T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

(*S*)-2-IZOPROPİL-N-BENZİL-4, 7, 10, 13, 16 PENTAOKSA-1-AZASİKLODEKAN ^{1}H-NMR T_1 VE T_2 DURULMA ZAMANLARI ÖLÇÜMLERİ YOLUYLA MOLEKÜLER HAREKETLERİNİN İNCELENMESİ

Berfin KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(FİZİK ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR
ARALIK-2009

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca beni yönlendiren ve tezimin her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen Hocam Doç. Dr. Muzaffer Aşkın'a teşekkür ederim. Ayrıca tezimin yazımı süresince benden yardımlarını esirgemeyen Sevil EMEN'e tezimde kullandığım crown eteri sağlayan Tarık ARAL' a ve ölçümlerimde yardımcı olan Zafer KÖYLÜ' ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR……...i

İÇİNDEKİLER……...…ii

AMAÇ…….iii

ÖZET …….…….iv

SUMMARY……v

1. GİRİŞ…….....1
KAYNAKLAR……4

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……5
KAYNAKLAR……...13

3. KURAMSAL BİLGİLER……..15
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER…….34
KAYNAKLAR……...35

Nükleer Manyetik Rezonans……...15

3.1 Atomik Çekirdeklerin Fiziksel Özellikleri ve Rezonans Şartı……15

3.2 Bir Manyetik Alanda İzole Bir Çekirdeğin Hareketi ve Rezonans Olayının Oluşumu……19

3.3 Spin Durulması……...22

3.4 Spin-Örgü Etkileşmesi……23

3.5 Spin-Spin Etkileşmesi…….24

3.6 Manyetik Rezonans Çizgi Genişlikleri……...25

3.7 Durulma Mekanizmaları…….29

3.7.1 Rastgele Hareket Türleri……...…….29

3.8 Durulma Mekanizması Türleri……30

3.8.1 Dipolar Durulma Mekanizması…….....30

3.8.2 Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma……...32

3.8.3 Spin Dönmesi ile Oluşan Durulma (Spin Rotation)……32

3.8.4 Kuadropolar Durulma……..33

BÖLÜM 4 . MATERYAL VE METOD……36
KAYNAKLAR…….40

4.1 Kiral Taç Eter……...……36

4.2 Örneklerin Hazırlanması……..37

4.3 Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) Ölçü……...37

4.4 Spin-Spin Durulma Zamanı (T_2) Ölç……..37

4.5 Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve İlgi Zamanları (τ_0 , τ_c)' nın Hesaplanması İçin 1/T1 Durulma Oranının…….38

BÖLÜM 5. BULGULAR ve TARTIŞMA…….……41
ÇİZELGE ve ŞEKİLLER…….50
KAYNAKLAR…….51

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..52
KAYNAKLAR……..53

ÖZGEÇMİŞ……..54

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4, 7, 10, 13, 16- pentaoksa-1-azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) maddesinin $CDCl_3$ çözücüsünde farklı sıcaklıklarda ^{1}H-NMR T_1 spin-örgü ve T_2 spin-spin durulma zamanlarını ölçmek ve bu ölçümlerin grafiksel değerlendirilmesinden hareketle E_a aktivasyon enerjilerini, τ_0 ve τ_c ilgi zamanlarını hesaplayarak. molekülün rölatif hareketi ve molekül kinetiği üzerine bilgi edinmektir.

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, NMR T_1 ve T_2 ölçümleri yolu ile $C_{22}H_{37}NO_5$ crown eterin moleküler hareketinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesidir. (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) maddesinden 20 mg alınarak, 5 mL $CDCI_3$ içinde çözüldü ve 5 mm çapındaki NMR tüpüne koyuldu. Sıcaklık 298-313 ^{0}K değerleri arasında her seferinde 5 ^{0}K düşürülerek yapıldı ve her sıcaklık değerinde her bir pik için T_1 ve T_2 değeri ölçüldü. Ölçümler BRUKER marka 400 MH_z NMR spektroskopisi ile gerçekleştirildi.

Sıcaklık deneylerinin değerlendirilmesinde dipol-dipol etkileşmesine (dipol çiftlerinin etkileşimi) dayanan kuram kullanıldı. Buna dayalı olarak ln T_1'in,1/T ve ln T_2'nin, 1/T ye karşı grafikleri çizildi. Aşırı daralma durumu ile uyum gösterdiği görüldü. Buradan T_1 ve T_2 ölçümleri için E_a aktivasyon enerjileri ve τ_c ilgi zamanları hesaplandı. Molekül için hesaplanan aktivasyon enerjileri, τ_0 ve τ_c ilgi zamanlarından hareketle, molekülün takla hareketi yapmış olabileceğine yorumlandı.

SUMMARY

In this study, temperature dependence of comlexity in the molecular mavement of $C_{22}H_{37}NO_5$ crown ether has been determined by using NMR T_1 and T_2 measurements. 20 mg crown [(*S*)-2- isopropyl-N-benzyl-4,7,10,13,16- pentaokxa-1-azacyclodecane (Aza-18-Crown-6)] ($C_{22}H_{37}NO_5$) solved in 5ml $CDCI_3$, put in NMR tube with 5mm diameter. Measurement carried out between 298 ^{0}K and 313 ^{0}K by dropping temperature 5 ^{0}K and T_1 ,T_2 values measured for each peak in each temperature measurement. All measurement carried out by BRUKER brand 400 MHz NMR spectroscopy.

In the evaluaations experiments, theory related to dipole-dipole interaction in molecule used. From obtained In T_1 values, LnT_1-1/T graph plotted. Then, activation energies E_a and affinity times τ_c determined. By calculated activation energies and affinity times, it is interpreted that the molecule might have done a molecular spin movements.

1. GİRİŞ

NMR spektoskopisi teorisi, ilk defa 1924 yılında W.Pauli tarafından ortaya atılmıştır. Pauli 'bazı atom çekirdeklerinin spin ve manyetik momentleri olmalı ve bu atomlar manyetik alana konulunca bunlarda farklı enerji seviyeleri ortaya çıkmalı demiştir. Pauli'nin bu postülasından yaklaşık 20 yıl sonra, ileri sürdüklerinin doğru olduğu ve bazı çekirdeklerin şiddetli manyetik alanlarda uzun dalga boylu ve radyo frekanslı ışınları absorpladıkları, Harward Üniversitesinde Purcell, Stanford Üniversitesinde de Bloch tarafında gösterildi. Bu iki fizikçiye çalışmalarından dolayı 1952 yılında Nobel ödülü verildi.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı diğer çekirdeklerin bir manyetik momenti vardır. En yaygın kullanılan çekirdekler ^{1}H ve ^{13}C'dür, ancak çoğu başka elementin de bazı izotopları da gözlemlenebilir. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle ile bozulur[1].

Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momenti yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, öbürü manyetik alana ters yönde olan, yüksek enerjili bir seviye. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir fotonun soğurulursa moment bir an için yön değiştirir, dolayıyla o frekansta bir rezonans gözlemlenir.

Bu rezonans, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve manyetik rezonans görüntülemede kullanılır. NMR spektroskopisi bir molekül hakkında fiziksel, kimyasal ve yapısal bilgi edinmek için kullanılan başlıca tekniklerden biridir. Biyolojik moleküllerin çözelti içinde üç boyutlu yapıları hakkında ayrıntılı bilgi veren tek yöntemdir. Ayrıca, nükleer manyetik rezonans, basit kuantum bilgisayarlar oluşturmak için kullanılan tekniklerden biridir.

Taç eterler 1967 yılında Pedersen tarafından keşfedilmiştir. Primer amonyum katyonları, toprak alkali ve alkali metallerle kararlı ve seçici komleks oluşturan makrosilik poli eterlerdir. Bu tür moleküllerin moleküler ve konformasyonel dinamikleri, katyonik ve moleküler tanımda, özellikle katyon etkileşimleri, iç hareketleri etkilemekte ve hayati rol oynamaktadır. Bu nedenle bir host molekülünün bağlanma yüzeyindeki hareketine katyonun etkisi etkileşmeyi ölçmede bir araç olmaktadır. Bir çok farklı metot alkali ve torak alkali katyonların makrosiklik iyonlarla etkileşmesini araştırmak için kullanılmıştır[2,3,4].

İlgi zamanı (τ_c), durulma zamanının (T_1) sıcaklığa bağlı (T) bağlılık deneylerinden saptanır. Diğer bir değişle Solomon-Bloembergen tarafından dipol-dipol etkileşimi esas alınarak türetilen denklemlerden, aşırı daralma varsayımı altında, E_a ve τ_c elde edilir. Bağlanma sabitleri ise, piklerin kimyasal kaymasından ve crown eter-iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiklerinden saptanır.

Bu çalışmada; kiral taç eterlerin dinamiğini daha ayrıntılı bir şekilde anlayabilmek için değişik sıcaklıklarda 400 MHz te çalışan BRUKER FT-NMR spektrometresi kullanılarak (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1-azasiklodekan(Aza-18-taç-6) taç eterin spektrumuna ait piklerin her biri için T_1 spin-

örgü ve T_2 spin-spin durulma sürelerinin ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerin grafiksel değerlendirilmesinden hareketle E_a aktivasyon enerjileri, τ_0 ve τ_c ilgi zamanları hesaplandı.

KAYNAKLAR

1. Balcı, M. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, ODTÜ Yayıncılık, İkinci Baskı, **1999**
2. Pedersen, C. J., *J. Am. Chem*. Soc., **1967**, 29, 7017.
3. Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.,* **1967**, 29, 2495.
4. Orwillle, W. J.- Thomas, İnternal Rotations in Moleculas, Orwille, W.J-Thomas, Ed. London, **1974**, p.1-18.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Starke ve arkadaşları, taç eterlerle ilgili ^{1}H ve ^{13}C ile yapılan çalışmaları (özellikle OH ve arboksil grubu ihtiva eden) ve daha sonraları bunların alkali metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar yaptılar. Yapısal bilgiler özellikle ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, (HC^{2}-C^{1} –O-$C^{8}H_2$ ve HC^{5}-C-O-C^{7} H_2 etkileşmelerinin bir ölçüsü olarak), tuzla yapılan ^{13}C kimyasal kaymaları ,visinal H-H etkileşme sabitleri ve prontonlu ^{13}C çekirdeklerin spin-örgü durulma sürelerinin (T_1) çıkarıldı. LiI ile 1-7 komplekslerinin karalılık sabitleri (Ka) ^{7}Li NMR spektroskopisiyle belirlendi. İlgili kuantum-mekanik hesaplamalar çalışılan taç eterlerin tercih edilen konformerlerinin hem serbest hem de kompleksleşmiş hallerindeki spektroskopik sonuçlarla uyumludur. Genelde tartışılan 'kavite etkileri' nin aksine taç eter karboksilik asitlerin (3-5) kompleksleme davranışları hakkında yeni anlayışlar elde edildi. NMR spektroskopisi ve moleküler modellenme taç eter karboksilik asidin kompleksleşmesinin ilkin karboksil grubu üzerinde olduğunu ıspatladı. İkinci basamakta, bağlı katyon aynı taç eterin veya taç eter halka sisteminin başka bir tanesinin üzerinden katlanır[1].

