

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-Benzil-2-İsopropil-Aza-15-Taç-5 Eter’ in H NMR T₁
Durulma Zamanları Ölçümüyle Moleküler
Hareketlerinin İncelenmesi**

Mizgin TUTŞI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(FİZİK ANA BİLİM DALI)**

**DİYARBAKIR
AĞUSTOS-2006**

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Mizgin TUTŞI tarafından yapılan ‘N-Benzil-2-İsopropil-Aza-15-Taç-5 Eter’ in ^1H NMR T_1 Durulma Zamanları Ölçümüyle Moleküler Hareketlerinin İncelenmesi ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri üyesinin

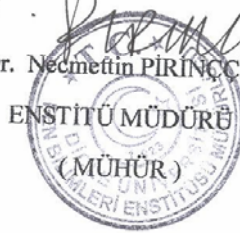
	<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan :	Prof. Dr.	Şemsettin OSMANOĞLU
Üye :	Doç.Dr.	Yılmaz TURGUT
Üye :	Yrd.Doç.Dr.	Muzaffer AŞKIN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 22/08/2006

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

02.10.2006

Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇCİOĞLU
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ
(MÜHÜR)



TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Muzaffer AŞKIN'a, deneysel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve ölçümlerimde yardımcı olan Dr. M.Zafer KÖYLÜ' ye, Doç. Dr. Yılmaz TURGUT'a, Doç. Dr Mahmut TOĞRUL'a, tez yazım aşamamda desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr Emine MEŞE ile Yrd. Doç. Dr Gülten KAVAK' a , arkadaşlarım, bölümdeki hocalarım ve aileme teşekkür ederim.

Bu tez DÜAPK- 05 FF 54 nolu proje ile desteklenmiştir. Bu desteğinden dolayı DÜAPK'ya teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
AMAÇ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
BÖLÜM 3. KURAMSAL BİLGİLER	10
3.1 Nükleer Magnetik Rezonansın Temel ilkeleri	10
3.2 Yalıtılmış Spinlerin Hareketinin Klasik İncelemesi	14
3.3 Statik Alan İçindeki Spinin Hareketinin Kuantum Mekaniksel İncelemesi	17
3.4 T_1 Spin-Örgü Durulma Zamanı	21
3.5 Durulma Mekanizmaları	26
3.5.1 Rastgele Hareket Türleri	27
3.6 Durulma Mekanizması Türleri	28
3.6.1. Dipolar Durulma Mekanizması	28
3.6.2 Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma	29
3.6.3 Spin Dönmesi İle Oluşan Durulma	29
3.6.4 Kuadropolar Durulma	30
BÖLÜM 4. METERYAL VE METOT	31
4.1. Kiral eterler	31
4.2. 400 MHz NMR Spektrometresinin Çalışma Prensibi	32
4.3. Spin-Örgü Durulma Zamanı T_1 ' in Ölçümü: İnverziyon-geridönüşüm yöntemi	34

4.4 Örneğin hazırlanması	39
4.5 Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) Ölçümleri	39
4.6. Aktivasyon Enerjisi ve İlgili Zamanlarının Hesaplanması İçin Durulma Oranının Düzenlenmesi	39
BÖLÜM 5. BULGULAR	42
BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	49
TABLO LİSTESİ	51
ŞEKİL LİSTESİ	52
RESİM LİSTESİ	53
ÖZGEÇMİŞ	54

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, sıcaklığa bağlı NMR T_1 durulma zamanı ölçümleri yolu ile (S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en kiral taç eterdeki moleküler hareketleri ve molekül kinetiği üzerine araştırma yapmaktır. Ayrıca T_1 ölçümlerinin grafiksel değerlendirmesinden hareketle; E_a aktivasyon enerjilerini, τ_0 ve τ_c ilgi zamanlarını hesaplamaktır.

ÖZET

Bu çalışma, NMR T_1 ölçümleri kullanılarak kiral (S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en taç eterin moleküler hareketini tayin etmek amacıyla gerçekleştirildi. Maddeden 10 mg alarak, 5 ml CDCl_3 içinde çözüldü ve çözeltiler 5 mm çapındaki NMR tüpüne konularak iki kere vakumlandı. Sıcaklık 328- 293 $^{\circ}\text{K}$ değerleri arasında 5' er derece düşürülerek, T_1 değerleri her bir sıcaklıkta ölçüldü. Ölçümler BRUKER 400 MHz NMR spektrometresi ile gerçekleştirildi.

Sıcaklık deneylerinin değerlendirilmesinde dipol-dipol etkileşmesine (dipol çiftlerinin etkileşimi) dayanan kuram kullanıldı. Buna dayalı olarak $\ln T_1$ ' in, $1/T$ ' ye karşı grafiği çizildi. Aşırı daralma ile uyum gösterdiği görüldü. Buradan E_a aktivasyon enerjileri, τ_0 ve τ_c ilgi zamanları hesaplandı. Bulunan τ_c ilgi zamanlarının daha önceki deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi. Deneylerle burada elde etmiş olduğumuz sonuçlar moleküler takla hareketi ile yorumlandı.

SUMMARY

In this study, molecular motions of chiral (S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en ether was investigated by NMR T_1 measurement. Solution containing 10 mg of chiral crown ether in 5 ml $CDCl_3$ was prepared for NMR measurement and were transferred in 5 mm NMR tube and degassed twice by freeze thaw method. Temperature was decreased from 328 to 293 by a step of 5 degrees in T_1 measurements by using a variable temperature control unit. T_1 measurements were carried out on a BRUKER 400 MHz NMR spectrometer.

In the evaluation of temperature experiments the theory which depends on dipole-dipole (the effectness of dipole couples) effect is used. Depending on that the graphic of $\ln T_1$ to $1/T$ is drawn. It is seen that it fits with extreme tightness. Activation energies τ_c , correlation times and τ_0 are estimated. From the τ_c correlation times that are found, molecular tumbling actions are commented.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bir atom çekirdeğinin, üzerine uygulanan magnetik alan ile etkileşmesini inceleyen spektroskopisi dalı Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) olarak bilinir.

Nükleer Magnetik Rezonans, Bloch tarafından teorik olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçmiştir. Başlangıçta daha çok rezonans olayı ile ilgilenilmiştir(15). 1951 yılında NMR Arnold ve arkadaşları tarafından farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı frekanslarda rezonansa geldiklerinin gözlenmesi ile organik moleküllerin yapılarının araştırılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Böylece etil alkolün spektrumunun üç çizgiden (metil, metilen, hidroksil) oluştuğunu gözlemlediler. Ayrıca proton NMR bundan sonra organik kimyanın vazgeçilmez bir yöntemi oldu. Sıvılarda hidrojen bağlarının oluşumu, iyon değiş-tokuşu, fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonları ve spektrumda sıcaklığa bağlı değişiklikler sonucunda moleküler hareketlerin karakterlerinin ortaya çıkarılması ve yapı analizi bu alandaki çalışmalardandır. NMR spektroskopisinin, karmaşık bileşiklerinin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği başarı daha sonraki yıllarda biyolojik sistemlerin incelenmesinde kullanılmaya başlanılmıştır.

Diğer spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma zamanları gibi bir kavrama sahip olması, magnetik rezonansa normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırma özelliği kazandırmaktadır. 1960' lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir. Başlangıçta fizikte (yoğun maddedeki molekül hareketi), kimyada (kristal yapısı, katalistler, polimerler, sıvı kristaller), biyolojide (uyuşturucuların etkisini, zarlar) eczacılıkta tıpta (MRG), jeolojide (madenler, kömür ve petrol kaynakları) ve cam, betonlar ve seramik teknolojisinde geniş kapsamlı maddeler hakkında bilgimizi büyük ölçüde artıran, katı-hal NMR' ın gelişmesinden en fazla sorumlu olan fizikçilerdir (1).

NMR nin bir tomografi aracı olarak düşünülmesi 1970'li yıllara rastlamaktadır. Spin sistemi üzerine dış magnetik alana ek olarak uygulanan alan gradyentlerine göre spin yoğunluğunun uzaysal dağılımını resimleme işlemi Magnetik Rezonans Görüntüleme (MRG) yada MR Tomografi olarak bilinir.

NMR görüntüleme yönteminin

- a) Radyo dalgaları ile çalışması nedeniyle insan sağlığına zararsız olması,
- b) İyonlaştırıcı ışın kullanılmaması,
- c) Katı ve yumuşak doku ayrımı yapabilmesi,
- d) Gerekğinde yumuşak dokuyu ön plana çıkarması,
- e) Anatomik bilgilerin yanı sıra, fizyolojik bilgiler verilmesi,

gibi üstün özelliklere sahip olması, bu yöntemin her geçen gün kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Manyetik rezonans çekimlerinde vücutta bulunan herhangi bir kesitte o bölgenin su dağılım haritası çıkarılmaktadır.

MRG, bu gün tıpta geniş anlamda tanı aracı olarak kullanılmakla beraber, dokunun fiziksel ve kimyasal çevresi hakkında bilgi edinebilmemizi sağlayan spektroskopi özelliğine de sahiptir. Magnetik rezonans Spektroskopi (MRS) adıyla anılan teknik MRG 'den çok daha fazla ve önemli bilgiler verebilecek niteliktedir. Aslında MRS' in fiziksel özellikleri uzun yıllardır biliniyor olmasına rağmen tıp alanında yaygın olarak uygulanmaya geçmesi, kuvvetli magnetik alanlara ihtiyaç duyulması nedeniyle zaman almıştır (2-4).

Pedersen tarafından 1967' de keşfedilen taç eterler, primer ammonyum katyonları, alkali metal ve toprak alkali metallerle seçici ve kompleksler oluşturan makrosiklik polyeterlerdir (5). Kiral eterler ilaç kullanımında da kullanılır.

Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopisi ile atomların birbirleriyle bağlantısını, konfigürasyon ve konformasyon tayinini, dinamik süreçleri, durulma zamanlarını, bağ uzunluklarını, atomlar arasındaki açıları v.s incelememize yarayan bir yöntemdir [6].

Durulma zamanları, bir molekül içerisinde bulunan hidrojen bağları, moleküllerin rölatif hareketleri, sterik etki ve grupların yakınlığı hakkında bilgi verir. τ_c korelasyon zamanları; sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır.

Bu çalışmada; kiral taç eterlerin dinamiğini daha iyi anlayabilmek için değişik

sıcaklıklarda 400 MHz te çalışan BRUKER FT-NMR spektrometresi kullanılarak, (*S*)-*N*-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en kiral taç eterin spektrumuna ait piklerin her biri için T_1 ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerin grafiksel değerlendirilmesinden hareketle; E_a aktivasyon enerjilerini , τ_0 τ_c ilgi zamanları hesaplandı.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Eunjung Bang ve çalışma arkadaşları, kapiler elektroforez ve kiral HPLC yoluyla α -amino asitlerin ayrılması için kullanılan kiral selektör (+)-(18-taç-6)-2,3,11,12-tetrakarboksili asidin NMR deneylerinde α -amino asitlerle ester türevlerinin ayrılması için kullanılabileceği gösterilmiştir. Kiral bir seçici olarak 18-C-6-TA' nın varlığında α -amino asitlerin kiral tanımlamasının temelini ortaya çıkarmak için yapılan bir araştırmada, enantiyomerlere karşı gösterilen farklı afinitelerden sorumlu olan bu etkileşimler NMR spektroskopisiyle araştırmışlardır. D ve L-fenil glisin ya da fenil glisin metil esterin ^1H ve ^{13}C rezonanslarına karşılık gelen kimyasal kayma farklılıkları, 18-C-6-TA' nın varlığında kimyasal kaymaların çoğu serbest halleriyle karşılaştırıldığında aynı (yani yukarı alan yada aşağı alan) hareket ettiklerini gösteriyor. Host-guest kompleks moleküllerde T_1 değerlerinin önemli oranda azaldığı gözlemlendi. Bu durum, izomerlerin hareketliliğinin 18-C-6-TA ile sıkı bağlanmasından dolayı oldukça azaldığını gösteriyor. Analiz edilen madde kompleksleştğinde NMR çizgi genişlemesi de bu bulguyu destekliyor. 18-C-6-TA varlığında PG(fenil glisin) ya da PG-ME(fenil glisin metil ester)' nin α -protonları ve orto metil protonlarının gözlenen moleküller arası NOE' leri 18-C-6-TA/enantiyomer komplekslerinin yapısını açığa çıkarmak için kullanılır. NOE' lerde temel alınan moleküller dinamik hesaplamalar kiral tanıma mekanizmasının gerekli özelliklerini gösterir. Bunlar üç madde şeklinde açıklanmıştır.

