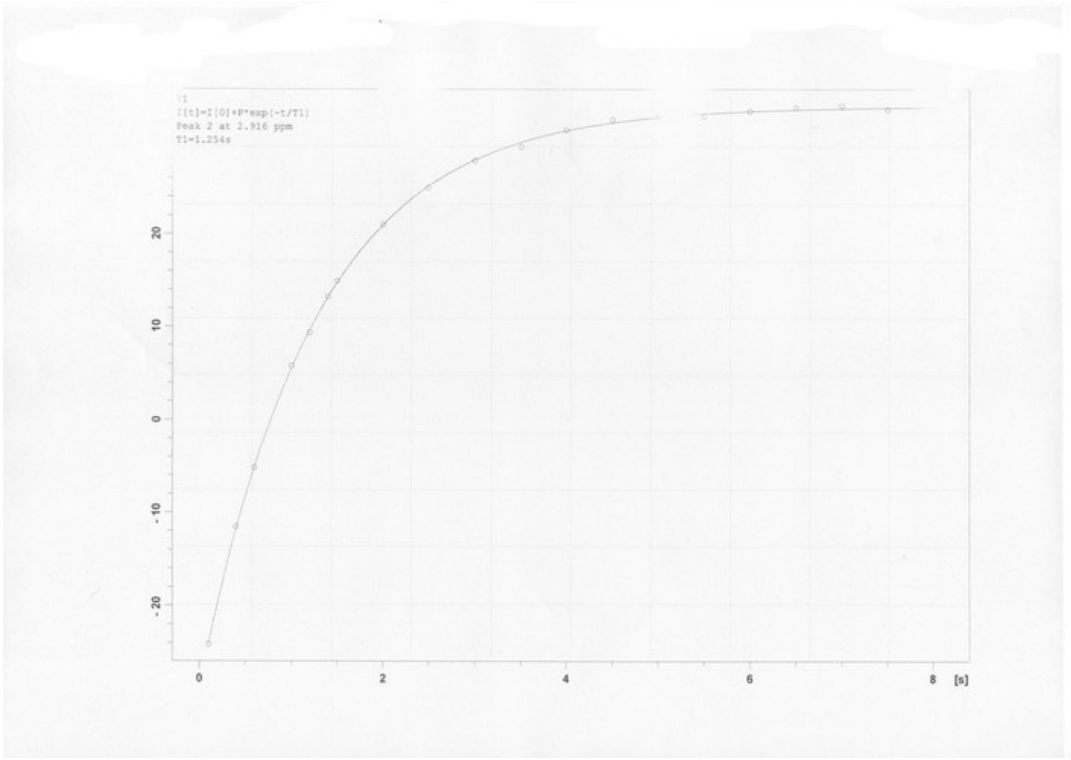
Şekil 4.1. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.000M konsantrasyonda Kimyasal kayma spektrumu



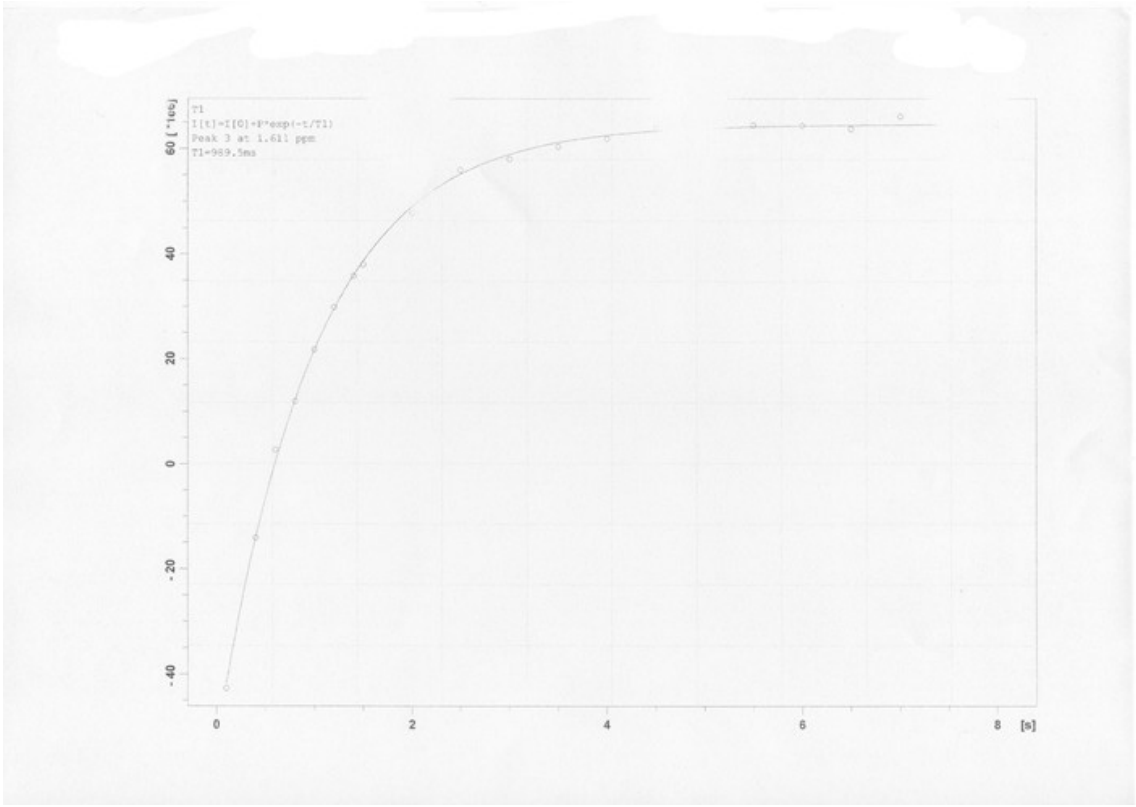
Şekil 4.2. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.003M konsantrasyonda Kimyasal kayma spektrumu



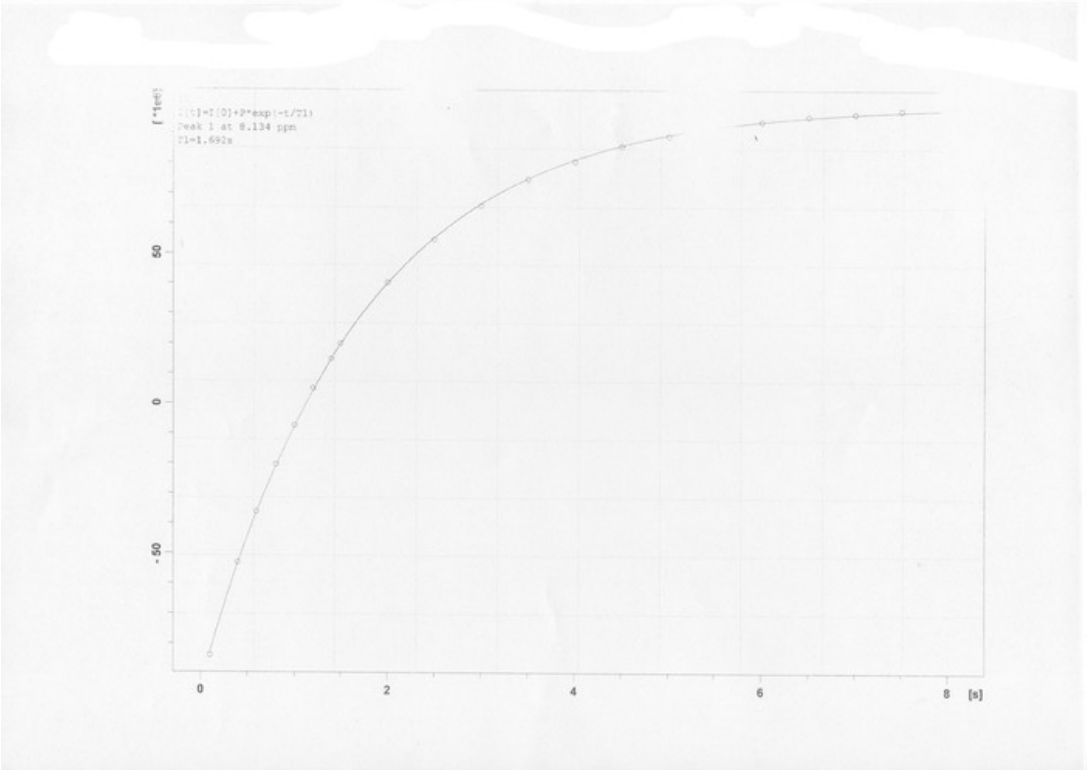
Şekil 4.3. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.006M konsantrasyonda Kimyasal kayma spektrumu



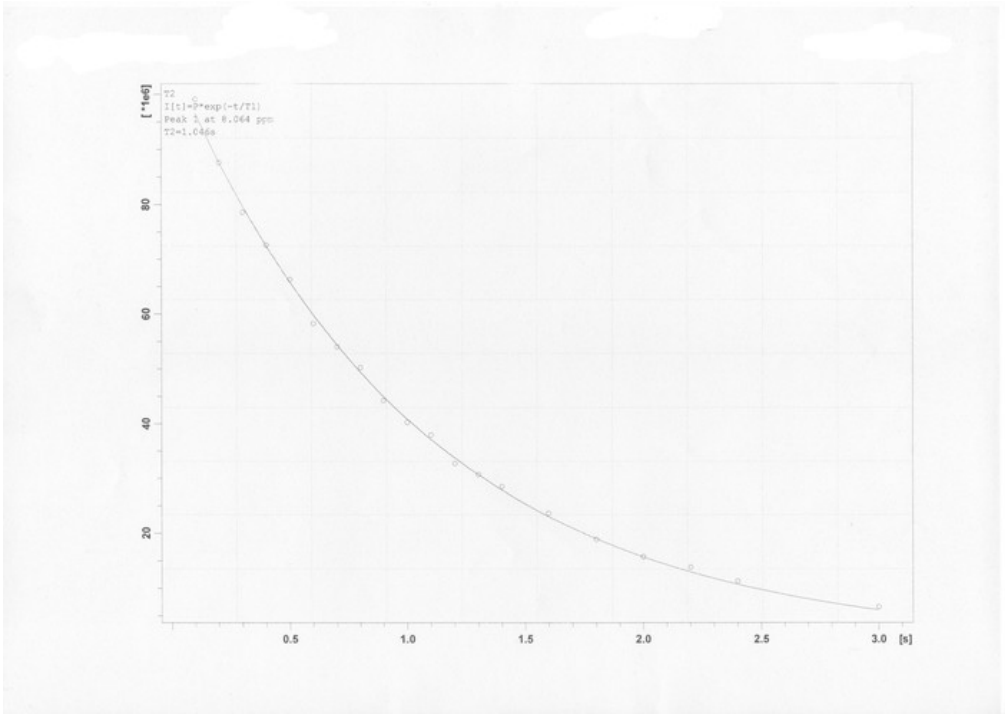
Şekil 4.4. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.000M konsantrasyonda T_1 spektrumu