D.W.Aksnes ve arkadaşı, karbon tetraklorür ve pivalik asit'in temel çözümleri, pivalik asite moleküler hareket ve H-bağı değişiminin self-difüzyon ve NMR durulması adlı çalışmalırında,^{1}H NMR durulma zamanlarını (T_1) ve özellikle temiz pivalik asitin sıvı veplstik fazlarındaki self difuzyon katsayılarını ve karbon tetraklorürü rapor ettiler. Çözeltideki metil protonlarının T_1 değerindeki büyük artış (aktivasyon enerjisindeki benzer azalma ile tkip edildi) artan hareketlilik ve

moleküller arası iç hareketlerden meydana gelen katkıların azalmasının bir sonucu olduğunu belirtmişlerdir[2].

A.Van-Quynh ve çalışma arkadaşları, bu çalışmalarda columnar dik ve smektik-a fazları gösteren bir süper moleküler sıvı kristal içindeki moleküler dinamiğin proton NMR durulma çalışmalarıyla elde edilen ilk sonuçlar anlatılmıştır. ^1H spin-örgü durulma zamanı (T_1) dağılımları sırasıyla yüksek ve düşük frekans aralığında dendritik segmentlerin toplu hareketleri ve bölgesel reoriyantasyonuyla (yeniden yönelmesi) ilgili iki mekanizma kullanılarak bulundu. T_1 değerleri 2.3 MHz civarında bir düşüş gösterir. Bu ^1H ve azotun çekirdek spinleri arasındaki karşılıklı-durulmadan kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Yüksek frekans aralığında hareketler her iki mezofazda aynı karektededir. Ve iki korelasyon süresi ile tanımlanan (çekirdek ve/veya mezojenik birime ait olan) dendritk segmentlerin reoriyantasyonuna dayandırılabilir. Düşük frekans aralığında columnar (kolonlu) ve tabakalaşmış fazların dinamiklerinde önemli farklılıklar gözlendi. Bunlar mezofaza bağlı olarak kolon ve tabaka dalgalarının elastik defarmasyonu bakımından tartışıldı. Bu çalışmada dendritik çekirdeklerin hem bölgesel hem de toplu hareketlerinin mezojenik birimlerinin dinamiklerini etkilediği bulundu. Bu sonuçlar dendritik mimori ve mezofazdaki süper moleküller düzenleme ile oluşturulun uzaysal sıkıştırmalara göre yorumlanabilir[3].

Paul S. Hubbard, sıvılardaki spin-dönme etkileşmeleri yolu ile oluşan çekirdek manyetik durulmasının teorisini geliştirmiştir. Küresel sıvı moleküllerdeki, çekirdek manyetik durulmaya benzer spin(1/2) çekirdeğinin, spin-dönme

etkileşmelerinin katkısını, durulmanın dansite operatör teorisinin yarı klasik formunun kullanımı ile hesaplanmış ve sonuçları, molekül içi ve moleküler arası dipol-dipol etkileşmelerinin katkısı ile karşılaştırılmıştır. Bir molekülün oryantasyonundaki değişmesinin, izotropik dönme Brownian hareketinden dolayı olduğunu farz etmiştir. Bu modeli kullanarak, bir molekülün açısal hız bileşenlerinin ilgi fonksiyonlarını hesaplamıştır ve τ_1 ile zamana bağlı eksponansiyel bozunmaya uğradığını bulmuştur. τ_1'in, dipol-dipol etkileşim ilgi zamanı τ_2 den oldukça farklı olduğunu görmüştür. Tipik bir durumda τ_1, τ_2 den çok küçüktür. $\tau_1 \ll \tau_2$ sonucu, sıvılarda spin-dönme etkileşmelerinin durulmaya etkilerinin bastırılmış olduğunu açıklar ve sonuç olarak τ_1'in, T sıcaklık artışı ile artması, sıvılarda spin-dönme etkileşmelerinin sıcaklığa bağlılığının deneysel olarak gözlendiğini açıklar diye ifade etmiştir[4].

R. M. Izatt ve arkadaşları, crown eter türevlerindeki kiral merkezlerinin esnekliği ve enantiometrik tanıma yeteneği arasındaki ilgiyi, kiral pridin-18-crown-6 molekül ve onun 2,16-diester türevini içeren benzer bir sistemde tanıtmışlardır[5].

Y.Li ve çalışma arkadaşları, ^{13}C ve ^{1}H boyuna durulma (tı) ölçümleri yoluyla, [α-(1-nafil)etil] amonyum katyonun enantiomerlerini, kiral triazol 18-taç-6 bileşikleri ile enantiomerik tanınması incelemişlerdir. Çözeltide, düzlem triazol taç eter için organik amonyum katyonlarının bir yüzeyinin daha iyi seçici olduğunu görmüşlerdir. Guest'in hacimli aromatik grubu ile host'un kiral merkezleri ve lipofilik yan kolun bağlanma ucundaki gruplar arasındaki sterik etkileşimler diastereomerik komplekslerin T_1 değerlerinin çok azalmasına neden olduğunu

göstermişlerdir.. Bu durumun enantiyomerik tanımadan sorumlu olduğunu düşünmüşlerdir[6].

L. Echegoyen ve arkadaşları, organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için boyuna durulma zamanı T_1'in şu anda kullanılan en iyi yöntem olduğunu belirtmişlerdir.^{13}C T_1 ölçümlerini, ligand'ın yapısal özellikleri, bağlanma sabitleri ve crown eter türevlerinin moleküler dinamikleri hakkında yaralı bilgiler elde etmek için başarılı bir şekilde kullanmışlardır[7].

Daffinn W. Aksnes ve arkadaşı, yaptıkları çalışmada 3,3'-disiklopivalik asit (DPA)'nın sıvı ve katı fazlarının dönme ve geçişlerini çok çekirdekli yüksek alan manyetik rezonansı kullanarak çalışmışlardır. Çekirdek manyetik rezonans verilerinin, 320 K'de dondurulmuş sıvıdan, düzensiz katı I ve bunu takiben 281 K'de ikinci düzensiz katı II'ye geçiş fazı ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Örneği ısıtınca, katı II'nın erime noktasına doğru gittiğini belirtmişlerdir. DPA'nın iki bileşeni farklı T_2 değerleri ile 320 K'de geçiş noktasının altında sınırlandırılmış sıcaklık bölgesinde gözlenmiştir. Düzensiz fazlar ve sıvıdaki difuzyonun, sırasıyla 39 ve 113 kj/mol aktivasyon enerjilerinde, iki parçalı taşınma içerdiği görülmüştür. Bunaunla bereber, katı I'deki dar karboksil proton sinyalinin, bu protonların örgü boyunca molekülün geri kalanından çok daha hızlı hareket ettiğinin belirtisi olduğunu söylemişlerdir. Döteryumun, T_1 durulma zamanının sıcaklık ile değişimi ve çizgi genişliği değişiminin (sıvı ve katı I fazlardaki dondurulmalarda, 60 ve 39 kj/mol aktivasyon enerjileri ile) tam takla hareketi yaptığını yansıttığını belirtmişlerdir[8].

Paul G. Ve Çalışma arkadaşlarıtarafından, bir kiral di-aza fosfolidin halkası içeren fosfokloridit ile oluşan diastromerlerin 31P NMR analizi kullanarak α – hidroksil fosfonat esterlerin enantiyomer fazlalıkları (ee) bulundu. Bu kiral yapıyı kullanarak diyastromerler arasında 5 pm daha büyük kimyasal kayma yol açar. Differansiyel NOE etkileri ve fosfor çekirdeğinin T_1 durulma zamanaları göz önüne alındığında doğru integraller bulunabileceğini söylemişlerdir[9].

K. Larsson ve arkadaşı, $NaHC_2O_4H_2O$'da su moleküllerinin, hareketinin çekirdek magnetik rezonans çalışmasını yapmışlardır. $NaHC_2O_4H_2O$ bileşiğindeki su molekülünün dağılma dinamik özellikleri, proton NMR ile dönen çerçevede spin-örgü durulma zamanı ölçümleri ile incelenmiştir. Bir poli-kristal örnek, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak durulma zamanını ölçmek için kullanılmıştır. Tek bir kristal de oryantasyonel bağlılığı ölçmek için kullanılmıştır. H_2O'nun, ekseni etrafında 180°'lik bir takla hareketi, durulma için sorumlu dinamik işlem olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ve bu hareketin ilgi zamanı sırasıyla 62 KJ mol $^{-1}$ ve 3.5x 10^{-16} sn olarak bulunmuştur[10].

Richard A. Bartsch ve arkadaşları, sıvı zarlarla taşınan ve çözücü çıkarılması ile ayrışan alkali metal katyonlarının seçiciliğinde, syn-(R) dibenzo-16-taç-6 oksiasetik asitin geminal grubun etkisi içinde (*R*) dönmesi olayın kavranmasını sağlamak için katı durumlarda, titrasyon kalorimetresi ve ^{1}H-NMR spektroskopisi tarafından homejen eriyikte desil grubu ve R=H için çalışmalar yaptılar [11].

D. K. Green ve arkadaşı, sıvı benzen ve birkaç benzen türevlerinde, kritik sıcaklığa kadar, çekrdek spin-örgü durulmasını ve spin-dönme etkileşimini

çalışmışlardır. Spin-örgü durulma zamanlarını, benzen ve birkaç benzen türevlerinde ^{1}H ve ^{19}F çekirdekleri için ölçmüşler ve sonuçlarıdoğrudan spin-dönme dipo-dpol manyetik etkileşimleriyle analiz etmişlerdir. ^{19}F çekirdeğinin yan ve halka grubu ve metil yan grubu protonları, oda sıcaklığı üzerinde kuvvetli spin-dönme durulması etkileri göstermiştir. Bazı durumlarda halka protonları, kritik sıcaklık yakınlarında olası zayıf bir spin-dönme durulması göstermiştir. C_6H_6-C_6H_6 karışımları için durulma zamanı ölçümleri (benzen türevlerinin bir çoğu için dipol-dipol durulmadan) moleküler hareket ilgi zamanlarını hesaplamak için kullanıldı. Spin-dönme etkileşiminden dolayı oluşan durulmanın büyük oranda moleküler reoryantasyonun ayrıntılarından bağımsız olduğunu söylemişlerdir. Bu sıvılarda uzaysal ilgi zamanları 10^{-12}s değerinde bulunmuştur. Halbuki, açısal hız ilgizamanları 10^{-13}değerindedir. Sıcaklığa bağlı birinci düşüş ve ikinci yükselişin, kritik sıcakılıkta değer bakımından karşılaştırılabileceğini belirtmişlerdir[12].