- 1) 18-C-6-TA nın poli eter oksijenleriyle enantiyomerin amonyum grubu arasındaki bir üçgen şekilde düzenlenen üç tane $+\text{NH}\dots\text{O}$ hidrojen bağları
- 2) 18-C-6-TA nın poli eter halkası ile enantiyomerin fenil grubu arasındaki bir hidrofobik (suyu sevmeyen) etkileşim
- 3) 18-C-TA karboksili asidiyle D-enantiyomerin karbonil oksijeni arasındaki hidrojen bağı (7).

John T. Groves ve arkadaşları, olefinlerin enantiyoseçici katalitik epoksidasyonun zorluğu hem pratik hem de mekanistik açıdan önemli bir sorundur. Asimetrik porfirin ve salen kompleksleri ile kiral tanıma, FT NMR T_1 relaksasyon teknikleri ile araştırıldı. Porphirin

makro halkasının her iki yüzünde (*S*) binaftil-L-alanin taşıyan yeni bir kiral porfirin sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Stirenin 1-FeCl₃ tarafından katalizlenen F₅ PhIO ile epoksidasyonun başlangıç aşamalarında (*R*) stiren oksit %90'dan daha fazla ee (enantiyometrik fazla) ile elde etmişlerdir. Yüksek değerlikli metalokso maddelerde olefin epoksidasyonunun geçiş haline karşılık gelen ligandların paramagnetik bakır komplekslerine koordine olan epoksitlerle modelleştirmişler. T₁ relaksasyon ölçümleri ile açığa çıkarıldığı gibi katalizörün kiral çevresine daha iyi uyan epoksit enantiyomeride katalitik olefin epoksidasyonunun ana ürünü olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuçlar metalloporfinlerle asimetric katalizin “kilit-anahtar” mekanizmasıyla tutarlıdır. Bir kiral salen ligandının bakır kompleksi, katalitik epoksidasyonda gözlenen yüksek enantiyoseçiciliğin aksine cis-β metilstiren oksidin enantiyomerleri arasında T₁ relaksasyon hızlarına göre farklılık göstermedi (8).

Y.Li ve çalışma arkadaşları, ¹³C ve ¹H boyuna durulma (T₁) ölçümleri yoluyla, [α – (1 – naftil)etil] amonyum katyonunun enantiomerlerini, kiral triazol 18-taç-6 bileşikleri ile enantiomerik tanınmasını 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 T₁ değerlerinin çok azalmasına neden olduğunu göstermişlerdir. Bu durumun enantiyomerik tanımadan sorumlu olduğunu düşünmüşlerdir (9).

Richard B. Davidson ve çalışma arkadaşları, kiral organik amonyum tuzları için piridino-18-taç-6 türü bazı kiral dimetil-sübstitüe makrosikliklerin enantiyomerik tanınması CH₃OH içinde titrasyon kalorimetrisi, CDCl₂ içinde sıcaklığa bağımlı ¹H spektroskopisi ve seçici kristalizasyon kullanılarak çalışıldı. Üç işlemde elde edilen sonuçlar, incelenen sistemde ya host-guest tanımda ya da tanınamada birbiriyle uyum göstermektedir. Üstelik bir kiral guest çifti için bir kiral hostun enantiyomerik tanınması aynı sistem için X ışınları kristalografi sonuçları ile orantılıdır. Çalışmada üç tane kiral dimetil-sübstitüe kullanıldı.(dimetil diester piridino 18-taç-6, dimetil tiyono diester pirdino 18-taç-6, dimetil piridino 18-taç-6). Bu ligandların tamamı kiral tanıma gösterdi. R ve S-[α-(1-naftil) etil amonyum perklorat] içindeki dimetil piridino 18-taç-6 en büyük Δ G_C[‡] oranını verir. Bu ¹H NMR tekniği ile gözlemlendi. Difenil sübstitüe diester piridino 18-taç-6, fenil sübstitüe

olduğunda makrosikliğin sertliğinin az olduğu bir kısmında gözlemlendi (10).

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 karakterdedir. Ve iki korelasyon süresi ile tanımlanan (çekirdek ve/veya mezojenik birime ait olan) dendritik segmentlerin reoriyantasyonuna dayandırılabilir. Düşük frekans aralığında columnar (kolonlu) ve tabakalaşmış fazların dinamiklerinde önemli farklılıklar gözlemlendi. Bunlar mezofaza bağlı olarak kolon ve tabaka dalgalarının elastik deformasyonu 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 oluşturulan uzaysal sıkıştırmalara göre yorumlanabilir (11).

Peter Huszthy ve arkadaşları, Üç yeni kiral piridino-18-taç-6 ligand hazırlamışlar. Bu ligandlar 2 fenil, 2 ter-bütil veya kiral makrohalkanın karbon atomları üzerinde 2 metil sübstitüent içerirler. Kiral *di-ter*-bütil sübstitüe diester taç türevlerini de hazırlanmıştır. Kiral *di-ter*-bütil-sübstitüe tetraetilen glikol; ter-bütil-1,2-etandiol [bis(hidrojen ftalat brusil tuzunun çözülmesinden hazırlandı] den elde edilen iki *di-ter*-bütil sübstitüe taçların hazırlanmasını gerektirir. Di-fenil ve *di-ter*-bütil sübstitüe taçlar amonyum perklorat enantiyomerlerine (NapEt), CD_2Cl_2 içinde yüksek bir tanıma gösterdi. Ölçümler sıcaklığa bağımlı 1H -NMR spektroskopisiyle ve serbest aktivasyon enerjileri arasındaki farkların ölçülmesiyle yapıldı. Di-fenil ve *di-ter*-bütil-sübstitüe taçlar NapEt'nin enantiyomerleri için yüksek tanıma gösterdi ve metanol ve metanol-kloroform karışımındaki diğer organik kiral amonyum tuzların logK değerleri arasındaki büyük farklar direk 1H NMR tekniği ile belirlendi (12).

Helena Dodziuk ve arkadaşları, D_2O içinde α -siklodekstrin ile kamfor enantiyomerlerin komplekslerinin 1H ve ^{13}C NMR spektrumları kiral tanımadan dolayı yarıma gösterdi. Komplekslerde guest' in hosts' a oranı stokiometrik olarak 1:2 olarak

bulundu. 1H NMR titrasyon verileri ile bulunan kompleks oluşumlarının serbest enerjileri (*1S-4S*) kompleksi için $-7,95 \pm 0,09$ kcal.mol $^{-1}$ ve (*1R-4R*) enantiyomeri için $-7,6 \pm 0,06$ kcal.mol $^{-1}$ olarak bulundu. Böylece kompleksler arasındaki serbest enerji farkları $0,34 \pm 0,11$ kcal.mol $^{-1}$ olur. Kompleks (*1S-4S*) komformasyonunda daha karardır. Guest'lerin bağlanışında güçlü pozitif bir ilişki belirlendi. Deneysel sonuçlarla uyumlu olarak moleküler dinamik simülasyonları (*1S-4S*) komformasyonunun daha kararlı olduğunu gösterdi. Bununla birlikte sonuçlar sadece kalitatif olarak hesaplandı. Çünkü moleküler dinamik simülasyonundan elde edilen enerji ortalamalarındaki farklar CVFF kuvvet alanı 5 kcal.mol $^{-1}$ eşit olan bir sulu çözelti içinde yapıldı (13).

I. Starke ve arkadaşları, yapısal olarak benzer olan ve potansiyel koordinasyon gruplarına (OH-COOH) sahip 1-7 taç eterleri ve 7 nolu bileşiğin alkali metal komplekslerinin 1H ve ^{13}C NMR alındı. Yapısal bilgiler özellikle ^{13}C NMR kimyasal kaymaları, ($HC^2-C^1-O-C^8H_2$ ve $HC^5-C^6-O-C^7H_2$ etkileşimlerinin bir ölçüsü olarak), tuzla yapılan ^{13}C kimyasal kaymaları, visinal H-H etkileşme sabitleri ve protonlu ^{13}C çekirdeklerinin spin-örgü durulma sürelerinden (T_1) çıkarıldı. Li ile 1-7 komplekslerinin kararlılık sabitleri (K_a) 7Li 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) kompleksleşme davranışları hakkında yeni anlayışlar elde edildi. NMR spektroskopisi ve moleküler modellenme taç eter karboksilik asidin kompleksleşmesinin ilkin karboksil grubu üzerinde olduğunu ispatladı. İkinci basamakta, bağlı katyon aynı taç eterin veya taç eter halka sisteminin başka bir tanesinin üzerinden katlanır (14).

Wonjae Lee ve arkadaşları, kiral selektör gibi (+)-(18-taç-6)-2,3,11,12-tetrakarboksil asit (18-C-6-TA) kullanarak kiral tanımlama çalışmaları NMR spektroskopisi ve yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile şekillendirmişlerdir. (Ala) alanin enantiyomerleri veya (Ala-ME) alanin metil ester HPLG ile (+)-18-taç-6-TA' dan türetilen (CSPs) sabit kiral evresi daha iyi ayrıldı. Kiral selektör, (+)-18-taç-6-TA CSP' de kullanıldı. Bunun nedeni; Ala-ME enantiyomerleri ve Ala'nın kiral ayrımı için uygulamaktı ve bu NMR spektroskopisiyle başarılı bir şekilde enantiyomerlere ayrıldı. (+)-18-taç-6-TA' nın bir eş moleküller çözümünün varlığında bu enantiyomerler α - protonunun kimyasal kayma farklılıkları

($\Delta\Delta\delta$) metanol- d_4 'de Ala –ME için 0.11 ppm, 10 Mm H_2SO_4 içeren metanol- d_4 ' de Ala için 0.1 ppm olduğu gözlemlenmiştir [30].

Erk Çakıl'ın yaptığı çalışmada 12-taç-4-eterin değişik oranlarda metanol- d_4 içindeki LiCl ile oluşan komplekslerinin kararlılıkları ^{13}C T_1 urumla zamanı ölçümleri kullanarak NMR yöntemiyle bulunmuştur. Gerçek bileşimlere ulaşmak için deneysel koordinasyon koşulları aynı host/guest derişiminde tutulmuştur. Bağlı ligand olan P_{AB} 'nın mol oranının dipol-dipol durulma zamanının T_1^{obs} , deneysel değerlerine $P_{AB} = (1/T_1^{obs} - 1/T_E) / (1/T_{AE} - 1/T_E)$ bağlı olduğu gösterildi. Li^+ kompleksinin metanol- d_4 içindeki denge sabiti K_e , $1/K_e [E_0]^{n+m-1} = (1 - nP')^n (1 - mP')^m / P'$ ile elde edildi. Burada $p' = p_{AE} / (1 + P_{AE}(m - 1))$ dir [16].

Lisowski Jerzy (*R,R*)-1,2-diamino sikloheksan ile 2,6-diformil piridin kalıp reaksiyonu ile elde edilen kiral makrosiklik kompleksler $[LnL](NO_3)_3$, $Ln = La(III), Ce(III), Eu(III), ve Yb(III)$ 'nin 1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile çalışmış.. Sinyal belirlenmesi COSY, NOESY, HMQC ölçümleriyle paramagnetik komplekslerin izotropik kaymalarını incelemiştir. İncelenen bileşiklerin metanol-kloroform çözeltisi içindeki spektrumları, ligandın D_2 -simetrik heliks konformasyonda olduğunu ve kiral $[LnL](NO_3)_3$ kompleksleri diastereomerik katılma ürünleri oluştururlar ve bu ürünler 1H NMR' la ayırt edilebileceğini göstermiştir (17).

Paul G. ve Çalışma arkadaşları tarafından, bir kiral di-aza fosfolidin halkası içeren fosfor kloridit ile oluşan diastromerlerin 1P NMR analizi kullanarak α -hidroksil fosfonat esterlerin enantiyomer fazlalıkları (ee) bulundu. Bu kiral yapıyı kullanarak diastromerler arasında 5 pm daha büyük kimyasal kaymaya yol açar. Differansiyel NOE etkileri ve fosfor çekirdeğinin T_1 durulma zamanları göz önüne alındığında doğru integraller bulunabileceğini söylemişlerdir (18).