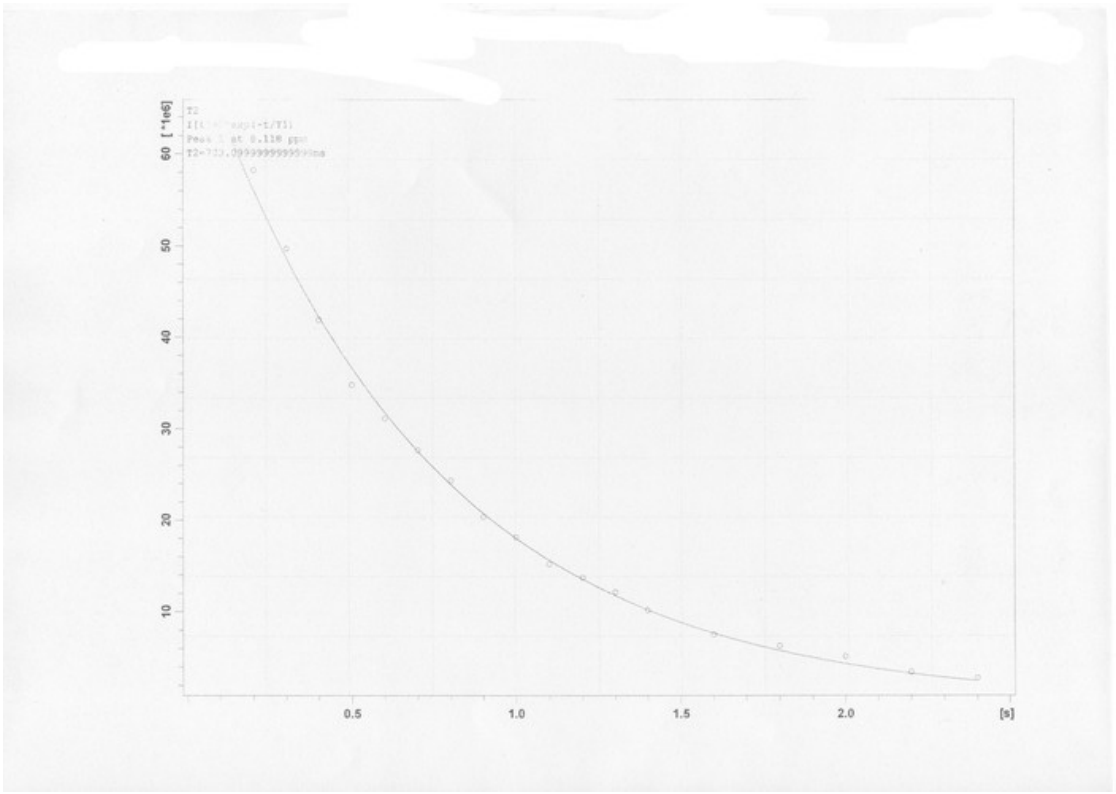
Şekil 4.5. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.003M konsantrasyonda T_1 spektrumu



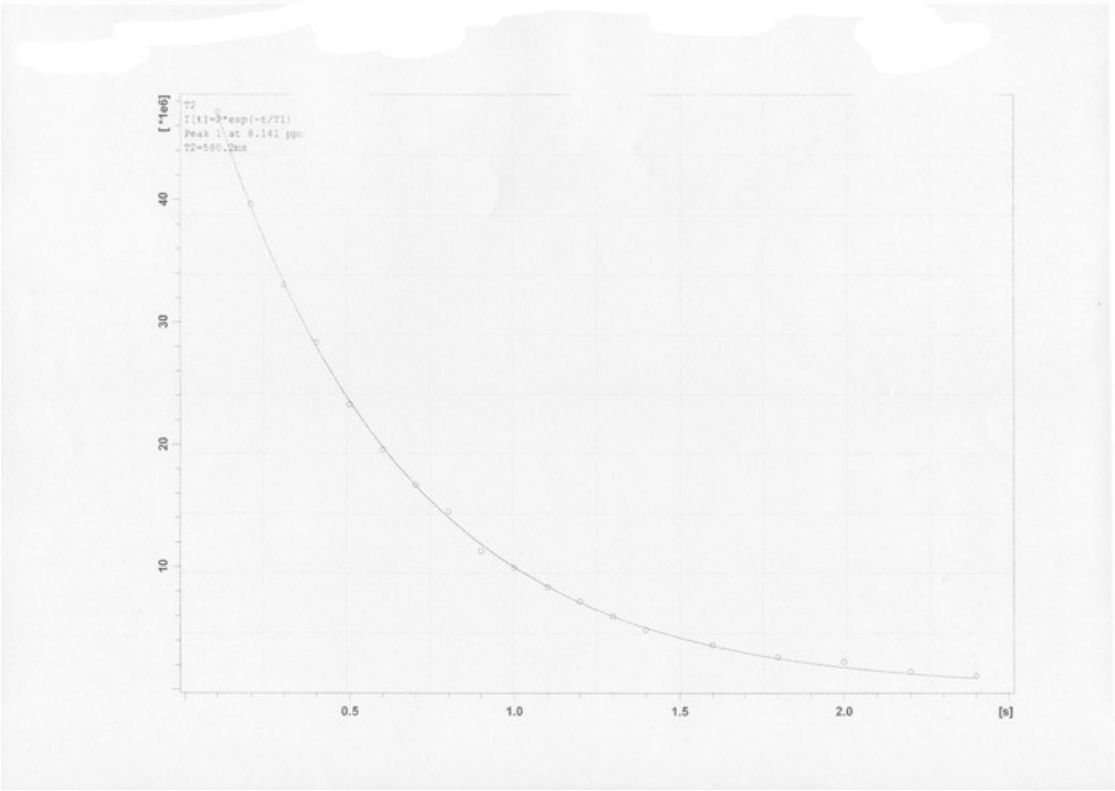
Şekil 4.6. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.006M konsantrasyonda T_1 spektrumu



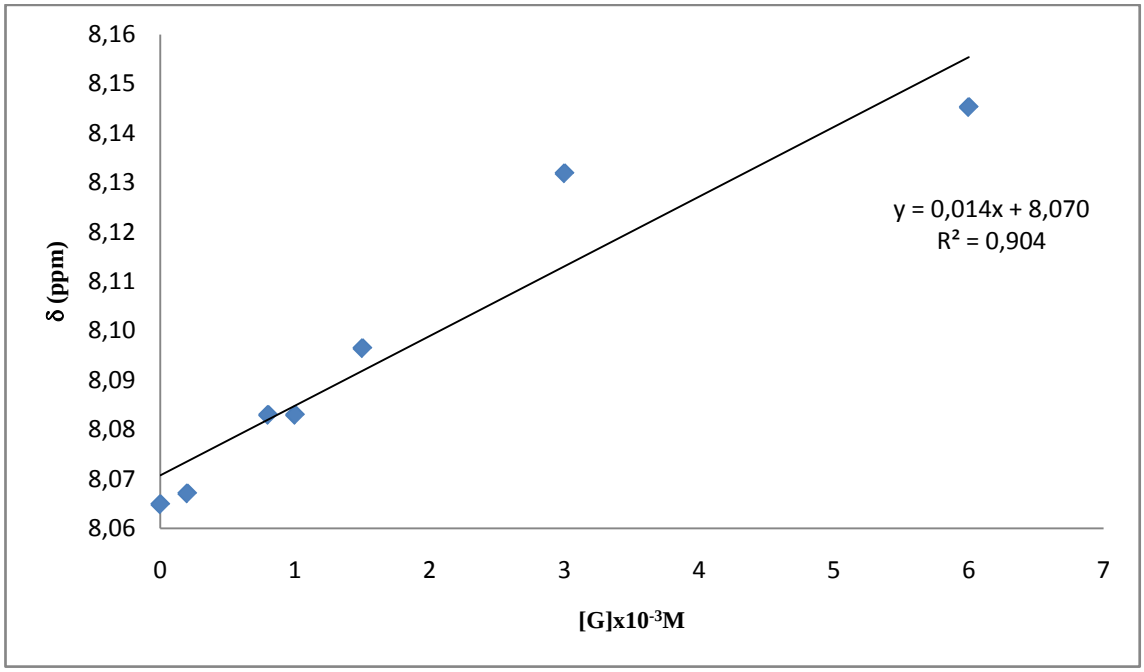
Şekil 4.7. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.000M konsantrasyonda T_2 spektrumu



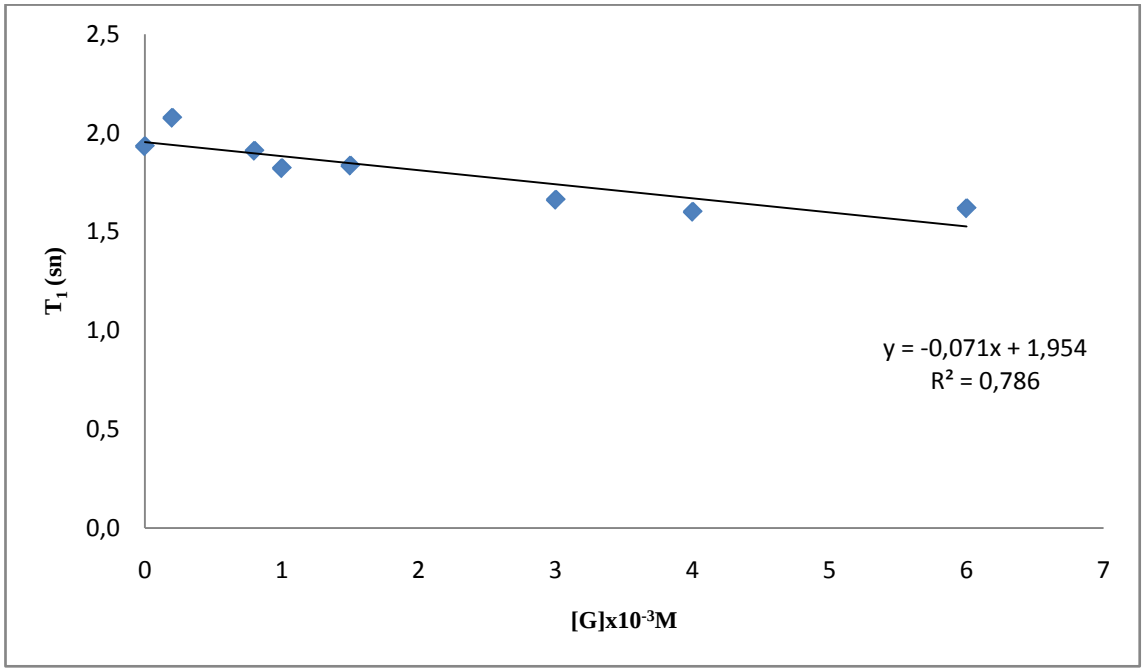
Şekil 4.8. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.003M konsantrasyonda T_2 spektrumu