Richard B. Davidson ve arkadaşları, kiral organik amonyum tuzları için piridino-18-taç-6 tipi bazı kiral dimetil sübstitüe makrosikliklerin enantiomerik tanıması CH_3OH içinde titrasyon kalormetresi, CD_2CI_2 içinde sıcaklığa bağlı ^{1}H spektroskopisi ve seçici kristalizasyon kullanılarak çalışıldı. Üç işlemden de elde edilen sonuçlar, incelenen sistemde ya host-guest tanımada ya da tanımama da birbiriyle uyum göstermektedir. Üstelik bir kiral guest çifti için bir kiral host'un enantiomerik tanınması aynı sistem için x ışınları kristalografi ile orantılıdır [13].

Adam Rachocki ve arkadaşları seçilmiş hidrofilik polimerlerdeki moleküler dinamiklerin NMR çalışmasını yapmışlardır. ^{1}H spin-örgü durulma zamanları T_1 ve proton NMR ikinci moment M_2'nin sıcaklığa bağlılığını, 90-420 K sıcaklık

aralığında metil selüloz, hidroksilpropil selüloz ve hidroksipropil metil selüloz için ölçmüşlerdir. Proton spin-örgü durulma ölçümleri, metoksi, metilenmetoksi veya propilen oksit gruplarının, metil gruplarının C_3 reoryantasyonundan dolayı, minimumu ve polimer zincirinin bir kısmının, sınırlandırılmış hareket gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu hareketler için aktivasyon enerji bariyerlerini hesaplamışlardır[14].

R. I. Cukier ve arkadaşı , katıların transferine doğru yönlenen proton reaksiyon transferlerinin teorisini belirttiler. Bu teori `Nagaoka'nın` deneysel verisini yorumlamada kullanılmış. Nagaoka NMR T_1 ölçümlerini kullanarak dikarboksil asitlerin proton transfer oranlarını ölçmüşler. Deneyler, büyük bir sıcaklık aralığı üzerinde yürümüştür. Proton transfer oranları düşük sıcaklık oranı düşürülerek ve yüksek sıcaklıkta harekete geçirilerek belirtildi. Katının akustik fonon bağlanması ile modüle temek ve eşit alanlar arasında tünelleme ile meydana gelen proton hareketlerini varsaydılar. Geçiş oranı, lokalize alanlar arasında şiddetli pertürbasyon oluşu " altın kurallar" ile tanıtılmıştır. Buradaki potansiyel yüzey ilgileri gösteriyor ki, potansiyel kuyu başka bir alanda çıkmıştır ve yüksek sıcaklıktaki deneyler için, bu yüksek sıcaklıkta uyarılmış çiftlerin aktivasyon enerjileri gözlenmiştir. Böylece, akustik bağlanma modelleri enerji transferleri için çok küçük yeniden düzenlemelere öncülük etmiştir. Nükleer ortamdaki serbestlik derecesi yüksek sıcaklıklarda bile tünellenmiştir. Böylece, tünellemenin oranı başka seviyelerin çiftleri arasında sadece çok zayıf bile olsa sıcaklığa bağlı olabileceğini buldular. Proton ve hidrojen atom transfer reaksiyonlarının şekli kimyasal reaksiyon sınıfında önemlidir. Karboksilli asitlerin NMR T_1 deneylerinin direkt olarak yorumlanması için proton transferine başvuruldu. Bu çalışma aynı zamanda görsel spektroskopide ve elastik olmayan

nitrojenle de çalışılmıştır. Lokalize alanlar arasında proton transfer oranının hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğunu belirttiler [15].

KAYNAKLAR

1. Starke, I.; Koch, A.; Uhlemann, E.; Kleinpeter E. *Journal of molecular structure,* **1995**, 351, 165-179 .
2. Aksnes, D.W.; Kimtys, L. *J.Mol.Struct*. **1994**, 322, 187-194.
3. Van-Quynh, A.; Filip, D.; Cruz, C.; Sebastiao, P.J.; Riberio, A.C., Rueeff, J-M.; Marcos, M.; Serrano, J.L. *Eur. Phys. J.E.* **2005,** 18, 149-158.
4. Hubbard, P.S. *Physical Review*. **1963,** vol.131.
5. Izatt, R. M.; Zhu, C. Y.; Huszthy, P.; Bradshaw, J. S. Enantiomeric Recognition in Macrocycle-Primary Ammonium Cation System. İn Crown Compounds: New York **1992.**
6. Yı Lı and Luısechegoyen., Enantiomeric Recognition between Chiral Triazole-18-crown-6 Ligants and Organic Ammonium Cations Assessed by ^{13}C and ^{1}H-NMR Relaxtion Times., **1994**, *J. Org. Chem*. 59, 6539-6542.
7. Echegoyen, L.; Kaifer A.; Durst, H.; Schultz, R.A.; Disgong, D.M.; Deepa, M.G.; Gokel G.W. *J.Am.Chem* ., **1982**, 47,3195.
8. Aksnes, W. D.; Kimtys L. *Journal Of Molecular Structure,* **1999**, 47, 61-70.
9. Devitt, P.G.; Mitchell, M.C.; Weetman, J. M.;. Taylor, R J.; Kee, T.P. **1995**, *Tetrahedron, Asymmetry* 6,8,2039-2044.
10. Larson, K. ve Tegenfeldt., **1998**, 175, 315-21.
11. Bartsch, R.A.; Dalley, N.K.; Talanov, V.S.; Purkiss, D.W.; Vogel, H.F. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 8351-8357.
12. Gren, D.K.; Powles J. G. *Proc. Phys. Soc*., **1965**, vol. 85.

13. Davidson, B. R.; Bradshaw S.J.; Jones, A.B.; Dalley, K.N.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M. *J. Org. Chem*, **1984**, 49, 353-357.

14. Rachocki, A.; Jadwiga Tritt-Goc.; Pislewski, N. *Solid State Mag. Reson*, **2004**, 25, 42-46.

15. Cuiker, R. I.; Morillo, M. *J. Chem. Phys*. A, **1990**, 93(4), 2364-2360.

3. KURAMSAL BİLGİ

3.1. NÜKLEER MANYETİK REZONANS

Nükleer manyetik rezonans (NMR) kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilen atomik çekirdeklerin karakteristik bir frekansta ışınım soğurmaları esasına dayanır. NMR ilk olarak 1945 yılında birbirinden bağımsız iki grup tarafından birkaç gün arayla gözlendi. Stanford üniversitesinde Bloch liderliğindeki grup (Bloch, Hansen, Packard) parafin, Harward üniversitesinde ise Purcell liderliğindeki grup (Pucell, Torrey VE Paund) suda NMR'ı gözlediler. Bu gözlemler Physical Review dergisinin aynı sayısında yayınlandı. O zamandan beri NMR fizik, kimya, biyoloji, tıp ve malzeme birimleri gibi birçok dalda büyük etki yaptı. NMR spektrometreleri sıvı ve katıların yapısal, analitik ve dinamik incelemelerinin yapıldığı bir çok araştırma laboratuarının vazgeçilmez aletlerinden biri oldu.

Sıvılarda hidrojen bağlarının oluşumu, iyon değiş tokuşu, fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonları ve spektrumda sıcaklığa bağlı değişiklikler sonucunda moleküler hareketlerin karakterlerinin ortaya çıkarılması ve tabi ki yapı analizi bu alandaki çalışmalardan bazılarıdır.

3.2. ATOMİK ÇEKİRDEKLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE REZONANS ŞARTI

NMR kütle ve yüklerine ek olarak spin ve manyetik moment özelliğine sahip atomik çekirdeklerde gözlenir. Bu özellikleri dolaysıyla çekirdekler eksenleri etrafında dönen küçük magnetler şeklinde davranırlar. Proton ve nötronların spin özelliği oluştuğundan bunlar bazı çekirdeklerde net bir spin oluşturacak şekilde çiftlenebilirler. Kütle numarası, atom numarası ve spin arasında bazı basit kurallar vardır.

a) Kütle numarası A tek olan çekirdeklerin spini tama buçuklu bir sayıdır. Örneğin ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P çekirdeklerinin spini $I = 1/2$ 'dir. ^{11}B ve ^{35}Cl'in spini 3/2, ^{17}O'nin spini ise 5/2'dir.

b) Kütle numarası çift fakat atom numarası Z tek olan çekirdeklerin spinleri tam sayıdır.Örneğin ^{2}H(D) ve ^{14}N için, $I = 1$ 'dır.

c) Kütle numarası ve atom numarası çift olan çekirdeklerin spini $I = 0$ 'dır. Bu nedenle ^{16}O, ^{12}C, ve ^{32}S gibi bazı önemli çekirdeklerde NMR gözlenmez.

Spini $I \geq ?$ olan çekirdeklerde nükleer yük dağılımı asimetriktir. Bu çekirdekler aynı zamanda kuadrupol momente sahiptir.

NMR tekniği rezonans olayına dayanır. NMR' sa rezonans nükleer manyetik momentin dış bir manyetik alanda jiroskopik presesyon hareketi yapması ile karakterize edilir.Seçilmiş çekirdeklerin rezonans frekansı ile uyum sağlamak mümkündür. NMR' ın kimya ve molekül hareketleriyle ilgili birçok olayın aksine elektromanyetik spektrumun radyo-frekans bölgesinde yer aldığı görülür.Bunun nedeni NMR' da ki geçiş enerjilerin optik ve kırmızı altı bölgesindeki elektrostatik bağların kırılmasına ve titreşimine neden olan geçişlerin aksine, bir çekirdekle bir manyetik alan arasındaki nispeten zayıf etkileşmelere karşı gelmesidir.

Bu etkileşmelerde sistem kuvvetli bir şekilde uyarılmadığından mikroskopik hareketlerin ve konfigürasyonların gözlenmesi açısından bir avantajdır ve NMR' ın moleküler dinamik çalışmalarında geniş ve çeşitli kullanımının nedenini teşkil eder.

Net bir spine ait çekirdekleri göz önüne alalım.

Çekirdeklerin açısal momentumu

$$L = I\hbar \tag{3.1}$$

İfadesi ile verilir. Burada I spin, h ise Planck sabitidir. Manyetik momentle açısal momentum arasındaki bağıntı,

$$\mu = \gamma H \tag{3.2}$$

şeklindedir. Jiromanyetik oran katsayısı γ verilen bir çekirdek için karakteristik bir sabittir ve nükleer moment ölçülerinden hesaplanır. Birçok çekirdek için μ ve I

birbirine paraleldir ve pozitiftir. ^{15}N, ^{17}O ve ^{29}Si gibi bazı çekirdeklerde ise μ ve I elektronda olduğu gibi zıt doğrultudadır ve γ negatiftir.

Bir spinin H_0 gibi durgun bir manyetik alana yerleştirildiğini düşünelim. Etkileşme enerjisi E,

$$E = -\mu H_0 = -\mu H_0 \cos\theta \tag{3.3}$$

ifadesi ile verilir. Eğer H_0 z doğrultusunda ise 3.2 eşitliğini 3.3 eşitliğinde yerine koyarak,

$$E = -\gamma \hbar H_0 \tag{3.4}$$

elde edilir. Bu ifadedeki I_z operatörü $m_ı$ = +I, I-1,…….–I olmak üzere 2**I**+1 öz değere sahiptir. Bu değerler $\gamma \hbar H_0$ Zeeman yarılması ile birbirinden ayrılmış farklı enerji düzeylerine karşı gelir.

NMR' da uygun frekansta elektromanyetik enerji ile dış enerji düzeyleri arasındaki rezonans geçişleri oluşturulur. Çekirdeklerin jiromanyetik oran katsayıları ve pratikte kullanılan tipik H_0 değerleri bu enerjinin radyo-frekans bölgesinde (50-500 MHz) olmasını gerektirir. Sadece kesikli enerji düzeyleri mümkün olduğundan bu düzeyler arasındaki geçişler daima γ veya yayınlanmasına karşı gelir. Genellikle sadece artarda enerji düzeyleri arasındaki geçişler oluşur, fakat özel tekniklerle çok katlı kuantum geçişleri de oluşturulabilir.

Artarda geçişlerle ilgili geçiş kuralı $\Delta m_I = \pm 1$'dir. Rezonans, düzeyler arasındaki,

$$\Delta E = -\gamma \hbar H_o \quad (3.5)$$

Enerji farkına eşit, ω_0 frekansında radyo-frekans ışınlanması yapılarak elde edilir. Bu durumda,

$$\hbar\omega_0 = \Delta E = -\gamma \hbar H_o \quad (3.6)$$

eşitliğinden, rezonans şartı,

$$\omega_0 = \gamma H_o \quad (3.7)$$

elde edilir. Rezonans frekansı ile manyetik alan arasındaki bağıntıyı veren bu eşitlik NMR' ın temel eşitliğidir ve Larmor eşitliği olarak bilinir.

3.1 eşitliğinden görüldüğü gibi etkileşme enerjisi E, μ ile H_o arasındaki açıya bağlı olduğu halde rezonans frekansı sadece ilgili çekirdeğe ve alanın büyüklüğüne bağlıdır. Bu eşitliğe göre 2.35 T'(23.5 kG)' lık bir alana sırasıyla jiromanyetik katsayıları $2.67 \times 10^8 T^{-1} s^{-1}$ olduğundan proton için rezonans frekansı 100 MHz, ^{13}C için ise 25.2 MHz olacaktır. Düzeyler arasında geçiş meydana getirmek için kullanılan radyo-frekans alanları ise 2-3G mertebesindedir. Elektronun manyetik momentinin protonun manyetik momentinin 658 katı olması

$\{\mu_N = e\hbar/2m_p = 5.0,5 \times 10^{-27} JT^{-1}$ ve $\mu_B = (e\hbar/2m_c) = 9.27 \times 10^{-24} JT^{-1}\}$

nedeniyle presesyon frekansının mikrodalga (giga hertz) bölgesinde yer almasına karşın Elektron Spin Rezonans için de aynen geçerlidir. Çizelge 1.1'de bazı önemli çekirdeklerin özellikleri görünmektedir.

3.3. BİR MANYETİK ALANDA İZOLE BİR ÇEKİRDEĞİN HAREKETİ VE REZONANS OLAYININ OLUŞUMU

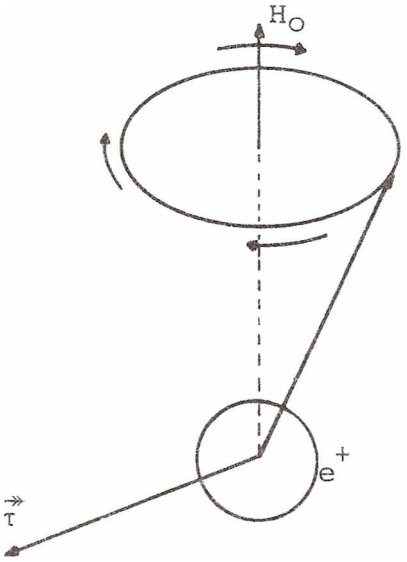
Rezonans olayının fiziksel özelliklerini anlamak için bir H_o manyetik alandaki μ manyetik momentini düşünelim. Manyetik moment

$$\tau = \mu X H_o$$

İle verilen bir tork' un etkisinde kalacaktır. Bu tork, momenti alan doğrultusunda yöneltmeye çalışır. Çekirdeğin spin hareketi ve açısal momentum ile tork arasındaki Bağıntısından, sonuçtaki hareket basit bir yönelim değil, fakat çekirdek dönme ekseninin uygulanan alan etrafında dönmesi şeklindedir. Şekil 1.3'de görülen bu harekete presesyon denir.

Çizelge 3.1. Bazı Önemli Çekirdeklerin Özellikleri

Çekirdek	Spin	Jiromanyetik Oran	2.35T'da Rezonans Frekansı , (Mhz)
^{1}H	1/2	2.6752×10^{8}	100
^{2}H	1	4.065×10^{7}	15.37
^{11}B	3/2	8.577×10^{7}	32.1
^{12}C	0	-	-
^{13}C	1/2	6.7266×10^{7}	25.2
^{14}N	1	1.9325×10^{7}	7.23
^{15}N	1/2	-2.7108×10^{8}	10.14
^{16}O	0	-	-
^{17}O	5/2	-3.6267×10^{7}	13.57
^{19}F	1/2	2.5167×10^{8}	94.18
^{23}Na	3/2	7.0702×10^{7}	26.46
^{27}Al	5/2	6.971×10^{7}	26.09
^{29}Si	1/2	-5.316×10^{7}	19.89
^{31}P	1/2	1.0819×10^{8}	40.52
^{35}Cl	3/2	2.6213×10^{7}	9.81



Şekil 3.1. Bir μ nükleer manyetik momentin H_o alanı etrafındaki presesyon hareketi.

Bir nükleer spin' in H_o 'a göre yönelimini değiştirmek için manyetik alan vektörü H_o 'a dik olan bir düzlemde dairesel olarak polarize olmuş bir H_1 radyo-frekans alanı uygulanır. Radyo-frekans alanı da manyetik momente,

$$\tau(1) = \mu X H_1 \quad (3.8)$$

ile verilen bir tork uygulayacaktır. H_1 alanı durgun ve şiddeti büyük ise bu alan H_o 'a ekleneceğinden net etki gene bileşke alan etrafında presesyon olacaktır. Bununla birlikte eğer H_1 'in büyüklüğü H_0'dan daha küçük olacak şekilde seçilir ve H_0etrafında döndürülecek olursa ortaya çıkan tork, H_1 alanının spin ile aynı açısal hız ve yöne döndüğü durum hariç ihmal edilebilir olacaktır. Bu durumda, $\tau_{(1)}$ sabit bir

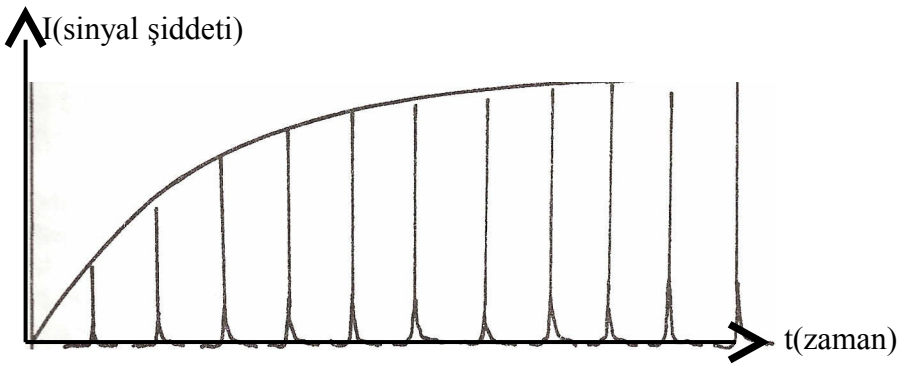
değere sahip olduğundan μ dipolü $\omega_1 = > \gamma H_1 << \omega_0$ frekansında H_1 etrafında presesyon hareketi yapar. H_1'in sürekli olarak uygulanması ise H_o ile belirlenen enerji düzeyleri arasında geçişlere neden olur.

Şimdiye kadar bir nükleer spinle ilgili manyetik momentin manyetik alanla etkileşmesinin nasıl rezonans oluşturduğunu gördük. NMR' da manyetik momentlerin alanla etkileşme enerjileri $10^{-5} - 10^{-7}$ eV mertebesinde olduğundan ilgili bir fotonun enerjisi örneğin x-ışınları ile ilgili bir fotonun 10^5 eV' luk enerjisine göre çok küçüktür. Dolayısıyla bir tek nükleer geçişten foton algılamak imkansız olduğundan algılanacak sinyaller çok sayıda eşdeğer çekirdekle ilgilidir.

3.4. SPİN DURULMASI

Spin sistemine rezonans frekansında radyo-frekans alan uygulandığında enerji düzeyleri arasında geçişler olacağından Boltzmann dağılımı bozulur. Rezonansta başlangıçta yukarı doğru olan geçişler aşağı doğru olan geçişlerden fazla olduğundan bir müddet sonra her iki düzeydeki çekirdek sayısının eşit olmasını bekleriz. Bu durumda soğrulan net enerji sıfırdır ve manyetik rezonans geçişleri olduğu halde bunlar algılanamaz. Bu olay NMR' da doyma diye adlandırılır. NMR' nin gözlenebilmesi doymaya zıt yönde bir mekanizmaya bağlıdır. Durulma diye adlandırılan bu mekanizma spinlerin soğuruldukları enerjiyi örgü diye adlandırılan çevreye aktararak yüksek enerjili anti paralel yönelimden düşük enerjili paralel yönelime geçmelerini içerir. Eğer ardı ardına NMR deneyleri arasındaki T_R tekrarlama zamanı çok kısa ise çekirdekler için denge durumuna dönmek için yeterli süre olmayacağından azalan spin sayısı farkı nedeniyle enerji soğurması ve dolayısıyla sinyal şiddeti düşük olacaktır. Durulma işlemi spin-örgü durulma zamanı

T_1 diye adlandırılan bir zaman sabitiyle karakterize edilir. Sinyal şiddetindeki artış Şekil 3.2'de görüldüğü gibi üsteldir.



Şekil 3.2. Sinyal şiddetinin zamanla artışı

3.5. SPİN-ÖRGÜ ETKİLEŞMESİ

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

Çekirdeklerin enerjilerini çevreye vererek tekrar eski konumlarına gelmeleri için geçen zamana spin-örgü durulma zamanı T_1 denir. Spin-örgü durulma zamanı her zaman için spin-spin durulma zamanından

$$T_1 > T_2$$

büyüktür. Bunun aksi kesinlikle olmaz. Çünkü boyuna durulma sona ermiş ise, traversal durulmanın devam etmesi mümkün değildir. Spin-spin durulması bir entropi olayıdır. Spinlerin dönme hızlarının farklı olmasından ve bunların istatiksel dağılımından kaynaklanmaktadır. Halbuki spin-örgü durulması bir enerji-alış verişi olduğu için tamamen bir entalpi olayıdır.

$$n=n(0)e^{-2pt} \quad (3.9)$$

Bağıntısına göre zamanla n spin sayısı farkının sıfıra gitmesi demek dN_{α}/dt' nin sıfır olması, yani Iα > düzeyindeki spin sayısının değişmesi demektir. α > düzeyindeki spin sayısının değişmesi Iβ> düzeyindeki spinlerin bu düzeye geçmelerine bağlıdır. Iβ> düzeyindeki spinlerin Iα > düeyine geçmelerinin tek yolu, enerjilerini herhangi bir şekilde başka bir sisteme aktarmalarıdır. Bu ise, spin sisteminin örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spin sisteminin bu şekilde örgü sistemine enerji aktarması olayına spin-örgü etkileşmesi adı verilir.

3.6. SPİN-SPİN ETKİLEŞMESİ

T_2 ya da spin-spin durulma zamanı, spinlerin rezonans halinde iken aldıkları enerjiyi birbirine göre değişik fazlarda veya koharent (birbirine bağlı olmayan) fazlarda presesyon yapan spinlere aktararak denge durumuna dönmeleri için geçen süreyi gösterir.

Bir spin sistemi içindeki spinlerin kendi aralarındaki etkileşiminden söz etmedik, oysa bir spin sistemi içindeki spinler çeşitli şekillerde birbiri ile etkileşirler. Bu tür etkileşmelere genel olarak spin-spin etkileşmesi denir. Bu etkileşmelerden en yalın olanı spinler arasındaki manyetik dipol etkileşmesidir. Manyetik dipol etkileşmesi; bir spin sistemi içindeki spinlerden örneğin bir tanesinin manyetik momentinin öteki spinlerin oluşturduğu manyetik alanla etkileşmesidir. Etkileşme sonucu oluşan bu manyetik alana "yerel manyetik alan" denir ve bu alan komşu spinlerin yapı içindeki manyetik kuantum sayılarına ve sözü edilen spine olan uzaklıklarına bağlıdır. Kuvvetli bir H0 dış manyetik alan içine konmuş bir manyetik sistemde, aralarında r uzaklığı bulunan A ve B gibi iki spini ele alalım. Spinlerin manyetik momentleri μA ve μB olsun. Spinler, μA ve μB manyetik moment vektörleri uygulanan manyetik alan etrafında frekansı Larmor Frekansı'na eşit olan bir presesyon hareketi yaparlar .

Spin-spin etkileşmesinin bir spin sistemi üzerindeki toplam etkisi şöyledir; H_O dış manyetik alanının etrafında aynı Larmor Frekansı'nda presesyon hareketi yaparlar.

Spin-spin etkileşmesi ile oluşan yerel manyetik alanın HO manyetik alanı ile vektörel olarak toplanması ve bu alanın spinden spine değişmesi sonucu spin sistemindeki spinlerden her biri ötekilerden oldukça farklı bir manyetik alan etkisinde kalır. Bu sayede, spinlerden her biri farklı frekanslarda presesyon hareketi yapacakları için bir süre sonra aralarındaki fazlalık kaybolur. Spinler arasındaki aynı fazlalık durumunun kaybolması için geçen bu süreye tanım olarak "spin-spin durulma zamanı" veya "enine durulma zamanı" adı verilir ve T_2 ile gösterilir.

3.7. MANYETİK REZONANS ÇİZGİ GENİŞLİKLERİ

Herhangi bir spektroskopik çizginin genişliği geçişlerin olduğu düzeylerin enerjilerinin belirlenmesindeki inceliğe bağlıdır. Manyetik rezonansta bu hem düzeylerin ömür süresine hem de yerel manyetik alan homojensizliklerine bağlıdır. Belirsizlik prensibinden bir düzeyin enerjisindeki belirsizlik E ve ömür süresi Δt arasında $\Delta E.\Delta t \geq$ bağıntısı vardır. Bu bağıntıya göre iki düzey arasındaki geçişle ilgili $\Delta\gamma$ belirsizliği $\Delta \gamma \geq 1 /\Pi\Delta$ olacaktır. Ömür süresi sadece spin-örgü durulması tarafından kontrol ediliyorsa çizgi genişliği T_1 ile ters orantılı olacaktır. Fakat genellikle ömür süresini kontrol eden veya tamamen manyetik etkilerle çizgi genişlemesine neden olan mekanizmalar vardır. Bu mekanizmalar spin-spin durulması diye adlandırılır ve T_2 zamanı ile karakterize edilir. Sıvılarda her iki etkinin nedeni ortaktır. Bir $\mu\mu$ manyetik momentinden r uzaklığından oluşan yerel manyetik alan Θ, r ile dipol ekseni arasındaki açı olmak üzere ,

$$H_{dip}=(\mu/r^3) (3\cos^2 \Theta-1) \qquad (3.10)$$

İfadesi ile verilir. Brownial hareketler nedeni ile r ve Θ' da ki değişikler dolayısıyla yerel manyetik alanların rezonans frekansında dalgalanan bileşenleri daha önce bahsettiğimiz spin-örgü durulmasına neden olur. Şimdi spini 1/2 olan bir çekirdek bir

düzeyden diğer bir düzeye geçerse onu çeviren yerel alan rezonans frekansında değişime uğrayacaktır. Bu nedenle bu spinle etkileşen diğer bir spin zıt yönde geçiş yapabilir. Enerji düzeylerindeki spin sayısı değişmediğinden bu bir spin-örgü durulma işlemi değildir. Bununla birlikte her iki düzeydeki spinlerin ömür süresi etkilenerek çizgide ömür süresi genişlemesi olduğundan bir spin-spin durulma işlemidir. Diğer taraftan bir sıvıda moleküller gelişigüzel hareket yaptığından dipolar alanın zaman içindeki ortalama değeri sıfıra gider. Fakat herhangi bir anda dipolar alan sıfır değildir ve örnekteki spinler dış manyetik alan ile dipolar alanın toplamı olan, birbirinden çok az farklı alanların etkisinde kalırlar. Bu durumda bazı spinlerin enerji düzeyleri arasındaki fark diğerlerin göre büyük olur. Sonuç, bir rezonans şartı yerine birbirine yakın frekansta birçok şartın oluşması ve spektral çizginin genişlemesidir. Bu da bir spin-spin durulma işlemidir. Bahsedilen her iki işlemde tek bir T_2, spin-spin durulma zamanı ile karakterize edilir. H_1 alanı yokken spinler gelişigüzel fazlarda Z ekseni yani alan etrafında presesyon yaparlar, fakat düşük enerji düzeyinde daha fazla spin olduğundan sistem bir Mz magnetizasyonuna sahiptir. Magnetizasyonunun x ve y doğrultusundaki bileşenlerinin ortalama değeri ise sıfırdır. H_o alanında dik olarak Larmor frekansında uygulanan H_1 radyo-frekans alanının etkisi bu frekansta dönen bir koordinat sisteminde görülebilir. Bu koordinat sisteminde H_1 durgundur ve etki bütün spinleri H_1 doğrultusunda saptırmaktır. Şimdi M_z geçişlere göre azalırken, M_x ve M_y momentleri faz uyumu kazandıklarından sıfırdan farklı olurlar. H_1 alanı kaldırıldığında M_z spin-örgü durulması ile başlangıç değerine döner, M_x ve M_y ise farklı biçimde değişir. Bunların faz uyumunu bozan her işlem değerlerinin azalmasına neden olur. Spin presesyon

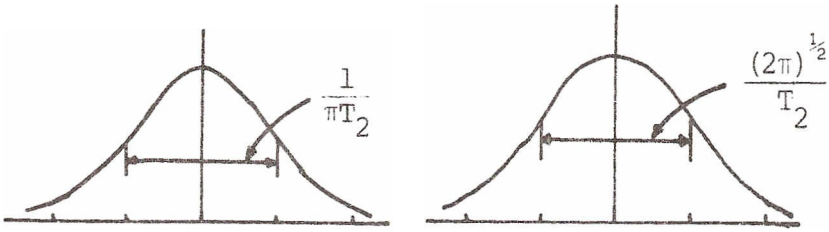
frekansı manyetik alandaki enerjisine bağlıdır. Enerjideki herhangi bir belirsizlik bu frekanslarda bir bant oluşturur. Ani dipolar alanlar ise momentlerin presesyon frekanslarının değişmesine neden olur. Dolayısıyla xy -düzlemindeki magnetizasyon tek bir karakteristik zamanla ve üstel olarak değişir. T_1, magnetizasyonun alan doğrultunda denge değerine ulaşmasını, T_2 ise dik doğrultuda sıfıra gitmesini karakterize ettiğinden bazen sırasıyla boyuna ve enine durulma zamanı diye adlandırılır.

Durulma manyetik rezonansın en önemli konularından biridir. T_1, spin sistemi ve moleküler çevresi, T_2 ise spinlerin kendi arasındaki bir ölçüsü olduğundan T_1 ve T_2 yardımıyla önemli mikroskobik bilgiler edinilebilir. Örneğin T_1'in frekans, sıcaklık vb. gibi değişkenlerin fonksiyonu olarak ölçümü moleküler difüzyon hızları, konformasyon değişimleri hakkında bilgi verir. Diğer taraftan T_1 ve T_2 MRG' de görüntüyü oluşturan bilgiyi sağlayan sinyalin oluşturulmasında kullanılabilir.

Çizgi şekilleri sıvılarda genellikle Lorentziyen, katılarda ise Gaussiyendir. Bir Lorentziyen çizgi şekli için yarı maksimumdaki çizgi genişliği $1/\pi\ T_2$, Gaussiyen çizgi şeklinde ise $3.34/2\ \pi\ T_2$ olarak verilir. Şekil 3.3'de Lorentziyen ve Gaussiyen çizgi şekilleri görülmektedir.

Genellikle T_1 ile T_2 arasındaki bağıntı $T_1 \geq T_2$ şeklindedir. Katılarda T_2 kısa T_1 uzundur. Normal sıvılarda ve çözeltilerde ise T_1 ve T_2 yaklaşık olarak birbirine eşittir fakat bu moleküler harekete bağlıdır. Katılarda T_2 sıvılara göre kısadır. Bu nedenle çizgi genişlikleri sıvılarda 0.1- 10 Hz mertebesinde iken katılarda k Hz mertebesindedir. T_1 katılarda ve düşük sıcaklıklarda çok uzun olabilir. Örneğin suda T_1 ve T_2 değerleri eşit ve yaklaşık olarak 3 s' dır. Su buz haline geldiğinde T_1 dakika

mertebesine uzar. T_2 ise mikro saniye mertebesinde kısalır. Çizelge 1.1'de bazı küçük moleküllerin spin-örgü durulma zamanları görülmektedir[1].



(a) **(b)**

Şekil 3.3. Lorentziyen (a) ve Gaussiyen (b) çizgi şekilleri.

3.8. DURULMA MEKANİZMALARI

Durulma, geçişe uğrayan spin' in bulunduğu yerde kurulan pertürbasyon alanı yolu ile olur. Bu alan farklı kaynakların yaptığı farklı rastgele hareketlerle kurulabilir. Bu nedenle önce farklı rastgele hareket türlerini açıklamada ve ardından ise farklı kaynaklara dayalı durulma süreçlerini açıklamada yarar vardır[2].