Hiraoka K. ve çalışma arkadaşları, sıcaklığa bağlı spin-örgü durulma zamanı T_1 katılmal ^{13}C NMR spektroskopisi kullanılarak antiferro elektrik sıvı kristal olan (*S*)-4-(1-metilheptil oksikarbonil) fenil; 4-oktiloksi bifenil-4-karboksilat üzerinde araştırma yapmışlardır.

Sıcaklığa bağlı eğrilerdeki $S_m c_A^+$ bölgesinde neredeyse tüm aromatik T_1 süreleri minimum olmaktadır. Çünkü moleküller hareketinin korelasyon zamanı τ_c , bu ölçümlerdeki 100 MHz larmor frekası ω_0 ' a karşılık geliyor. Esnek zincirdeki alifatik (aromatik olmayan) karbonlarda ise sıcaklık arttıkça T_1 değeri de artar. Çünkü ; τ_c ile karakterize edilen moleküller hareket larmor frekansı ω_0 ' dan daha hızlıdır (19).

Gary D. Fullerton ve arkadaşları, lizozimi kullanarak hidrasyon olayını incelemişlerdir. Buharlaştırma tekniği kullanarak elde edilen sonuçları, çok tabakalı model ile yorumlamışlardır. Bu tabakaların adları ve τ zamanları; süper bağlı su ($\tau = 10^{-6}$ s), polar bağlı su ($\tau = 10^{-9}$ s), yapılanmış su ($\tau = 10^{-11}$ s) ve bulk su ($\tau = 10^{-12}$ s)' dir [20].

K. Larsson ve arkadaşı $\text{NaHC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ ' da su moleküllerinin, hareketinin çekirdek magnetik rezonans çalışmasını yapmışlardır. $\text{NaHC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$ 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 bağıllığı ölçmek için kullanılmıştır. H_2O ' nun, eksenini 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 3.5×10^{-16} sn olarak bulunmuştur [21].

BÖLÜM 3

KURAMSAL BİLGİLER

3.1 NÜKLEER MANYETİK REZONANSIN TEMEL İLKELERİ

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

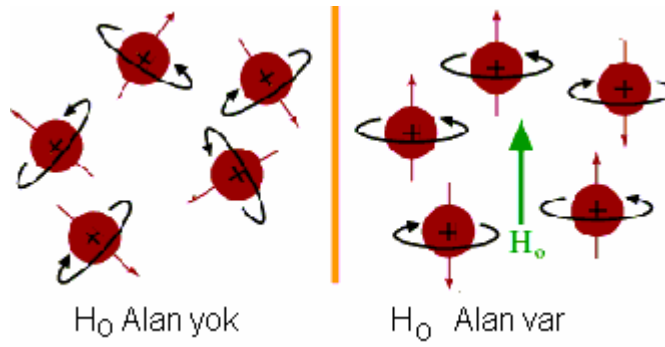
$$p = \frac{h}{2\pi} [I(I + 1)]^{1/2} \quad (3.1)$$

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

Çekirdeklerin spin açısından sınıflandırılmasına yardımcı olan birkaç basit kural vardır:

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

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



Şekil 3.1. Magnetik alan varlığında ve yokluğunda spinlerin hareketi.

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

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

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

$$p_z = m\hbar \quad (3.2)$$

dır. Spini $1/2$ olan tüm izotoplar (1_1H , 3_1H , $^{12}_6C$, $^{19}_9F$) için $m = \pm 1/2$, spini 1 olan 6_3Li gibi bir izotop için $m = \pm 1, 0$ değerlerini alacaktır. Spini $1/2$ ve 1 olan çekirdekler için izin verilen yönelmeler Şekil 3.1 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, spini $1/2$ olan bir çekirdek için $p_z = \pm \hbar/2$, spini 1 olan bir çekirdek için $p_z = \pm \hbar, 0$ değerlerini alacaktır. Spini yani toplam açısal momentumu sıfırdan farklı olan bir çekirdek üzerindeki yükten dolayı etrafında manyetik alan oluşturacaktır. Yani böyle bir çekirdeğin manyetik dipol momenti vardır. Manyetik moment vektörünün büyüklüğü açısal momentum vektörü ile orantılı ve genelde aynı yöndedir. Çekirdeğin manyetik momenti

$$\mu = \gamma p \quad (3.3)$$

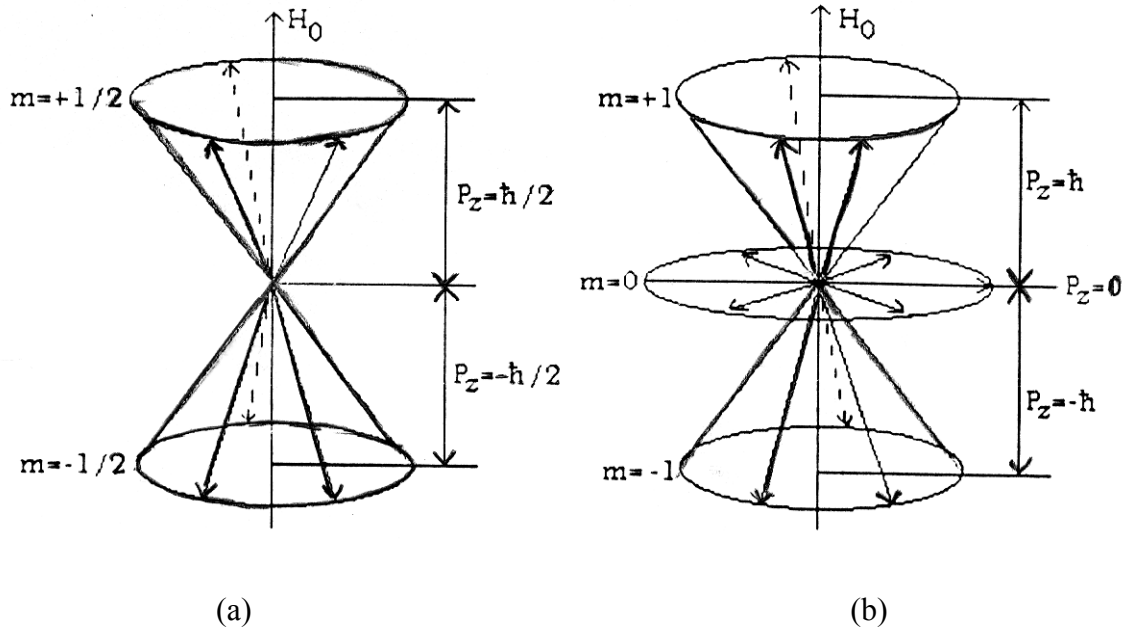
dir. γ değeri orantı sabitidir ve jiromanyetik oran olarak adlandırılır. γ değeri her çekirdek için farklıdır. Toplam açısal momentum vektörü uzayda belli yönelmelere sahip olabileceği için manyetik moment vektörü de belli yönelmeler alabilecektir. P' nin büyüklüğü I ile belirlendiğine göre μ , 'nün büyüklüğü de I ile belirlenmiştir. Denk.. 3.2' gereğince manyetik dipol momentin z bileşeni

$$\mu_z = \gamma \hbar m \quad (3.4)$$

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

$$E = -\mu_z H_0 \quad (3.5)$$

dır. Denk.. 3.4' ten yararlanarak



Şekil 3.2 (a) spini 1/2 olan, (b) spini 1 olan çekirdeklerin açısal momentum vektörlerinin izin verilen yönelimleri .

$$E_m = -\gamma \hbar m H_0 \quad (3.6)$$

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

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = \gamma \hbar H_0 \quad (3.7)$$

dır. Dolayısıyla düzeyler arasındaki enerji farkı, uygulanan manyetik alana ve maddenin manyetik özelliklerine doğrudan bağlıdır (Şekil 3.2).

Bu düzeyler arasındaki geçişleri sağlayacak elektromanyetik dalganın frekansı

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 = 2\pi \hbar \nu_0 \quad (3.8)$$

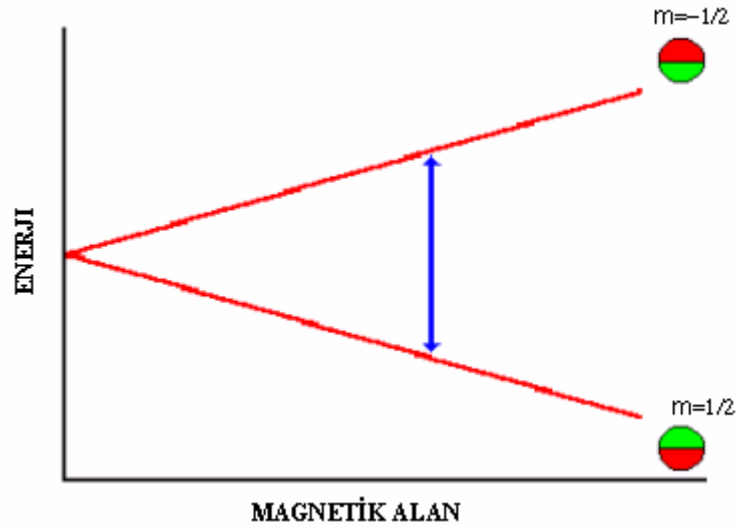
eşitliği kullanılarak

$$\nu_0 = \gamma H_0 / (2\pi) \quad (3.9)$$

olarak bulunur.

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 \text{ olduğu için}$$

$$\omega_0 = \gamma H_0 \text{ bağıntısı elde edilir [22].}$$



Şekil 3.3 Spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdeğin enerji düzeylerinin manyetik alanda yarılması

3.2 Yalıtılmış Spinlerin Hareketinin Klasik İncelemesi

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

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

Mıknatıs aynı zamanda bir açısal momentuma da sahip olduğu zaman durum değişiktir ve o zaman bir jiroskop gibi davranır. İlerde görüleceği gibi yatakların sürtünmesiz olması halinde moment $\vec{H}$ ile sabit açı yaparak ($\vec{H}$ 'nin zamana göre sabit olması koşuluyla) $\vec{H}$ etrafında presesyon hareketi yapar. Enerjinin, potansiyel ve kinetik enerji arasında ileri geri

gidip gelmesi olmaz. Bununla birlikte yataklar sürtünmeye sahip olursa mıknatıs en sonunda durgun $\vec{H}$ alanına paralel olur. Görüleceği üzere sürtünme, T_1 durulma sürecine karşılık gelir. Mıknatısın hareket denklemi, torku $\vec{J}$ açısal momentumundaki değişikliğe eşitleyerek bulunur.

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.11)$$

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

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \quad (3.12)$$

elde ederiz.

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

Denk. (3.12)'nin çözümüne diferansiyel denklemlerin standart yöntemleri ile ve $\vec{H}$ 'nin varsayılan zamana bağılılıklarının çeşitli şekilleri halinde devam edebilir. Ancak biz dönen koordinat sistemine geçmeyi tercih edeceğiz.

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

$$\vec{F} = \hat{i}F_x + \hat{j}F_y + \hat{k}F_z \quad (3.13)$$

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

$$\frac{d\hat{i}}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{i} \quad (3.14)$$

olduğundan $\vec{F}$ 'nin zamana göre türevi

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{F}}{dt} &= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{d\hat{i}}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{d\hat{j}}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{d\hat{k}}{dt} \\ &= \hat{i} \frac{dF_x}{dt} + \hat{j} \frac{dF_y}{dt} + \hat{k} \frac{dF_z}{dt} + \vec{\Omega} \times (\hat{i}F_x + \hat{j}F_y + \hat{k}F_z) \\ &\quad \frac{\delta \vec{F}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{F} \end{aligned} \quad (3.15)$$

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

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

boyunca bileşenleri zamanla değişmez.

Denk. (3.15)' kullanarak $\vec{\mu}$ 'nün hareket denklemini keyfi $\vec{\Omega}$ açısal hızıyla dönen bir koordinat sistemi cinsinden yeniden

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \quad (3.16)$$

veya

$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H} + \vec{\Omega}) \quad (3.17)$$

şeklinde yazabiliriz. Denklem (3.17) $\vec{\mu}$ ' nün dönen koordinat sistemindeki hareketinin

laboratuvar sistemindeki denklemi, gerçek magnetik alan yerine etkin bir $\vec{H}_{et}$ magnetik alanı

$$\vec{H}_{et} = \vec{H} + \frac{\vec{\Omega}}{\gamma} \quad (3.18)$$

yerleştirmek koşuluyla sağladığını söyler.