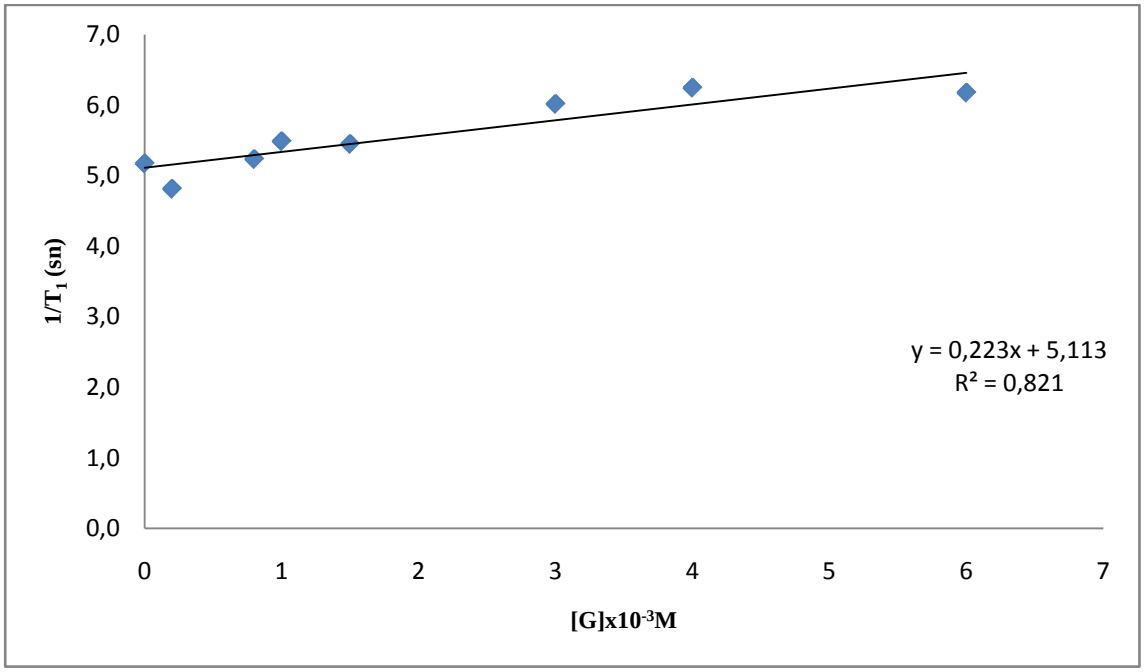
Şekil 4.9. $7x10^{-3}$M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin 0.006M konsantrasyonda T_2 spektrumu



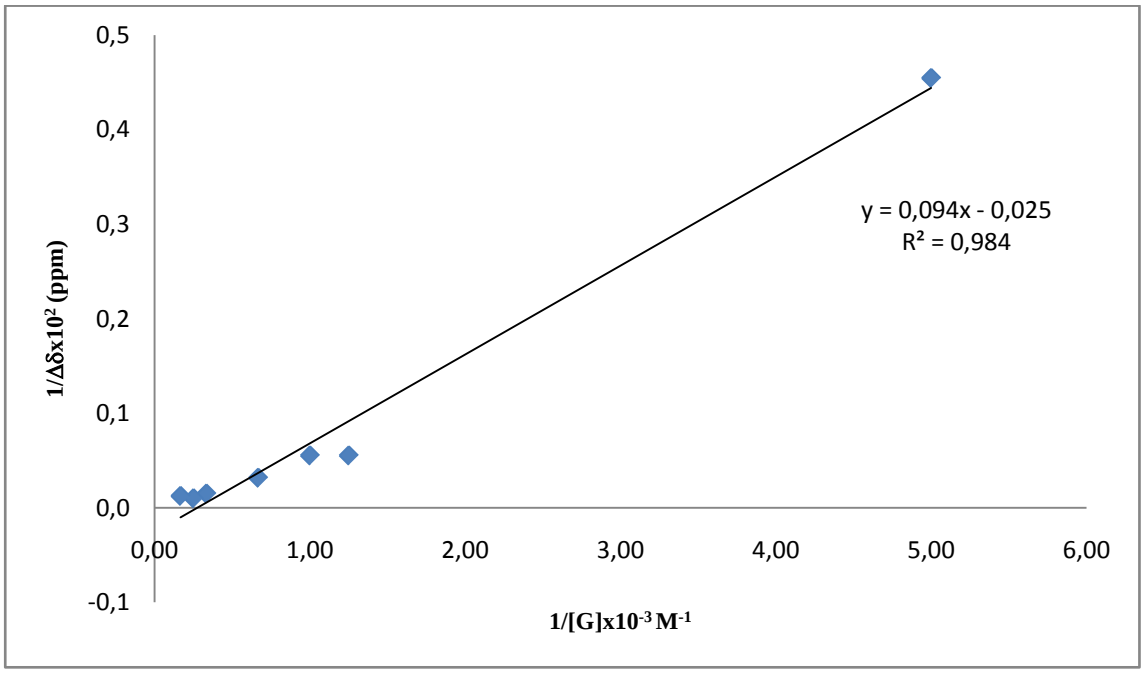
Şekil 4.10. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için Kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi



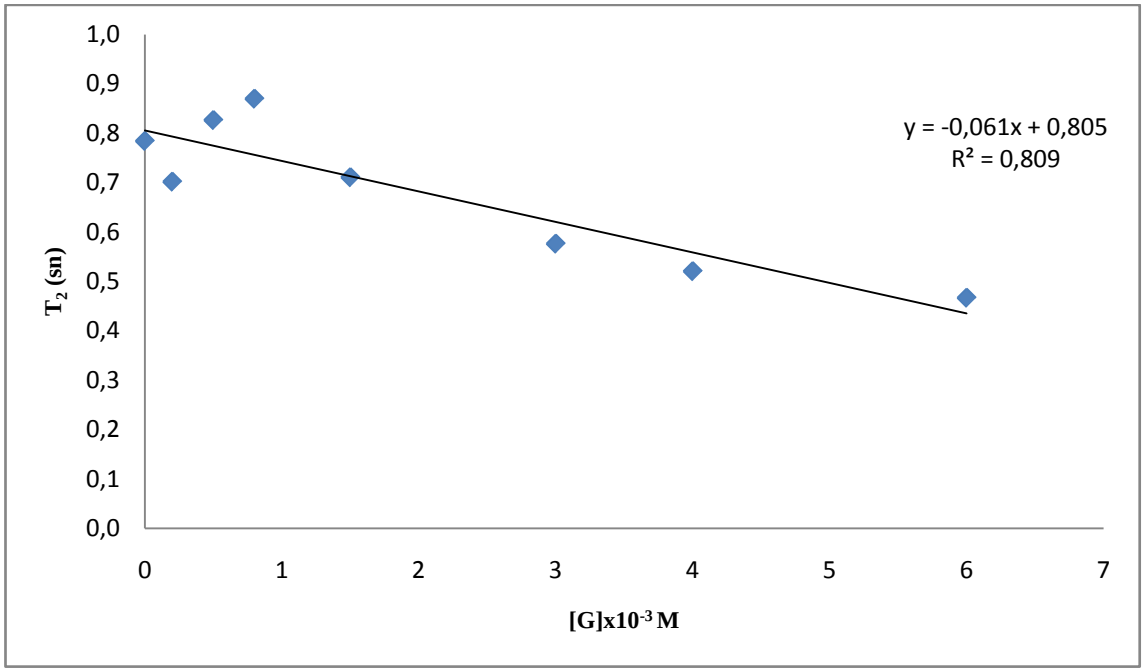
Şekil 4.11. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1 spin-örgü durulma zamanlarının konsantrasyonla değişimi



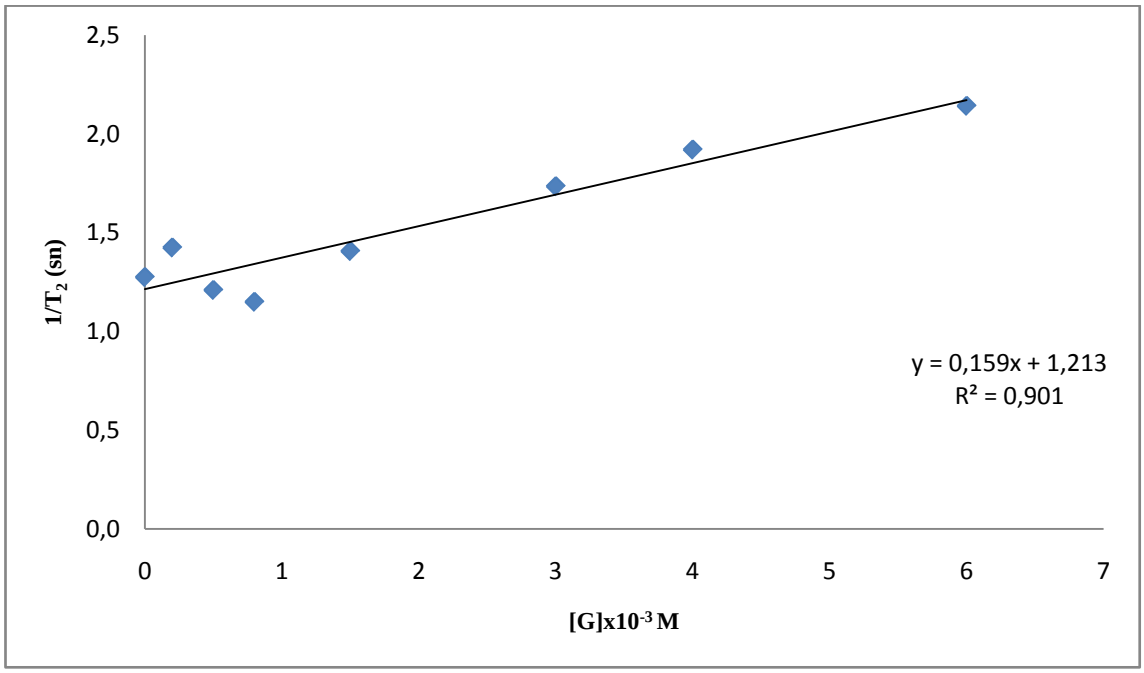
Şekil 4.12. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi



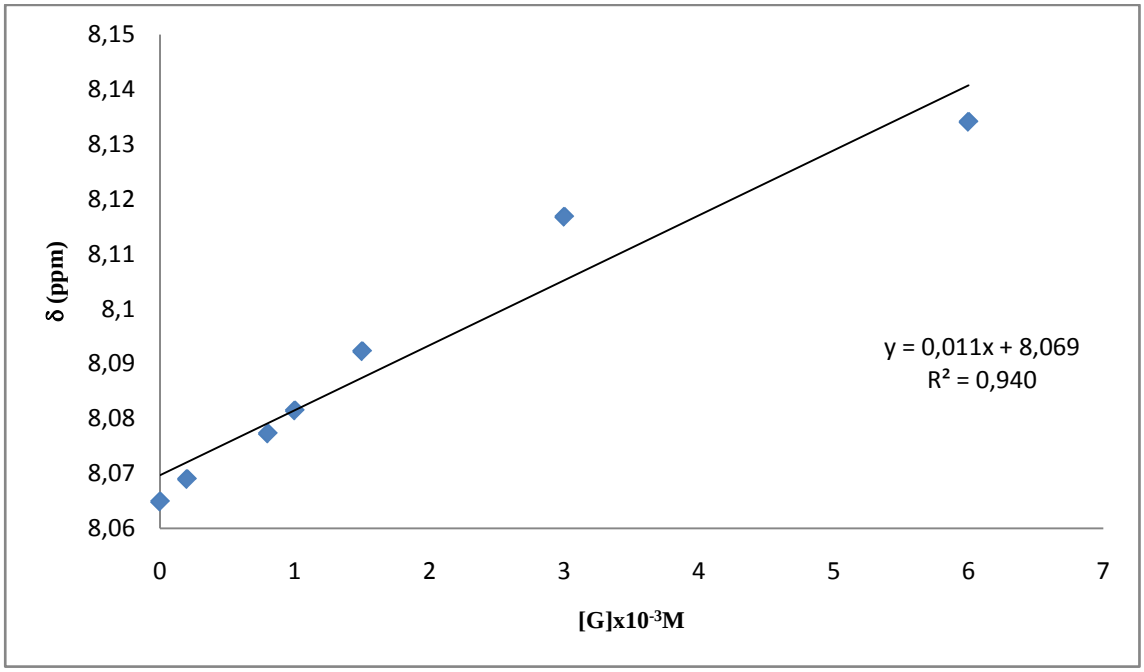
Şekil 4.13. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin K_{ass} (bağlanma sabiti) grafiği



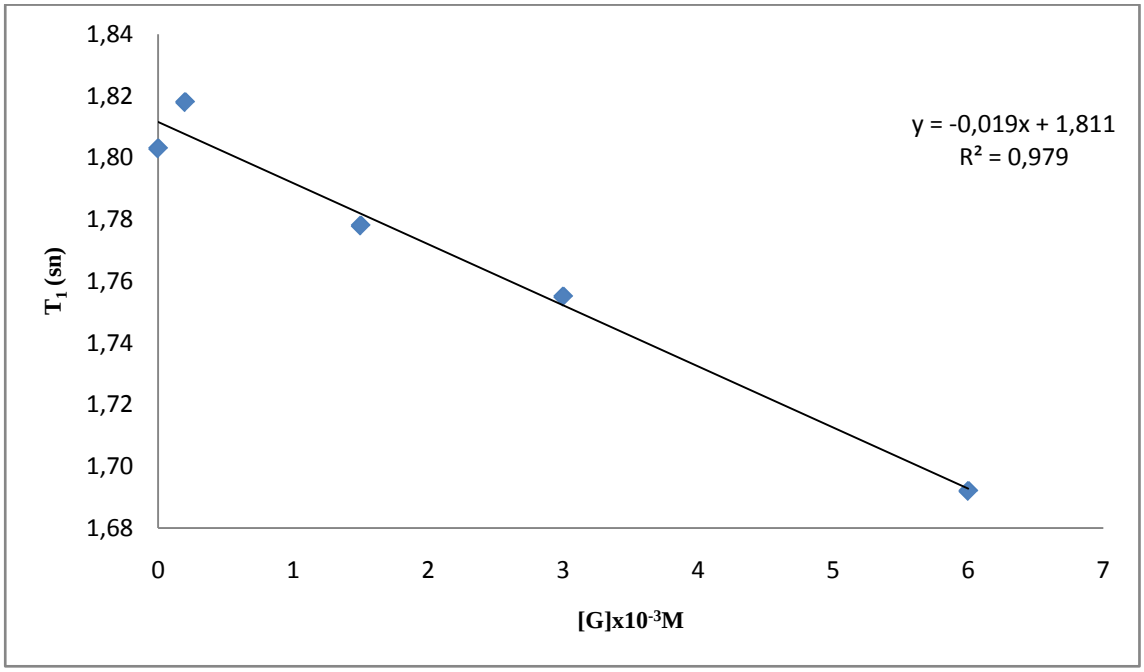
Şekil 4.14. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi



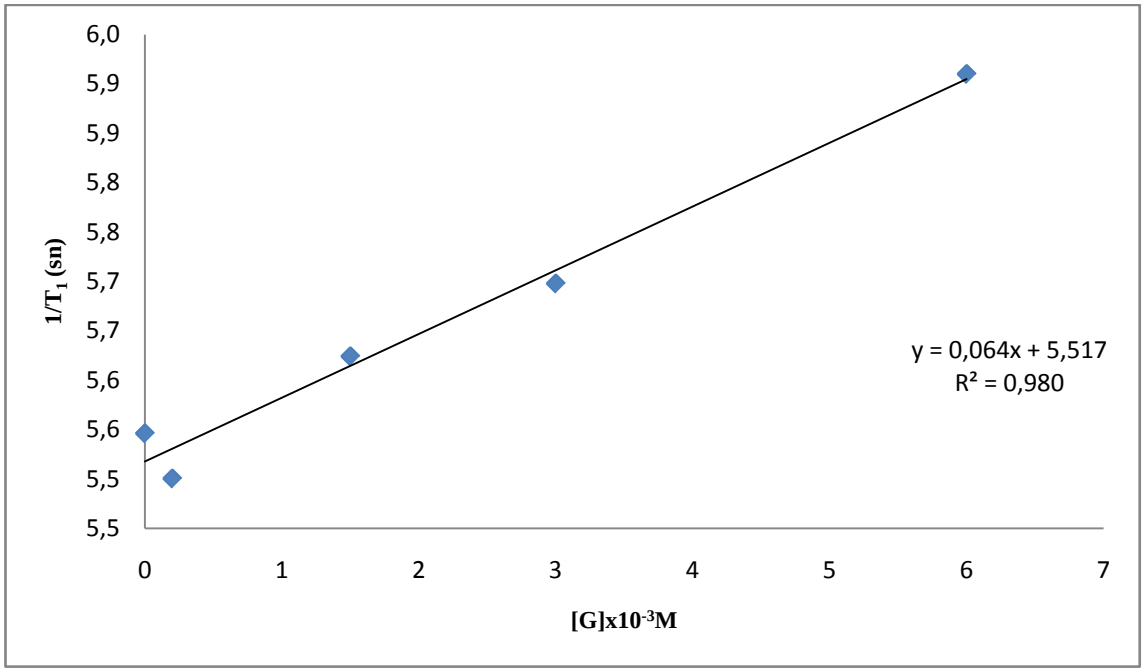
Şekil 4.15. 7x10^{-3}M R Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi



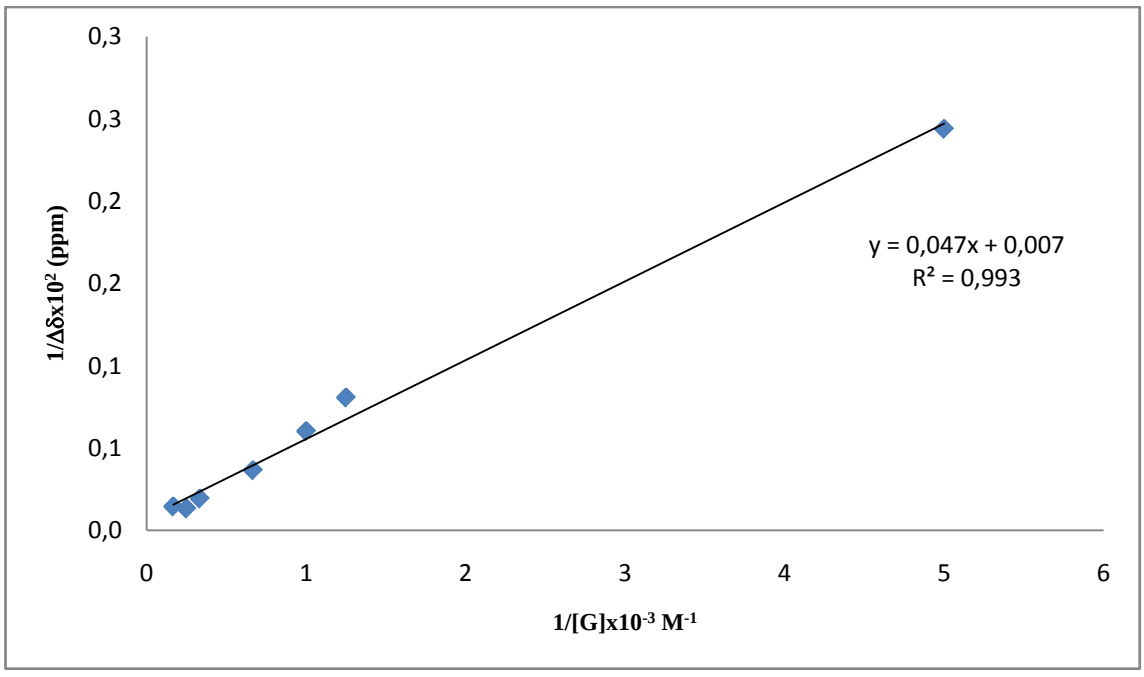
Şekil 4.16. 7x10^{-3}M S Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için Kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi



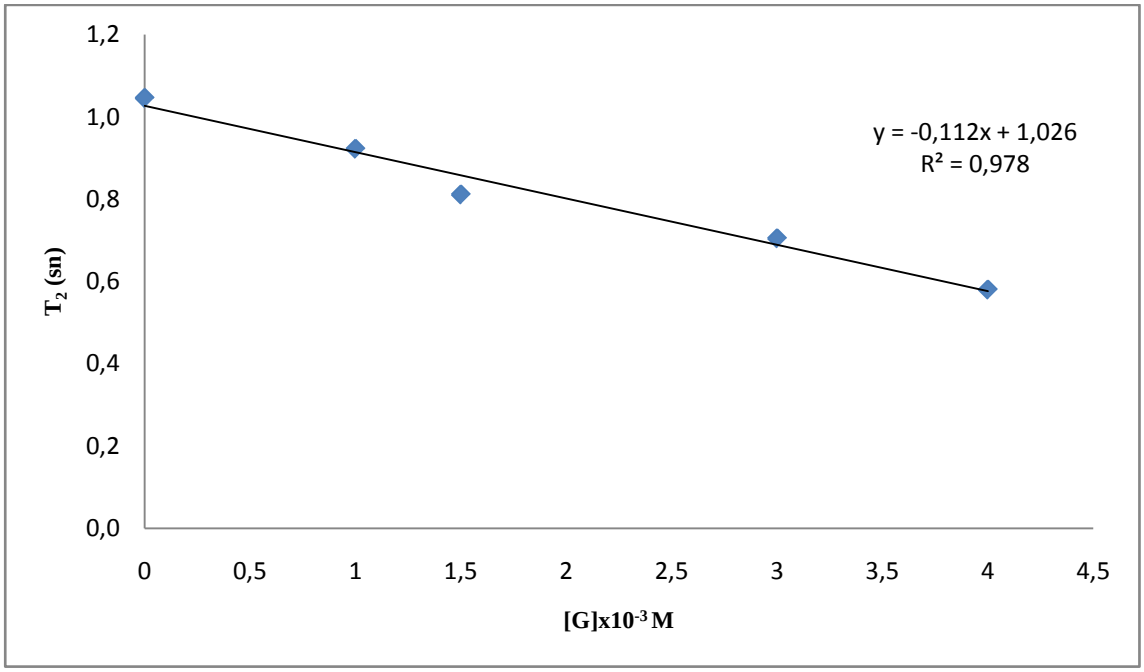
Şekil 4.17. 7x10^{-3}M S Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1 spin-örgü durulma zamanlarının konsantrasyonla değişimi