3.8.1. Rastgele Hareket Türleri

a) Düzgün dönme (Molekül simetrik). Düzgün dönmede rastgele hareket oluşmaz.

Hareket dolaysıyla kurulan alanlar kimyasal kaymaya yol açar. Durulma olmayabilir.

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

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

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

e) I, $I_ç$ molekülüne dönmesiz bağlı. Molekülün takla hareketi, rastgele hareketin kaynağıdır. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{iç}$ ilgi zamanıdır. $I_ç$, I'nın bulunduğu yerdeki alanı, molekülün takla hareketinden dolayı koruyor.

f) I, $I_ç$ büyük molekülüne dönme bağlı. Küçük molekül büyük moleküle, rastgele dönerek bağlıdır. Bu durumda, küçük moleküldeki I için;

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

ii) Büyük molekülün taklası nedeniyle de $I_ç$-I etkileşimi bir rastgele hareketle anlatılabilir.. Hareketleri karakterize eden, $\tau = \tau_{makro}$'dır.

iii) İç hareket varlığında dönmeli bağlı grubun hareketi her iki τ cinsinden ifade edilir.

g) Paramanyetik iyon davranışı. S'nin etrafında bir koordinasyon küresi oluşur ve I' ler bu kürede yer alır S' nin flip-flop hareketi, ya da içinde yer aldığı kompleksten ayrılıp tekrar birleşmesi hareketleri durulmaya yol açar.

3. 9. DURULMA MEKANİZMASI TÜRLERİ

3.9.1. Dipolar Durulma Mekanizması

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

yapmış olduğu açıya bağlı olacaktır. Proton tarafından ^{13}C-çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan

$$H_{DD}=\mu_H (3\cos^2Ø-1) /r^3 \qquad (3.11)$$

Formülü ile ifade edilir.

Çözelti içinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden, Ø açısı değişecek, dolaysıyla manyetik alan H_{DD} de sürekli olarak değişecektir. Durulma; çekirdek etrafında salınan elektrik veya manyetik alanların frekansı ile çekirdeğin Larmor frekansı eşit olduğu zaman meydana gelecektir. Manyetik alan sürekli salınımı durulma için gerekli bir olaydır. Proton ile doğrudan bağlı olan karbon atomlarının durulmasında rol oynayan en etkili ve çoğu kez de en önemli mekanizma dipolar mekanizmadır. Bu mekanizmanın durulmaya olan katkısının artan sıcaklı ile azaldığı tespit edilmiştir[3].

Bu durulma benzer yada benzer olmayan spinlerin, geçişe uğrayan spinin bulunduğu yerde kurulduğu yerel alan yolu ile olur. Benzer spinler durumunda, T_1 ve T_2 durulmaları[4];

$$\frac{1}{T_1}=\frac{3}{10}\frac{\gamma^4\square^2}{r^6}\left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}+\frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \qquad (3.12)$$

Ve

$$\frac{1}{T_2}=\frac{3}{20}\frac{\gamma^4\square^2}{r^6}\left[3\tau_c+\frac{5\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}+\frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \qquad (3.13)$$

Benzer olmayan spinler durumunda ise, T_1 ve T_2 değerleri aşağıdaki gibidir;

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_D^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{r^6}\left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_D-\omega_H)\tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_D^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_D+\omega_H)^2\tau_c^2}\right] \quad (3.14)$$

ve

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_D^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{20r^6} x\left[4\tau_c + \frac{\tau_c}{1+(\omega_D-\omega_H)\tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_D^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+\omega_D^2\tau_c^2}\frac{6\tau_c}{1+(\omega_D+\omega_H)^2\tau_c^2}\right]$$

(3.15)

Spinlerden biri proton ve diğeri elektron spini ise etkileşmeye , paramanyetik etkileşme ve durulmaya da paramanyetik durulma denir[5].

3.9.2. Paramanyetik İyonun Sebep Olduğu Durulma

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

a) Elektronun proton ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun kompleksteki yaşam süresi τ_h (buna değiş-tokuş zamanı da denir) ilgi zamanını karakterize eder.

b) Elektron spininin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde bir değişen alan kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{2s}'dir[6].

3.9.3. Spin Dönmesi ile Oluşan Durulma (Spin Rotation)

Çekirdeğin bulunduğu konumda çekirdek ihtiva eden molekülün dönmesinden oluşan manyetik alan ile çekirdek manyetik momentinin etkileşmesine spin dönme etkileşmesi denir. Bu etkileşmede molekül döndüğü zaman, rastgele bir yönelmeden diğer bir yönelmeye sıçrar.

Bu bir dipolar etkileşme türü değildir.. Daha açık olarak, çekirdeğin bulunduğu yerde dalgalanan ve çekirdeğin durulmasına yol açan yerel alan, molekül içindeki elektron dağılımından ileri gelen molekül manyetik momentinin hareketi ile oluşturulur. Örneğin; molekül içindeki elektronun dönmesinden kaynaklanır.

3.9.4. Kuadropolar Durulma

I spin değeri 1/2 ‘den büyük olan çekirdeklerin elektrik alan gradynti ile etkileşmesinden kuadropolar durulma ortaya çıkar. Elektrik alan gradyenti dalgalanması (zaman bağlılık) moleküler hareket yoluyla modüle edilir. Bu tip çekirdekleri ihtiva eden moleküllerin yük dağılımı küresel değildir. Dolaysıyla bunların kuadropolar manyetik momentleri vardır. Elektrik alan gradyenti ile etkileşen de bu manyetik momenttir[6].

ÇİZELGE VE ŞEKİLLER

Şekil 3.1. Bir μ nükleer manyetik momentin H_o alanı etrafındaki presesyon hareketi.

Şekil 3.2. Sinyal şiddetinin zamanla artışı

Şekil 3.3. Lorentziyen (a) ve Gaussiyen (b) çizgi şekilleri.

Çizelge 3.1. Bazı Önemli Çekirdeklerin Özellikleri

KAYNAKLAR

1. Tabak, F. *NMR' ın Temelleri*, Ders Notları:26, Hacetepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, **1994**.
2. Slihters, C.P., Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Newyork, **1980**.
3. Balcı M., Odtü Yayıncılık, **2004.**
4. Ryozo Kitamaru., Nuclear Magnetic Resonance. Principles and Theory., Newyork, **1990.**
5. Kitamaru, R., Nucleer Magnetik Resonance Prinibles and Theory, Newyork, **2004**.
6. Derek Shaw., Fourier Transform NMR Spektroscpy., Amsterdam-Oxford-Newyork, **1976.**

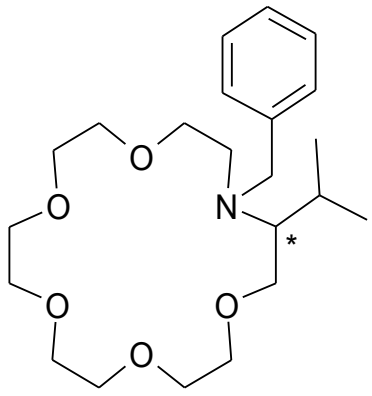
4. MATERYAL VE METOT

4.1. TAÇ ETER

Taç eterler ilk kez 1967 yılında C.J.Pedersen tarafından sentezlenmiştir. Bu taç eterler primer amonyum katyonları, alkali metal ve toprak alkali metallerle kompleksler oluşturan makrosiklik polyeterlerdir. Daha sonraki yıllarda makrosiklik bileşenler yanında, bisiklik ve polisiklik halkalar sentezlendi ve makrosiklik halkalarda oksijen yerine azot (1) ve kükürt içeren bileşiklerde sentezlenerek çalışmalar yapıldı.

Taç eterlerin en temel karakteristik özelliği ise, birbirine yakın katyon serisi içinden seçicilik göstermeleridir. Örneğin, 18-taç-6 su veya metanol gibi çözücülerde K^+ ile diğer alkali metal katyonları daha kararlı kompleks vermektedir(2).

Çalışmamızda kullandığımız (*S*)-2-izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16-pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) maddesinin molekül yapısı şekil 4-1 gösterilmektedir.



Şekil 4-1. (S)-2-Izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16-pentaoksa-1-azasiklode

4.2. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada, Aza-18-Taç-6 Eter türevi kullanılmıştır. Deneyde kullanılan bu madde, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden temin edilmiştir.

Ölçümler için, 20 mg Taç eter türevi alındı ve 5 ml $CDCl_3$ içinde çözülerek ligand oluşturuldu. Ortamdaki iyonları yok etmek için 5mm çapındaki NMR tüpüne konulan örnek vakumlanarak tüpün ağzı kapatıldı. Daha sonra farklı sıcaklıklarda (25 ^oC, 30 ^oC, 35 ^oC, 40 ^oC) elde edilen ^1H-NMR spektrumlarının T_1 ve T_2 durulma zamanları ölçüldü.

4.3. SPİN-ÖRGÜ (T_1) DURULMA ZAMANI ÖLÇÜMLERİ

T_1 ölçümleri 400 MHz de çalışan Avance FT-NMR spektrometresi kullanılarak yapıldı. T_1 Ölçümleri (180-τ-90) puls adımları kullanılarak, geri dönüşüm (Inversion Recovery) tekniği ile gerçekleştirildi. τ gecikme değerleri, T_1 için 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25 sn arasında değiştirildi. Puls tekrarlama süresi 30-50 sn arasında sıcaklık arttıkça artırılarak alındı. Her bir T sıcaklığında ölçümler yapılırken, örneğin sıcaklığının kararlı hale gelmesi için 15 dakika beklendi. Her bir sıcaklık ölçümü 1,5-2 saat sürdü. Her sıcaklığa ait manyetizasyon bozunumunun üstel olduğu gözlendi.

4.4. SPİN-SPİN (T_2) DURULMA ZAMANI ÖLÇÜMLERİ

T_2 ölçümleri de 400 MHz de çalışan Avance FT-NMR spektrometresi kullanılarak yapıldı. T_2 ölçümleri yapılırken CPMG tekniği kullnıldı. τ gecikme değerleri T_2 için 100 ms ile 3000 ms arasında değiştirildi. T_1 de olduğu gibi T_2 ‘de de her bir T sıcaklığında ölçümler yapılırken 15 dakika beklendi. Her bir sıcaklık

ölçümü 1,5-2 saat sürdü. Her sıcaklığa ait magnetizasyon bozunumunun üstel olduğu gözlendi.

4.5. AKTİVASYON ENERJİSİ (E_a) ve İLGİ ZAMANI (τ_0, τ_c)' nın HESAPLANMASI İÇİN $1/T_1$ VE $1/T_2$ DURULMA ORANLARININ DÜZENLENMESİ

Hesaplamalarda, benzer spinlerin dipolar etkileşmesi için bulunan 3.12 ve 3.13 denklemleri kullanıldı.

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

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20}\frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6}\left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right] \tag{4.2}$$

olarak yazılır[3]. Burada, γ_H protonun jiromanyetik oran sabiti, γ_D döteronun jiromanyetik oran sabiti, r, proton-proton çekirdekler arası uzaklık, ω_H proton larmor açısal frekansı, ω_D döteron larmor açısal frekansı ve τ_c ilgi zamanıdır. τ_c ilgi zamanı

$$\tau_c = \tau_0 \exp(-E_a / RT) \tag{4.3}$$

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

$\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ olduğu aşırı daralma durumunda, Denk. 4.1 aşağıdaki gibi düzenlenir.

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

(4.4)

Burada,

$$A = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_D^2 \gamma_H^2 \square^2}{r^6} \quad \text{dır.} \qquad (4.5)$$

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

.

KAYNAKLAR

1. Yılmaz TURGUT, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, **2004.**

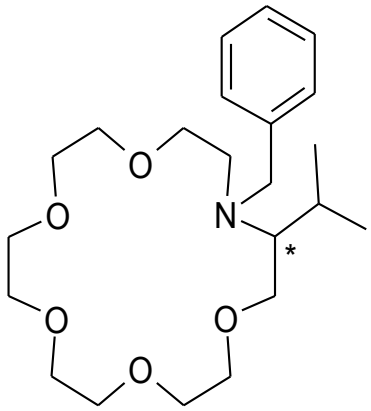
2. Mahmut TOĞRUL, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, **2004.**

3. Ryozo Kitamaru., Nuclear Magnetic Resonance. Principles and Theory., Newyork, **1990**.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

BULGULAR

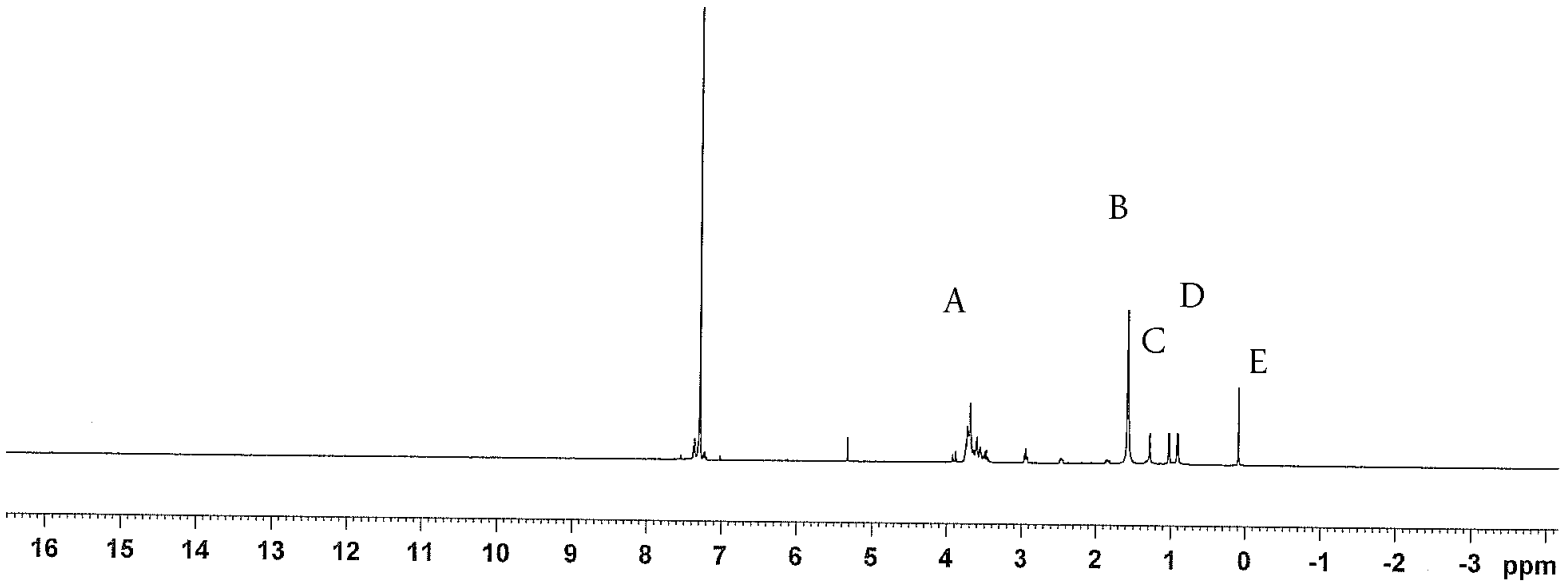
Çalışmamızda kullandığımız (*S*)-2-izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16-pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6)'ın molekül yapısı şekil 5-1 ve ^{1}H-NMR spektrumu ise şekil 5-2 de gösterilmektedir.



Şekil 5-1 (S)-2-Izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16-pentaoksa-1-azasiklo

Şekil 5.2'deki spektrum içinde yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_1 değerleri tablo 5-1 de, T_2 sıcaklığına bağlı değerler ise tablo 5-2 de verilmiştir. Tablo 5.1 deki verilerden yararlanarak, spektrumdaki her pik için $\ln T_1$'in 1/T sıcaklığına göre değerleri Tablo 5.3 ve grafiksel olarak değişimi ise şekil 5.3 de ve keza her pik için $\ln T_2$'in 1/T sıcaklığına göre değerleri Tablo 5.4 ve grafiksel olarak değişimi ise şekil 5.4'de gösterilmiştir. Bu grafiklerin davranışlarından hareketle, her bir pik için $\ln T_1$'in 1/T ile ve yine benzer şekilde $\ln T_2$'in 1/T ile doğru orantılı olduğunu ve her bir doğrunun eksi eğime sahip olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan moleküle ait eğim verileri(şekil 5.3) kullanılarak elde edilen E_a aktivasyon enerjileri ve τ_0 , τ_c ilgi zamanları Tablo 5.6 verilmiştir.


A
B
C
D
E
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
ppm

Tablo 5.1. (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için spin-örgü durulma zamanı T_1 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

T(K)	T_1(s)-PikA	T_1(s)-PikB	T_1(s)-PikC	T_1(s)-PikD	T_1(s)-PikE
298	6,208	2,292	1,089	7,927	0,593
303	4,743	1,953	0,819	5,916	0,478
308	3,374	1,727	0,718	5,516	0,398
313	3,012	1,48	0,592	4,065	0,215

Tablo 5.2. (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için spin-spin durulma zamanı T_2 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

T(K)	T_2(s)-PikA	T_2(s)-PikB	T_2(s)-PikC	T_2(s)-PikD	T_2(s)-PikE
298	3,809	1,384	0,774	0,425	0,247
303	2,904	0,975	0,685	0,359	0,174
308	2,431	0,781	0,546	0,318	0,16
313	2,079	0,58	0,449	0,295	0,152

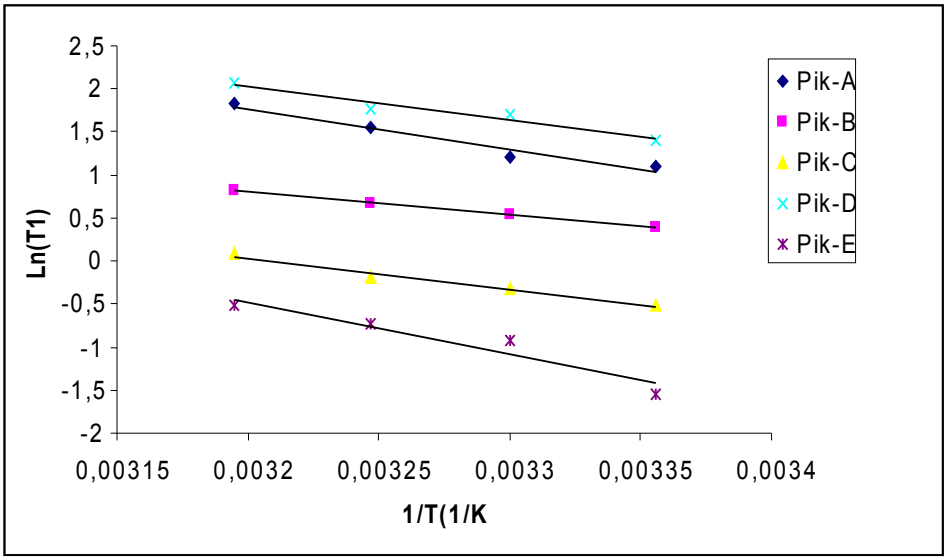
Tablo 5.3. (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için lnT_1 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

s

1/T(1/K)	lnT_1(s)-PikA	lnT_1(s)-PikB	lnT_1(s)-PikC	lnT_1(s)-PikD	lnT_1(s)-PikE
0,003195	1,825839	0,829425	0,08526	2,070275	-0,52256
0,003247	1,55667	0,669367	-0,19967	1,777661	-0,73814
0,0033	1,216099	0,546386	-0,33129	1,707653	-0,9213
0,003356	1,102604	0,393595	-0,52425	1,402414	-1,53712

Tablo 5.4. (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için lnT_2 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

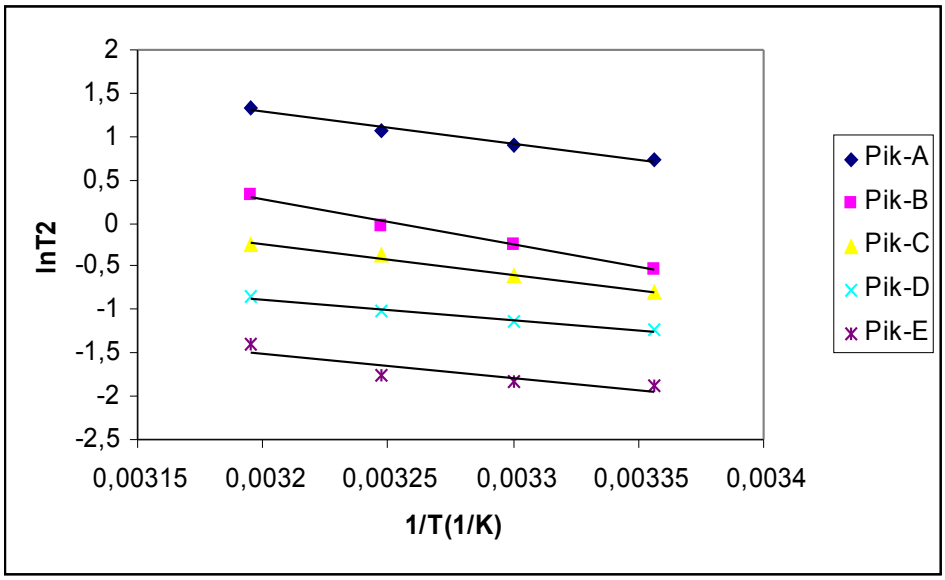
1/T(1/K)	lnT_2(s)-PikA	lnT_2(s)-PikB	lnT_2(s)-PikC	lnT_2(s)-PikD	lnT_2(s)-PikE
0,003195	1,337367	0,324978	-0,25618	-0,85567	-1,39837
0,003247	1,066089	-0,02532	-0,37834	-1,02443	-1,7487
0,0033	0,888303	-0,24718	-0,60514	-1,1457	-1,83258
0,003356	0,731887	-0,53785	-0,80073	-1,22078	-1,88387



Şekil 5.3. Tablo 5.3'deki her bir pik için $\ln T_1$'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 5.2 deki doğruların denklemi aşağıdaki gibidir.