Durgun $\vec{H}_0 = \hat{k} H_0$ alanında $\vec{\mu}$ nün hareketini, $\vec{\Omega}$ ' yı $\vec{H}_{et} = 0$ olacak şekilde seçersek derhal çözebiliriz. Yani $\vec{\Omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$ alırız. Bu görelî çerçevede $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = 0$ olduğundan $\vec{\mu}$, $\hat{i}$, $\hat{j}$

ve $\hat{k}$ ' ya göre sabit kalır. Bundan ötürü laboratuvara göre hareket, bir eksen sisteminde sabit bir vektörün eksenlerle birlikte $\vec{\Omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$ hızı ile dönmesidir. Başka bir deyişle $\vec{\mu}$ laboratuvara göre $\vec{\Omega} = -\gamma H_0 \hat{k}$ hızı ile döner. Açısal frekans γH_0 "Larmor frekansı" diye adlandırılır. Böylece magnetik rezonans olması için gereken, açısal frekansın klasik presesyon frekansı $\vec{\Omega}$ ' nın büyüklüğü ile aynı olması gerçeğine ulaşmış olduk.

Ayrıca toplam mıknatıslanma vektörü

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu} \quad (3.19)$$

olduğundan denklemi

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times (\gamma \vec{H}) \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir [23].

3.3 Statik Alan İçinde Bir Spinin Hareketinin Kuantum Mekaniksel İncelenmesi

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

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m \quad (3.21)$$

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

$$\psi_{(t)} = u_{l,m} e^{-(i/\hbar)E_m t} \quad (3.22)$$

ve zamana bağlı en genel çözüm

$$\psi_{(t)} = \sum_{m=-l}^{m=+l} c_m u_{l,m} e^{-(i/\hbar)E_m t} \quad (3.23)$$

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

$$\langle \mu_{x(t)} \rangle = \int \psi_{(t)}^* \mu_x \psi_{(t)} d\tau \quad (3.24)$$

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

$\mu_x = \gamma \hbar I_x$ ve (3.22 ve 3.23) ile ;

$$\langle \mu_{(x)}(t) \rangle = \sum_{m,m'} \gamma \hbar c_m^* c_m \langle m' | I_x | m \rangle e^{(i/\hbar)(E_m - E_{m'})t} \quad (3.25)$$

burada

$$\langle m' | I_x | m \rangle = \int u_{lm'}^* I_x u_{lm} d\tau \quad (3.26)$$

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

$$\frac{E_{m'} - E_m}{\hbar} \quad (3.27)$$

olan ve $m-m'$ seviyeleri arasındaki soğurma ve salma frekanslarına karşı gelen terimlerin fonksiyonudur. $\langle m' | I_x | m \rangle = 0$ $m' = m+1$ olmadığı hallerde sıfır olduğundan (3.25) deki bütün terimlerin açısal frekansı γH_0 veya $-\gamma H_0$ dır. Bunların toplamı da gene tam γH_0 ' i kapsamalıdır. Bu nedenle $\langle \mu_x(t) \rangle$ beklenen değeri zamana göre klasik presesyon frekansı ile titreşir.

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

$$I^+ = I_x + iI_y \quad I^- = I_x - iI_y \quad (3.28)$$

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

$$I_x = \frac{1}{2}(I^+ + I^-) \text{ ve } I_y = \frac{1}{2i}(I^+ - I^-) \quad (3.29)$$

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

$$\begin{aligned} I^+ u_{l,m} &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} u_{l,m+1} \\ I^- u_{l,m} &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} u_{l,m-1} \end{aligned} \quad (3.30)$$

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

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

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar \left[c_{1/2}^* c_{-1/2}^* \left(\frac{1}{2} |I_x| \frac{-1}{2} \right) e^{-i\gamma H_0 t} + c_{-1/2}^* c_{1/2}^* \left(\frac{-1}{2} |I_x| \frac{1}{2} \right) e^{i\gamma H_0 t} \right] \quad (3.31)$$

buluruz.

$\omega_0 = \gamma H_0$ olarak tanımlayalım. ω_0 , rezonansı meydana getirmek için uygulamamız gereken

açısal frekanstır. Bu, aynı zamanda, klasik presesyon frekansıdır. $\left\langle \frac{1}{2} |I_x| \frac{-1}{2} \right\rangle, \left\langle \frac{-1}{2} |I_x| \frac{1}{2} \right\rangle$ nin kompleks eşleniği olduğundan,

$$\langle \mu_x(t) \rangle = 2\gamma \hbar \operatorname{Re} \left[c_{1/2}^* c_{-1/2}^* \left(\frac{1}{2} |I_x| \frac{-1}{2} \right) e^{-i\omega_0 t} \right] \quad (3.32)$$

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

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \gamma \hbar ab \cos(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (3.33. a)$$

$$\langle \mu_y(t) \rangle = -\gamma \hbar ab \sin(\alpha - \beta + \omega_0 t) \quad (3.33 b)$$

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \gamma \hbar \left(\frac{a^2 - b^2}{2} \right) \quad (3.33 c)$$

buluruz.

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

$$\left\langle \vec{\mu} \right\rangle = \hat{i} \langle \mu_x \rangle + \hat{j} \langle \mu_y \rangle + \hat{k} \langle \mu_z \rangle \quad (3.34)$$

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

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

$$\langle \mu_y \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \sin \theta \sin \phi \quad (3.35)$$

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

buluruz. Burada

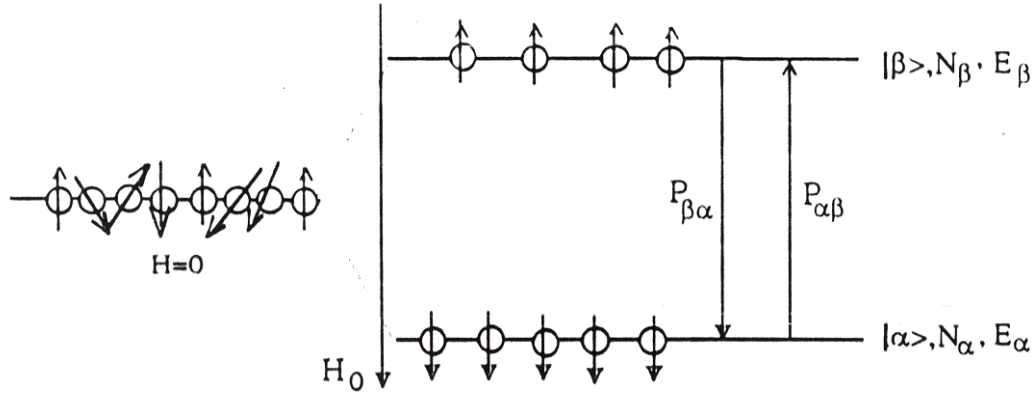
$$\phi = \beta - \alpha - \omega_0 t \text{ ve } a^2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} \text{ dir.}$$

Denk. (3.35)' nin sonuçları bize basit fiziksel bir anlam söylemektedir; μ operatörünün beklenen değeri, uzunluğu $\frac{\gamma \hbar}{2}$ olan ve doğrultusu θ, ϕ koordinatlarıyla belirtilen bir vektör gibi davranır. Eğer herhangi bir andaki yönelme belli ise ω_0 açısal hızıyla negatif ϕ doğrultusunda presesyon yaptığı dikkate alınarak gelecekteki durumu bulunabilir (24).

3.4 T₁ Spin-Örgü Durulma Zamanı

Spini 1/2 olan çekirdeklerden oluşmuş bir denek düşünelim. Böyle bir denek üzerine bir dış alan uygulandığı zaman spinlerin bazıları alana paralel ($m=1/2$), bazıları da alana anti-paralel ($m=-1/2$) yönelirler (Şekil 3.4).

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



Şekil 3.4: Spin kuantum sayısı 1/2 olan çekirdek spinlerinin manyetik alana göre yönelmeleri

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

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{\Delta E / kT} \quad (3.36)$$

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

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (3.37)$$

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

Sinyal şiddeti ile orantılı olan net mıknatıslanma,

$$M = [N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) / 3kT] H_0 \quad (3.38)$$

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

spinli çekirdeklerin seçilmesinin nedenini açıklamaktadır.

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

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = N_{\beta}P_{\beta\alpha} - N_{\alpha}P_{\alpha\beta} \quad (3.39)$$

ve

$$\frac{dN_{\beta}}{dt} = N_{\alpha}P_{\alpha\beta} - N_{\beta}P_{\beta\alpha} \quad (3.40)$$

eşitlikleri ile verilen değişimler olacaktır. Toplam spin sayısı değişmediği için denk.3.39 ve 3.40' dan

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = - \frac{dN_{\beta}}{dt} \quad (3.41)$$

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

$$n = N_{\alpha} - N_{\beta} \text{ ise,}$$

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

$$\text{ve} \quad (3.42)$$

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

dir. Zamana bağlı pertürbasyon kuramının sonucu olarak

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (3.43)$$

dır (25). Spini 1/2 olan bir çekirdek için tek bir geçiş olasılığı vardır ve değeri

$$P = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) \quad (3.44)$$

dır. Bu eşitlikteki $g(\nu)$, biçim fonksiyonudur (1).

Denk.3.39, 3.40, 3.42 ve 3.43' dan yararlanarak, düzeyler arasındaki spin sayısı farkının zamana göre değişimi

$$\frac{dn}{dt} = -2P n \quad (3.45)$$

olarak bulunur. Bu diferansiyel denklemin çözümü

$$n = n(0) e^{-2Pt} \quad (3.46)$$

biçimindedir. Burada $n(0)$, $t=0$ anında, iki düzey arasındaki spin sayısı farkıdır. Denk.3.46, bu spin sayısı farkının zamanla üstel biçimde azalarak sıfıra gittiğini göstermektedir. Spinlerin, rf alanından birim zamanda soğurduğu net enerji

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha P \Delta E - N_\beta P \Delta E \quad (3.47)$$

$$\frac{dE}{dt} = P \Delta E (N_\alpha - N_\beta) = P n \Delta E \quad (3.48)$$

olacaktır. Denk.3.46, denk.3.48 de yerine konursa

$$\frac{dE}{dt} = P \Delta E n(0) e^{-2Pt} \quad (3.49)$$

elde edilir. Bu bağıntıya göre, spin sisteminin rf alanından soğurduğu güç zamanla eksponansiyel olarak azalmaktadır. Yani belli bir süre sonra rezonans olayı gözlenemeyecektir. O halde spin sisteminin dış uyarıdan net bir enerji soğurması için, düzeyler arasındaki spin sayısı farkının sıfır olmaması gerekir, n spin sayısı farkının, denk .3.46' ye göre, zamanla sıfıra gitmesi demek, dN_α/dt ' nin sıfır olması, yani alana paralel

yönelen spinlerin sayısının zamanla değişmemesi demektir. Alana paralel yönelen spinlerin sayısının zamanla değişebilmesi için, üst enerji düzeyindeki spinlerden bazılarının alt enerji düzeyine geçmesi gerekir. Üst enerji düzeyindeki spinlerin kendiliğinden bir enerji kuantumu yayınlamaya alt enerji düzeyine geçme olasılığı çok düşüktür. Bu nedenle, üst enerji düzeyindeki spinlerin alt enerji düzeyine geçebilmeleri için, sahip oldukları ΔE enerji fazlalığını başka bir sisteme aktarmaları gerekir. Bu da spinlerin, içinde bulunduğu örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spinlerin bu biçimde örgüye enerji aktarması olayına, spin-örgü etkileşmesi adı verilir.

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

Spin-örgü etkileşmesi sonucunda alt ve üst enerji düzeyleri arasında, elektromanyetik ışıma geçişleri türünden olmayan geçişler oluşur. Bu durumda alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş olasılığını $W_{\alpha\beta}$, üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş olasılığını da $W_{\beta\alpha}$ olarak gösterirsek, N_α alt enerji düzeyindeki, N_β ise üst enerji düzeyindeki spin sayılarını göstermek üzere, spin sayılarının zamana göre değişim hızları, denk .3.39 ' ve denk .3.40 ' ya benzer biçimde

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (3.48)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (3.49)$$

olacaktır. $W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları, elektromanyetik ışıma geçiş olasılıklarının tersine, birbirine eşit değildir. Yalnız ısı dengedeki bir spin sistemi için, alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ve üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçen spin sayıları aynıdır. Yani ısı dengesi durumunda $N_\alpha W_{\alpha\beta} = N_\beta W_{\beta\alpha}$ dır. Buradan, toplam spin sayısı $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler

arasındaki spin sayısı farkı da $n = N_\alpha - N_\beta$ olmak üzere

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = \frac{N-n}{2} W_{\beta\alpha} - \frac{N+n}{2} W_{\alpha\beta} \quad (3.50)$$

bağıntısı elde edilir. Matematik işlemler yapıldıktan sonra

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \left\{ N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} - n \right\} \quad (3.51)$$

bağıntısı bulunur. Burada

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

ve

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

tanımları yapılırsa,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (3.52)$$

bağıntısı bulunur. $W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları 1/s biriminde olduğu için, T_1 s birimindedir [25]. Bu eşitliğin çözümünden de

$$n - n_0 = (n - n_0)_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (3.53)$$

elde edilir [1]. Burada n_0 , ısıl denge durumunda iki düzey arasındaki spin sayısı farkı, $n_0 - n$ ise, herhangi bir t anında iki düzey arasındaki spin sayısı farkının azalma miktarıdır. denk. 3.53, bu azalma miktarının zamanla sıfıra gittiğini, yani spin sisteminin kendisini ısıl denge durumuna getirmeye çalıştığını göstermektedir. Bu ısıl dengenin kurulma zamanını T_1 belirler. Yani T_1 , spin sisteminin örgü ile etkileşerek durulmasının ölçütü olan belirtgin zamandır. Bu nedenle

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

3.5 Durulma Mekanizmaları

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

3.5.1 Rastgele Hareket Türleri

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

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

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

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

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

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

i) Küçük molekülün rastgele dönmesinden I_ϕ , I' 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 rastgele hareketle anlatılabilir. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{makro}$ '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 (örneğin H₂O'lar).

S' nin flip-flop hareketi, ya da içinde yer aldığı kompleksten ayrılıp tekrar birleşmesi hareketleri durulmaya yol açar [26].

3.6 Durulma Mekanizması Türleri

3.6.1. 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 ¹³C-çekirdeğini örnek olarak ele alalım. ¹³C ve ¹H çekirdeklerini atom merkezlerinde lokalize olmuş iki dipol olarak düşünebiliriz. Protonun çevresinde bulunan manyetik alan ¹³C-çekirdeği üzerine az da olsa bir etki yapacaktır. Protonun manyetik momentinin (μ_H) ¹³C-ekirdeği üzerine olan etkisi ¹³C- ¹H bağının, spektrometrenin dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açıya bağlı olacaktır. Proton tarafından ¹³C-çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan

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

formülü ile ifade edilir.

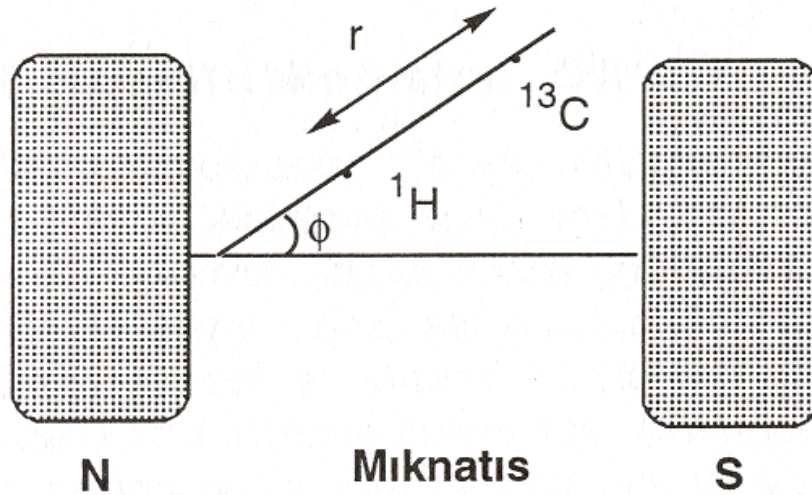
Çözelti içerisinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden, ϕ açısı değişecek, dolayısıyla manyetik alan H_{DD} de sürekli olarak değişecektir. Durulma; çekirdek etrafında salınan elektrik ve ya manyetik alanların frekansı ile çekirdeğin Larmor frekansı eşit olduğu

zaman meydana gelecektir. Manyetik alan sürekli salınımı durulma için gerekli bir olaydır. Proton ile doğrudan bağlı olan karbon atomlarının durulmasında rol oynayan en etkili ve çoğu kez de en önemli mekanizma dipolar mekanizmadır. Bu mekanizmanın durulmaya olan katkısının artan sıcaklık ile azaldığı tespit edilmiştir [6].

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

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.51)$$

Spinlerden biri proton, diğeri elektron spini ise etkileşime, paramanyetik etkileşim ve durulmaya da paramanyetik durulma denir [27].



Şekil.3.5 Proton ve karbon çekirdeklerinin magnetik alan içerisinde yönelmesi

3.6.2 Paramanyetik İyonun Neden Olduğu Durulma dipolar karakterdedir ve benzer spinlerin dipolar etkileşmesi yoluyla meydana gelen durulmadan çok şiddetlidir. Protonun durulmasına yol açan yerel alan dalgalanması iki türlü meydana gelebilir.

- 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 [26].

3.6.3 Spin Dönmesi İle Oluşan Durulma (Spin Rotation)

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

3.6.4 Kuadropolar Durulma

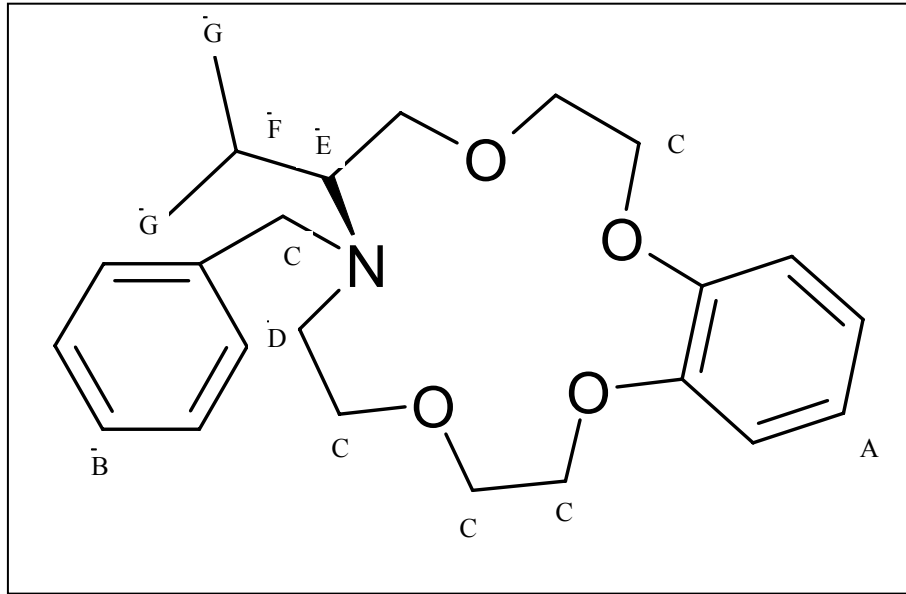
I spin değeri $\frac{1}{2}$ ' den büyük olan çekirdeklerin elektrik alan gradyenti ile etkileşmesinden kuadropolar durulma ortaya çıkar. Elektrik alan gradyenti dalgalanması (zaman bağıllık) moleküler hareket yoluyla modüle edilir. Bu tip çekirdekleri ihtiva eden moleküllerin yük dağılımı küresel değildir. Dolayısıyla bunların kuadropolar manyetik momentleri vardır. Elektrik alan gradyenti ile etkileşen de bu manyetik momenttir [6].

BÖLÜM. 4

MATERYAL VE METOT

4.1.Kiral Taç Eterler

Taç eterler ilk defa 1967 yılında C.J.Pedersen tarafından sentezlendi. Pedersen tarafından keşfedilen taç eterler, primer ammonyum katyonları, alkali metal ve toprak alkali metallerle seçici kompleksler oluşturan makrosiklik polyeterlerdir.



Şekil.4.1.15-Taç-5

Bu büyüleyici keşfi takiben, kimyacılar bu bileşiklerin kiral türevlerinin enzimatik ve diğer reaksiyonlarda kiral tanıma için bir model oluşturduğunu fark ettiler. Daha sonraki yıllarda makrosiklik bileşenler yanında, bisiklik ve polisiklik halkalar sentezlendi ve makrosiklik halkalarda oksijen yerine yanında azot (28) ve kükürt içeren bileşikler de sentezlendi ve çalışıldı .

Taç eterlerin en önemli karakteristik özelliği, birbirine yakın katyon serisi içinden seçicilik göstermeleridir. Örneğin, 18-taç-6 su veya metanol gibi çözücülerde K^+ ile diğer alkali metal katyonlarının daha kararlı kompleks vermektedir (29).

4.2 400 MHz NMR Spektrometresinin Çalışma Prensipleri

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur

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

NMR spektrometresinde ışınlama kaynağı radyo frekans vericisidir. Bugün imal edilen cihazlar, FT-NMR (Fourier Transform) cihazlarıdır. Bu cihazların diğerlerinden farkı şudur: CW-cihazlarında rezonans frekansı sabit tutulur ve manyetik alan kademeli bir şekilde değiştirilir (Alan Tarama Yöntemi). Bir numunede bulunan protonlar, sırasıyla (rezonans oldukları bölgeye göre) tek tek rezonansa getirilirler. Böylece bir NMR spektrumunun kaydı, yaklaşık olarak 5 dakika sürer. FT-NMR cihazında ise protonların rezonansı için gerekli tüm frekanslar (bütün protonların rezonansını kopyalayacak bir frekans bölgesi) aynı anda numune üzerine gönderilir ve tüm protonlar aynı anda rezonansa getirilirler. FT-yöntemi ile yapılan analiz sonucu spektrum elde edilir. Bu yöntem ile bir NMR spektrumu bir kaç saniye (Hatta daha az bir sürede) içerisinde alınabilir. Kullandığımız NMR cihazı sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile soğutulur. Cihaz kurulduktan sonra, kullanım ömrünü dolduruncaya kadar, sürekli olarak mıknatısın sıvı helyum sıcaklığında (4K) tutulması gerekir. Genel olarak her altı ayda veya yılda bir, cihaza sıvı helyum yüklemek gerekir. Sıvı helyumun uzun süre muhafaza edilebilmesi için, her hafta cihaza, sıvı azot yüklemek gerekmektedir.

Ölçülecek olan numune bir tüp içerisine yerleştirildikten sonra, mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda var olan inhomojenliğin elimine edilebilmesi için tüp, ölçüm esnasında sürekli döndürülür. Ayrıca her ölçümden önce, shim bobinleri aracılığı ile magnetik alanın homojenliği kontrol edilir. Doğal ve elektromıknatıslarda alan sık sık değişirken, süper iletken mıknatıslarda, alan çok daha karardır. FT-NMR spektrometrelerinde, bir numunede birden fazla ölçüm yapıldığı için, alanın kararlı olması gerekir. Bu nedenle alan önce kilitlenir. Böylece alanın kararlılığı sağlanmış olur [6].



Resim 1



Resim 2

4.3 Spin - örgü durulma zamanı T_1 ' in ölçümü: İnverziyon- geridönüşüm yöntemi

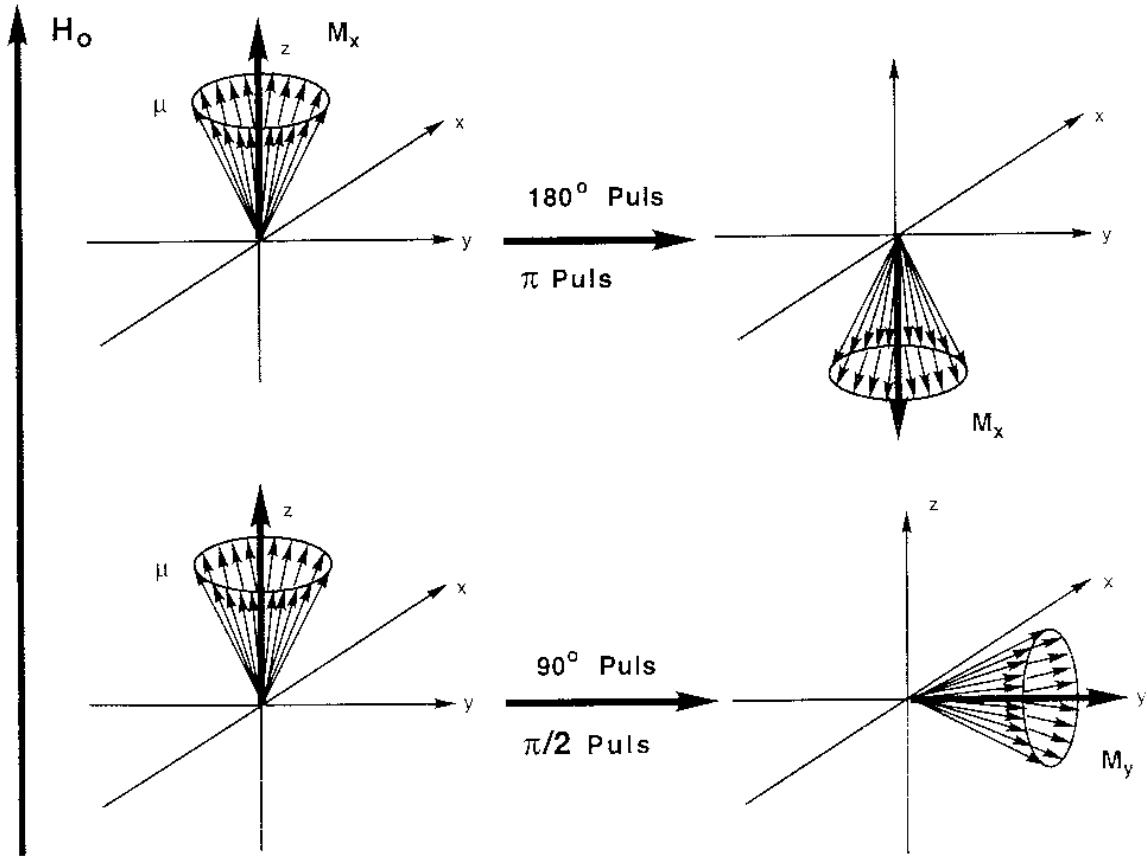
Spin - örgü durulma süresinin (T_1) ölçülmesi için bilinen en iyi yöntem inverziyon geri dönüşüm yöntemidir. İki pulsun açıklamasını yapalım:

1) 180° lik puls

2) 90° lik puls

Makroskopik numune manyetik alan içerisine getirildiği zaman z eksenini doğrultusunda bir mıknatıslanma konisi oluşmaktadır. Bu koni üzerine etki eden radyo frekans alanı ile boyuna mıknatıslanma vektörü belli açıyla y eksenini doğru çevrilmektedir. Radyo frekans alanı etki süresini değiştirerek mıknatıslanma konisi istenilen derecede y eksenine doğru çevrilebilir. Mıknatıslanmayı 180° -z eksenine çevirmek için gerekli puls, bundan böyle π puls ve 90° y eksenine çevirmek için gerekli puls da $\pi/2$ puls olarak adlandıracağız.

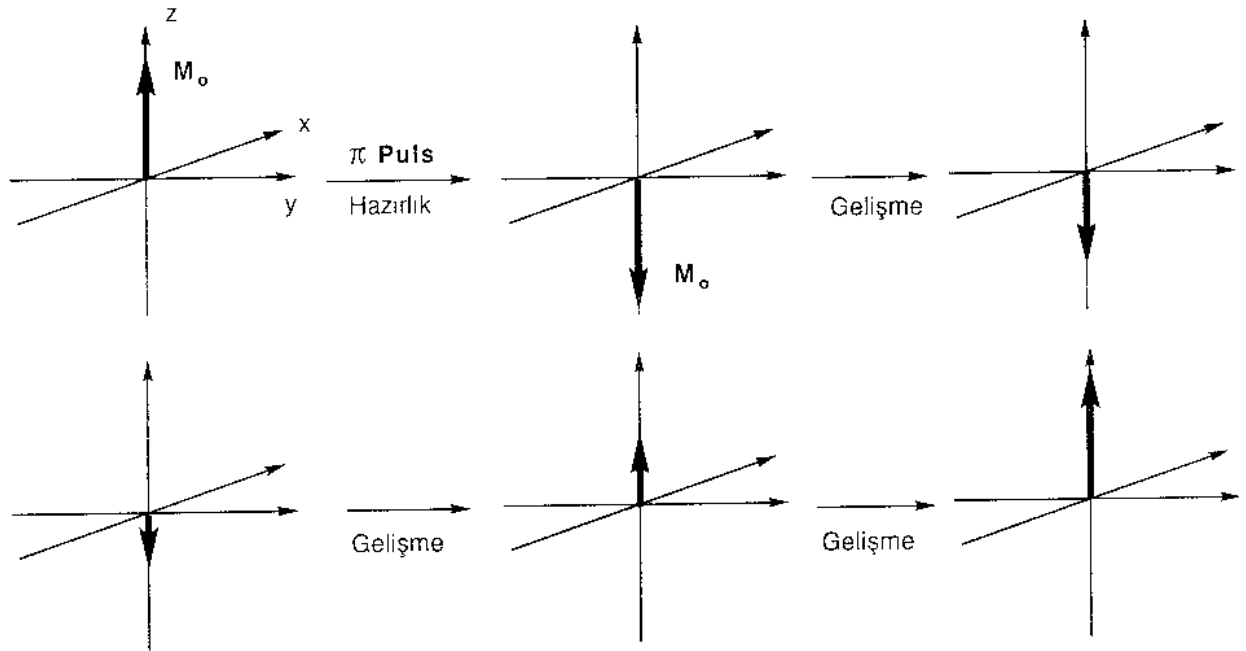
Makroskopik numune üzerine bir $\pi/2$ puls gönderildiği zaman mıknatıslanma vektörü y eksenine doğru çevrilecek ve maksimum sinyal elde edilecektir. π Pulsunda ise durum farklıdır mıknatıslanma $-z$ eksenine doğru çevrileceğinden dolayı herhangi bir sinyal gözlenmez. NMR sinyalinin gözlenebilmesi için mıknatıslanma vektörünün xy düzleminde bir değerinin veya bir bileşkesinin olması gerekir.



Şekil 4.2 Makroskopik bir numunede 180° ve 90° lik pulsaların sematik olarak gösterilmesi

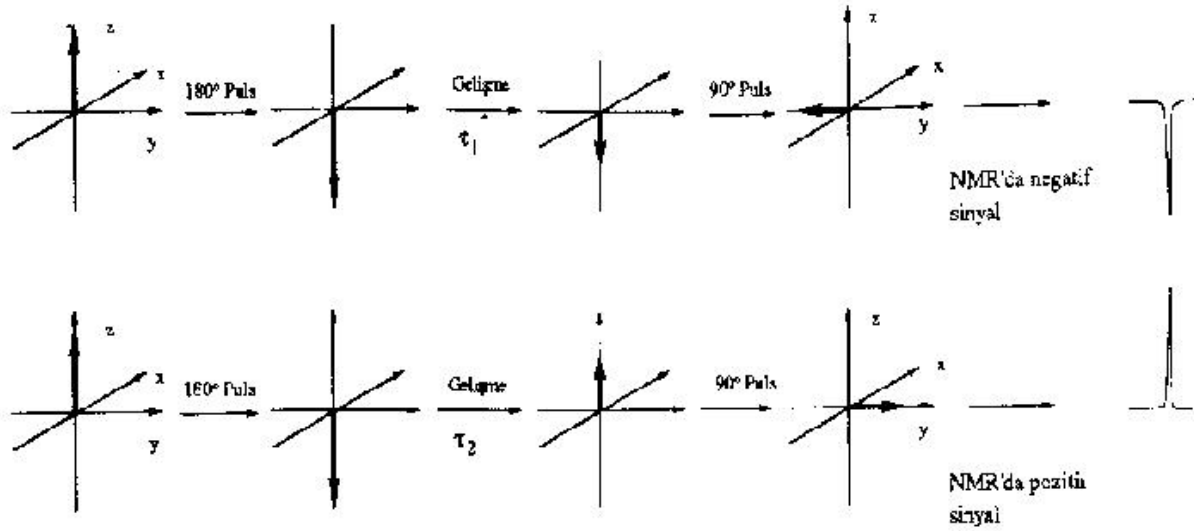
Numune üzerine 180° lik bir puls gönderdiğimizde, pulsun numune üzerine etki ettiği devreye hazırlık devresi denir.

Dengede olan mıknatıslanma vektörü M_0 , -z eksenine doğru çevrilecektir sistemi kendi haline bıraktığımızda sisten spin örgü durulma mekanizmasına göre enerjisini çevreye vererek tekrar eski haline dönmeye çalışacaktır bu devreyi de **gelişme devresi** diye adlandıracacağız. Belli bir süre sonra sistem enerjisini tamamını çevreye vererek eski konumuna dönecektir. Bütün bu olaylar z ekseninde olduğundan NMR ile takip edemeyiz.



Şekil 4.3 π Pulsunun Hazırlık Ve Gelişme Safhalarının Şematik Olarak Gösterilmesi

Mıknatıslanmanın $-z$ eksenine çevrilmesinden sonra tekrar sistemin eski haline gelmesi için geçen zamana **longitudinal (boyuna) durulma** denir. Bu zamanın ölçülebilmesi için gelişme safhasının takip edilmesi gerekir. Bu devrenin takibi için mıknatıslanmanın gelişme devreleri, xy düzlemine çevrilmesi gerekir. Bu olayın gerçekleşmesi için , mıknatıslanma vektörünün gelişme safhasında olduğu herhangi bir zaman biriminde , sistem üzerine ikinci bir puls gönderilir. Bu pulsumuzun amacı z ekseninde olan mıknatıslanmayı xy düzlemine doğru çevirmektir. İkinci pulsun 90° lik puls olmalıdır. Mıknatıslanmanın o andaki durumuna göre $\pi/2$ pulsı bulunan mıknatıslanmayı $-y$ veya y eksenine doğru doğru çevirir.



Şekil 4.4 gelişme devresinde numune üzerine gönderilen 90° lik bir pusun mıknatıslanmayı y veya -y doğrultusuna çevirmesi

$\pi/2$ pulsu numune üzerine gönderildiği zaman, mıknatıslanma vektörü -z yönünde ise mıknatıslanma vektörü -y eksenine doğru çevrilir ve mıknatıslanma **kayıt devresinde** negatif sinyal olarak gözlenir. Mıknatıslanma vektörü z ekseninde ise, mıknatıslanma vektörü y eksenine doğru çevirecektir. Bu da NMR pozitif sinyal olarak gözlenecektir.

Numune üzerine önce 180°lik puls gönderilmiş ve daha sonra gelişme devresinde bir süre beklenmiştir. Bu süre operatör tarafından değiştirilebilen bir parametre olduğundan, sürekli olarak değiştirilmiş ve iki puls arasındaki süre her seferinde 0.5 s uzatılmıştır. Daha sonra sistem üzerine 90°lik puls gönderilerek spektrum kaydı yapılmıştır. 180° lik puls ile 90°lik puls arasındaki bekleme süresi kademeli olarak değiştirilmiştir. Sinyallerden açık olarak görüldüğü gibi, 180°lik pulsun akabinde bekleme süresi ne kadar kısa tutulursa maksimum negatif sinyal elde edilir. Bu da mantıklı olup beklenen bir sonuçtur. Çünkü 180° lik puls sonunda mıknatıslanma vektörünün tamamı -y yönündedir. Sinyal şiddetinin sıfır olduğu zaman, 4.25 s lik bir bekleme süresi sonucunda elde edilmiştir. Bu zamandan faydalanarak durulma süresi hesaplanması mümkündür. Sistem dengede olduğu zaman mıknatıslanma vektörünü M_0 ile gösterelim. 180° lik bir pulstan sonra ki mıknatıslanmayı da $-M_0$ ile gösterelim. Durulma esnasında mıknatıslanma $-M_0$ ile $+M_0$ arasında değişecektir.

Herhangi bir zaman diliminde (τ) ölçülen mıknatıslanmayı da M_z olarak kabul edelim. Mıknatıslama π pulsundan sonra zamana göre değişeceğinden bu değişim

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (4.1)$$

Bloch denkleminin integrasyonu sonucu

$$\ln \frac{M_0 - M_\tau}{2M_0} = -\frac{\tau}{T_1} \quad (4.2)$$

denklemini elde edilir. Burada mıknatıslanmanın mıknatıslanma ölçülmesi gerekir. Mıknatıslanma, gözlenen pik şiddeti ile doğru orantılı olduğundan denklemini

$$\ln \frac{A_0 - A_\tau}{2A_0} = -\frac{\tau}{T_1} \quad (4.3)$$

M_0 = Mıknatıslanma ($t=0$ olduğu zaman)

M_τ = Mıknatıslanma ($t=\tau$ olduğu zaman)

A_0 = pik şiddeti ($t=0$ olduğu zaman)

A_τ = pik şiddeti ($t=\tau$ olduğu zaman)

şeklinde yazılır.

Böylece yukarıda verilen formül herhangi bir pike ait olan çekirdeğin spin-örgü durulma süresi T_1 kolayca belirlenir. Bu formülün daha da sadeleştirilmesi ile durulma zamanı T_1 , sinyal şiddetinin sıfır olduğu zamanın (τ_0) belirlenmesi sonucu

$$T_1 = \frac{\tau_0}{\ln 2} = \frac{\tau_0}{0.69} \quad (4.4)$$

Formülü ile kolayca hesaplanır.

Herhangi bir numuneye uygulanan invereziyon-geridönüşüm ölçüm tekniği ile numunede bulunan tüm çekirdeklerin durulma zamanları tek tek belirlenebilir [6].

4.4 Örneğin hazırlanması

Bizim çalışmamızda kullandığımız kiral eter (*(S)*-*N*-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en) saf orijinal madde olup, Fen Edb. Fak. Kimya Bölümünden temin edildi (28).

Ölçümlerimizde maddeden 10 mg alınarak, 5 ml CDCl_3 içinde çözüldü ve ligand oluşturuldu. NMR tüpüne koyduğumuz ligand iki kez vakumlanarak ağzı kapatıldı. Ortamdaki iyonları yok etmek için ligandı vakumladık. Daha sonra ligandın farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 $^{\circ}\text{C}$) T_1 ölçümleri yapıldı ve ^1H -NMR spektrumları elde edildi.

4.5 Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) Ölçümleri

T_1 Ölçümleri 400 MHz de çalışan BRUKER FT-NMR spektrometresi kullanarak yapıldı. Tüp çapı 5mm idi. Ölçümler ($180-\tau-90$) puls adımları kullanarak, geri dönüşüm (Inversion Recovery) tekniği ile gerçekleştirildi. τ değerleri 0.2,.....,6 sn arasında değiştirdi. Spektrumdaki her bir pik için ayrı bir τ değerler takımı seçildi. Puls tekrarlama süresi 15 sn olarak alındı. Her bir pike ait manyetizasyon bozunumunun eksponansiyel olduğu gözlemlendi.

4.6 Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve İlgili Zamanları (τ_0, τ_c) nın Hesaplanması İçin Durulma Oranının Düzenlenmesi

Hesaplamalarda, benzer spinlerin dipol etkileşmesi için bulunan 3.51 denklemi kullanıldı.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (4.5)$$

Burada,

γ = protonun jiromagnetik oran sabiti $,2,6743 \times 10^4 \text{ rad/sn.gauss}$

r = proton-proton çekirdekler arası uzaklık, $1,7910^{-8} \text{ cm}$

ω = larmor açısal frekansı,

τ_c = ilgi zamanı

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT) \quad (4.6)$$

denklemleri ile verilir. Burada,

E_a = moleküler hareketler için aktivasyon enerjisi

R = gaz sabiti, $1,98536 \times 10^{-10} \text{ kcal/mol.K}$

T = sıcaklık, 298 K

$\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ olduğu aşırı daralma durumunda, Denk.3.51 aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\frac{1}{T_1} = A \exp(E_a / RT) \quad (4.7)$$

$$T_1 = \frac{1}{A} e^{-E_a/RT} \text{ ise}$$

ve denk.3.51'in ln'ni alırsak,

$$\ln T_1 = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.8)$$

grafiğin eğiminden ($y=ax+b$) yararlanarak aktivasyon enerjisini buluruz ($a=-E_a / R$). Sonra,

bulduğumuz eğimlerden ($y=ax+b$) $b = \ln \frac{1}{A}$ dir ve buradan da τ_0 ' ı bularak denk.4.6' dan

yararlanıp τ_c 'yi buluruz.

Denk.4.8' i elde ettik. Burada,

$$A = \frac{15}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_0 \text{ dir.}$$

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

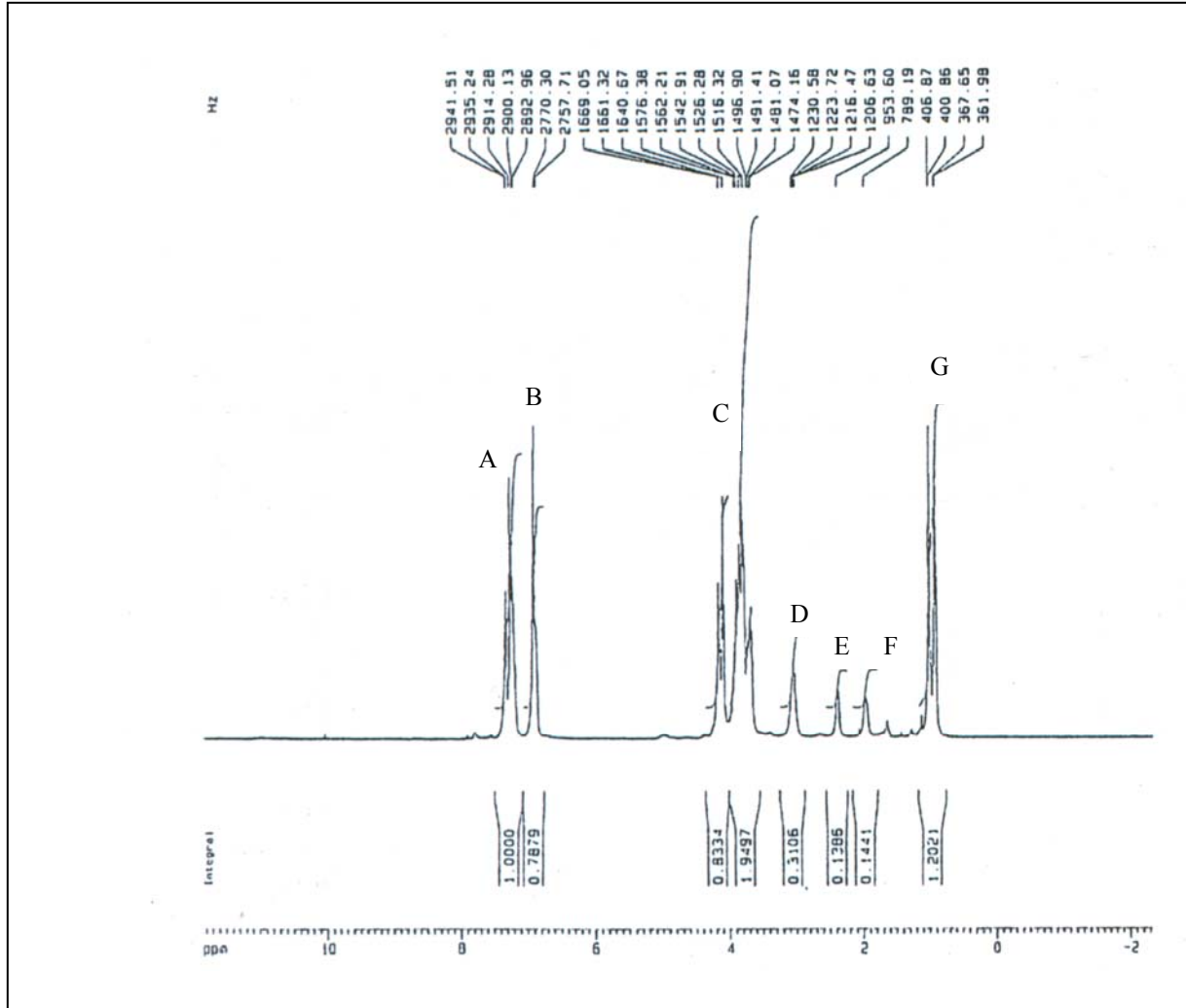
BÖLÜM 5

BULGULAR

Çalışmamızda kullandığımız kiral taç eter; (*S*)-*N*-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en spektrumu şekil 5.1 de verilmiştir.

Şekil 5.1 deki spekturum içinde yer alan her pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_1 değerleri, Tablo 5.1 de verilmiştir. Tablo 5.1 deki verilerden yararlanarak, spektrumdaki her pik için $\ln T_1$ ' in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi şekil 5.2' de gösterildi. Buradan $\ln T_1$ ' in her bir pik için $1/T$ ile doğru orantılı olduğunu ve her bir doğrunun da eksi eğime sahip olduğunu görüyoruz.

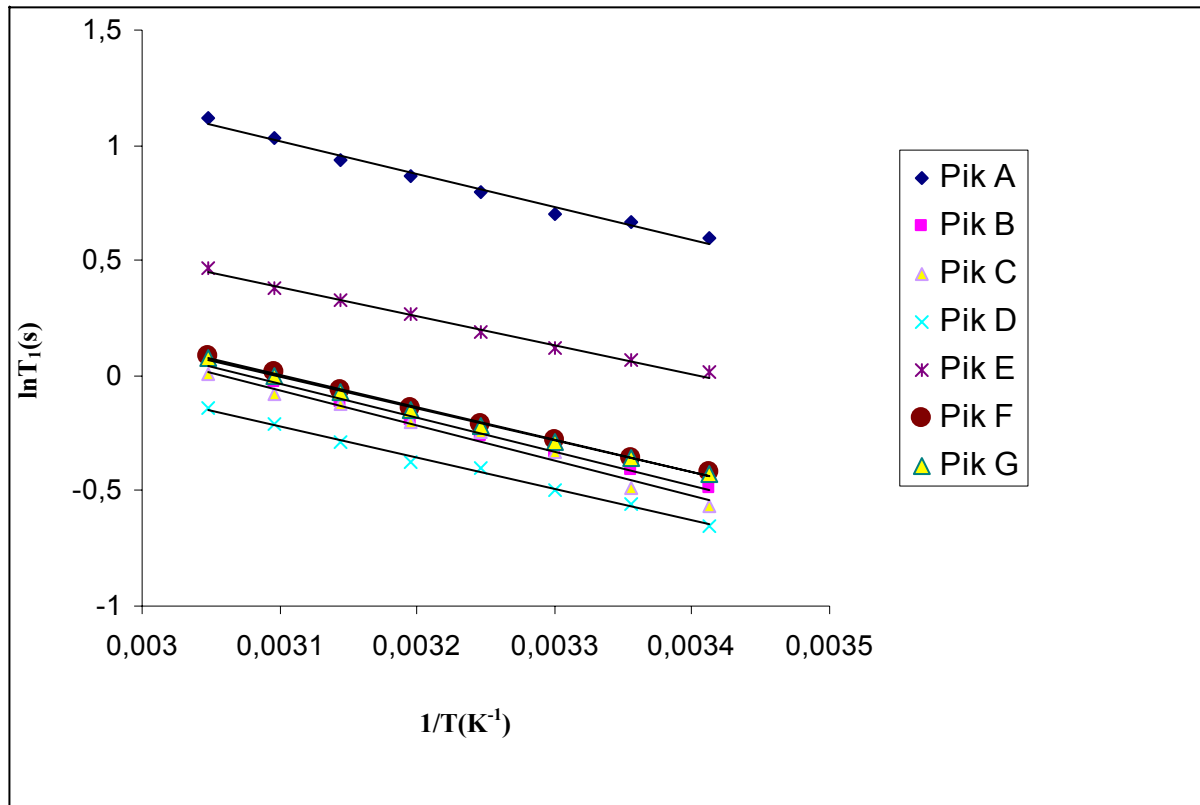
Numunemize ait eğim verileri Tablo 5.2' de ve bu toblodan elde edilen E_a aktivasyon enerjileri ve τ_0, τ_c ilgi zamanları Tablo 5.3' de verilmiştir.