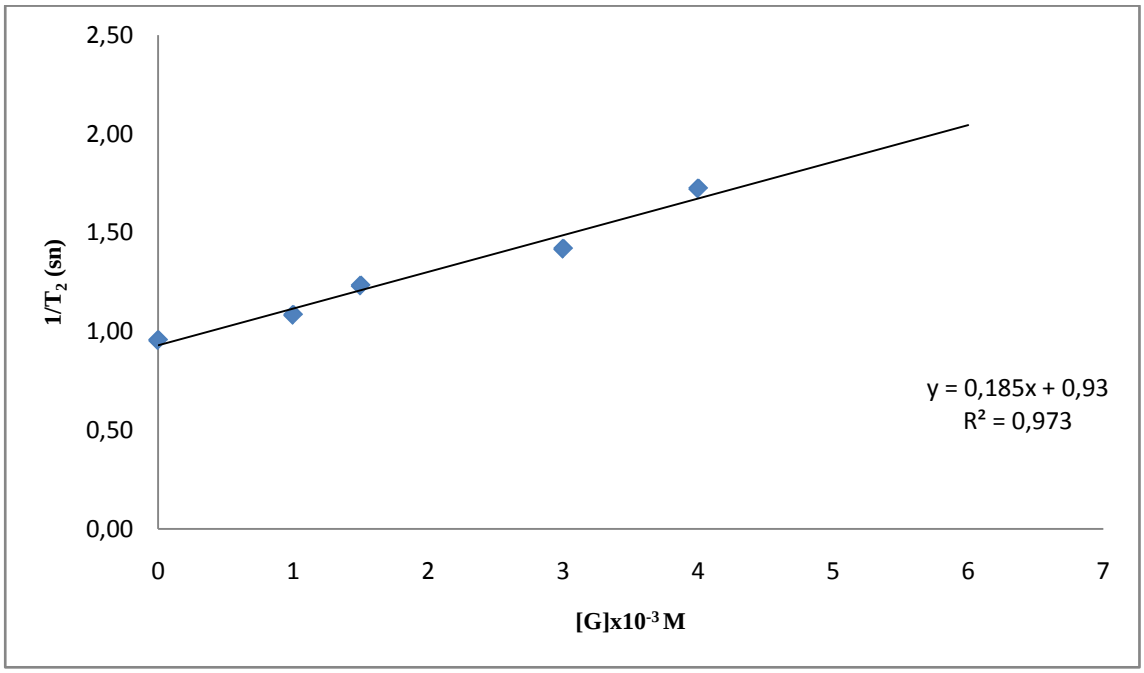
Şekil 4.18. 7x10^{-3}M S Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi



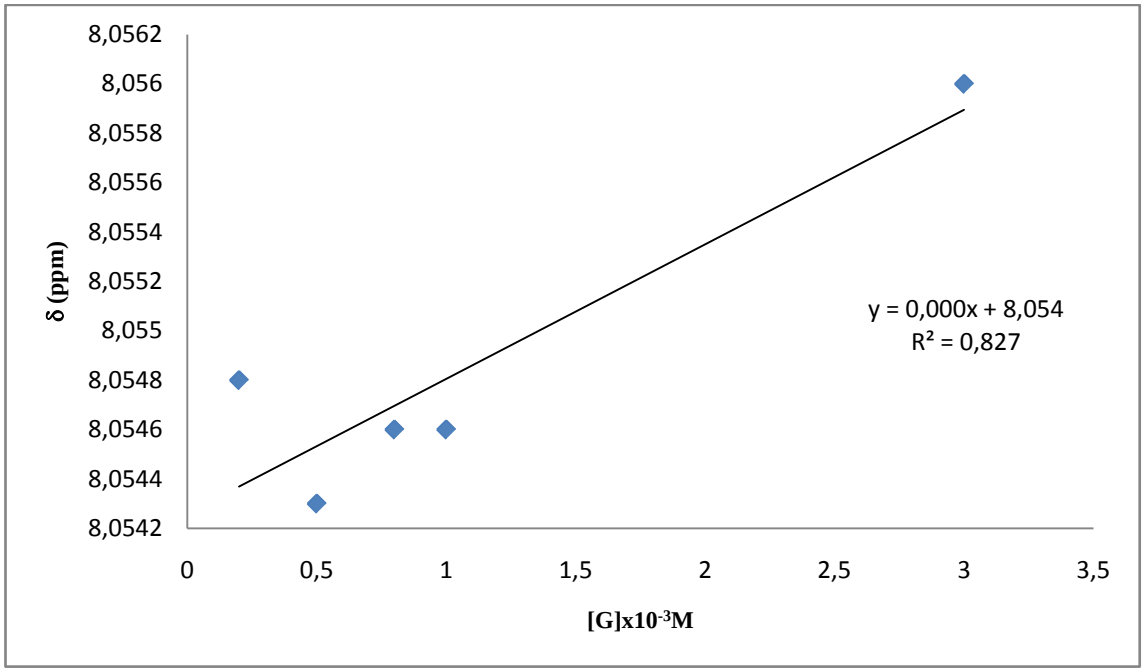
Şekil 4.19. 7x10^{-3}M S Feniletilamin konukçu-konuk kompleksinin K_{ass} (bağlanma sabiti) grafiği



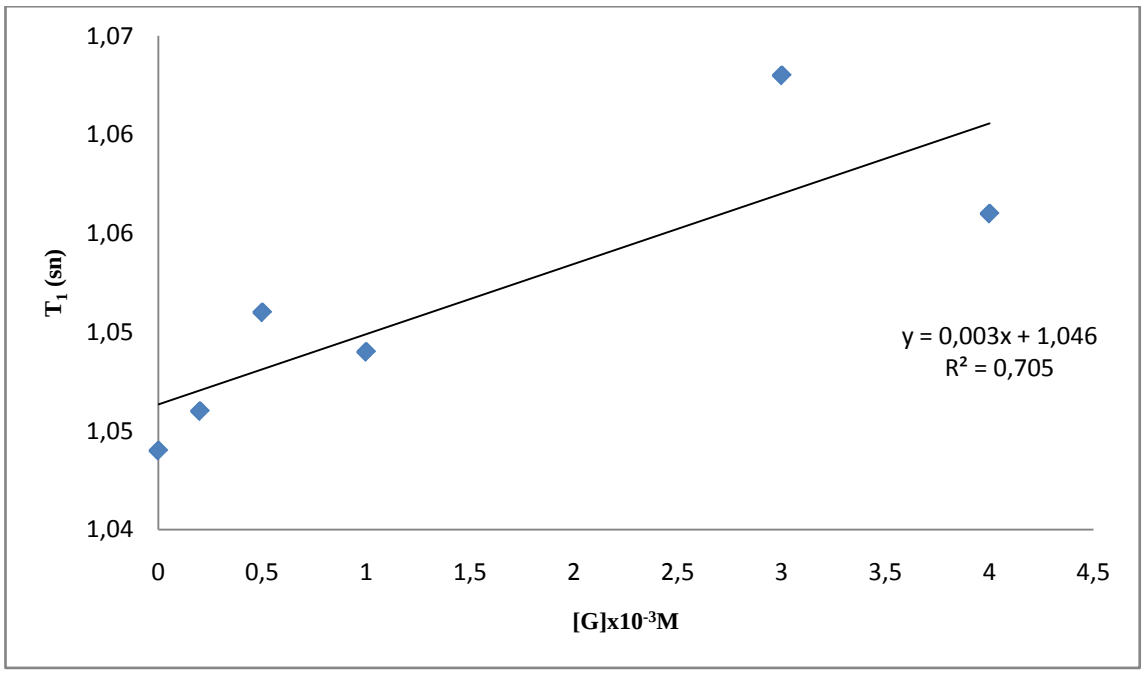
Şekil 4.20. 7x10^{-3}M S Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi



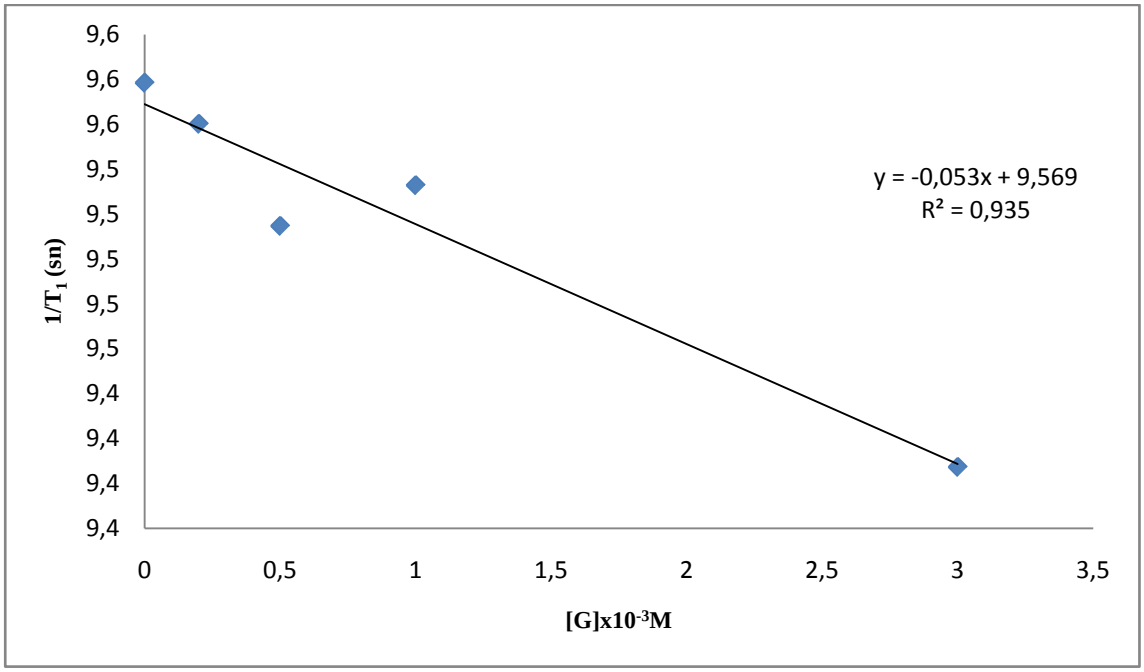
Şekil 4.21. 7x10^{-3}M S Feniletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi



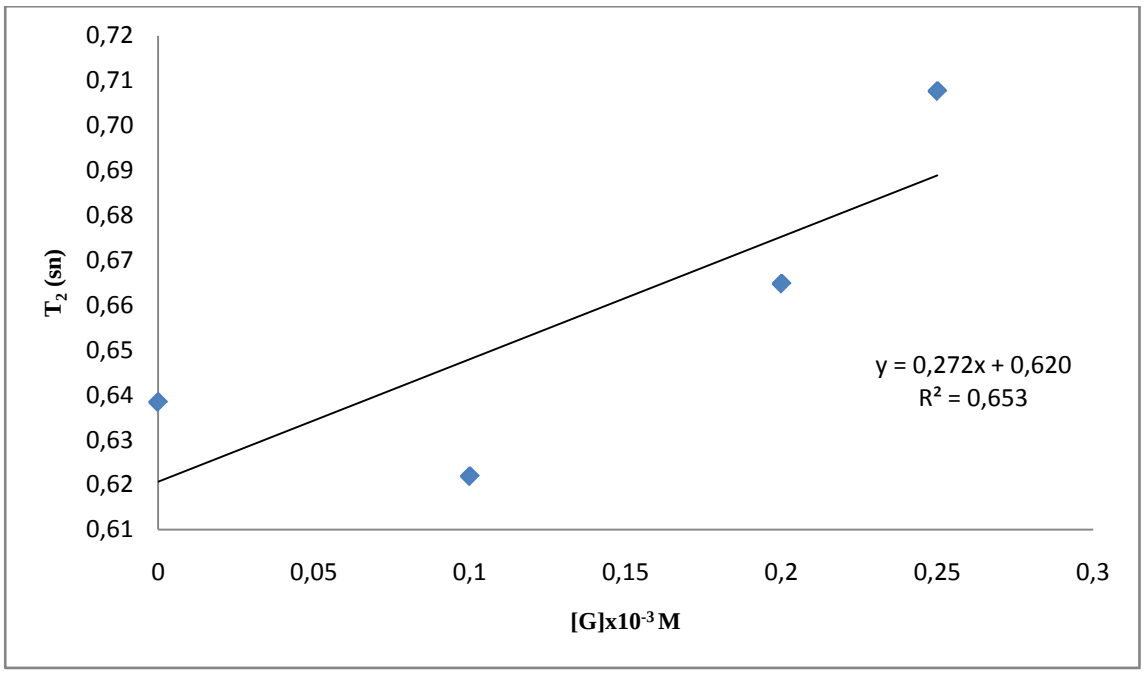
Şekil 4.22. 7x10^{-3}M R Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için Kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi



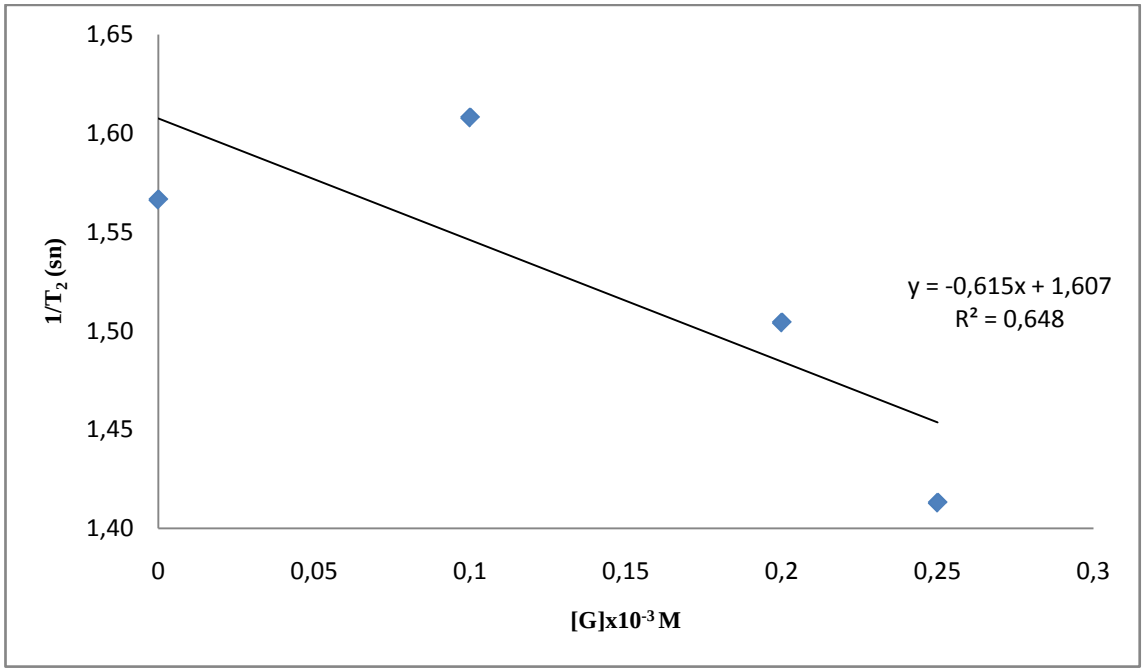
Şekil 4.23. 7x10^{-3}M R Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1'in konsantrasyonla değişimi



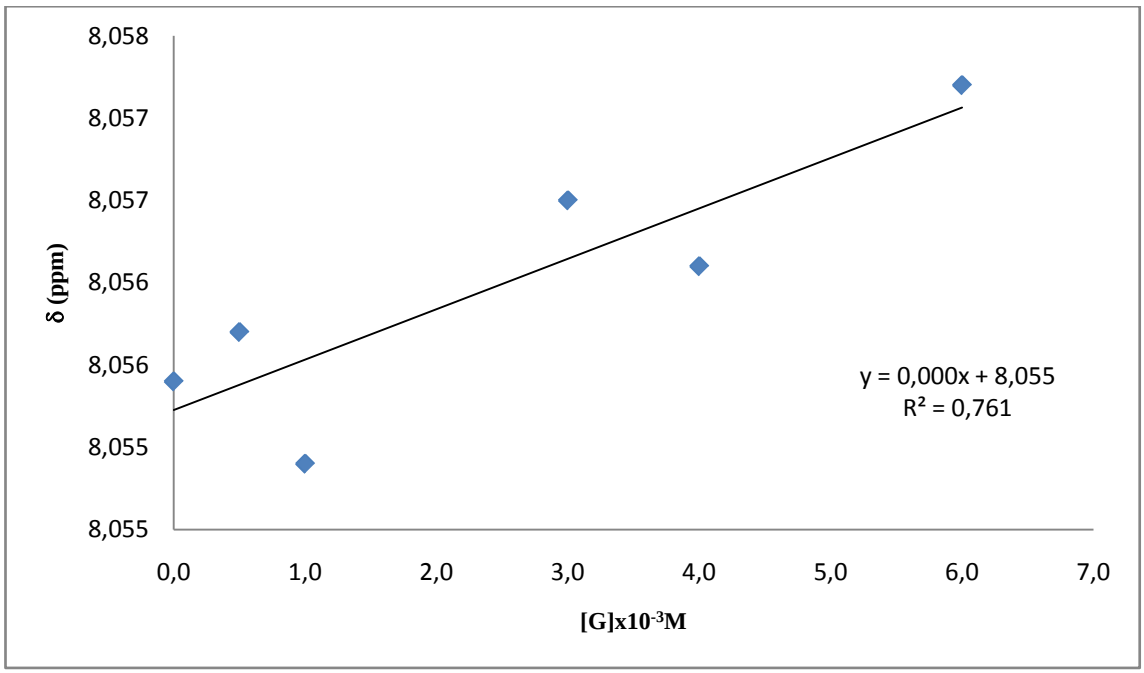
Şekil 4.24. 7x10^{-3}M R Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi



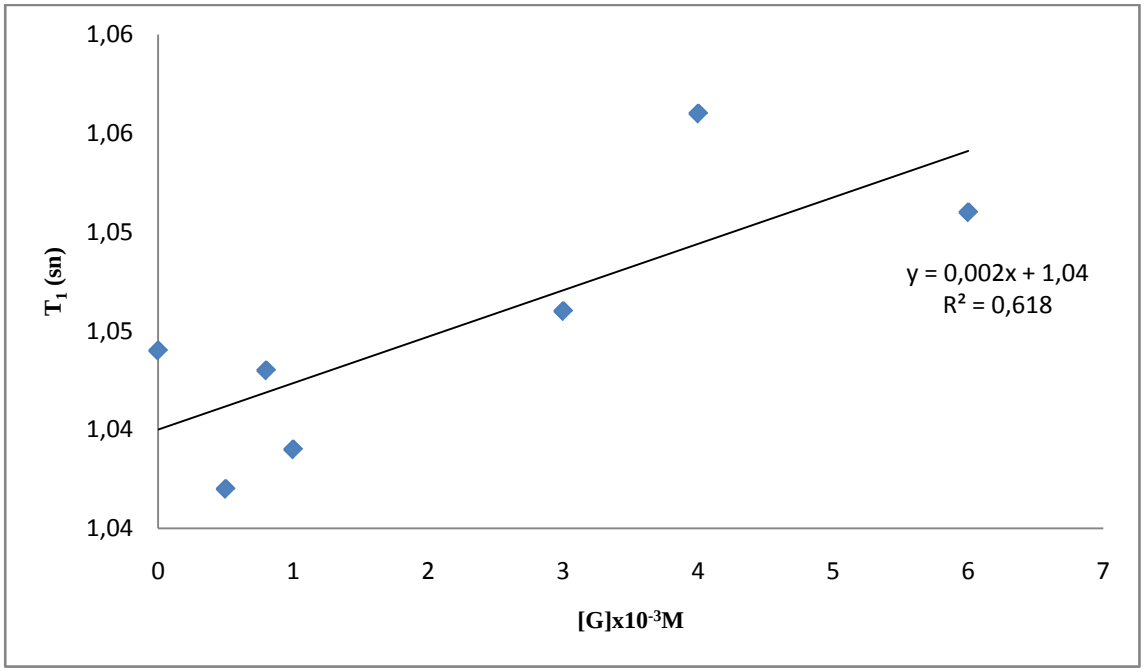
Şekil 4.25. 7x10^{-3}M R Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi



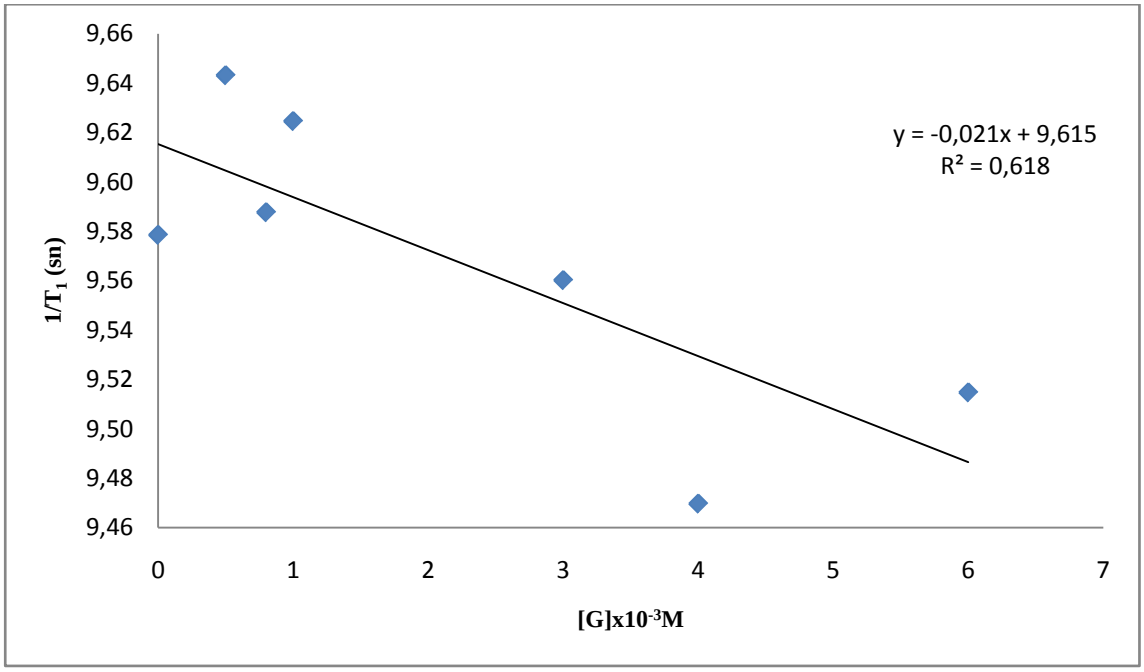
Şekil 4.26. 7x10^{-3}M R Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için 1/T_2'in konsantrasyonla değişimi



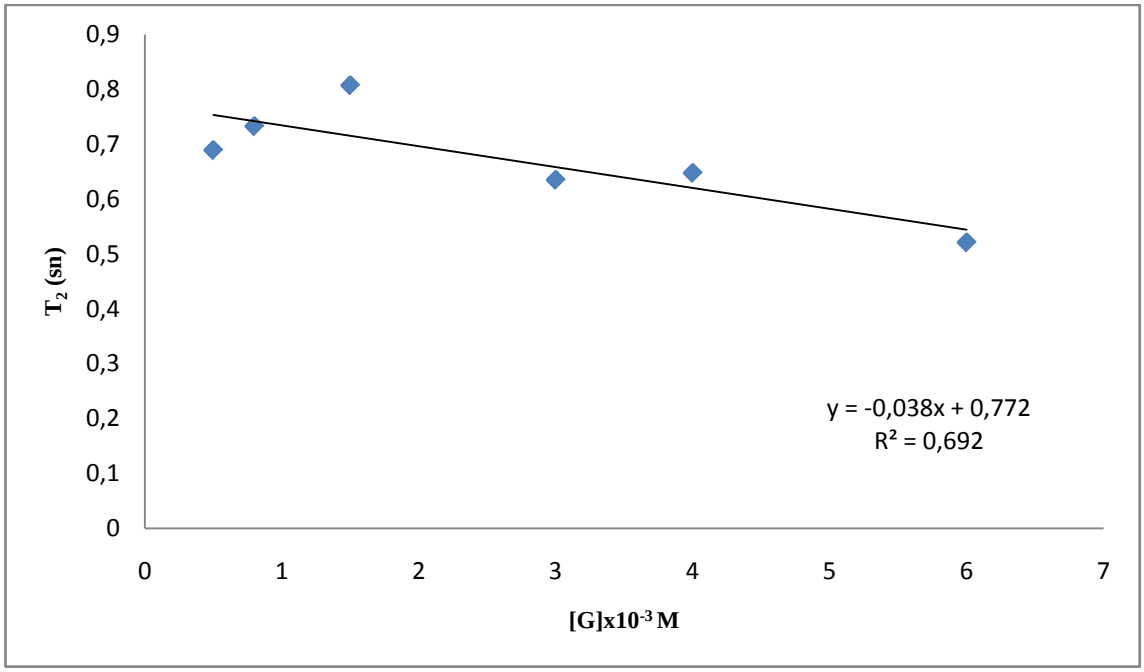
Şekil 4.27. 7x10^{-3}M S Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için Kimyasal kaymanın konsantrasyonla değişimi



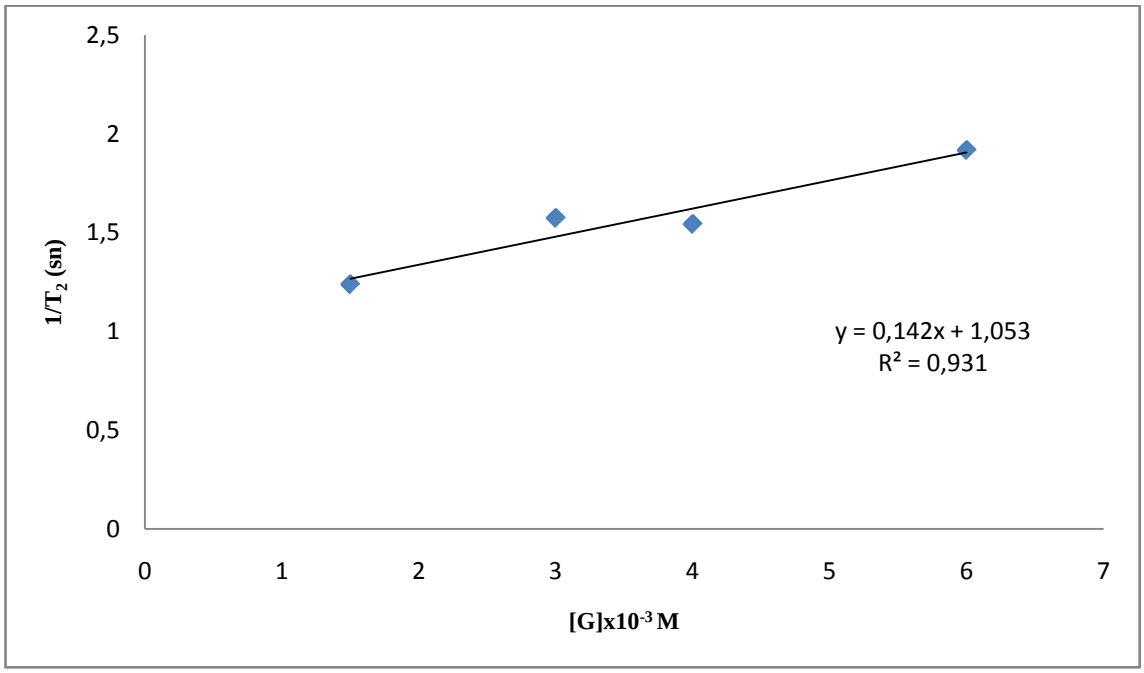
Şekil 4.28. 7x10^{-3}M S Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_1 spin-örgü durulma zamanlarının konsantrasyonla değişimi



Şekil 4.29. 7x10^{-3}M S Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_1$'in konsantrasyonla değişimi



Şekil 4.30. 7x10^{-3}M S Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için T_2'in konsantrasyonla değişimi



Şekil 4.31. 7x10^{-3}M S Naftiletilamin konuk-konukçu kompleksinin imin H piki için $1/T_2$'in konsantrasyonla değişimi

Çizelge 4.1. $7x10^{-3}$M R ve S Feniletilamin, R ve S Naftiletilamin konukçu-konuk kompleksinin δ (kimyasal kayma), 1/Δδ (1/ kimyasal kayma farkı), [H] (konukçu konsantrasyonu), [G] (konuk konsatrasyonu), Ka, T_1, T_2, $1/T_1$, $1/T_2$ çizelgesi

	[H] (M)	[G] (M)	δ (ppm)	$1/\Delta\delta x10^2$ (ppm)	Ka	T_1 (ppm)	$1/T_1$ (ppm)	T_2 (ppm)	$1/T_2$ (ppm)
R Feniletilamin	0.001	0.0000	8.0649	0.0000	265.96x10-3M-1	1.933	5.173	0.7844	1.275
	0.001	0.0002	8.0671	4.5455		2.077	4.815	0.702	1.425
	0.001	0.0005	8.0784	0.7407		1.878	5.325	0.8268	1.209
	0.001	0.0008	8.083	0.5525		1.91	5.236	0.87	1.149
	0.001	0.0010	8.083	0.5525		1.822	5.488	0.896	1.116
	0.001	0.0015	8.0965	0.3165		1.835	5.450	0.711	1.406
	0.001	0.0030	8.1319	0.1493		1.662	6.017	0.5764	1.735
	0.001	0.0040	8.165	0.0999		1.601	6.246	0.5207	1.920
	0.001	0.0060	8.1453	0.1244		1.619	6.177	0.4669	2.142
S Feniletilamin	0.001	0.0000	8.0649	0.0000	273.70x10-3M-1	1.803	5.546	1.046	0.956
	0.001	0.0002	8.069	2.4390		1.818	5.501	0.8597	1.163
	0.001	0.0005	8.0866	0.4608		1.77	5.650	0.7451	1.342
	0.001	0.0008	8.0773	0.8065		1.832	5.459	*	*
	0.001	0.0010	8.0815	0.6024		1.823	5.485	0.9225	1.084
	0.001	0.0015	8.0923	0.3650		1.778	5.624	0.8114	1.232
	0.001	0.0030	8.1168	0.1927		1.755	5.698	0.7049	1.419
	0.001	0.0040	8.1409	0.1316		1.672	5.981	0.5802	1.724
	0.001	0.0060	8.1341	0.1445		1.692	5.910	*	*
R Naftiletilamin	0.001	0.0000	8.0554	0.0000	46.67x10-3M-1	1.044	9.579	0.6384	1.566
	0.001	0.0002	8.0548	-16.6667		1.046	9.560	0.6219	1.608
	0.001	0.0005	8.0543	-9.0909		1.051	9.515	0.6648	1.504
	0.001	0.0008	8.0546	-12.5000		1.025	9.756	0.7077	1.413
	0.001	0.0010	8.0546	-12.5000		1.049	9.533	*	*
	0.001	0.0015	8.054	-7.1429		1.064	9.398	*	*
	0.001	0.0030	8.056	16.6667		1.063	9.407	*	*
	0.001	0.0040	8.0553	-100.0000		1.056	9.470	*	*
	0.001	0.0060	8.0543	-9.0909		1.057	9.461	*	*
S Naftiletilamin	0.001	0.0000	8.0554	0.0000	74.33x10-3M-1	1.044	9.579	0.6384	1.566
	0.001	0.0002	8.0579	4.0000		1.047	9.551	0.6537	1.530
	0.001	0.0005	8.0557	33.3333		1.037	9.643	0.6895	1.450
	0.001	0.0008	8.0545	-11.1111		1.043	9.588	0.733	1.364
	0.001	0.0010	8.0549	-20.0000		1.039	9.625	0.7521	1.330
	0.001	0.0015	8.0605	1.9608		1.062	9.416	0.8075	1.238
	0.001	0.0030	8.0565	9.0909		1.046	9.560	0.6352	1.574
	0.001	0.0040	8.0561	14.2857		1.056	9.470	0.6478	1.544
	0.001	0.0060	8.0572	5.5556		1.051	9.515	0.5213	1.918

*: Teknik aksaklıklardan dolayı ölçülemeyen değerler

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

NMR spektroskopisi; molekülün yapısı, hareketi, konfigürasyonu, dinamiği ve bağlanma modu ve iki molekül arasındaki etkileşimleri detaylı bir şekilde veren yöntemlerin başında geldiği ve özellikle son zamanlarda, durulma zamanlarının, *S*- ve *R*- enantiyomerinin bağlılığı üzerine bilgi verdiği yönünde çalışmalar vardır (Fielding 2000, Gümgüm 2005, Fielding 2007).