PikA	y = -4672,5x + 16,725	R2 = 0,9635
Pik-B	y = -2667,7x + 9,3447	R2 = 0,9972
Pik-C	y = -3650,5x + 11,711	R2 = 0,9743
Pik-D	y = -3868,5x + 14,407	R2 = 0,9536
Pik-E	y = -6043,2x + 18,858	R2 = 0,9183



Şekil 5.4. Tablo 5.4'deki her bir pik için $\ln T_2$'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 5.2 deki doğruların denklemi aşağıdaki gibidir.

Pik-A	y = -3712x + 13,161	R2 = 0,9782
Pik-B	y = -5238,9x + 17,033	R2 = 0,9915
Pik-C	y = -3474,1x + 10,866	R2 = 0,9891
Pik-D	y = -2262,6x + 6,3473	R2 = 0,9654
Pik-E	y = -2853,9x + 7,6291	R2 = 0,8142

Tablo 5.5. Şekil 5.3'teki her bir pikin değerlendirilmesinden elde edilen E_a aktivasyon enerjileri ve τ_0 , τ_c ilgi zamanları.

	T_1-PikA	T_1-PikB	T_1-PikC	T_1-PikD	T_1-PikE
E_a(kcal/mol)	7,377	10,409	6,904	4,497	5,673
τ_0 (s)	$7{,}547.10^{-17}$	$1{,}577.10^{-18}$	$7{,}495.10^{-16}$	$0{,}686.10^{-13}$	$0{,}190.10^{-13}$
τ_c (s)	$0{,}022.10^{-11}$	$8{,}547.10^{-11}$	$10{,}118.10^{-11}$	$15{,}032.10^{-11}$	$0{,}312.10^{-11}$

Tablo 5.6. Şekil 5.4'teki her bir pikin değerlendirilmesinden elde edilen E_a aktivasyon enerjileri ve τ_0 , τ_c ilgi zamanları.

	T_2-Pik A	T_2-Pik B	T_2-Pik C	T_2-Pik D	T_2-Pik E
E_a (kkal/mol)	7,377	10,409	6,904	4,497	5,673
τ_0 (s)	$7{,}547*10^{-17}$	$1{,}577*10^{-18}$	$7{,}495*10^{-16}$	$6{,}864*10^{-14}$	$1{,}903*10^{-14}$
τ_c (s)	$22{,}86*10^{-12}$	$8{,}547*10^{-11}$	$10{,}118*10^{-11}$	$15{,}032*10^{-11}$	$3{,}120*10^{-10}$

TARTIŞMA

Bu çalışmada incelenen kiral crown eterin proton ihtiva eden halkalarında CH_2, CH_3 ve CH grupları mevcuttur. Dipol-dipol etkileşimi varsayımına dayanan durulma mekanizması hesabının, 4.1. Solomon-Bloembergen denklemlerini verdiğini biliyoruz. $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT)$ olarak alındığından, 4.2 denklemindeki $\ln T_1$'in, 1/T ye ve $\ln T_2$'nin 1/T'ye gore grafiklerinin doğrusal ilişki vermeyeceği açıktır. Ancak, $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ aşırı daralma durumu olduğu zaman, Solomon-Bloembergen denklemlerinden $\ln T_1$'in 1/T'ye göre grafiği ve $\ln T_2$'nin 1/T'ye grafikleri hep doğrusal ve elde edilen tüm doğruların eğimi eksidir. Bu bulgulardan ilk çıkarılan sonuç, durulma olayının aşırı daralma koşulunda meydana gelmesidir.

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

Bizim de yapmış olduğumuz bu çalışmada, her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak E_a aktivasyon enerjileri ve τ_o, τ_c ilgi zamanları değerlerinin bir miktar değiştiği gözlendi. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda süper moleküllerin oldukça kompleks yapısına rağmen onların çevresinde dentritik çekirdeklerin yumuşaklığı mezojenik birimlerin korelasyonsuz bireysel hareketler yapmasına izin verir, öyle ki belli bir kapsamda birbirinden bağımsız hareket edebildikleri belirttilmiştir[1]. Bir diğer çalışma da ise ^{13}C ve kristalografi çalışmaları, yan kolların ve halkaların makrosiklik halkaya sıkıca bağlandığını ve yan kollara bağlı grupların da bağlantılarının sıkı olduğunu göstermektedir. Lipofilik yan kollardaki bağlantı,

çoğunlukla kiral merkezlerindeki host ile istenilen hacimdeki aromatik grubun guest'i arasındaki sterik etkileşmeleri, diasteromerik komplekste önemli T_1 ve T_2 azalmalarının olduğunu ve bunlara enantiomerik gözlemlerindeki tanımlamanın neden olduğu belirttilmiştir[2].

Keza daha önceden yapılan bir başka çalışmada da değişik moleküllerin simetrilerindeki yapı farklılıklarına ragmen grupların aynı τ_c değerleri ve E_a aktivasyon enerjilerine sahip olmaları durumuna, simetri ekseni etrafındaki hareketin yol açamayacağı belirtilmiştir[3]. Bu durumda grupların birbirine yakın E_a aktivasyon enerjilerine ve τ_c değerlerine sahip olmalarına sebep olabilecek diğer bir olgu, moleküler takla hareketidir. Moleküler takla hareketinde, doğal olarak molekül üzerindeki bütün gruplar aynı harekete maruz kalacak ve bu nedenle τ_c 'leri de aynı olacaktır. Dolayısıyla bizim çalışmamızda da, durulma olayının aşırı daralma koşulunda meydana geldiğini ve buradaki baskın mekanizmanın moleküler takla hareketi olduğunu söyleyebiliriz.

ÇİZELGE VE ŞEKİLLER

Tablo 5.1 (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için spin-örgü durulma zamanı T_1 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

Tablo 5.2 (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için spin-spin durulma zamanı T_2 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

Tablo 5.3 (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için $\ln T_1$ 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

Tablo 5.4 (*S*)-2- izopropil-N-benzil-4,7,10,13,16- pentaoksa-1- azasiklodekan(Aza-18-Taç-6) molekülünün ^{1}H-NMR spektrumundaki (Şekil 5.2) her bir pik için $\ln T_2$ 'in sıcaklığa bağlı değerleri.

Tablo 5.5. Şekil 5.1 spektrumundaki her bir pikin değerlendirilmesinden elde edilen E_a aktivasyon enerjileri ve τ_0, τ_c ilgi zamanları.

Tablo 5.6. Şekil 5.2 spektrumundaki her bir pikin değerlendirilmesinden elde edilen E_a aktivasyon enerjileri ve τ_0, τ_c ilgi zamanları.

Şekil 5-1. (*S*)-2-Izopropil-N-benzil-4, 7, 10, 13, 16-pentaoksa-1-azasiklodekan

Şekil 5.2. (*S*)-2- izopropil-N-Benzil- 4,7,10,13,16 pentaoksa-1 Aza Siklodekan(Aza-18-Crown-6) spektrumu.

Şekil 5.3. Tablo 5.3'deki her bir pik için $\ln T_1$'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi.

Şekil 5.4. Tablo 5.4'deki her bir pik için $\ln T_2$'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi.

KAYNAKLAR

1. Van-Quynh A., Filip D., Cruz C., Sebastiao P.J., Ribeiro A.C., Rueff J., M., Marcos M., Serrano J.L., , NMR relaxation study of molecular Dynamics in columnar and smetic phases of a PAMAM liquid- c rystalline c0-dendrimer, The Europen Physıcal Journal E 2005, 18, 149-158

2. Li Y., Echegoyen L., Enantiomeric Recognization Between chiral Triazole-18-crown-6 Ligands and organic Ammonium Cations Assessed by ^{13}C and ^{1}H NMR relaxation Times, J. Org. Chem. **1994**, 59, 6539,-6542

3. MZ,Köylü, Doktora Tezi, Eylül, **2004**

6. SONUÇLAR

SICAKLIĞA BAĞLI T_1 VE T_2 ÖLÇÜMLERİ SONUÇLARI

1. Teori ile deneyin benzeşmesinden durulmanın, $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ koşulunda meydana geldiği görülüyor.
2. Sıcaklığa bağlı olarak yani sıcaklık arttıkça T_1 spin-örgü ve T_2 spin-spin durulma zamanları değerlerinin her ikisin de arttığını gözlemledik.
3. Bir molekül üzerindeki farklı grupların aynı τ_c değerine sahip olmaları nedeniyle ve değişik moleküllerin simetrilerindeki yapı farklılıklarına ragmen grupların aynı τ_c değerleri ve E_a aktivasyon enerjilerine sahip olmaları durumuna, simetri ekseni etrafındaki hareketin yol açamayacağı da düşünüldüğünde T_1 ve T_2 durulma mekanizmalarının her ikisinin de moleküler takla hareketinden ileri gelebileceği öngörülmektedir**.**
4. Yapılan bu çalışmada, gerek T_1 ve gerekse de T_2 durulma zamanlarına ait her bir pik için hesaplanan E_a aktivasyon enerjisi ve τ_c ve τ_0 ilgi zamanlarının sıcaklığa bağlı olarak değerlerinin bir miktar değiştiği gözlendi. Bu durumun, molekülün oldukça kompleks yapısına rağmen, çevresinde dentritik çekirdeklerin yumuşaklığı mezojenik birimlerin korelasyonsuz bireysel hareketler yapmasına izin verebileceği varsayımından hareketle, belli bir bölgede birbirinden bağımsız olarak hareket edebileceklerinden kaynaklanmış olabileceğine yorumlanabilir [1,2].

KAYNAKLAR

1. Li Y., Echegoyen L., Enantiomeric Recognization Between chiral Triazole-18-crown-6 Ligands and organic Ammonium Cations Assessed by ^{13}C and ^{1}H NMR relaxation Times, J. Org. Chem. **1994**, 59, 6539,-6542

2. Van-Quynh A., Filip D., Cruz C., Sebastiao P.J., Ribeiro A.C., Rueff J., M., Marcos M., Serrano J.L., , NMR relaxation study of molecular Dynamics in columnar and smetic phases of a PAMAM liquid- c rystalline c0-dendrimer, The Europen Physıcal Journal E 2005, 18, 149-158

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk ve Orta Öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladıktan sonra 2000 yılında D. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandım ve 2004 yılında bu bölümden mezun oldum. 2005 yılında D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Tezsiz Yüksek lisans Eğitimime başladım ve 2006 yılında tamamladım. 2007 tarihinde D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans Eğitimime başladım. 2006 yılından bu yana bankacı olarak çalışmaktayım.