Şekil 5.1 K(S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-En

$T(K)$	PİK A- T_1	PİK B- T_1	PİK C- T_1	PİK D- T_1	PİK E- T_1	PİK F- T_1	PİK G- T_1
328	3,048	1,06	1,003	0,8675	1,601	1,091	1,081
323	2,796	0,9701	0,9236	0,8099	1,461	1,013	1,001
318	2,552	0,8914	0,8843	0,751	1,394	0,9393	0,9293
313	2,376	0,822	0,818	0,690	1,304	0,8669	0,8587
308	2,209	0,7723	0,7799	0,6688	1,205	0,8119	0,8068
303	2,023	0,7148	0,7155	0,6885	1,13	0,7576	0,7509
298	1,943	0,6622	0,6147	0,5715	1,067	0,6983	0,6982
293	1,812	0,6157	0,5676	0,5219	1,012	0,6571	0,6519

Tablo 5.1 (S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en' in $^1H - NMR$ spektrumundaki (Şek.5.1) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa bağlı değerleri



Şekil 5.2. Tablo 5.1' deki her bir pik için $\ln T_1$ ' in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren numunenin grafiği.

Şekil 5.2 deki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir.

Pik A. $y = -1421,9x + 5,4232$

$R^2 = 0,988$

Pik B. $y = -1471x + 4,5223$

$R^2 = 0,9954$

Pik C. $y = -1539,7x + 4,7111$

$R^2 = 0,9813$

Pik D. $y = -1364,9x + 4,0119$

$R^2 = 0,9953$

Pik E. $y = -1254,7x + 4,2754$

$R^2 = 0,9928$

Pik F. $y = -1399,2x + 4,3411$

$R^2 = 0,9972$

Pik G. $y = -1381,7x + 4,2766$

$R^2 = 0,9973$

	Pik A	Pik B	Pik C	Pik D	Pik E	Pik F	Pik G
Ea (kkal/mol)	2,823	2,923	3,057	2,71	2,491	2,778	2,743
Tablo 5.2 Şekil 5.1. deki spektrum piklerini, şekil 5.2 de hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0), (τ_c)	1,72 x10 ⁻¹³	4,226 x10 ⁻¹³	4,99 x10 ⁻¹³	7,041 x10 ⁻¹³	5,4097 x10 ⁻¹³	5,0657 x10 ⁻¹³	5,4032 x10 ⁻¹³
τ_c	2,003 x10 ⁻¹¹	5,907 x10 ⁻¹¹	6,1346 x10 ⁻¹¹	6,866 x10 ⁻¹¹	3,7123 x10 ⁻¹¹	5,5441 x10 ⁻¹¹	5,7149 x10 ⁻¹¹

BÖLÜM 6 TARTIŞMA VE SONUÇ

Moleküler Dinamik Tartışma

Kiral tanıma çalışmalarında, T_1 spin-örgü durulma zamanı ölçümleriyle elde edilen daha önce yapılan bazı çalışmaların sonuçları karşılaştırılmalı olarak aşağıda verilmiştir:

Host-guest kompleks moleküllerde T_1 değerleri önemli oranda azaldığı gözlemlenmiş. Bu durum, izomerlerin hareketliliğinin 18-C-6-TA ile sıkı bağlanmasından dolayı oldukça azaldığı görülmektedir (7).

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 olduğu görülmüştür. Bu durumun enantiyomerik tanımadan kaynaklandığı düşünülmektedir (10).

Katıhal ^{13}C NMR spektroskopisi kullanarak, esnek zincirdeki alifatik (aromatik olmayan) karbonlarda ise sıcaklık artıkcı T_1 değerinin arttığını. τ_c ile karakterize edilen moleküler hareket larmor frekansı ω_0 'dan daha hızlı olduğu yorumunu yapmıştır (19).

Bir kiral salen ligandının bakır kompleksi, cis- β metilstiren oksidin enantiyomerleri arasında T_1 durulma zamanları farklı olmadığı gösterilmiştir.

Biz de kiral taç eter halkasının kiral merkezinde iki tane CH_3 grupları bulunan maddenin T_1 'nin, sıcaklıkla değişimini inceleyip aktivasyon enerjilerini ve korelasyon zamanlarını inceledik. Dipol-dipol etkileşimi varsayımına dayanan durulma mekanizması hesabı, 3.51 Solomon-Bloembergen denkleminde göre yapıldı. $\tau_c = \tau_0 \exp(E_A / RT)$ olarak alındığından, 3.51 denklemindeki $\ln T_1$ 'in, $1/T$ ye göre grafiğinin doğrusal ilişki vermeyeceği belidir. Bölüm 4.6 da yaptığımız çözümlemelerden anlaşıldığı gibi $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ olduğu zaman, 3.51 denklemlerinden, $\ln T_1$ ile, $1/T$ arasında eksi eğimli doğrusal bir ilişki vardır. Deneysel verilerimizde de $\ln T_1$ 'in, $1/T$ ye göre grafiği hep doğrusal ve eksi eğimlidir. Bu bulgulardan, ilk çıkardığımız sonuç, durulma olayının aşırı daralma koşulundan ileri geldiğidir. Tablo 5.2' de verilen τ_c değerleri bunu doğruluyor.

Sıcaklığa Bağlı T_1 Ölçümleri Sonuçları

1. Teori ile deneyin benzeşiminden, durulmanın $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ koşulunda meydana geldiği görülüyor.
2. Bir molekül üzerindeki farklı grupların aynı τ_c değerine sahip olmaları nedeniyle durulma mekanizmasının moleküler takla hareketinden ileri gelebileceğini öngörmektedir.
3. Sıcaklığın artmasıyla T_1 değerlerinin de arttığını gözlemledik.

KAYNAKLAR

1. YURTYAPAN, O.Y.,2004,Yüksek Lisans Tezi. H.Ü.Müh.Fak. ANKARA
2. TABAK, F. , NMR’ın Temelleri, H.Ü.Müh.Fak. ANKARA
3. ABRAGAM, A. , 1961, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University, LONDON
4. HENNEL; W. J. and KLINOWSKI, J., 1993, Çekirdek Magnetik Rezonansın Temelleri, (Çeviren; Semiha BAHÇELİ). ANKARA
5. PEDERSEN, C. J., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 7017-7036
6. BALCI M., 2004, ODTÜ Yayıncılık
7. EUNJANG BANG., JİN-WON JUNG., WONJAE LEE., DAI WOON LEE., WEONTAEN LEE., 2001, Chiral recognition of (18-crown-6)-tetracarboxylic acid as a chiral selector determined by NMR spectroscopy,
8. JOHN T. GROVES., STEPHEN J. CROWLEY., KIRIL V. SHALYAEV., 1998, Paramagnetic ¹H-NMR Relaxation Probes of Stereoselectivity in Metalloporphyrin Catalyzed Olefin Epoxidation., 10:106-119
9. YI LI AND LUISECHEGOYEN., Enantiomeric Recognition between Chiral Triazole-18-crown-6 Ligands and Organic Ammonium Cations Assessed by ¹³C and ¹H-NMR Relaxation Times., 1994, J.Org. Chem. 59, 6539-6542
10. RICHARD B. DAVIDSON., JERALD S. BRADSHAW., BRIAN A. JONES., N. KENT DALLEY., JAMES J. CHRISTENSEN., REEDS M. IZATT., 1983, Enantiomeric Recognition of Organic Ammonium Salts by Chiral Crown Ethers Based on the Pyridino-18-crown-6 Structure., Department of Chemistry, University of Utah
11. A VAN-QUYNH., D. FİLİP., C CRUZ., P.J. SEBASTIÃO., A.C. RİBERİO., J.-M. RUEFF., M. MARCOS., J.L. SERRANO., 2005, NMR relaxation study of molecular dynamics in columnar and smectic phases of a PAMAM liquid-crystalline co-dendrimer., Eur. Phys. J. E 18, 149–158
12. PETER HUSZTHY., JERALD S. BRADSHAW., CHENG Y. ZHU., REED M. IZATT., 1991, Recognition by New Symmetrically Substituted Chiral Diphenyl-and Di-tert-butylpyridino-18-crow-6 and Asymmetrically L-Substituted Chiral

- Dimethylpyridino-18-crow-6 Ligands of the Enantiomers of Various Organic Ammonium Perchlorates., J.ORG.CHEM., 56, 3330-3336
13. HELENA DODZIUK., ANDRZEJ EJCHART., OLEK LUKIN., and MYROSLAW O. VYSOTSKY., 1999, J. Org. Chem., 64, 1503-1507
 14. I. STARKE., A. KOCH., E. UHLEMANN., E. KLEINPETER., 1995, Journal of molecular structure, 351, 165-179
 15. BLOCH, F., 1946. Phys. Rev., 70, 460
 16. ÇAKIL, E., J. Phys. Chem., 1990, 94, 8617-8620
 17. LISOWSKI J., Magn. Reson. Chem., 1999, 37, 287-294
 18. PAUL G. DEVITT., MICHAEL C. MITCHELL., JOHN M. WEETMAN., ROGER J. TAYLOR., TERENCE P. KEE., 1995, Tetrahedron: Asymmetry 6, 8, 2039-2044
 19. HIRAOKA K., SEKI T., MIYAYAMA T., HIEJIMA T., KANEKIYO M., 2004,, Ferroelectrics, 310:37-43
 20. FULLERTON, G.D., ORD, V. A and CAMERON, I. L, 1986, Biochimica et Biophysica Acta, 869, 230-246
 21. K. LARSON ve TEGENFELDT., 1988, 175, 315-21
 22. KÜÇÜKOĞU, M., 1996, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara
 23. SLICHTER, C.P., 1996, Principles of Magnetic Resonance, Newyork, U.S.U
 24. ORAL, B., 1972, Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
 25. FEYZİ APAYDIN., 1991, Magnetik Rezonans Temel İlkeleri, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
 26. M. ZAFER KÖYLÜ., 2004, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır
 27. RYOZO KITAMARU., 1990, Nuclear Magnetic Resonance Principles and Theory, Newyork
 28. YILMAZ TURGUT., 2004, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır
 29. MAHMUT TOĞRUL., 2001, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 (S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-8-en' in $^1H - NMR$ spektrumundaki (Şek.5.1) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa bağlı değerleri

Tablo 5.2 Şekil 5.1. deki spektrum piklerini, şekil 5.2 de hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları τ_0, τ_c

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Magnetik alan varlığında ve yokluğunda spinlerin hareketi.

Şekil 3.2 (a) spini $1/2$ olan, (b) spini 1 olan çekirdeklerin açısal momentum vektörlerinin izin verilen yönelmeleri

Şekil 3.3 Spini $1/2$ olan bir çekirdeğin enerji düzeylerinin manyetik alanda yarılması

Şekil 3.4: Spin kuantum sayısı $1/2$ olan çekirdek spinlerinin manyetik alana göre yönelmeleri

Şekil.3.5 Proton ve karbon çekirdeklerinin magnetik alan içerisinde yönlenmesi

Şekil.4.1 15- Taç -5

Şekil 4.2 Makroskopik bir numunede 180° ve 90° lik pulsların sematik olarak gösterilmesi

Şekil 4.3 π Pulsunun Hazırlık Ve Gelişme Safhalarının Şematik Olarak Gösterilmesi

Şekil 4.4 gelişme devresinde numune üzerine gönderilen 90° lik bir pusun mıknatıslanmayı y veya -y doğrultusuna çevirmesi

Şekil 5.1 K(S)-N-Benzil-2-İsopropil-4,7,10,13-Tetraoksa-8,9-Benzo-1-Azasiklopenta-Dek-En

Şekil 5.2. Tablo 5.1' deki her bir pik için $\ln T_1$ ' in, $1/T_1$ sıcaklığına göre değişimini gösteren numunenin grafiği.

RESİM LİSTESİ

Resim 1-2 NMR spektroskopisi

ÖZGEÇMİŞ

13.09.1979 yılında Diyarbakır ili Silvan ilçesinde doğdum. İlk, orta ve liseyi Diyarbakır'da tamamladım. 1998 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fizik bölümünü kazandım. 2002 yılında mezun olduktan sonra 2 yıl vekil öğretmenlik yaptıktan sonra 2004 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Tezli Yüksek Lisans Eğitimine başladım ve 2006 tarihinde tamamladım.