Konuk-konukçu kompleksleri incelendiğinde, moleküllerde belirleyici olan durulma olgusu sürecin karmaşıklığına rağmen manyetik etkileşimin ana türleri hakkında genel açıklamalar yapmayı mümkün kılar (Fielding 2000, Gümgüm 2005).

Durulma oranı ($1/T_1$) kimyasal değişimler ile doğru orantılıdır (Fielding 2000). Konuk-konukçu komplekslerinin birbirlerini tanıyıp tanımamaları durulma oranıyla doğrudan bağlantılıdır.

Konukçu-konuk kimyasında T_1 spin-örgü durulma zamanlarından çok fazla yararlanılmaz. Muhtemelen T1 ölçümlerinin kimyasal kaymaya oranla bıktırıcı ve zaman alan bir yöntem olmasındandır. T1 ölçümleri, kimyasal kaymaların çok düşük sinyaller verdiği ölçümlerde daha yararlıdır (Fielding 2000).

İncelediğimiz *R*- ve *S*- konukçu-konuk komplekslerinin konsantrasyona bağlı imin H pikinin kimyasal kaymaları ölçüldü. Ayrıca, örneğin saf hali (konukçunun aynı piki) için de kimyasal kayma değeri belirlendi.

Buradan yola çıkarak değişen her bir enantiyomer derişimine karşı kiral ferrosenin R- ve S-Feniletilamin enantiyomeriyle oluşturdukları komplekslerin bağlanma sabitleri sırasıyla Ka: $265.96 \times 10^{-3} M^{-1}$ ve Ka: $273.70 \times 10^{-3} M^{-1}$ olarak hesaplandı. Sonuçta, kiral ferrosenin S-enantiyomerini, R enantiyomerine göre daha iyi tanıdığını gösterir. Ayrıca bağlanma sabitlerinin $Ka<10\ M^{-1}$ olması zayıf kompleks sınıfına girdiğini göstermektedir (Fielding 2000, Fielding 2007).

Moleküler tanıma üzerinde T_1ve T_2 durulma zamanı ölçümlerin konuk-konukçu kimyası hakkında yararlı bilgiler verdiği bilindiğinden sonuçları daha iyi yorumlamak için, *R*- ve *S*-konukçu-konuk komplekslerinin konsantrasyona bağlı imin H pikinin spin-örgü (T_1) ve spin-spin durulma (T_2) zamanları ölçümleri yapıldı. Örneğin saf hali (konukçunun aynı piki) için de T_1 ve T_2 durulma zamanları ölçümleri yapıldı (Fielding 2000,Gümgüm 2005, Fielding 2007).

Her iki enantiyomerin kiral ferrosen ile oluşturduğu komplekslerin spin-örgü (T_1)durulma zamanının konsantrasyona göre grafikleri doğrusal olduğu görüldü (Şekil 4.11-4.12-4.13-4.15 ve 4.16-4.17-4.18-4.20) Bu da bu komplekslerin çevreleriyle spin-rotasyon etkileşim durumunda olduğunu göstermektedir (Abragam 1961, Bahçeli 1996).

Ayrıca $1/T_1$ ve de $1/T_2$ durulma zamanlarının konsantrasyona karşı grafikleri çizildi. Bu grafikler (Şekil 4.12-4.15-4.18-4.21) değerlendirildiğinde, S- enantiyomerinin, R-enantiyomerine karşı daha iyi bir korelâsyon verdiği görüldü. Bu da kiral ferrosenin *S- ve R-* enantiyomerleriyle oluşturduğu kompleks de bu grupların enantiyomer ile etkileşimleri ve birbirlerini tanımaları ile izah edilebilir. Ayrıca kimyasal kaymalardan elde edilen bağlanma sabitleri ile ilgili sonuçlarımızı (Şekil 4.13-4.19) destekler niteliktedir.

Sonuç olarak; makromoleküler özellikler gösteren Ferrosenlerin oluşturdukları komplekslerin özellikleri ve dinamik davranışları NMR tekniklerinin kombinasyonu ile başarılı bir şekilde araştırılabileceğini gösterdi.

5. KAYNAKLAR

1) Fasiroğlu, D. 2011. Kiral Bir Miselin Amino Asitleri Diskrimine Etme Yeteneğinin ve Moleküler Dinamik Özelliklerinin Nmr ile İncelenmesi. Yüksek lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır
2) Oi, W., Hashidzume, A., Harada, A. 2011. Macromolecular recognition by cyclodextrins. Interaction of cyclodextrins with poly (N-acryloyl-amino acids). Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan
3) Shinkai, S., Ikeda, M., Sugasaki, A., Takeuchi, M., 2001. "Positive all osteric systems designed on dynamic supramolecular scaffolds: towards witch in gandamplification of guest affinity and selectivity". Accounts of chemical research 34 (6): 494–503.
4) Fielding 2000. Determination of Association Constants (Ka) from Solution NMR Data. Tetrahedron, 56: 6151-6170
5) Fielding, L., Scott, C., McKellar ve Alastair J. 2011, FlorencePrecisionstudies in supramolecularchemistry: 1H NMR study of ydroxymethoxyacetophenone *β*-cyclodextrin
6) Jack Fielding 2007. Medicine Conflict and Survival. 23:4, 316-317
7) Carm, S.E., Landua. H. 1987. Thermalizer. High-temperature short-time sterilization of heat-sensitive biological materials. *Pubmed* 506 (2): 608-613
8) Federman, N. A., Pelegrino, A. C., Darin, V. A. 2004. "Ferrocene: 50 Years of Transition Metal Organometallic Chemistry – From Organic and Inorganic to Supramolecular Chemistry". ChemInform35 (43). doi:10.1002/chin.200443242
9) Pauson, P. L. 2001. "Ferrocene-how it allbegan". J. Organomet. Chem. 637–639: 637–639. doi:10.1016/S0022-328X(01)01126-3).
10) Kealy, T. J., Pauson, P. L. 1951. "A New Type of Organo-IronCompound". Nature168 (4285): 1039. Bibcode:1951Natur.168.1039K. doi:10.1038/1681039b0).
11) Dunitz, J., Orgel, L., Rich, A. 1956. "Thecrystalstructure of ferrocene". Acta Crystallographica9 (4): 373–375. doi:10.1107/S0365110X56001091,
12) Laszlo P., Hoffmann R. 2000. "Ferrocene: IroncladHistoryorRashomonTale?". AngewandteChemie International Edition39 (1): 123–124. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<123::AID-ANIE123>3.0.CO;2-Z. PMID 10649350
13) Eilandand P. F., Pepinsky R. 1952. "X-ray examination of ironbiscyclopentadienyl". Journal of theAmericanChemicalSociety74 (19): 4971. doi:10.1021/ja01139a527)
14) Hayashi, T.,Togni, A., Eds. InFerrocenes; VCH: Weinheim,Germany, 1995.

15) Ak, B. 2010. Ferrosen temelli kiral fosfinit bileşikleri ve geçiş metal komplekslerinin sentezi; tanımlanması ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

16) Özkar, S., Sarah, L. 2001. Synthesis and Characterization of Ferrocene and Acetylferrocene. Novel Chiral Ferrocene Imines Chem. Pap. 55(5)297—301 (2001)

17) Müller, E. 2005. Simulating astrophysical phenomena: challenges and achievements. Computer Physics Communications. Volume 169: 353–361

18) Apaydın, F., Ulusoy, Ü. 1996. ESR studies and ESR dating of quartz. Applied Radiatio and Isotopes, Volume 47: 1405–1407

19) Dunn J. 2003. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. In the series Princeton Landmarks in Physics. Contemporary Physics, 42: 141-149

20) Bahçeli, S., Tokatlı, A., Gençten, A., Şahin, M., Tezel, Ö. 1996. Product operator descriptions of INEPT and RINEPT NMR spectroscopies for ISn (I=1/2, S=3/2) spin systems. Journal of Magnetic Resonance, Volume 169: 68–72

21) Budak, H. 2005. Water Proton Relaxation Rate Enhancements and Association Constants for Mn(II) to Serum Proteins Determined by NMR T1 Measurements. Zeitschrift fur Naturforschung, 60(9-10):807-12

22) Öztürk G., Colak M., Demirel N. 2011. Solvent-Free Synthesis of Chiral Schiff-Base Ligands Based on Ferrocene under Microwave Irradiation and Application to Enantioselective Nitroaldol (Henry) Reaction. CHIRALITY. (23), 374–378

23) Öztürk G., Colak M., Toğrul M. 2010. Amide-based tripodal receptors for selective anion recognition. J Incl Phenom Macrocycl Chem (2010) 68:49–54

24) Azizoğlu, S. Ş. 2014. Anyon Ve Katyon Tanımada Kullanmak Üzere Mikrodalga Koşullarında Bir Seri Yeni Tripodal Reseptör'ün Sentezi Ve Uygulamaları. Doktora tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

25) Balcı, M. 2004. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi. 2.bsm

26) Konez, O. 1995. Manyetik Rezonans Görüntüleme Temel Bilgiler

27) Kenyon, R.H., Condie, R.M., Jahrling, P.B., Peters, C.J. 1990. Protection Of Guinea Pigs Against Experimental Argentine Hemorrhagic Fever By Purified Human Igg: İmportance Of Elimination Of İnfected Cells. Cilt 9, Yayın 4.

28) Kenyon, R H; Rippy, M K; McKee, Jr, K T; Zack, P M; Peters, C J 1992. Infection Of Macaca Radiata With Viruses Of The Tick-Borne Encephalitis Group. Cilt 13, Yayın 5

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlköğretimimi Şehit Namık Tümer İlköğretim, orta ve lise eğitimimi Nevzat Ayaz Anadolu Lisesinde tamamladım. 2003 ve 2008 yılları arasında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesinde eğitimimi tamamladım. 2009 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım.