

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BENZOBİSİKLO[2.2.2] ve [3.2.1]OKTAN
SİSTEMLERİNDE NMR SPEKTROSKOPİ İLE
KONFIGÜRASYON TAYİNİ ve PROTONLARIN
RÖLAKSASYON SÜRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Cavit KAZAZ

ERZURUM -1995

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BENZOBİSİKLO[2.2.2] ve [3.2.1]OKTAN
SİSTEMLERİNDE NMR SPEKTROSKOPİ İLE
KONFIGÜRASYON TAYİNİ ve PROTONLARIN
RÖLAKSASYON SÜRELERİNİN BELİRLENMESİ**

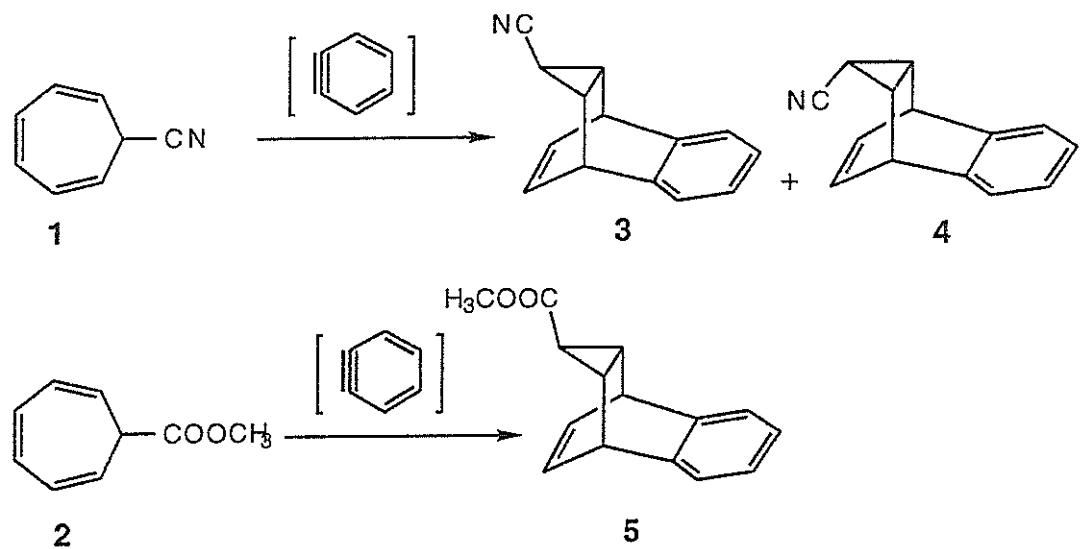
Cavit KAZAZ

Yönetici : Prof.Dr. Metin BALCI

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

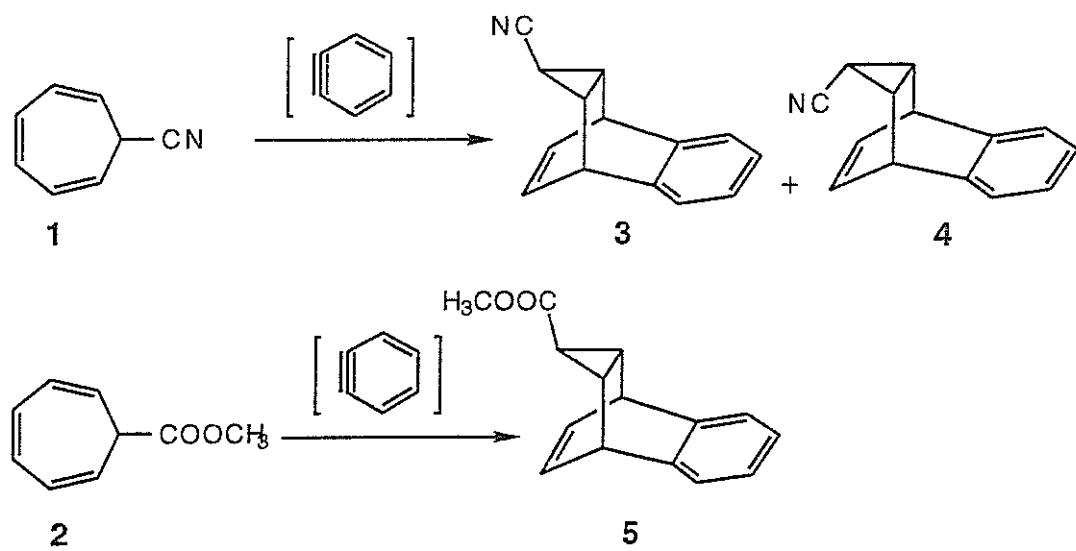
Bazı benzobisiklik bileşiklerin konstitüsyon, konfigurasyon ve protonların röläksasyon süreleri spektral yöntemlerle incelendi. Bu bileşiklerden benzhomobarralen türevleri 3, 4 ve 5'in konstitüsyonları ^1H - ^{13}C -NMR spektroskopisiyle belirlenirken, 3 ve 5'deki siklopropan halkası ve sübstitüentin konfigurasyonu NOE-Diff spektroskopisi ve siklopropan protonları arasındaki etkileşme sabitlerinin ölçülmesiyle ortaya çıkarıldı. Benzhomobarralen türevleri 3, 4 ve 5'de benzen halkası üzerinde herhangi bir bağ lokalizasyonu ve ayrıca benzen halkası ile çift bağ π elektronları arasında homokonjugasyonun olup olmadığını tesbit etmek için 3'deki benzen halkasına ait sinyallerin analizi yapıldı. Benzer spektral yöntemler kullanılarak benzobisiklo[2.2.2] ve [3.2.1]oktan sistemlerinin konstitüsyon ve konfigurasyonları aydınlatıldı. Ayrıca benzobisiklo[3.2.1]oktan sistemlerinin T_1 Longitudinal durulma süreleri belirlendi.



SUMMARY

The structures of the benzhomobarrelene derivatives **3**, **4** and **5** have been studied by ^1H -and, ^{13}C -NMR spectroscopy. But, it was not able to assign the correct configuration of the cyclopropane ring and the substituent. Anti configuration of the cyclopropane ring was established by NOE-difference spectroscopy. The (endo-exo) configuration of the substituent was determined by measuring the coupling constants between cyclopropane protons. The resonance of the benzen ring was analyzed using the LAOCOON simulation program. Distinction between the α -and β -protons was made by analysis of the ^{13}C -spectrum was achieved by HETCOR spectrum.

The structures of the benzobyclo[2.2.2] and [3.2.1]octan systems were achieved using the same methods by the NMR techniques. Furthermore, T_1 longitudinal relaxation-times in benzobyclo[3.2.1]octan system were measured.



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olan bu çalışmam Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bir araştırma projesi olup, Prof. Dr. Metin BALCI yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Başta bilimsel alanda yaptığı başarılı ve gayretli çalışmalarıyla bizlere ömek olan ve bu alanda en iyi şekilde yetişmemiz için elinden gelen her türlü yardımı gösteren değerli hocam Prof. Dr. Metin BALCI'ya

İlgileri ve çeşitli yardımlarını gördüğüm sayın hocalarım Prof. Dr. Yaşar SÜTBEYAZ, Prof. Dr. Nihat AKBULUT ve Prof. Dr. İrfan KÜFREVİOĞLU'na

Çalışmalarımda emeği geçen Doç. Dr. Hasan SEÇEN, Doç. Dr. Abdullah MENZEK, Yrd. Doç. Dr. Yunus KARA, Yrd. Doç. Yavuz ONGANER, Öğr. Gör. Emin ÖZTÜRK, Dr. Arif DAŞTAN, Arş. Gör. Nurullah SARAÇOĞLU, Arş Gör. Murat ÇELİK, Arş Gör. Ahmet MARAŞ, Arş. Gör. Hamdullah KILIÇ ve Arş. Gör. Ferhan TÜMER'e

NMR cihazı için sıvı azot üretiminde emeği geçen Bekir YAKUT'a

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum ve her konuda desteklerini esirgemeyen Organik Kimya Araştırma Gurubundaki arkadaşlarının hepsine ve diğer Kimya Bölümü elamanlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

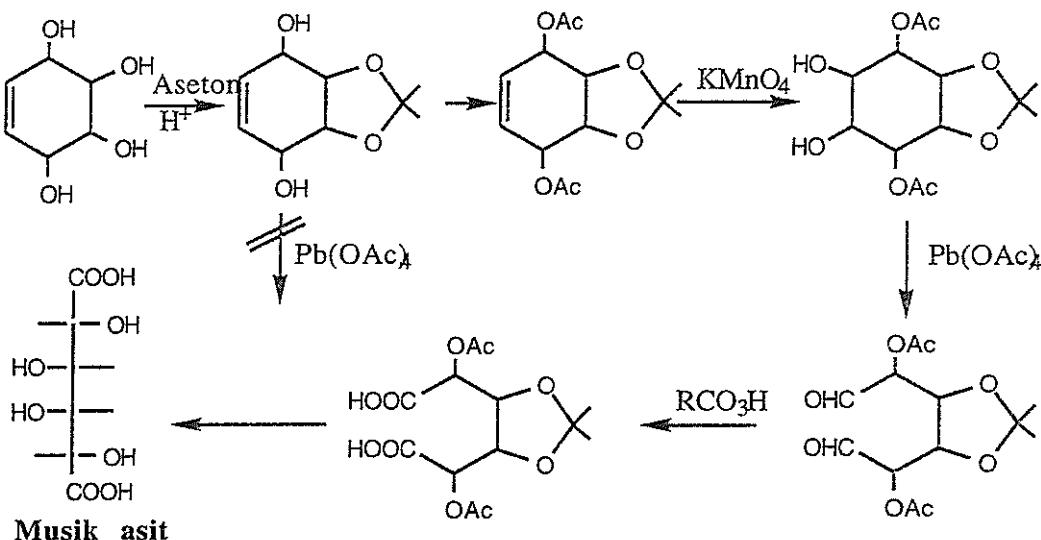
İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
1. GİRİŞ	1
1.1. Moleküllerin Yapı Analizi (Konstitusyon Tayini).....	1
1.2. Spektroskopİ.....	2
1.2.1. Elektromanyetik Işımanın Özelliği.....	2
1.2.2. Moleküler Spektroskopisi.....	3
1.2.3. Spektroskopik Yöntemler.....	6
1.3. NMR-Spektroskopisi.....	7
1.3.1. Durulma.....	8
1.3.2. Durulmanın Önemi ve Klinik Uygulamaları	9
1.3.3. Rezonans Olayı.....	10
1.3.4. Absorpsiyon ve Rezonans Olayının Klasik Olarak İncelenmesi.....	18
1.3.5. Spin Sistemlerinde Durulma (Relaxation).....	22
1.3.6. Puls NMR Spektroskopisi.....	27
1.4. Çalışmanın Amacı	35
2. MATERİYAL VE YÖNTEMLER.....	36
2.1. Bazı Benzmobarralen Türevlerinin Nükleer Manyetik Rezonans Spektral Analizleri.....	36
2.2. Benzobisiklo[2.2.2] ve [3.2.1]Oktan Sistemlerinin Konfigurasyon ve Konstitusyon Tayini.....	46
2.3. Benzobisiklo[3.2.1]Oktan Sistemlerinin T1 Longitudinal Durulma Sürelerinin Hesaplanması	68
3.DENEYSEL KISIM	72
4. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	75
5. KAYNAKLAR.....	76

1.GİRİŞ

1.1. Moleküllerin Yapı Analizi (Konstitüsyon Tayini)

Spektroskopik yöntemler geliştirilmeden önce, kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin tayini için, kimyasal yöntemler kullanılırdı. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler, ilk olarak kromatografik, damıtma, kristallendirilme ve benzeri yöntemlerle ayırma işlemlerine tabii tutulurlardı. Nihai ürün, bilinen reaksiyonlarla yapıları bilinen bileşiklere çevrilir ve yapı hakkında yorumlama yapıılırdı. Örneğin, 1908 yılında Kübler tarafından Marsdenia Conderango adlı asma türü bitkilerin kabuklarından izole ettiği siklohekzen tetrol **Conduritol A**'nın yapısı, 30 yıl sonra Dangschat ve Fischer¹ tarafından yapılan bir seri reaksiyon sonucu müsik asite dönüştürülerek belirlendi (Şema 1.1).



Şema 1.1.

Yukarıdaki şekilde kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilen bir molekülün yapı analizi, molekülün stereokimyasal (üç boyutlu) yapısı ve moleküle ait bağ uzunluğu, bağ açısı gibi (geometrik) parametrelere tam bir açıklık getirmez. Ayrıca yapı analizi için geçen sürenin çok uzun zaman olması molekülün yapısının bozunmasına yol açtığı gibi, yapısı karışık (komplike) bir molekül ile mukayese edilecek bir bileşliğin bulunmaması, yapı analizinin yorumunu güçlendirmektedir.

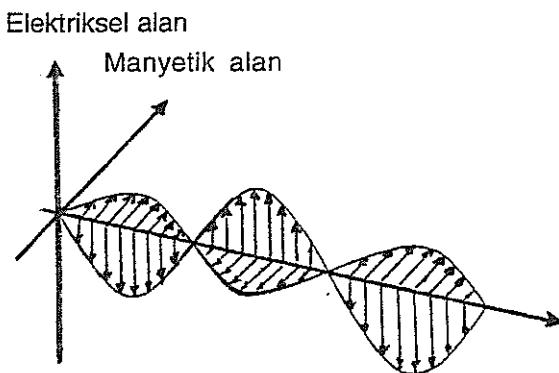
Oysa bugün labaratuvarlarda yapı analizi için bir çok spektroskopik yöntem kullanılmaktır ve bu yöntemlerin kombinasyonu sonucu bir bileşigin yapısı çok kısa sürede ve emin bir şekilde aydınlatılmaktadır.

1.2. Spektroskopi

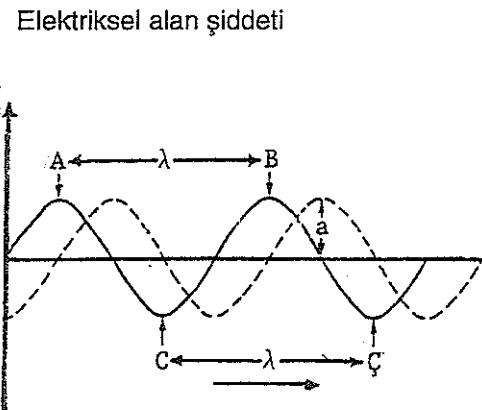
Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına **Spektroskopi** adı verilir. Elektromanyetik ışımının çekirdek ya da moleküller tarafından absorplanması absorpsiyon, emisyon spektroskopisi olarak da bilinmektedir. Elektromanyetik ışımının moleküller tarafından absorplanması, moleküldeki atom gruplarının yapısı (şekil, büyüklük, düzenlenme ve türüne) göre değişiklik arzetmektedir. Örneğin, organik kökenli moleküllerde primer, sekonder ve tersiyer atom grupları, elektromanyetik ışımı farklı şekilde absorplamakta ve buna göre bir absorpsiyon spektrumu vermektedir. Spektroskopik yöntemler özellikle organik kimyada, organik bileşiklerin stereokimyasal özelliklerinin bulunması, tanınması, saflık kontrolü gibi bir çok geniş sahada uygulama alanı bulmaktadır².

1.2.1. Elektromanyetik ışımının Özelliği

Elektromanyetik ışma **dalga** ve **parçacık** karakter özelliği taşımakta ve dalgaların hepsi aynı ışık hızıyla ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) yayılmaktadır. Elektromanyetik ışma yayılma doğrultusunda birbirine dik düzlemler içinde elektriksel ve manyetik bileşenler oluştururlar (Şema 1.2 , 1.3.). a =Dalga genliği (amplitud), λ =Dalga boyu



Şema 1.2 Bir elektromanyetik dalganın elektriksel ve manyetik alandaki bileşenleri.



Şema 1.3 Bir elektromanyetik dalganının elektriksel bileşeni.

Bir dalganın yayılmasında bir noktadan 1 sn'de geçen dalga sayısına **frekans**, ν denir. Birimi ise $\text{Hz}=\text{s}^{-1}$ 'dir. Işımanın frekansı ν ışık hızının dalga boyuna oranı olup $\nu=c/\lambda$ formülüyle gösterilir. Elektromanyetik ışıma türleri dalga boylarına ya da frekanslarına göre sınıflandırılarak kozmik ışınlardan radyo dalgalarına kadar çok geniş bir aralığı kapsayan **elektromanyetik spektrum** elde edilir (Tablo 1.1).

	Koz. ışınlar	γ ışınlar	X-ışınlar	mor ötesi (uv)	kırmızı ötesi	mikro dalg.	radar dalg.	TV dalg.	NMR-dalg.	radyo dalg.	Elektrik akımı
$I/\text{nm} 10^{-5}$	10^{-3}	10^{-1}	10	400	25×10^3	10^7	10^9	10^{10}	10^{11}	10^{13}	10^{14}
$u/\text{cm}^{-1} 10^{12}$	10^{10}	10^8	10^6	25×10^3	400	1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-7}
$u/\text{sn}^{-1} 3 \times 10^{22}$	3×10^{20}	3×10^{18}	3×10^{16}	3×10^{14}	10^{13}	3×10^{10}	3×10^8	3×10^7	3×10^6	3×10^{14}	10^3
$E/\text{k cal mol}^{-1} 3 \times 10^9$	3×10^7	3×10^5	3×10^3	750	1,2	6×10^{-3}	3×10^{-5}	3×10^{-6}	3×10^{-7}	3×10^{-8}	3×10^{-9}

Tablo 1.1 Elektromanyetik spektrum

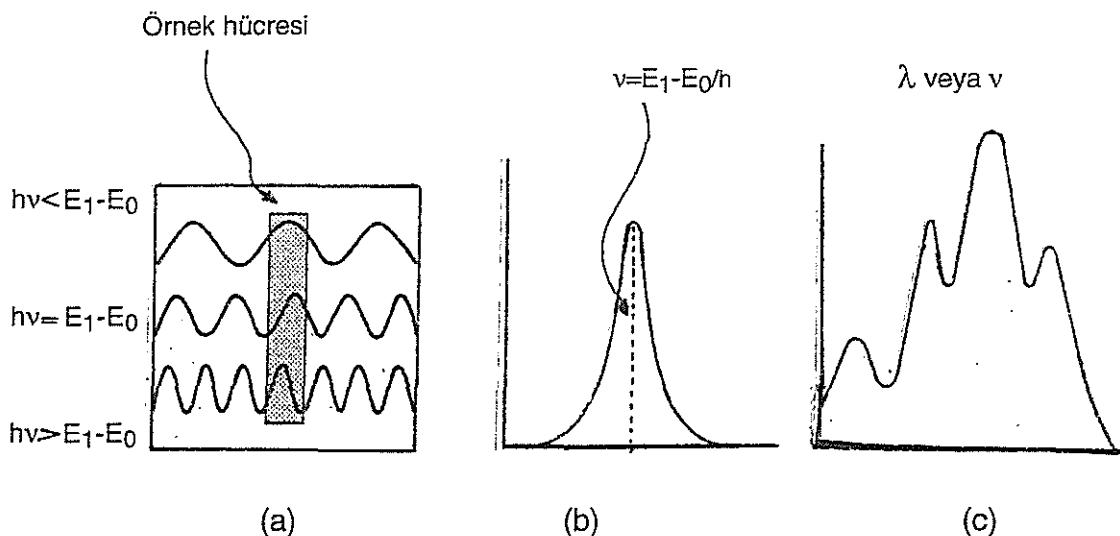
Belirli büyüklüklerdeoluştuğu ve belirli büyüklükler halinde alınıp verilen ışımanın **parçacık** özelliği moleküllerin ışımıayı absorplamaları açısından önemlidir. Bu büyüklüklerde **kuantum** ve ışıma enerjisine de **kuantumlaşmış enerji** denir. ışımıyı oluşturan ve ışık hızı ile hareket eden parçacıklara **foton** adı verilir. Her kuantum (fotonun) enerjisi Planck bağıntısına göre $E=h\nu$ 'dir. Burada h Planck sabiti olup değeri $h=6,62 \times 10^{-3} \text{ J.s}^{-1}$ 'dir. ışıma enerjisi tek bir fotonun enerjisi yerine, moleküller tarafından absorplanacağı göz önüne alınırsa 1 mol fotonun enerjisi $E_{\text{mol}}=N_A E$ bağıntısıyla ifade edilir. N_A , avagardro sabiti olup değeri $N_A=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 'dır.

1.2.2. Moleküler Spektroskopisi

Bir molekülde farklı enerji düzeyleri vardır. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler dışarıdan absorplanan enerjiye bağlıdır. Çekirdeğin absorplamış olduğu enerjiyi, elektromanyetik bir dalga olarak dışarıya vermesi mümkün değildir. Yani enerji düzeyleri arasındaki geçişler yayılma spektrumu olarak değil absorplama spektrumu olarak gözlenir. Çünkü ışın yayma olasılığı yayılan ışının frekansı ile doğru orantılıdır. Bu yüzden absorplanan enerji radyo dalgaları bölgesinde olduğundan bu enerjinin elektromanyetik dalga olarak tekrar dışarı verilmesi düşünülemez.

Elektromanyetik ışımının moleküller tarafından absorplanması kuantum mekanik ilkesine dayanır. Bir molekül her enerji değerine değil ancak bir seri kuantumlaşmış enerji değerine sahip olabilir. Örneğin, E_0 enerji düzeyindeki bir molekülün bulunabileceği daha yüksek bir enerji düzeyi E_1 olsun. Molekülün ışıma absorplaması için aşağıdaki koşulların gerçekleşmesi lazımdır.

1. Işıma enerjisi, molekülün enerji düzeyleri arasındaki farka tamamen eşit olmalıdır ve molekül düşük enerji düzeyinde bulunmalıdır.
2. Işıma ile sağlanmış geçiş sıfır olmalıdır. Molekülün düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelen enerjiler sırasıyla E_0 ve E_1 ise $E_0 \rightarrow E_1$ geçisi için absorplanacak ışımın enerjisi, $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$ olacağına göre bu geçisi yalnızca ν frekanslı ışıma türü sağlayacaktır. O halde molekül ν frekanslı ışımıyı absorplayacak, fakat frekansı bu değerden yüksek ya da düşük olan ışıma türlerini absorplamayacaktır. Değiştirilen frekansa veya dalga boyuna karşı absorplama şiddeti kaydedilerek bir absorplama spektrumu elde edilebilir ve absorplamanın olduğu frekanslarda bir **absorplama piki** ve bandı gözlenir (Şema 1.4).



Şema 1.4. a) Işımanın absorplanması. b) Absorplama pikinin (bandının) oluşması. c) Absorplama spektrumunun oluşması.

E_1 düzeyinde çıkan moleküller vakumda diğer moleküllerden veya ışıma dalgalarından yalıtılmışlarsa oldukları gibi kalabilirler. Fakat genelde yeniden ışıma yayınılayarak E_0 düzeyine dönerler veya diğer moleküllerle çarpışarak ΔE enerjisini kinetik enerji halinde olanlara aktarırlar.

Moleküllerin çarpışması sonucu moleküllerin bir bölümünde sıcaklık gözlenir. Organik moleküller ışımı nasıl absorplarlar? Moleküllerin (moleküldeki atom çekirdeklerinin) uyarılmasına karşılık gelen üç tür ve moleküldeki elektronların uyarılmasına karşılık gelen bir tür enerji vardır.

A. Moleküllerin uyarılması (Moleküler geçişler)

Moleküller üç türde ve N çekirdekten oluşmuşsa $3N$ yönde hareket ederler. Bunlar ötelenme, dönme ve titreşme hareketleridir.

Ötelenme : Her molekül için üç çeşitlidir. Molekülün bütünüyle, ağırlık merkezinin yer değiştirmesi hareketidir. Fakat ötelenme kuantum düzeylerinin enerjileri birbirine o kadar yakındır ki işime ile sağlanmış geçişler gözlenmez.

Dönme : Çizgisel moleküller için 2, diğerleri için 3 çeşitdir. Molekülün bütünüyle ağırlık merkezi etrafında dönmesi hareketleridir. Bu tür dönme, molekülün bir bölümünün bir tek bağ etrafında dönmesinden farklıdır. Dönme kuantum düzeyleri, enerji bakımından 3 cal mol^{-1} - 12 kcal mol^{-1} arasında değişebilir. Dönme düzeyleri arasındaki geçişler, uzak IR (kırmızı ötesi) ve mikro dalgalar (400 cm^{-1} - 1 cm^{-1}) bölgesinde bulunur. Spektrum analizi, çok basit simetrik moleküllerin (CH_3Cl) bilgi verir. Fakat mikro dalga spektroskopisinin, organik yapı analizine uygulanması çok kısıtlıdır.

Titreşme : N-atomlu çizgisel moleküller için $3N-5$ (3 ötelenme, 2 dönme), diğerleri için $3N-6$ (3 ötelenme, 3 dönme) çeşitdir. Molekülün kararlı durumları arasında gerilmesi veya iç bağların etrafında dönmesi hareketidir. Böylece bağ uzunluğu ve bağ açıları değiştiğinden, titreşme kuantum düzeyleri arasında oldukça büyük potansiyel enerji farkları vardır ($1,2$ - 12 kcal mol^{-1}). Titreşme düzeyleri arasındaki geçişler, kırmızı ötesi bölgesinde (400 - 4000 cm^{-1}) bulunur. IR (kırmızı ötesi) bölgesinde Absorplamaların yeri, moleküldeki fonksiyonlu gruplar hakkında bilgi verir.

B. Moleküldeki elektronların uyarılması (Elektronik geçişler)

Moleküller gibi, elektronlarında büyülüğu elektronların çekirdekten uzaklığa bağlı olan çeşitli enerji düzeylerinde bulunurlar. Elektronik kuantum düzeyleri arasında çok büyük potansiyel enerji vardır (40 - $150 \text{ kcal mol}^{-1}$). Elektronik düzeyler arasındaki geçişler (40 - 75 kcal mol^{-1}) aralığında, görünür bölgede (400 - 800 nm), 75 - $150 \text{ kcal mol}^{-1}$ aralığında UV (mor ötesi görünür bölge) spektroskopisinde (200 - 400 nm)'de bulunur. Bu bölgede ortaklaşmamış elektron çiftleri veya atomlar arasında konjuge çift bağlar bulunan moleküller absorplama yapar.

C. Çekirdek spinlerinin uyarılması

Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan bazı çekirdekler (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P gibi) güçlü bir manyetik alanda, radyofrekans Rf dalgaları ile uyarılırsa değişik türde bir absorplama spektrumu elde edilir. Çekirdekler için enerji düzeyleri kuantumlaşmıştır, manyetik alan bunlar arasında küçük bir enerji farkı ($10^{-3} \text{ cal mol}^{-1}$) yaratır ve bu geçiş Rf dalgaları (NMR dalgaları) ile sağlanabilir. Örneğin, 14 kG (1,4 Tesla) olan bir manyetik alanda ^1H -çekirdekleri için 60 MHz, ^{13}C -çekirdekleri için 15 MHz'lık Rf dalgaları kullanılır. Sonuçta elektromanyetik ışımının, madde tarafından absorplanması, moleküllerin kuantumlaşmış dönme, titreşme ve elektronik enerjilerini arttırmır. Enerji düzeylerinin uyarılması, yalnız gerekli frekansta absorplama yaptıklarının bilinmesi, yapıları hakkında doğru ve kesin bilgi verir².

1.2.3. Spektroskopik Yöntemler

Bugün laboratuvarlarda en çok kullanılan spektroskopik yöntemler şunlardır.

- 1. IR Kırmızı-Ötesi Absorplama Spektroskopisi** Moleküllerin titreşme kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri .
- 2. UV Mor-Ötesi ve Görünen Bölge Absorplama Spektroskopisi (Ultraviolet)** Moleküllerin elektronik kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler. Mor ötesi görünün bölge spektrumu ile, moleküldeki konjugasyonun türü ve derecesi belirtilir.
- 3. MS Kütle Spektroskopisi (Mass)** Madde yüksek enerjili (~ 70 eV veya $6000 \text{ kcal mol}^{-1}$) elektron demeti ile bombardıman edilir ve oluşan pozitif iyonlar, kütle/yük oranlarına göre kaydedilir. Kütle spektrumu ile maddenin molekül kütlesi veya molekül formülü elde edilir.
- 4. NMR Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (Nuclear Magnetic Resonance)** Moleküldeki bazı çekirdeklerin spin kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler.
- 5. X-ışınları Spektroskopisi (X-Ray)** Moleküle ait geometrik parametreleri ortaya çıkarır.

Bunlara ek olarak Raman Spektroskopisi, Mikrodalga Spektroskopisi ve ESR (Elektron Spin Resonance) spektroskopisi gibi yöntemler de vardır.

Bu yöntemler içerisinde hiç biri (X-Ray) yöntemi hariç, yalnız başına bir bileşigin yapısını kesin olarak belirlemeye yetmez. X-Işınları spektroskopisi moleküle ait (bağ uzunluğu, bağ açıları gibi) parametreleri ortaya çıkararak molekülün yapısını aydınlatmaya çalışır. Fakat bu yöntem, uzun zaman alması nedeniyle en son tercih edilendir. Diğer yöntemler içerisinde bir bileşigin yapısı hakkında en fazla bilgiyi, kısa sürede sağlayan NMR spektroskopisidir².

1.3. NMR-Spektroskopisi

Daha önce belirtildiği gibi NMR spektroskopisi, spektroskopik yöntemler içinde bir bileşigin kimyasal yapı formülü hakkında en kısa sürede en fazla bilgiyi veren teknikdir. 1945'li yıllarda deneme alanı bulan NMR ile bir bileşigin yapısının incelenmesi 1951 yılında ¹H-çekirdeklerinin vermiş olduğu sinyaller incelenerek gerçekleştirildi. ¹³C-çekirdeklerinin incelenmesine 1957 yılında başlanmıştır, fakat bu çekirdeklerin doğada çok az bulunmaları nedeniyle esas anlamda tam incelenmeye başlanması 1960-65'li yıllara rastlamaktadır. İlk NMR sinyallerini alan Amerikalı fizikçiler (Bloch ve Purcell) ve NMR spektroskopisinin gelişmesine büyük katkı, sağlayan İsviçreli kimya profesörü Ernest'e 1992 yılında bu sahadaki çalışmalarından dolayı Nobel Kimya Ödülü layık görülmüştür. NMR spektroskopisi, moleküldeki atomların elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini absorplamaları olayının gözlenmesine dayanır. Mor ötesi ve kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin, sırasıyla mor ötesi ve kırmızı ötesi ışımalarını absorplayarak elektronik ve titreşme düzeylerinin uyarılması ile ortaya çıktığı gibi NMR spektrumları da bazı atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımının radyo dalgaları Rf bölgesini absorplaması sonucu ortaya çıkar. Hem atom numaraları ve hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç (yani spin kuantum sayısı sıfır'dan farklı olan) tüm atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs gibi davranışırlar, bu atom çekirdeklerinin belirli bir manyetik momentleri vardır. Bu çekirdekler manyetik alan yokluğunda manyetik momentleri her yönde yönlenirken, güçlü bir manyetik alanda ise çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönlenirler, bu yönlenmeler, sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelirler. Düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin sayısı, yüksek enerji düzeyinde bulunanlardan biraz daha fazladır. Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda Rf ışıması absorplanırsa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek

enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili düzeyden tekrar düşük enerjili düzeye dönerler. Absorplanan Rf ışımاسının frekansı, uygulanan manyetik alanın şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta düşük ve yüksek enerji düzeyler arasında dinamik bir denge kurulur. Buna çekirdeğin manyetik rezonans (nükleer manyetik rezonans, kısaca NMR) denir. Elektromanyetik ışımıza karşılık gelen absorplama bandı NMR sinyalini (pikini) oluşturur. NMF spektrumu molekülün yapısı hakkında beş tür bilgi verir.

1. Piklerin sayısı, molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
2. Piklerin yerleri, çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini belirler (örneğin, aromatik, olefinik, alifatik gibi).
3. Piklerin integrasyonu, çekirdeklerin bağıl oranlarını verir.
4. Sinyal gruplarındaki ince yarılmalar, komşu gruptaki çekirdeklerin sayısı ve etkileşen çekirdekleri ortaya çıkarır.
5. Sıcaklık değiştirilerek moleküldeki dinamik prosesler belirlenir^{3a}.

1.3.1. Durulma

NMR spektroskopisinde, rezonans olayının düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin enerji absorplayarak, yüksek enerji düzeye geçmesi ile meydana geldiğini biliyoruz. Böylece rezonans olayı ile çekirdeklerin populasyon oranı değişmekte, rezonans olayından sonra üst seviyede bulunan çekirdeklerin fazla enerjilerini kaybederek tekrar alt seviyeye dönmemeleri gerekmektedir. Aksi halde çekirdekler alt seviyeye dönmeden, tekrar aynı numunelerden sinyal alınması mümkün değildir. Çünkü iki enerji düzeyindeki çekirdeklerin sayısı aynı olacağı için, çekirdeklerin enerji absorplaması söz konusu olamaz. Böylece NMR sinyali gözlenmeyecektir. Bu durumda sistem doygun (saturation) hale gelmiştir denir. Çekirdeklerin üst seviyede iken fazla enerjisini dışarı vererek tekrar alt seviyeye (düşük enerji düzeyine) dönmemelerine **durulma** (rölaksasyon) denir. Durulma için geçen zamana da **durulma zamanı** denir. İki çeşit durulma zamanı vardır^{3b}.

1. Spin-örgü durulması T_1

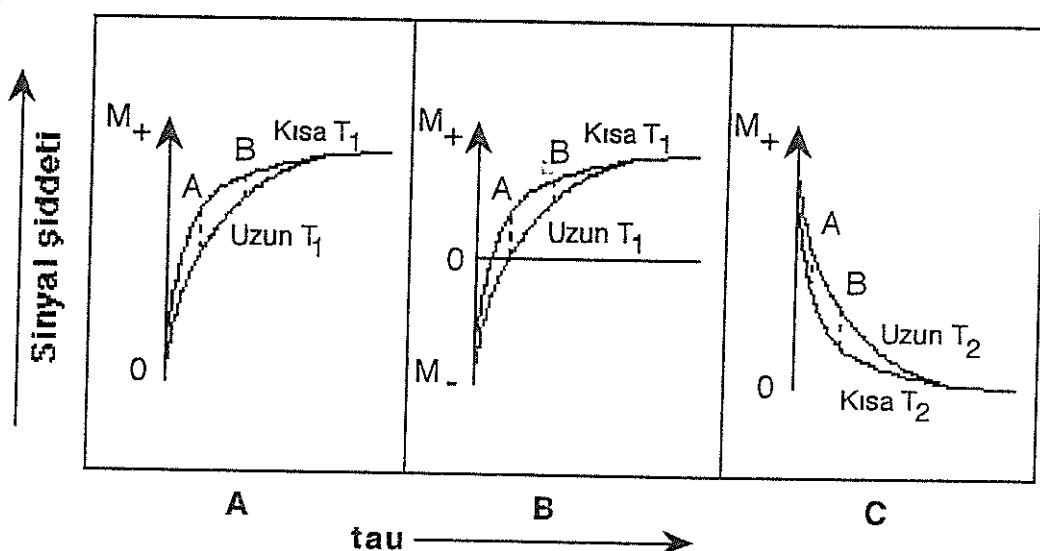
2. Spin-Spin durulması T_2

1.3.2. Durulmanın Önemi ve Klinik Uygulamaları

Durulmanın Önemi: Durulma zamanları piklerin genişliği ve molekül içinde bulunan hidrojen bağları, moleküllerin rölatif hareketleri, sterik etki gruplarının yakınılığı hakkında bilgi sağlar. Ayrıca durulma hızı rezonans enerjisinin net absorplama hızını belirler. Özellikle ^{13}C -çekirdekleri için absorplama hızı önemlidir. Protonların durulma zamanları kısa olduğu için (~1sn) bunlar hemen eski konumlarına dönerler, fakat ^{13}C -çekirdeklerinin durulma zamanları uzun olduğundan numune üzerine gönderilecek pulsar arası bekleme süresinin (**Delay Time**) çok iyi seçilmesi gereklidir. Pulsar arasında zaman çok kısa tutulursa doygunluk (saturation) olur. Bazı sinyaller gözlenemez ve spektrum yorumunda yanlış bilgiler ortaya çıkar. Pulsar arası bekleme süresinin uzun tutulması halinde de sinyal şiddetinin arttırılmasına rağmen karşımıza bir zaman kaybı ortaya çıkar. Kisaca, durulma pulsar arası bekleme süresi ve puls genişliği (puls'un etki süresi) gibi parametrelerin seçimi olarak kullanılmasını da sağlar^{3b}.

Klinik Uygulamalar: Günümüzde birçok sahada uygulama alanı bulan NMR cihazları, hastanelerin radyoloji bölümleri içinde büyük önem taşımaktadır. Hastanelerde MRG olarak bilinen Manyetik Rezonans Görüntüleme cihazları temel prensip olarak NMR cihazları ile aynı özellikler taşıymakta, insan vücudunda çok fazla miktarda bulunan ^1H -çekirdeklerinin T_1 ve T_2 grafiglerinin kaydı ile birçok hastalığın teşhisini yapılmaktadır. T_1 görüntülerinde, T_1 süresi uzun olan çekirdekler daha zayıf sinyal verirken, koyu renkli (siyah) görülmekte, T_2 görüntülerinde ise, T_2 süresi uzun olan çekirdekler şiddetli sinyal vererek açık renkli (beyaz) görünürler. MRG'de Rf pulsunun verilişin sırası kadar, sinyalin ne zaman alınması gerektiğini bilmek önemlidir. Çünkü durulma zamanları farklı dokular için sinyal şiddet grafikleri farklılık gösterir. Farkın büyük olduğu anlarda alınan sinyallerden elde edilen görüntülerde kontrast yüksek, tersinde düşük olacaktır. MRG'de pulsların uygulanma zamanı kadar sinyallerin alım zamanı da önemlidir.

Şema 1.5'deki üç grafik, sırasıyla, IR, SR ve spin-eko yöntemlerinde kısa ve uzun sinyal süreli organların (Beyin omirilik sıvısı ve beyin) FID grafikleri çizilmiştir. Bunlarda A ve B durumlarında iki ayrı dokuya ait sinyal şiddetleri farklı açıkça görülmektedir. Buna göre şiddet farkının büyük olduğu zamanlarda elde edilen görüntülerde kontrast daha yüksek olacaktır⁴.

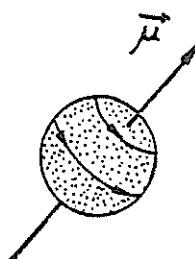


Şema 1.5. Farklı dokular için sinyal şiddet grafikleri.

1.3.3. Rezonans Olayı

Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği

NMR spektroskopisinin temeli, atom çekirdeğinin manyetik özelliğine dayanır^{3a}. Atom çekirdeğindeki manyetizma basit şekilde açıklanabilir. Atom çekirdeğini küre biçiminden ve merkezinden geçen eksen etrafında dönen bir cisim olarak düşünebiliriz. Çekirdekte proton bulunduğuandan, çekirdek pozitif yükülüdür. Çekirdeğin kendi ekseni etrafında dönmesi, pozitif yükün de bu eksen üzerinde dairesel yörüngelerde hareket etmesi demektir. Bu yükün belli bir yöringe üzerindeki hareketi elektrik akımından başka bir şey değildir. Her elektrik akımı çevresinde manyetik bir alan oluşturduğundan, ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de manyetik bir alan meydana getirir. Bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranışırlar (Şema 1.6).



Şema 1.6 Atom çekirdeğinin hareketi.

Manyetik alan belirli bir manyetik momente (μ) sahiptir. μ 'nun üzerindeki ok manyetik momentin bir vektör olduğunu ve bir değere sahip bulunduğu göstermektedir. Klasik fizikten biliindiği gibi, bir eksen etrafında dönen bir cisim P gibi bir açısal momentumu sahiptir. Atom çekirdeğin eksenin etrafında döndüğünden, çekirdeğin de açısal momentumu vardır. Çekirdeğin eksenin etrafında dönme olayına **çekirdeğin spin'i** denir.

Açısal momentum ile manyeik momentum arasında

$$\mu = \gamma P \quad (1.1)$$

bağıntısı vardır.

μ =Manyetik Moment

P =Açısal Momentum

γ =Jiromanyetik sabiti

Jiromanyetik sabiti γ her element için ayrı ayrı değerlere sahiptir^{3a}

$$^1H \Rightarrow \gamma = 2,674 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

$$^{13}C \Rightarrow \gamma = 0,672 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı

Manyetik momenti sıfır olan çekirdekler, manyetik rezonans absorplaması yapmazlar ve NMR sinyali vermezler. Elektronlar eksenleri etrafında döndüğü gibi nükleonlar da (proton+nötron) eksenleri etrafında dönerler. Dolayısıyla nükleonların da kuantumlaşmış spin açısal momentumları yani spin kuantum sayıları vardır. Spin kuantum sayısı I ile gösterilir ve bir atom çekirdeğinin spin kuantum sayısı şu kurallara bağlıdır.

1. Kütle numaraları ve atom numaraları çift olan elementler.

Örneğin, ^{12}C ve ^{16}O bu gruba dahildirler. ^{12}C 'nin çekirdeğinde 6 proton ve 6 nötron bulunur. Bu gruba dahil olan tüm izotopların spin kuantum sayıları $I=0$ 'dır.

2a) Kütle numaraları ve atom numaraları tek olan elementler.

Örneğin, 1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P bu gruba dahildirler. ^{19}F 'un 9 protonu (tek) ve 10 nötronu (çift) vardır. Bu gruba dahil olan tüm izotopların spin kuantum sayıları $I=1/2$ ve bunun tek katlarıdır. $I=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ v.b.

2b) Kütle numaraları tek, atom numaraları çift olan elementler.

Örneğin, ^{13}C , ^{17}O , ^{33}S bu gruba dahildirler. ^{13}C 'ün 6 protonu (çift) ve 7 nötronu (tek) vardır. Bu guruba dahil olan tüm izotoplarda spin kuantum sayıları $I = 1/2$ ve bunun tek katlarıdır.

3. Kütle numaraları çift atom numaraları tek olan elementler.

Örneğin, ^1H , ^{10}B , ^{14}N , ^{18}O bu gruba dahildirler. ^{14}N 'ün 7 protonu ve 7 nötronu bulunur. Bu gruptaki elementlerin spin kuantum sayıları tam sayılarından oluşur.

$$I = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ gibi}$$

Eğer bir çekirdekte proton ve nötronların sayıları çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir. Yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğeri aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu nedenle bu gruba dahil olan izotoplarda spin kuantum sayıları $I=0$ 'dır. Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenmesi için o elementin spin kuantum sayısının $I > 0$ olması gereklidir.^{3a}

Atom Çekirdeğinin Manyetik Alanda Davranışı

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

$$P = \frac{\hbar}{2\pi} m \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada \hbar , plank sabiti ve m , manyetik kuantum sayısıdır. O halde bir çekirdeğin açısal momentumu, o çekirdeğin manyetik kuantum sayılarına göre değişir.

Manyetik kuantum sayıları ile spin kuantum sayıları arasındaki bağlantı;

$$m = (2 I + 1) \quad (1.3)$$

şeklindedir. Spin kuantum sayısı $I = 1/2$ olan bir çekirdeğin $m = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ 'dir.

Yani bu çekirdeğin 2 manyetik kuantum sayısı vardır. Manyetik kuantum sayıları bize ne ifade eder? Örneğin, ^{13}C 'ün spin kuantum sayısı $I = 1/2$

olduğundan, bunun manyetik kuantum sayısı bize ^{13}C 'ün iki tane manyetik kuantum sayısı olduğunu gösterir. Bu da bize çekirdeklerin, manyetik bir alana getirildikleri zaman yarıldıkları enerji seviyelerini verir. Manyetik kuantum sayısı nasıl belirlenir? Manyetik kuantum sayıları, spin kuantum sayılarının (+) (-) değerleri arasında bulunan tüm değerleri alırlar. Ancak enerji geçisi için iki kuantum sayısı arasındaki fark $\Delta m=1$ olabilir. Örneğin, proton ya da ^{13}C 'ün spin kuantum sayısı $I=1/2$ olup manyetik kuantum sayılarında iki tanedir. 1.3'deki bağıntıya göre bu değerler,

$$\begin{array}{ll} m = +I & m = -I \\ m = +\frac{1}{2} & m = -\frac{1}{2} \end{array} \quad (1.4)$$

Spin kuantum sayısı 2 olan bir çekirdeğin manyetik kuantum sayılarını bulalım. $I=2$ olunca, manyetik kuantum sayısı 5 olur. Manyetik kuantum sayıları

$$m=+2 \qquad m=-2$$

2 ile -2 arasındaki sayılardır.

$$m=+2, +1, 0, -1, -2$$

$$m_1=+2 \quad m_2=+1 \quad m_3=0 \quad m_4=-1 \quad m_5=-2$$

Manyetik kuantum sayısı ile spin kuantum sayısı arasındaki bağıntıyı inceledikten sonra, tekrar açısal momentum'a dönelim. Açısal momentum manyetik kuantum sayılarına göre değişmektedir.

$$P = \frac{\hbar}{2\pi} m \quad (1.2)$$

Açısal momentum ile manyetik momentum arasındaki bağıntıyı

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (1.1)$$

(2.2)'deki formülde yerine koyarsak

$$\mu = \gamma \cdot \frac{\hbar}{2\pi} m \quad (1.5)$$

formülünü elde ederiz.

Bu eşitlik bize yalnız açısal momentumun değil, aynı zamanda manyetik momentumun da kuantumlaşmış olduğunu, yani belirli değerler alabileceğini göstermektedir^{3a}.

Manyetik Bir Dipolün Manyetik Alandaki Enerjisi

Manyetik bir dipol, şiddeti (H_0) olan manyetik bir alana getirildiği zaman, dipolün belirli bir potansiyel enerjisi oluşur. Bu enerji, manyetik alanın şiddetine H_0 ve dipolün manyetik momentine bağlı olup,

$$E = \mu \cdot H_0 \quad (1.6)$$

şeklinde ifade edilir.

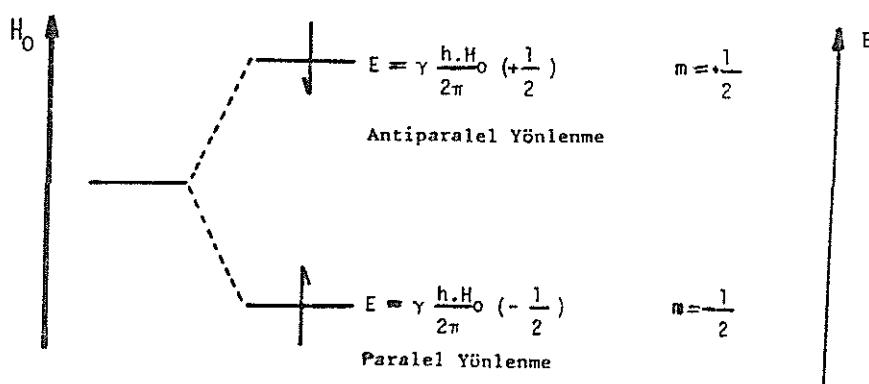
μ =Manyetik Moment

H_0 =Manyetik Alanın Şiddeti

Manyetik momentin değerini (1.5) formülünden (1.6)'da yerine koyarsak, yeni bir enerji formülü elde ederiz. Buna göre

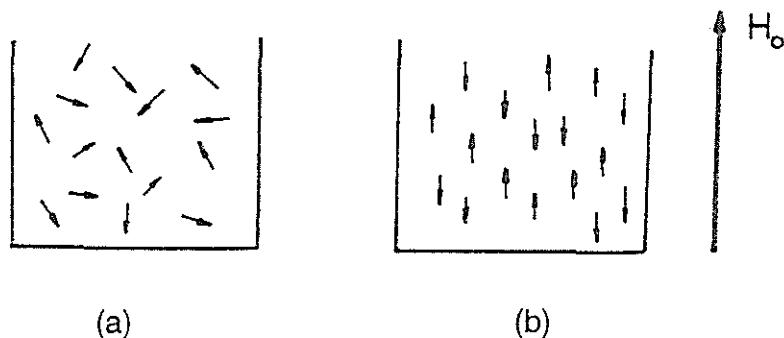
$$E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \cdot m \text{ 'dir} \quad (1.7)$$

Bu eşitlik bize, manyetik bir dipolün manyetik alan içinde, açısal momentum ve manyetik momentum da olduğu gibi, enerjinin kuantumlaşmış olduğunu göstermektedir. Yani manyetik bir dipol manyetik alanda yalnız belirli enerji seviyelerine yarılabilir. Bu enerji seviyeleri manyetik kuantum sayısına, dolayısıyla spin kuantum sayısına bağlıdır. Buradan şu sonuç çıkarılabilir. Atom çekirdeği manyetik alan içine getirildiği zaman manyetik kuantum sayısı m 'in sahip olabileceği kadar, farklı enerji seviyelerine yarılır. 1H ve ${}^{13}C$ çekirdeklerinin spin kuantum sayısı $I=\frac{1}{2}$ olduğundan, (1.3)'deki formülde bu çekirdeklerin 2 manyetik kuantum sayısına sahip olduğu, dolayısıyla bu çekirdeklerin manyetik alan içinde 2 enerji seviyesine yarılacakları ortaya çıkar (Şema 1.7).



Şema 1.7. Protonun manyetik alanda yönlenmesi ve enerji seviyeleri.

Manyetik bir alan olmadığı zaman, manyetik moment her yönde yönlenebilir. Bu durumda çekirdeklerin enerji seviyeleri dejenere olmuştur. Manyetik alan varlığında ise manyetik moment enerji seviyelerine ayrıılır^{3a} (Şema 1.8).



Şema 1.8. a) Proton spin'inin manyetik alan olmadığı zaman dağılımı
b) Proton spin'inin manyetik alandaki dağılımı.

Rezonans Koşulu ve Rezonans Olayı

Spin kuantum sayısı $I \neq 0$ olan çekirdekler manyetik alana getirildikleri zaman, manyetik kuantum sayısına göre belirli enerji seviyelerine yarıllırlar. ^1H ve ^{13}C çekirdekleri için iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkı

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

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

$$\gamma = \gamma / 2\pi \quad (1.8)$$

şeklinde gösterilirse, ΔE en son haliyle şöyle ifade edilmiş olur.

$$\Delta E = \gamma h H_0 \quad (1.9)$$

Bu formülde jiromanyetik sabiti (γ) ve plank sabiti (h) değişmediğinden, enerji seviyeleri arasındaki farkın yalnızca dış manyetik alanın şiddetine bağlı olduğu görülmektedir. Kullanılan manyetik alan şiddeti ne kadar fazla ise enerji seviyeleri arasındaki fark da o kadar fazla olacaktır. Bu da bir çekirdeğin rezonans olasılığını artıracaktır. Diğer taraftan radyasyon enerji formülü

$$E = h \cdot v \text{ 'da} \quad (1.10)$$

(1.9)'u yerine koyarsak

$$E = h \cdot v = \gamma \cdot h H_0 \text{ 'dan}$$

$$v = \gamma \cdot H_0 \quad (1.11)$$

Rezonans formülünü elde ederiz. Bu formül tüm NMR deneylerinde rezonans koşulunu ortaya koymaktadır. Elde edilen bu rezonans formülü ile Nükleer Manyetik Rezonans olayı nasıl açıklanır? Tüm NMR deneyleri, düşük enerji seviyelerinde bulunan bir çekirdeğin (manyetik alan içerisinde) dışarıdan verilen enerji ile üst enerji seviyesine geçmesi ile gerçekleşir. 1H ya da ^{13}C çekirdekleri manyetik alana getirildiği zaman iki farklı enerji seviyesine yarıılır. Düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdekler (dış manyetik alana paralel olan) enerji soğurarak üst seviyeye geçer. Yani, manyetik moment manyetik alan ile zıt yönlenir. Bu olaya, spin çevrilmesi ve genel olarak **REZONANS** olayı denir. Rezonans olayı için dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji kadar olmalıdır. Verilen bu enerji radyasyon enerjisidir. Bu nedenle verilen enerjinin frekansı da önemlidir. (1.11) Formülünde görüldüğü gibi eşitliği sağlandığı zaman rezonans olayı gerçekleşir. Ancak, rezonans için gerekli enerji, çekirdeğin içinde bulunduğu manyetik alanın şiddetine bağlıdır. Örneğin, belirli bir manyetik alanda rezonans için gerekli radyasyon enerjisinin frekansı belirlidir. Manyetik alan şiddeti değiştirildiği zaman, rezonans için gerekli frekansa değişir. Rezonans formülünden, dış manyetik alanın şiddeti ne kadar fazla ise rezonans ihtimali o kadar fazla olur. Bugün NMR spektrometrelerinde kullanılan manyetlerin alan şiddetleri 14100 Gaus ile 117500 Gaus arasında değişmektedir. Alan şiddeti 23000 Gaus'a kadar olan manyetler doğal manyetlerdir. Alan şiddeti daha fazla olanlar ise elektromanyetlerdir. Rezonans formülünden görüldüğü gibi NMR spektrometreleri iki prensibe göre çalışır.

1. Alan sabit tutulur, frekans taranır : **Frequence-Sweep** Yöntemi
2. Frekans sabit tutulur, alan taranır : **Field-Sweep** Yöntemi.

Alan tarama daha çok uygulanan yöntemdir. Her iki yöntemde de parametrelerin biri sabit tutulup, diğerinin değiştirildiğinden, bu iki yönteme genel olarak değişken dalga (**Continuous Wave CW**) adı verilir. Diğer izotopların NMR spektrumlarının kaydedilmesinde CW yöntemi yeterli değildir. Bu izotopların NMR spektrumlarının kaydı için, 1970'li yıllarda geliştirilen ve uygulama sahası her geçen gün daha da artan **Fourier-Transform (FT)** yöntemi uygulanır^{3a}.

Enerji Seviyelerinin Dağılımı

Bir numune manyetik alan içerisindeki zaman, çekirdeklerin bir kısmı manyetik alanla paralel, bir kısmı antiparalel yönlenir. İki seviye arasında bir enerji farkı varsa, termal bir denge oluşur. Seviyelerin doldurulması **populasyon** Boltzmann dağılım yasasına göre olur. Boltzmann dağılım yasasına göre alt ve üst enerji seviyelerinde bulunan çekirdeklerin oranı

$$\frac{N\alpha}{N\beta} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.12)$$

şeklinde ifade edilir.

$N\alpha$ = Üst seviyede (antiparalel) olan çekirdeklerin sayısı

$N\beta$ = Alt seviyede (parel) olan çekirdeklerin sayısı

ΔE = İki seviye arasındaki enerji farkı

K = Boltzman sabiti

T = Sıcaklık

ΔE 'nin değeri (1.8)'i formülde yerine koyarsak

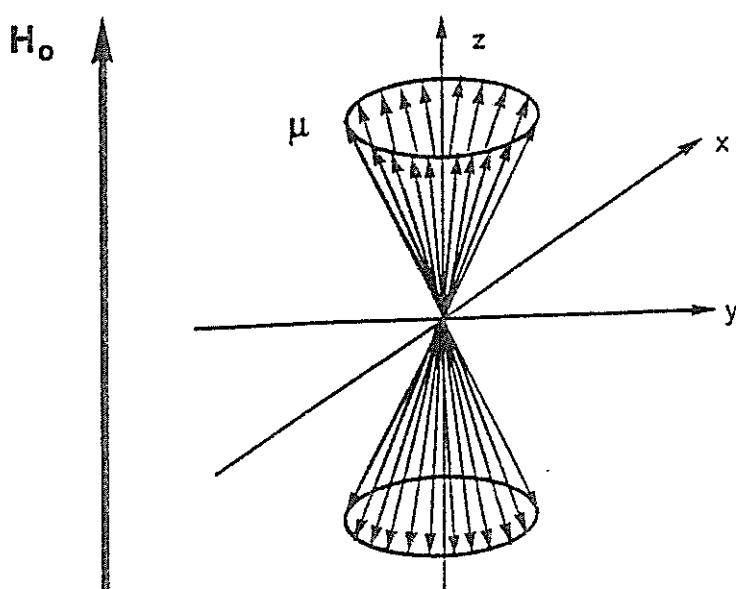
$$\frac{N\alpha}{N\beta} = e^{-\frac{YhH_0}{2\pi kT}} \approx \frac{N\alpha}{N\beta} = 1 - \frac{YhH_0}{2\pi kT} \quad (1.13)$$

elde ederiz. 14100 Gaus'luk bir manyetik alanda protonun iki enerji seviyesi arasındaki farkı (1.8) eşitliğinde $\Delta E = 0.005 \text{ cal/mol}^{-1}$ olarak bulunur. Bu değer iki enerji seviyesi arasındaki farkın çok küçük olduğunu göstermektedir. Bu fark (1.12)'deki formülde yerine konulursa $T=25^\circ\text{C}$ 'de $\frac{N\alpha}{N\beta} = 0.999984$ elde ederiz. Bu sayı bize üst seviyede bulunan çekirdeklerin sayısı 200.000 ise alt seviyede bulunan çekirdeklerin sayısı 200.003 olduğunu gösterir. Toplam 400.003 çekirdekten üst seviyede olan çekirdeklerin sayısının, alt seviyede bulunan çekirdeklerin sayısından 3 eksik olduğunu belirtir. NMR spektrumlarından elde edeceğimiz sinyalin şiddetti iki enerji seviyesinde dağılan çekirdeklerin oranına bağlıdır. Düşük enerji düzeyindeki çekirdeklerin sayısı ne kadar fazla ise çekirdeğin rezonans ihtiyalini artıracağı gibi sinyal şiddetinin de artmasını sağlar. (1.13)'deki formülde bu oranın dış manyetik alanın şiddeti (H_0) ve sıcaklığı (T) bağlı olduğunu gösterir. Yani (1.13)'deki eşitlige göre sıcaklık ne kadar düşürülürse yada dış manyetik alanın şiddeti ne kadar artırılırsa çekirdeğin rezonansı ve NMR spektrumundan elde edilecek sinyalin şiddetti o kadar artar. Sıcaklığın

düşürülmesinin avantajlı olması yanında dezavantajı da vardır. Çünkü sıcaklığın düşürülmesi viskozite, çözünürlük problemlerini ortaya çıkarır. O halde bir çekirdeğin rezonans ihtimalini artırmak için en uygun yol dış manyetik alanın şiddetini artırmaktır. Manyetik alan şiddetinin yüksek olduğu cihazlar, elektromanyetlerle çalışan cihazlar olarak bilinir. Oldukça pahalı olan bu cihazlarda süper iletkenliğin sağlanması için sıvı helyum ve azot ile soğutulması gerekmektedir^{3a}.

1.3.4. Absorpsiyon ve Rezonans Olayının Klasik Olarak İncelenmesi

Manyetik bir dipol (atom çekirdekleri) homojen bir manyetik alan içerisinde getirildiği zaman, manyetik alan ile çekirdeğin manyetik momenti arasında bir etkileşim olur. Bu etkileşmede, dış manyetik alan çekirdeğin manyetik momentini kendisi ile aynı yönde yönlendirmek için bir etki yapar. Çekirdeğin manyetik momenti buna karşı koymaya çalışır. Sonuçta çekirdek dış manyetik alanının yönlendirildiği eksen etrafında bir **presesyon** (precession) hareketi yapar. Presesyon, salınma ya da yalpalama anlamında olup, dönmekte olan bir topaç'ın yediği darbe ile hem kendi ekseni etrafında, hem de belli bir yörünge üzerinde yaptığı ikinci dönme hareketi, presesyon hareketine örnek verilebilir. Manyetik alan içerisinde getirilen çekirdekler bir koni oluşturacak şekilde, bir kısmı dış manyetik alana paralel bir kısmı da antiparalel yönelnerek presesyon hareketlerini gerçekleştirirler (Şema 1.9).



Şema 1.9. Presesyon hareketlerinin toplu bir şekilde görünümü.

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

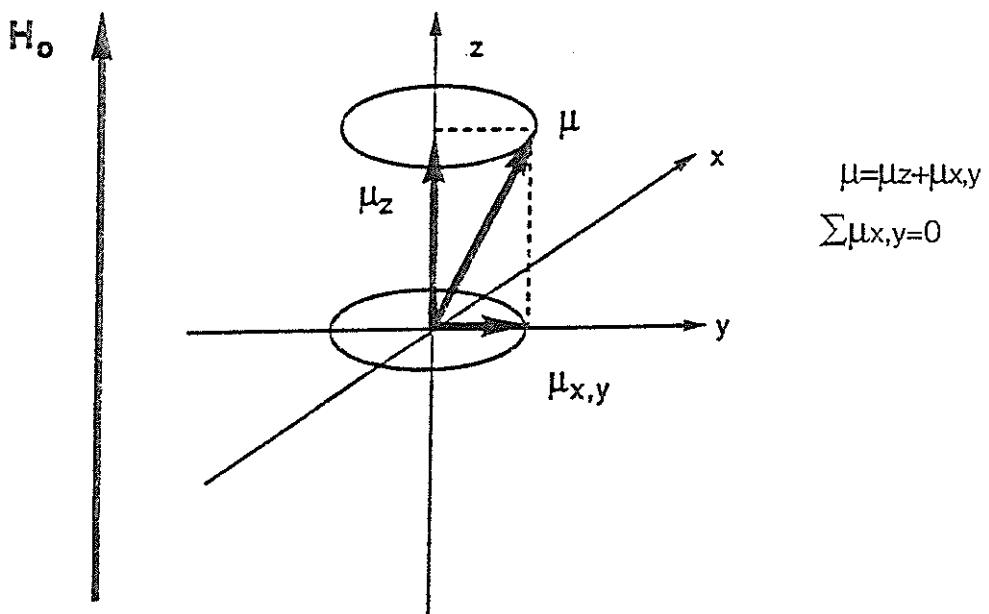
$$\omega = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (1.14)$$

ω_0 = Larmor Frekansı

H_0 = Dış Manyetik Alan

γ = Jiromanyetik Sabiti

Manyetik moment bir vektör olduğundan, bu vektörün z yönünde ve x-y düzleminde Şema 1.10'da görüldüğü gibi komponentleri vardır.

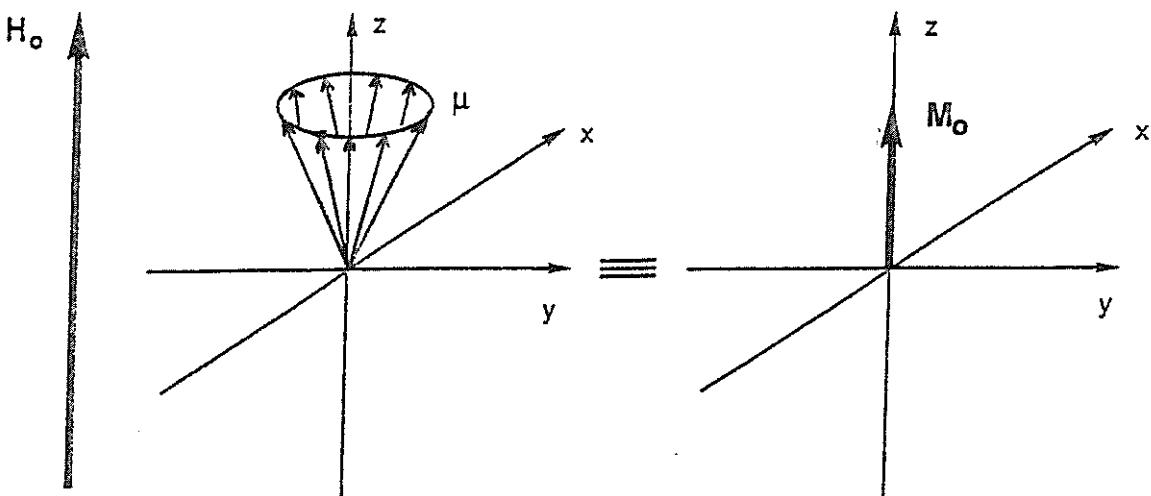


Şema 1.10. μ Manyetik momentin z ekseninde ve x-y düzleminde olan komponentleri.

Makroskopik bir numunede manyetik momentler bir koni üzerinde istatistiksel bir şekilde dağılmış olduklarından, bunların x-y düzleminde bulunan komponentleri bu düzlem üzerinde her yönde dağılacağından bu vektörlerin toplam değeri sıfırdır. Başka bir deyimle,

$$\sum \mu_{x,y} = 0 \quad (1.15)$$

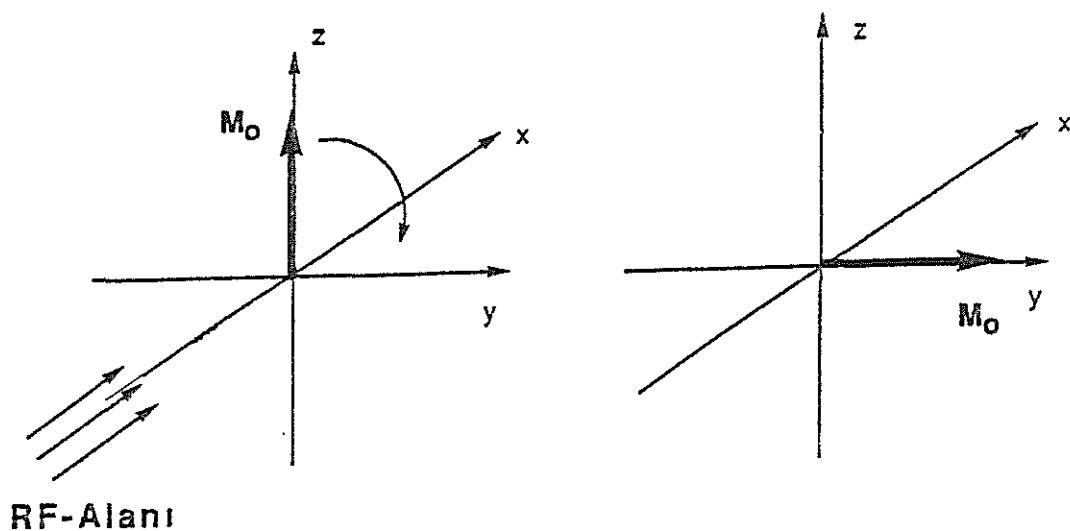
(1.15)'deki formülden manyetik momentin xy düzleminde bir değeri olmadığı anlaşıılır. Yani xy düzleminde bir mıknatışlanması (magnetization) gözlenmez. Diğer taraftan manyetik moment μ 'nın z yönündeki komponentlerinin tümü aynı yönde olduğundan vektörler toplanır ve Şema 1.11'de görüldüğü gibi toplam bir mıknatışlanması M_o gözlenir. Sonuç olarak, çekirdeklerin manyetik alan içerisinde oluşturduğu prosesyon hareketleri sonucunda xy düzleminde herhangi bir mıknatışlanması gözlenmez, oluşan toplam mıknatışlanması (M_o), z yönündedir. Antiparalel yönlenen çekirdeklerde de mıknatışlanması vardır. Ancak, paralel yönlenen çekirdeklerin sayısı antiparalel yönlenen çekirdeklerin sayısından fazla olduğu için net bir mıknatışlanması z istikametinde oluşur. Bu mıknatışlanmaya **Longitudinal Mıknatışlanması** denir^{3b}.



Şema 1.11 Makroskopik bir numunede **longitudinal** mıknatışlanması.

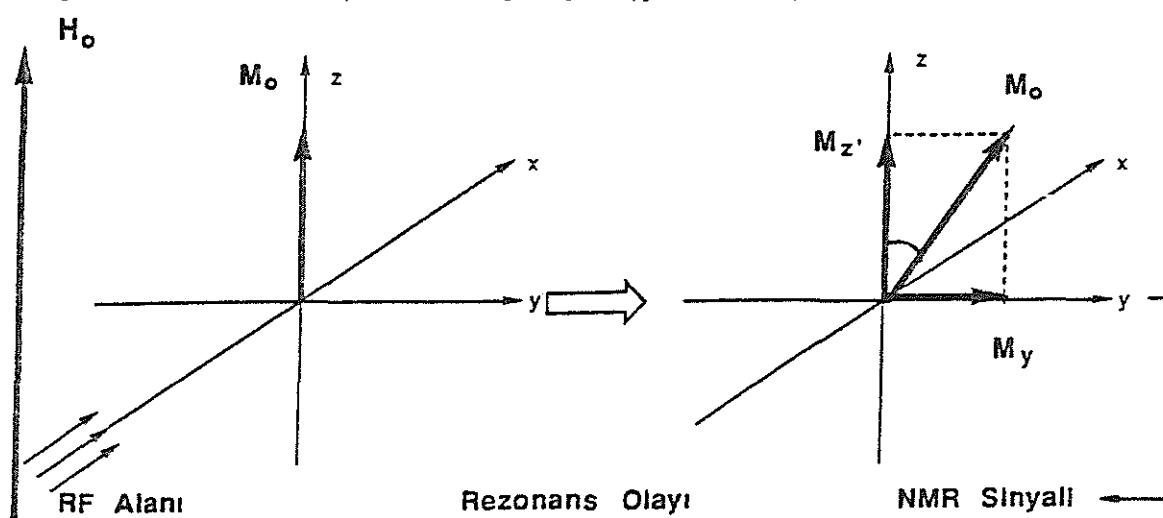
CW (Continuous Wave) sisteminde klasik rezonans olayı nasıl ortaya çıkmaktadır. Manyetik alan içeresine getirilen çekirdekler de önce z istikametinde longitudinal mıknatışlanması oluşur. Numune üzerine x yönünden amplitudu düşük radyo-frekans alanı gönderilir. Radyo-frekans alanının çekirdeklerin manyetik momentleri ile etkileşmesi için xy düzleminde döner bir alan olması ve de açısal hızının Larmor frekansı ile aynı ölçüde olması

gerekir. x yönünden gönderilen radyo-frekans alanının açısal hızı ile çekirdeğin Larmor frekansı aynı ölçüde olduğu zaman bir etkileşme meydana gelir ve longitudinal mıknatışlanma Rf alanın etkisiyle y yönüne çevrilir (Şema 1.12).



Şema 1.12 Makroskopik bir numunede longitudinal mıknatışlanma'nın Rf makroskopik alanı etkisiyle y yönüne çevrilmesi

Mıknatışlanma vektörü M_0 'ın y ekseni yönlenmesi ile daha önce y ekseni doğrultusunda bir komponenti olmayan mıknatışlanma vektörünün şimdi y doğrultusunda bir komponenti oluşmuştur (Şema 1.13).



Şema 1.13 Mıknatışlanmanın Rf alanı ile etkileşmesi ve y eksenindeki mıknatışlanmanın oluşumu.

y Ekseninde oluşan mıknatıslanmanın (voltajın) aynı frekansda hareket eden döner bir radyo-frekans alıcısı tarafından kaydedilmesi olayına çekirdeğin **rezonansı** denir^{3b}.

1.3.5. Spin Sistemlerinde Durulma (Relaxation)

Bir spin sisteminden bir spektrum kaydettikten sonra, aynı sistemden ikinci bir spektrum alınabilmesi için önce o sistemin tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bu olaya sistemin rahatlaması anlamında **durulma** (rölausasyon) denir. Rezonans olayı incelenirken manyetik moment vektörlerinin dağıldığı koninin belli bir açı ile y eksenine çevrildiği (şema 1.12)'de belirtildi. İkinci bir spektrum kaydedebilmek için bu koninin tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. İki farklı durulma olayı vardır.

1. Spin-Örgü Durulması T_1

2. Spin-Spin Durulması T_2

Rezonans olayında z ekseninde olan toplam mıknatıslanma M_0 'ın y eksenine doğru çevrildiğini belirtmiştık. z Ekseninde daha önce de mıknatıslanma vardır, ancak, mıknatıslanma vektörünün y eksenine doğru çevrilmesiyle z ekseninde mevcut olan mıknatıslanma çevrilme açısına bağlı olarak azalmaktadır. y Doğrultusunda olan mıknatıslanmaya **transverse** mıknatıslanma ve transverse mıknatıslanmanın kaybolması için geçen zamana **spin-spin durulma zamanı** T_2 denir^{3b}.

Spin-Spin Durulması T_2

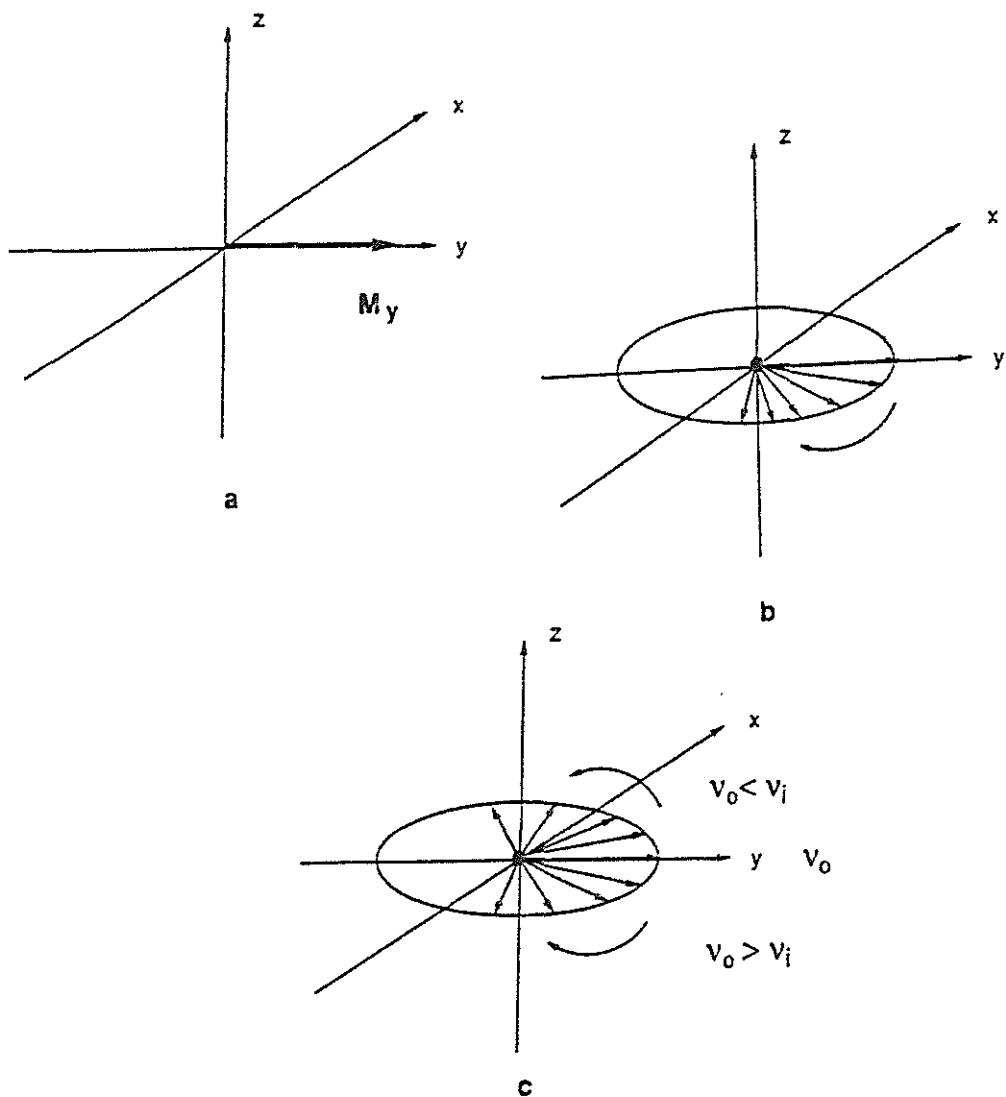
Transverse mıknatıslanma nasıl kaybolmaktadır? y Ekseninde oluşan mıknatıslanmanın M_y 'nin azalması veya tamamen ortadan kaybolması mıknatıslanma konisinin eski haline gelmesi anlamına gelmez. Transverse mıknatıslanmanın azalmasını etkileyen faktörlere deðinmeden önce rezonans olayından sonra spinlerin manyetik momentlerinin hareketlerine göz atalım. manyetik momentleri bir koni üzerinde daðılmış olan çekirdekler çözücü içerisinde farklı Larmor frekansına sahiptir. Yani, manyetik alan çözücü içerisinde hiçbir zaman tamamen homojen değildir. Manyetik alanın inhomojen oluşundan bazı çekirdeklerin manyetik momentleri biraz yavaş, bazı çekirdeklerinde biraz hızlı dönme hareketi yapmaktadır. Makroskopik mıknatıslanma M_0 'ın bir manyetik moment demeti vardır.

Bu manyetik moment demetine y ekseninden bakıldığı zaman Larmor frekansları hızlı ve yavaş olan çekirdeklerin bir yelpaze gibi açıldıkları görülür. Larmor frekansları yavaş olanlar sanki geriye doğru hareket ederken, hızlı olanlar ileriye doğru hareket edecekler ve sonuçta xy düzleminde yelpaze gibi açılan manyetik moment demeti yine bu düzlem üzerinde belli bir düzlem üzerinde dağılacak şekilde mıknatışlanma değeri kaybolacaktır. y ekseni doğrultusunda da mıknatışlanma $M_y = 0$ olacaktır. y Eksenin doğrultusunda mıknatışlanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süreye **spin-spin durulması T_2** denir^{3b}. Özetlersek; y Eksenin doğrultusunda mıknatışlanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süre içinde farklı Larmor frekanslarına sahip olan çekirdeklerin spinleri arasında bir enerji alışverişi olmaktadır. Spin-spin durulmasında her iki çekirdek için enerji farkı (ΔE) aynı olması gereklidir. Yani bir çekirdek enerji kaybederken, diğerini kazanacağı için iki enerji düzeyindeki çekirdeklerin sayısı değişmeyecektir. Spin-spin durulması bir entropi olayıdır (Şema 1.14).

Spin-Örgü Durulması T_1

y Ekseninde mıknatışlanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süre içinde, manyetik alan içinde başka olaylarda olmaktadır. Bazı çekirdekler enerjilerini çevreye (örgü) vererek tekrar eski konumlarına dönmiş olacaklardır. Bazı çekirdeklerin manyetik momentleri ise hala xy düzleminde rotasyon hareketlerini devam ettireceklerdir. y Ekseninde manyetik momentlerin bir yelpaze gibi açılması sonucu ($M_y = 0$) transverse mıknatışlanma tamamen kaybolmuş olmasına rağmen, longitudinal mıknatışlanma M_z henüz eski haline gelmiş değildir. Bu çekirdeklerin enerjilerini çevreye vererek tekrar eski konumlarına gelmeleri için geçen zamana **spin-örgü durulması T_1** denir. Spin-örgü durulması her zaman için spin-spin durulmasından büyüktür ($T_1 > T_2$). Bunun aksi olamaz, çünkü longitudinal durulma sona ermiş ise, transverse durulmanın devam etmesi mümkün değildir. Spin-örgü durulması kalitatif olarak nasıl gerçekleşmektedir? Çekirdek absorplamış olduğu enerjiyi dışarı vererek tekrar eski konumuna dönebilir. Bu enerjiyi elektromanyetik bir dalga olarak dışarıya vermesi düşünülemez. Çünkü, ışın yayma olasılığı yayılan ışının frekansı ile doğru orantılıdır. Absorplanan enerji radyo dalgaları bölgesinde olduğundan bu enerjinin elektromanyetik dalga olarak geri verilmesi mümkün değildir.

O halde enerjinin fazlası örgüye verilir. Çözelti içerisinde bulunan her türlü parçacığa (gaz, sıvı, katı, çözücü moleküller) örgü denir. Bu moleküller, termal hareketler sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirirler. Bu yüklü taneciklerin kendilerine özgün dönme hareketleri vardır. Bu oluşan alanların bazılarının frekansı, çekirdeğin presyon hareketinin frekansına uyar ve enerji örgüye etkileşim sonucu aktarılır. Örgüye verilen enerji temel harekete, yani kinetik enerjiye dönüşür^{3b}.



Şema 1.14 a) Transverse mıknatışlanma **b)** Manyetik momentlerin sabit koordinat sisteminde dağılımı **c)** Manyetik momentlerin döner koordinat sisteminde dağılımı.

Durulma Mekanizması

Rezonans halinde olan bir çekirdeğin fazla enerjisini orgüye vererek tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bunun için çekirdek üzerine etki eden bir kuvvetin, bir momentin olması şarttır. Bu kuvvet çekirdeğin Larmor frekansında olan döner bir manyetik alandan başkası değildir. Çekirdeğin durulması için gerekli bu döner manyetik alanlar çekirdeğin etrafında mevcuttur. Moleküllerin belli istikamette translasyon hareketleri, rotasyon hareketleri, molekül içinde bazı grupların rotasyonu, bağların titreşimi bir molekülde gözlenebilen dinamik olaylardan bazılıdır. Bu hareketlerin tümünü yüklü partiküller, elektronlar ve çekirdekler oluşturduğundan, bu hareketlerin olduğu yerde belli frekanslarda döner manyetik alanlar oluşur. Örneğin, bir bağ titreşiminde elektronların hareketlerinden dolayı manyetik alanlar meydana gelir. Rezonans olmuş bir çekirdeğin eski konumuna gelebilmesi için, Larmor frekansına uygun frekansa sahip bu tür manyetik alanlardan biri ile etkileşmesi gerekir. Başka deyimle bir çekirdeğin enerjisini başka bir sisteme devredebilmesi için her iki sistemin şartlarının (frekanslarının) eşit olması lazımdır. Bir bağ titreşimini ele alalım. Kırmızı ötesi (IR titreşimleri) titreşimlerin frekansları 10^{13} – 10^{15} Hz civarında olduğundan çekirdeklerin durulması için uygun frekanslar değildir. Çünkü çekirdeklerin larmor frekansı 10^7 – 10^9 Hz civarındadır. Rotasyon ve translasyon hareketleri, genelde frekansları yerine **korrelasyon zamanları** ile tanımlanırlar. Korrelasyon zamanı translasyon hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama zamandır. Bir molekül yalnız bir istikamette hareket etmez, çarpmalar sonucu hareketini sürekli olarak değiştirir. Molekülün farklı yönlenmeleri arasında geçen zamana korrelasyon zamanı denir. Bu zaman bir molekül için sınırlı değildir. Yalnızca maksimum ve minimum değerleri vardır. Yani ortalama bir zamandan söz etmek mümkün değildir. Korrelasyon zamanı 10^{-10} sn olan bir rotasyon hareketinin frekansı yaklaşık olarak 10^{10} Hz. Bu rotasyon hareketlerinden bazlarının frekansı, Larmor frekansı ile aynı bölgede olacağından çekirdek bu manyetik alanlarla etkileşerek fazla enerjisini bu sistemlere (orgüye) verecektir^{3b}.

Spin-Örgü (Spin-Lattice) Durulması

Bir sistemde spin örgü durulma mekanizmasına katkısı olan çeşitli mekanizmalar vardır. Bunlar,

Dipol Durulma

Spin-Rotasyon Durulma

Paramanyetik Durulma

Quadropolar Durulma

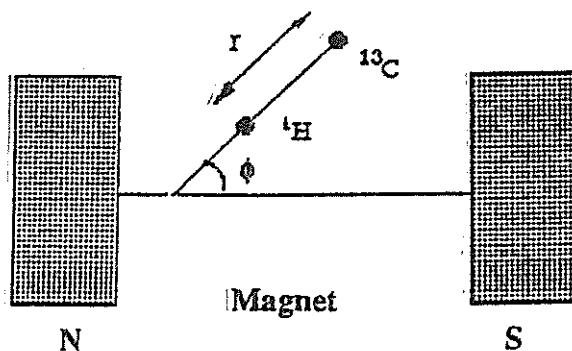
bilinen en önemli durulma mekanizmalarıdır. Bunların tümünün kombinasyonu ile spin-örgü durulması meydana gelmektedir^{3b}.

Dipolar Durulma

Eğer uyarılmış (rezonans olan) bir çekirdek, manyetik momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlı ise, bu çekirdeğin çok etkin bir şekilde durulma ihtimali ortaya çıkar. Doğrudan bir protona bağlı olan ^{13}C çekirdeğini örnek olarak ele alalım. Proton çevresinde bulunan manyetik alan ile ^{13}C çekirdeği üzerinde azda olsa bir etki yapar. Bu etki protonun manyetik momenti ve $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ bağıının spektrometrenin dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açıya bağlıdır (Şema 1.15). Proton tarafından ^{13}C çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan H_{DD} , (1.16) formülüyle ifade edilir^{3b}.

$$H_{DD} = \mu_H \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \quad (1.16)$$

Çözelti içerisinde moleküller çeşitli yönlerde hareket ettiğinden θ açısı sürekli olarak değişeceğinden manyetik alan H_{DD} de sürekli değişir. durulma çekirdek etrafında salınan (osilasyon) elektrik veya manyetik alanların frekansı, çekirdeğin larmor frekansı ile eşit olduğu zaman meydana gelir. Manyetik alan H_{DD} 'nin sürekli salınımı durulma mekanizması için geçerli olaydır.



Şema 1.15. Dipolar Etkileşmenin Manyetik Alanda Yönlenmesi.

Proton ile doğrudan bağlı olan karbon atomlarının rölausasyonunda rol oynayan en önemli mekanizma dipolar mekanizmasıdır. Bu mekanizmanın rölausasyona katkısını artan sıcaklık ile azaldığı tesbit edilmiştir^{3b}.

Spin-Rotasyon Durulması

Bir molekül içerisinde küçük atom ve atom gruplarının rotasyon hareketleri sonucunda oluşturdukları değişken (fluktasyon) manyetik alanların etkisinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, bir üç grup olan ve serbest bağ dönmesi yapabilen metil grubunda, bu tür bir etki gözlenir. Genelde spin-rotasyon olayı, dipolar durulmayı engeller ve durulma zamanlarını artırır^{3b}.

Paramanyetik Durulma

Dipolar durulma mekanizmasının diğer bir örneği çiftleşmiş elektronlar tarafından meydana getirilir. Elektronun manyetik momenti yaklaşık olarak protonun manyetik momentinin 1000 katı kadardır. Bu nedenle solvent içerisinde bulunan çözünmüş oksijen yada paramanyetik özelliğe sahip safsızlıklar durulmayı hızlandırır. Bunun sonucu olarak da piklerde önemli derecede genişlemeler ortaya çıkar ve ince yarımlar kaybolur. Böyle bir durulma spektrum yorumunu güçleştirir. Paramanyetik durulmanın mahsurlarının yanı sıra faydalari da vardır. Örneğin, bir numunede durulma zamanları çok uzun olan çekirdekler varsa (quaterner karbon atomu gibi) bunların sinyallerini gözlemek zordur. Numuneye bir miktar paramanyetik özellik gösteren Fe–Cr(AcAc)₃ Demir-Krom Asetilasetonat gibi, ilave edilirse sinyal şiddeti artarak belirgin hale gelir^{3b}.

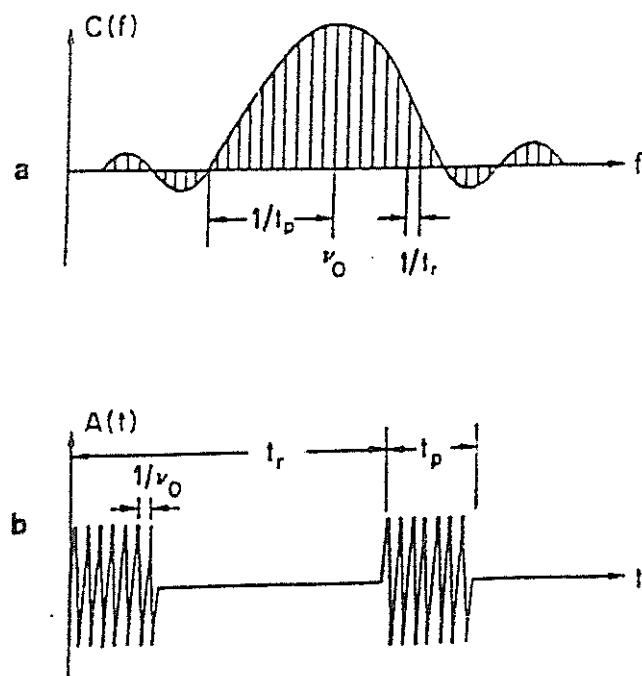
Quadropolar Durulma

Genel olarak spin kuantum sayısı $|I| > 1/2$ olan çekirdeklerde gözlenir. Bu atomlar üzerinde elektron yoğunluğu simetrik olmadığından bir elektrik alan gradiyenti oluşur. Buda durulma süresini etkiler^{3b}.

1.3.6 Puls NMR Spektroskopisi

Rf alanının etkisiyle çekirdeklerin rezonansları için, iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar, çekirdeklerin rezonansı için gerekli frekansların tarama yöntemiyle numune üzerine gönderildiği **CW (Continuous Wave)** yöntemi, digeri ise tüm çekirdeklerin aynı anda rezonans olmasını sağlayan **Puls Yöntemi** veya **Fourier Transform FT Yöntemi**'dir.

Tüm rezonans frekanslarının aynı anda oluşturulması için şiddeti yüksek bir Rf (radyo frekans) puls'una ihtiyaç vardır. FT yönteminde numune üzerine kısa süreli ve yüksek amplitudlu yüksek frekans puls'u gönderilir. Böyle bir puls'un nasıl oluşabileceğini ve farklı Larmor frekanslarında hareket eden protonların nasıl aynı anda rezonansa getirilebileceklerini daha iyi anlamak için, radyo frekans puls'unun karakteristik özelliklerine bakmak gereklidir^{3b}. Bir radyo-frekans puls'unun özelliği tamamen puls'un etki süresine, oluşum süresine (duration time) bağlıdır. Eğer radyo frekans puls'unun oluşum süresi çok uzun ise oluşan elektromanyetik dalga monokromatik olup ve tek bir frekanstan oluşur. Diğer taraftan puls'un etki süresi kısa tutulursa bir ana frekans (taşıyıcı frekans) ve onun sağında ve solunda çeşitli frekanslar oluşur (Şema 1.16).



Şema 1.16 a) Bir puls'un taşıyıcı frekans ve etrafındaki frekanslarla görünümü **b)** Bir puls'un belli sürelerde tekrarı.

Ana frekans ile birlikte oluşan tüm frekanslar aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir.

$$\vartheta_0 \pm \frac{1}{tp} \quad (1.17)$$

ϑ_0 : Ana frekans

tp : Puls süresi, puls genişliği (duration time, puls width)

Böylece bir puls'un bir taşıyıcı frekansı ve onun sağında ve solunda oluşan bir frekans demetinden meydana geldiği ortaya çıkmaktadır. CW yönteminde numune üzerine gönderilen radyo-frekans alanı tek bir frekanstan oluşmakta ve yalnız tek tip çekirdeğin rezonansa getirmektedir. Halbuki FT sisteminde gönderilen puls ile tüm çekirdekler aynı anda rezonansa getirilmektedir. Böylece CW yönteminde 5 dakika içinde gerçekleştirilen rezonans olayı FT sisteminde bir saniyeden daha küçük bir zaman içerisinde meydana gelmektedir. Monokromatik bir radyo-frekans alanı ile bir frekanstan oluşan bin puls'u inceledikten sonra, bunların numune ile olan etkileşimlerini gözden geçirelim.

Monokromatik Bir Radyo-Frekans Numune ile Etkileşimi

Numunemizde tek tip proton olduğunu farzedelim. Örneğin numunemiz CHCl_3 olsun. Rezonans konusunda bahsedildiği gibi toplam mıknatışlaşmanın Rf alanının etkisi olmaksızın z istikametinde yönlendliğini bilinmektedir. x istikametinden gönderilen radyo-frekans alanı (B_1) mıknatışlanma vektörü ile etkileşerek, mıknatışlanma vektörünü y eksenine doğru çevirir. İki manyetik alanın etkileşmesi için, B_1 manyetik alanının frekansı ile M_0 mıknatışlanma vektörünün presesyon frekansları eşit olması gereklidir. Bu durumda ideal etkileşme olur. Mıknatışlanmanın y eksenine çevrilmesi ile xy düzleminde mıknatışlanma gözlenir. Burada bizi ilgilendiren önemli hususlardan biri de mıknatışlanmanın çevrilme açısıdır. Çevrilme açısı ile radyo-frekans alanı arasında aşağıdaki bağlantı vardır^{3b}.

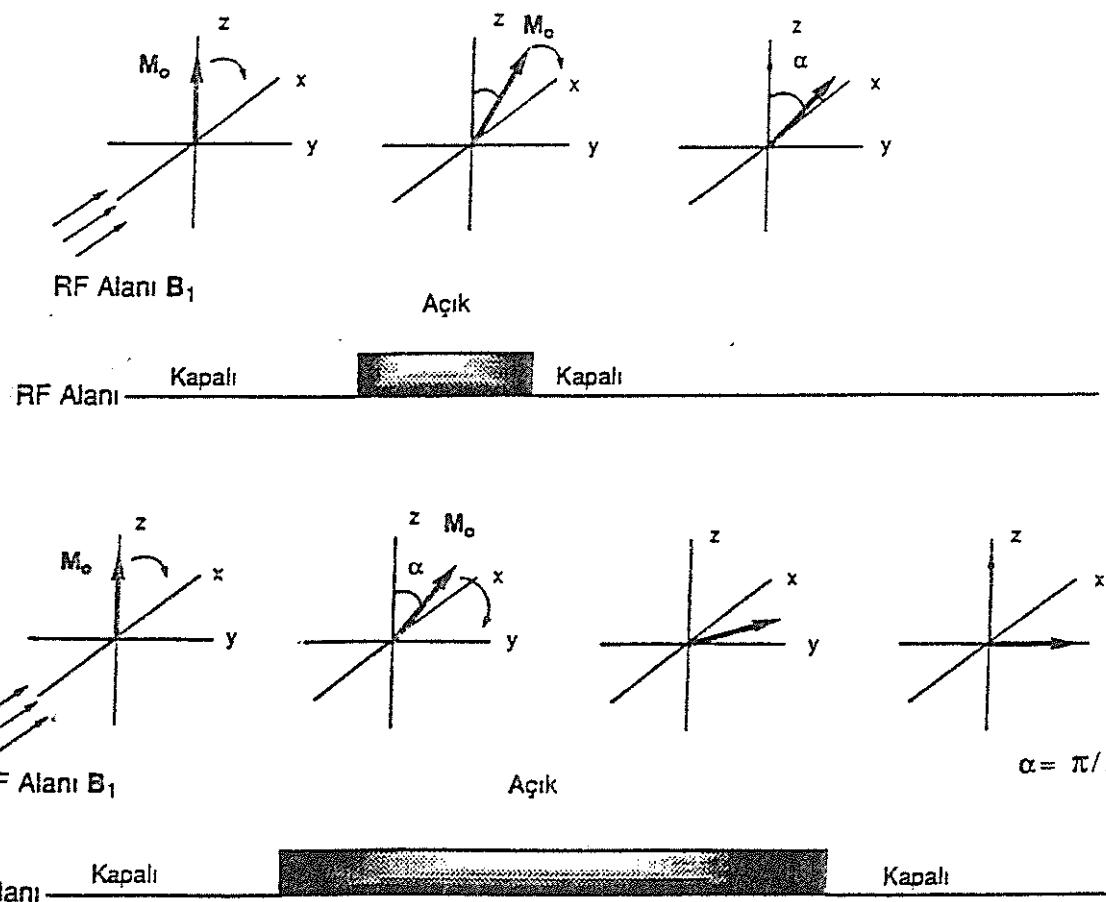
$$\alpha = \gamma B_1 tp \quad (1.18)$$

α = Çevrilme açısı

B_1 = Rf alanı

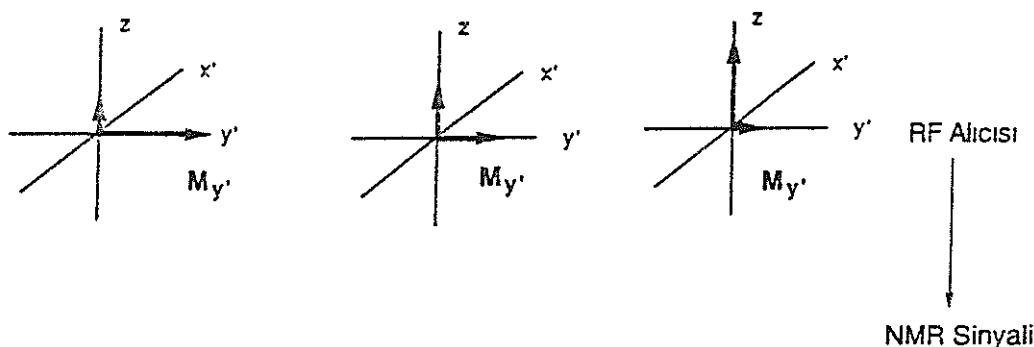
tp = Puls genişliği

Formülden de görüldüğü çevrilme açısı (α), radyo frekans alanının etkisine ve puls genişliğine bağlıdır. Miknatıslanmanın y eksenine çevrilmes ile y yönünde bir miknatıslanma oluşmaktadır ve bu doğrultuda gözlenen volta artışı sinyal olarak bir Rf alıcısı tarafından kaydedilmektedir. Şayet biz miknatıslanmayı y ekseninde ne kadar uzun tutabilsek, numuneden elde edeceğimiz sinyalin şiddetini o oranda artacaktır. bunun içinde Rf alanının (B_1) uzun süre numune üzerine etki ettirmemiş yani uzun süre açık tutmamız gereklidir (Şema 1.17). Çevrilme açısı 90° ile sınırlı değildir, 180° hatta 360° çevrilerek eski konumuna getirilebilir. Yani çevrilme açısı Rf alanının açık tutulma süresine göre değişir. Şimdi de y ekseninde oluşan miknatıslanmanın, Rf alanının (B_1) kesilmesinden sonra y doğrultusundaki miknatıslanmanın değişimini inceleyelim. Bu miknatıslanma daha önce bahsedildiği gibi durulma mekanizmalarına uygun olarak gittikçe azalacak ve eksponansiyel olarak belli bir zaman sonra sıfıra inecektir.



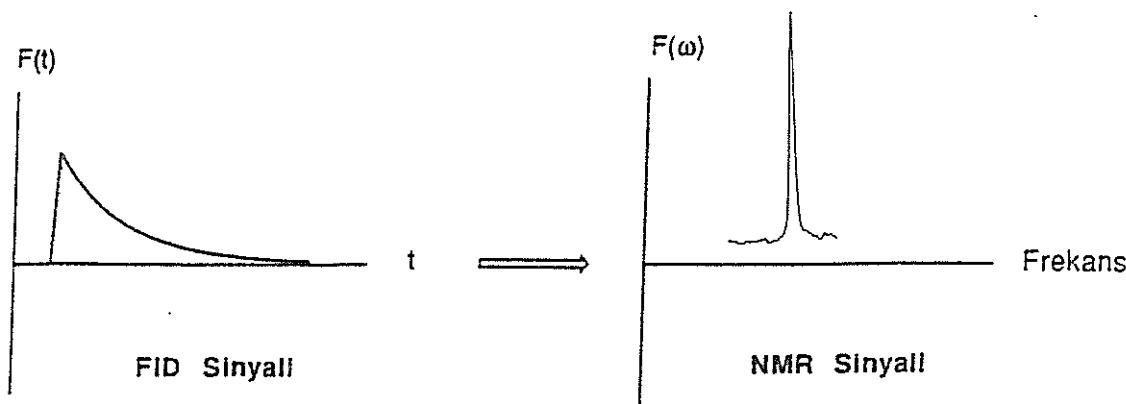
Şema 1.17. Rf alanı B_1 'in miknatıslanma üzerine farklı sürelerde etkisi.

Transverse mıknatıslanmanın sıfır olması bütün çekirdeklerin eski konumlarına dönmüş olması anlamına gelmez. Bu arada bazı çekirdeklerde fazla enerjilerini orgüye vererek geri dönmüş olacaklar. Transverse mıknatıslanma azalırken longitudinal mıknatıslanma da, aynı oranda olmasada artacaktır (Şema 1.18).



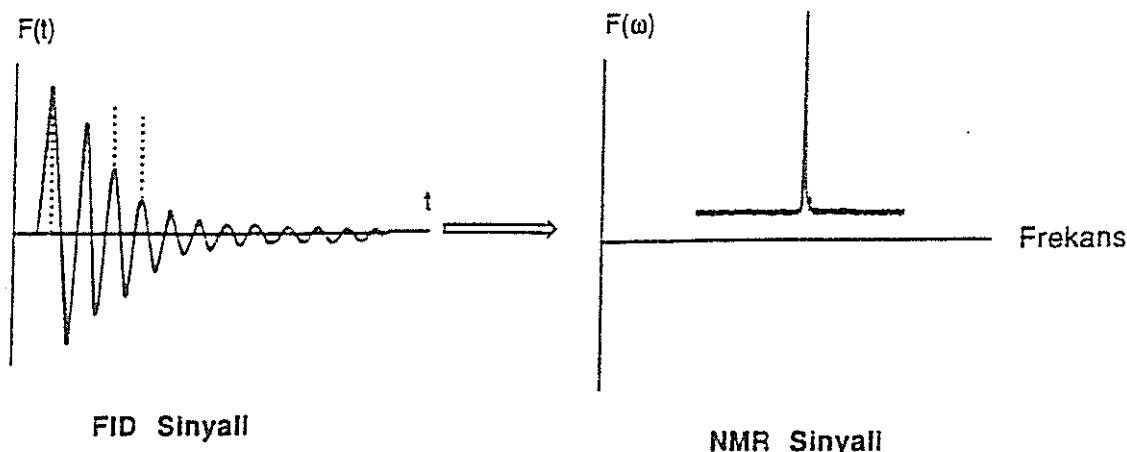
Şema 1.18 Transverse mıknatıslanmanın zamanla azalması ve Longitudinal mıknatıslanmanın artması

Döner koordinat sisteminde, yani y ekseninde transverse mıknatıslanma sabit (statik) olacaktır. Bu mıknatıslanmanın zamanla sıfıra inmesi Rf alıcı bobininde meydana gelen voltajın sıfıra inmesi demektir. Şema 1.19'da bu değişim gösterilmiştir. Bu olay sinyal olarak kaydedilmektedir. Transverse mıknatıslanmanın şema 1.19'da görüldüğü gibi ekponansiyel dönüşümü için mıknatıslanma vektörünün Larmor frekansı ile Rf alanının frekansı aynı olması gereklidir^{3b}.



Şema 1.19. Bir **FID** sinyali ve **FID** sinyalinin **NMR** sinyaline çevrilmiş şekli.

Gözlenen bu sinyale **FID** sinyali denir. FID, ingilizce **Free Induction Decay** kelimelerinin baş harflerinden türemiştir. FID sinyali alıcı bobininde oluşur. Mıknatışlanması (induction) Rf alanı kapalı iken bu alanın etkisi olmaksızın serbest (free) bir şekilde azalmasını (decay) gösteren sinyaldir. Acaba FID sinyali sabit koordinat sisteminde nasıl bir görünüm arz eder? Mıknatışlanması vektörü, sabit koordinat sisteminde Larmor frekansı ile z ekseni etrafında dönerken, bir taraftan da şiddetini zamanla kaybedecektr. O zaman M_y mıknatışlanması vektörünün hareketi sabit koordinatlarda y ekseni doğrultusunda izlendiği zaman, sönüşümlü ve sinüsoidal bir hareket olduğu gözlenecektir (Şema 1.20).

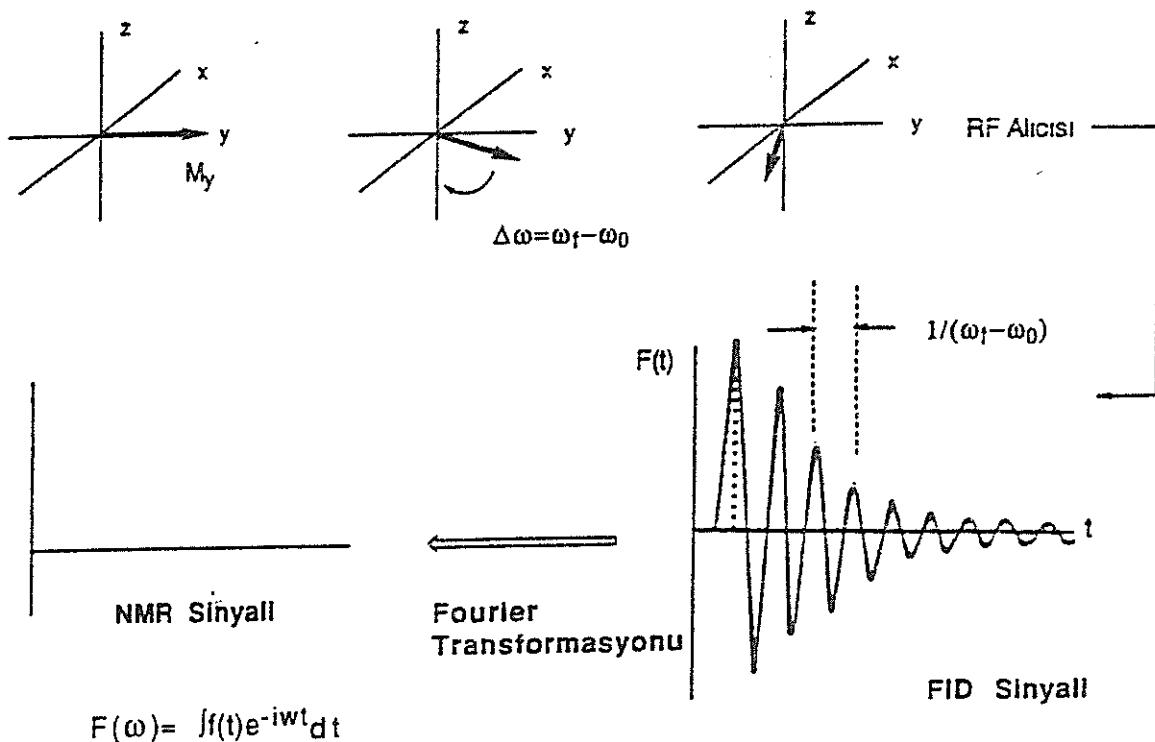


Şema 1.20. Bir **FID** sinyalinin sabit koordinat sisteminde zamanla sönüşümü.

Puls Yöntemi ve Fourier Transformasyon

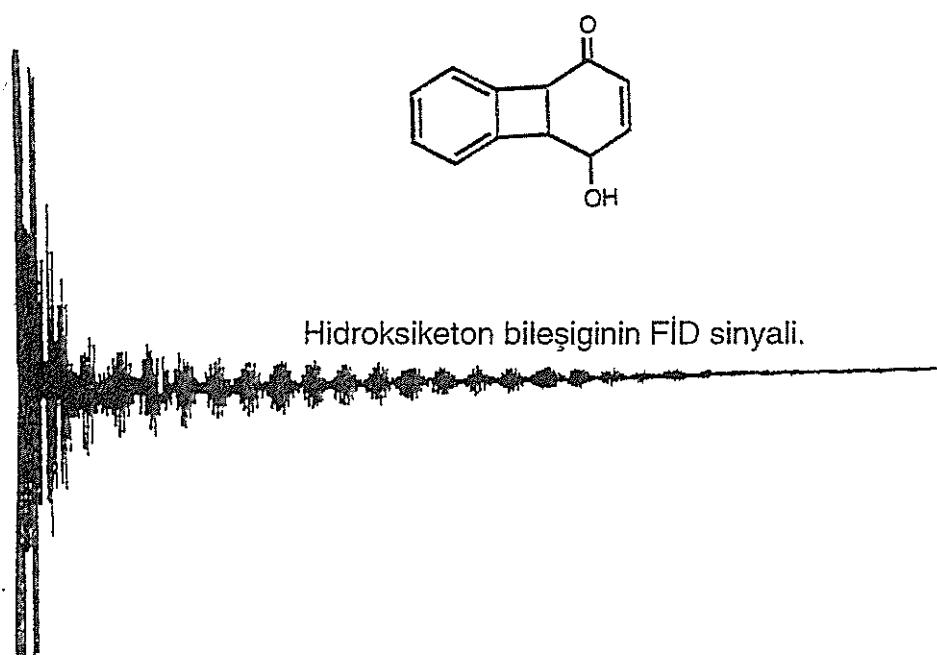
Bir numunede çeşitli protonlar bulunduğu için, bunların rezonans frekansları da farklı olacaktır. FT sisteminde protonların tümünün aynı anda rezonans olmaları gereklidir. Numunemizde iki farklı protonun olduğunu düşünelim. Bu protonlardan birisi Larmor frekansı ω_0 ile, diğer ise biraz daha hızlı olarak frekans ω_f ile hareket etsin. Numune üzerine bir puls gönderelim. Bu puls'ta her iki protonu da rezonansa getirecek frekanslar mevcut olacaktır. Puls'tan

sonra her iki mıknatışlanma vektörü de y eksenine doğru çevrilecektir. Döner koordinat sisteminde bu iki vektörün hareketleri farklı olacaktır. Döner koordinat sisteminin frekansında hareket eden vektör, döner koordinat sisteminde sabit kalırken diğer vektör, döner koordinat sisteminin frekansından daha hızlı olduğu için, sabit kalmayıp rotasyon hareketine devam edecektir. Böyle bir durumda iki ayrı FID sinyali meydana gelecektir. Bu sinyallerden birisi şema 1.19 da görüldüğü gibi eksponansiyel sönübümlü diğeri ise şema 1.20 de görüldüğü gibi eksponansiyel ve sunisidal sönübümlü olacak ve bu FID sinyalleri üst üste çakışık bir şekilde kaydedilecektir. Bir numunede daha fazla proton olacağı için FID sinyallerinin görünümü daha da karışık olacaktır^{3b}. Şimdi tekrar iki protonun rezonansına dönelim. Mıknatışlanma vektörlerinden biri döner koordinat sisteminde sabit kalırken, diğer mıknatışlanma vektörü belli bir frekans ile hareket edecektir. Daha hızlı hareket eden vektörün frekansı ω_f döner koordinat sisteminin frekansından ω_0 farklı olduğundan, bu vektör döner koordinat sisteminde, iki frekans arasındaki fark kadar bir frekans farkı $\Delta\omega$ şema 1.21'de gösterildiği gibi FID sinyali içerisinde bulunacaktır.



Şema 1.21 RF Alan frekansı ω_f ile Larmor Frekansı ω_0 'ın eşit olmadığı zaman bir FID sinyalinin görünümü ve frekans farkının gösterilişi.

Sinüsidal ve eksponansiyal sönüştümlü FID sinyalinde amplitutlar arasındaki fark, iki rezonans frekansı arasındaki farkı vermektedir. Böylece FID sinyali bir protonun rezonans frekansının, taşıyıcı frekanstan olan uzaklıği hakkında kesin bilgi içermektedir. Makroskopik bir numune düşünelim. Bu numunede bulunan her farklı proton belli bir frekansa sahip olacaktır. Ayrıca her çeşit proton için ayrı bir FID sinyali meydana gelecektir. Bu FID sinyallerinin tümünde amplitutlar arasındaki frekans farkı, doğrudan rezonans frekansının taşıyıcı frekanstan olan uzaklığını, başka bir deyimle kimyasal kayma değerini içermektedir. Makroskopik numuneden toplanan çeşitli FID sinyalleri bir bilgisayar aracılığı ile kaydedilir. Monitorda gözlenen FID sinyali komplike bir görünüm arzeder (Şema 1.22).



Şema 1.22 Makroskopik bir numuneye ait **FID** sinyali

FID sinyalleri bilgisayarlarda kaydedilmiş zamana bağlı fonksiyonlardır. Halbuki NMR spektrumları frekansa bağlı fonksiyonlar olup, frekansın pik şiddetine göre çizilmesiyle oluşan grafiklerdir. FID sinyallerinde frekans bilgileride saklıdır. Bu nedenle FID sinyalinin, yani zaman fonksiyonun frekans fonksiyonuna çevrilmesi gerekmektedir. Böyle bir çevirme Fourier transformasyon denilen matematik teknigi ile yapılmaktadır. Bir numunenin

NMR ölçümlü için yeterli değil veya numunede bulunan çekirdeklerin hassasiyetleri az ise, yorum yapabilecek NMR spektrumlarının alınabilmesi için, o numunededen yüzlerce, gerekirse binlerce FID sinyalının kaydedilerek bilgisayarda akümüle edilmesi gerekmektedir. FT sisteminin bize sağladığı en büyük yarar tüm çekirdeklerin 10^{-2} sn gibi çok kısa sürede rezonans olmalarıdır. Birden fazla NMR sinyali kaydetmek istiyorsak (^{13}C spektrumlarında) FT sistemini uygulamak zorundayız. Bir numunededen iyi bir spektrum kaydedebilmek için (yeterli sayıda sinyal/gürültü oranını elde etmek) numune üzerine yeterli sayıda puls göndermemiz gereklidir. Puls sistemi ile çalışan cihazlarda, bekleme zamanı (**Delay time**) çok önemlidir. Eğer çekirdeklerin durularak eski konumlarına gelmeden, numune üzerine puls gönderilirse o numunededen sinyal alınmaz. Protonların rolaksasyon zamanları kısa olduğundan, çekirdekler hemen eski konumlarına dönerler. Karbon çekirdeklerinin rolaksasyon zamanları uzun olduğu için puls'lar arasında bekleme yapılması gereklidir. Puls'lar arasında zaman çok kısa tutulursa doygunluk (saturation) olur, bazı sinyaller gözlenemez^{3b}. Bir numunedede sinyal şiddetini artırmanın diğer bir yolu, puls'un etki süresi (puls genişliği) tp'nin uzun tutulmasıdır. Çünkü 1.18'e göre

$$\alpha = \gamma B_1 tp$$

çevrilme açısı tp ile doğru orantılıdır. Eğer puls genişliği uzun tutulursa, mıknatışlanma konisi y ekseniinde o kadar çok fazla değere sahiptir. Bu da sinyal şiddetinin artması anlamına gelir. Ancak bu olay numune üzerine 1 puls gönderileceğe doğrudur. Fakat çoğu kez numune üzerine 1'den fazla puls gönderildiği için puls genişliğini artırmak puls'lar arası bekleme süresini artıracağı için bir zaman kaybı ortaya çıkar. ^1H -çekirdekleri için en uygun puls genişliği pw=12 ms, ^{13}C için pw = 6 ms 'dir.

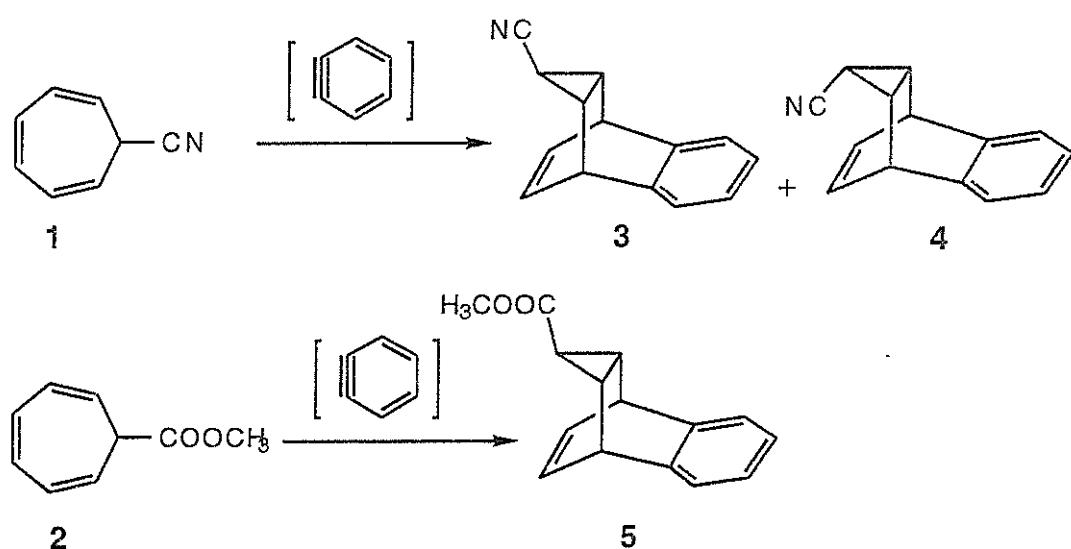
1.4. Çalışmanın Amacı

Sentezleri bölümümüzde gerçekleştirilen bazı benzhomobarelen türevleri ve benzobisiklo[3.2.1] ve [2.2.2]oktan sistemlerinin NMR cihazı ile konstitüsyon ve kanfigurasyonları tayin edilecek ve yapıları tartışılmacaktır. Daha sonra bu bileşiklerin bazlarının T_1 longitudinal durulma süreleri belirlenecek ve guruplar arasındaki kompresyon ile longitudinal durulma arasında gözlenen değişimler yorumlanacaktır.

2. MATERİYAL VE YÖNTEMLER

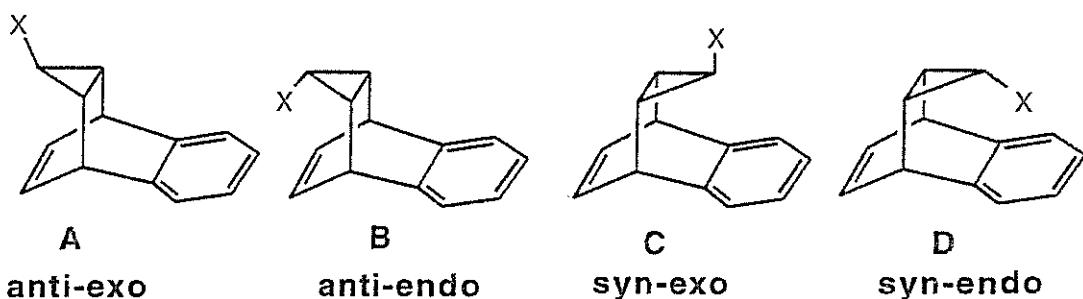
2.1. Bazı Benzhomobarraien Türevlerinin Nükleer Manyetik Rezonans Spektral Analizleri

Benzhomobarrelenler elektrofilik katılma reaksiyonları⁵ ve di- π -metan düzenlenmesi⁶ veren, sterokimyasal açıdan oldukça ilginç bileşiklerdir. Yakın geçmişte Balci⁷ ve grubu tarafından 7-sübstitüe sikloheptatrien-norkaradien sistemlerine, benzının katılmasıyla, bazı benzhomobarrelen türevleri sentezlenmiştir. Sikloheptatrien-norkaradien dengesi oluşturan 7-sübstitüe sikloheptatrien 1 ve 2'ye benzinin katılmasıyla, 3 izomer sentezlenmiştir (Şema 2.1).



Şema 2.1

7-Siyano-sikloheptatrien'e benzinin katılmasıyla iki ayrı ürün 3 ve 4 oluşurken, metil-7-sikloheptatrien karboksilat ile olan reaksiyondan yanlış tek ürün 5 oluşmaktadır. Teorik olarak bu reaksiyon sonucu, iki ayrı izomerizasyon merkezi olması nedeniyle toplam 4 farklı ürünün oluşması mümkündür (Şema 2.2).



Şema 2.2. 7-Sübstitüe sikloheptatrien'le benzinin reaksiyonundan oluşması beklenen izomerlerin yapıları

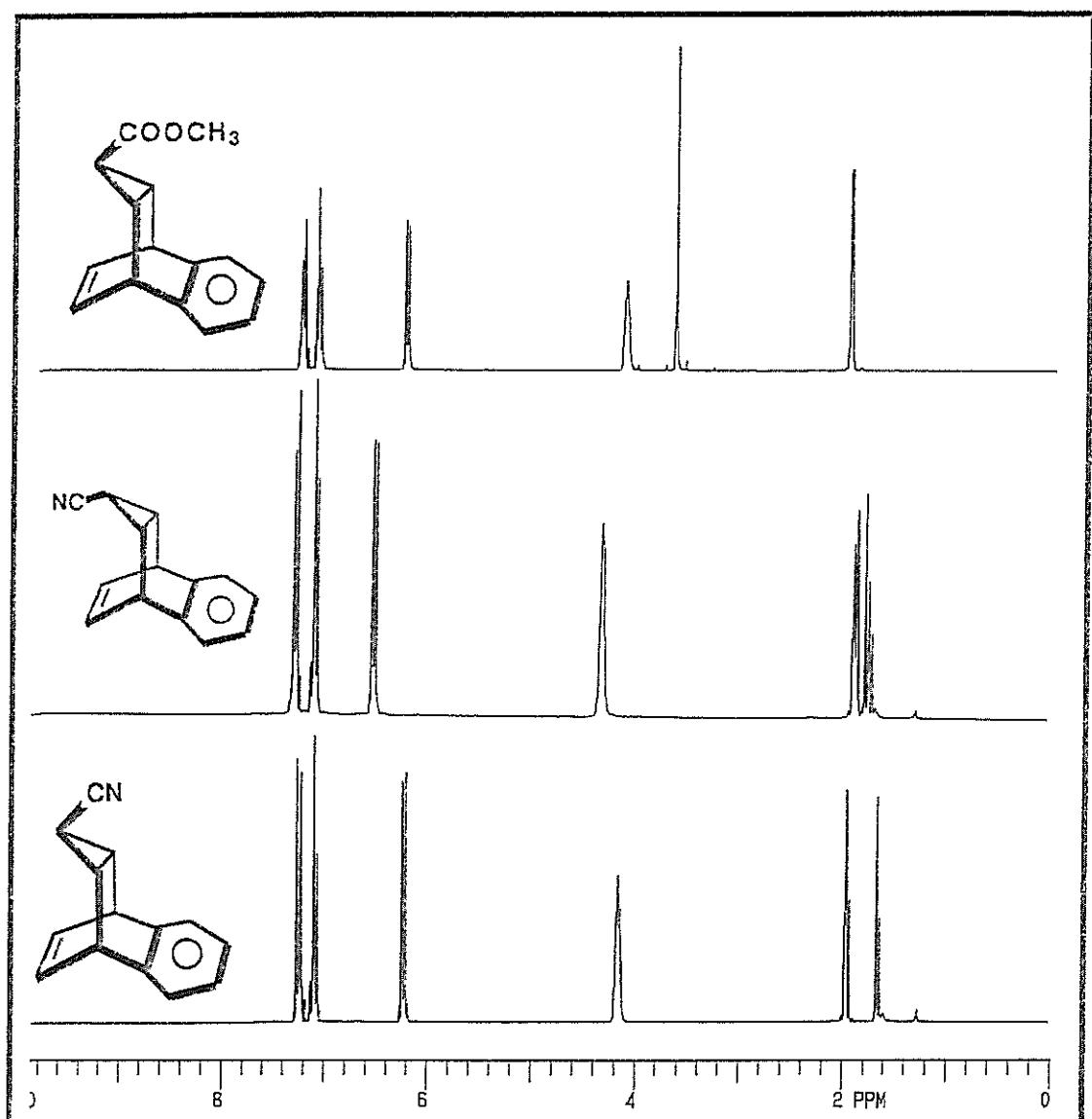
Normal ^1H -, ^{13}C -NMR spektrumlarının analizi sonucu sentezlenen moleküller (3, 4 ve 5) konstitusyonları doğru olarak analiz edildi. Ancak konfigurasyonları kesin olarak tesbit edilemedi. Daha sonra yapılan özel NMR ölçüm teknikleri ile konfigurasyonlar belirlendi. Reaksiyon sonucu oluşan 3, 4 ve 5'in kimyasal kayma değerleri tablo 2.1, 2.2 ve 200 MHz ^1H -NMR, 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları şekil 2.1, 2.2'de görülmektedir.

Bileşik	H _{9,12} AA'BB' -	H _{10,11} Sistemi	H _{3,4} AA'XX' -	H _{2,5} Sistemi	H ₁₆ AB ₂ -	H ₇ Sistemi	OCH ₃ Singlet
3	7.26	7.11	6.22	4.16	1.94	1.65	-
4	7.25	7.08	6.55	4.30	1.85	1.72	-
5	7.24	7.10	6.24	4.13	1.96	1.96	3.65

Tablo 2.1. Benzhomobarrelen 3, 4 ve 5'in protonlarına ait kimyasal kayma değerleri

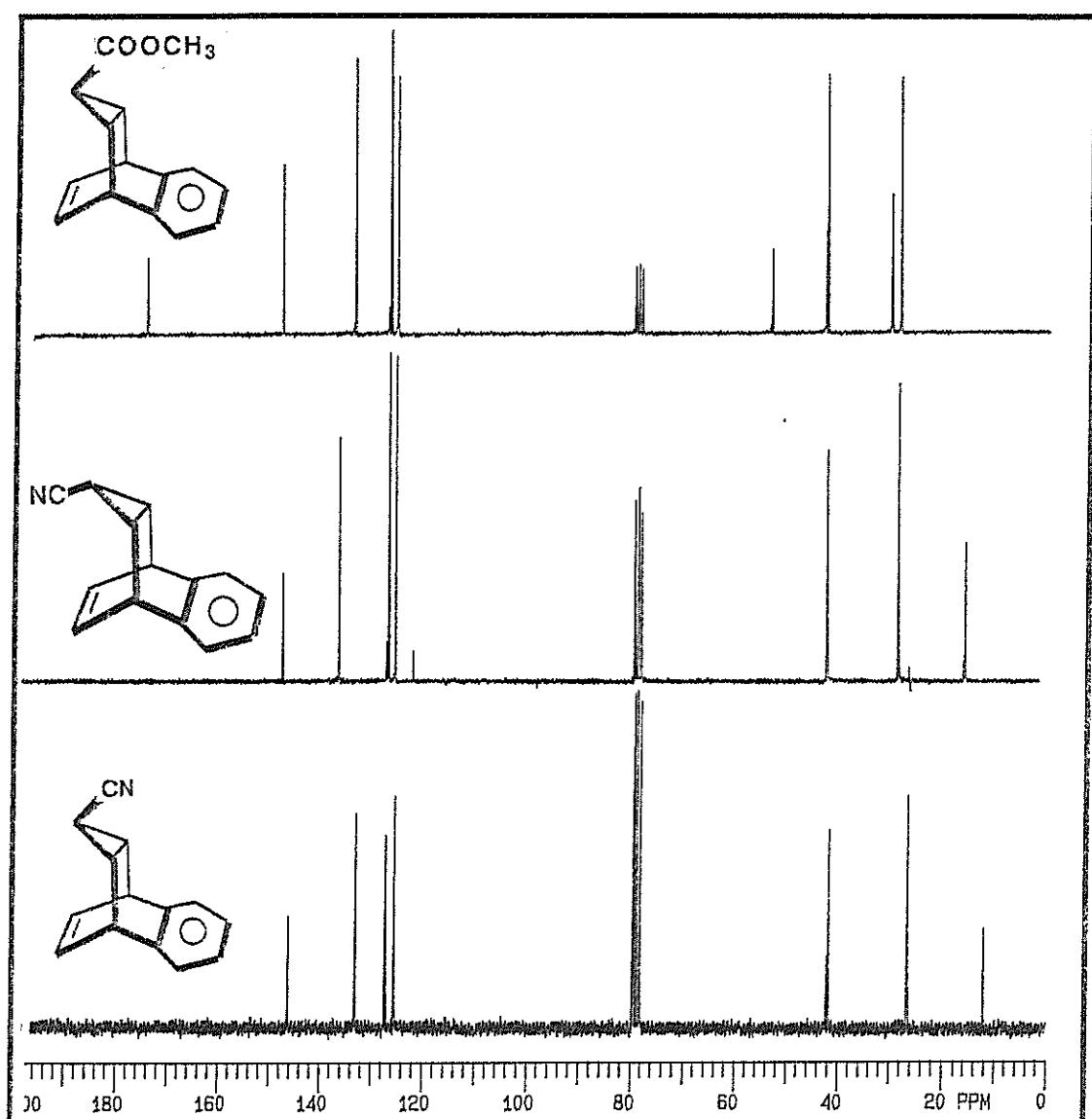
Bileşik	C ₈₉₁₃	C _{3,4}	C _{10,11}	C _{9,12}	C _{2,5}	C _{1,6}	C ₇	Substituent
3	144.15	131.27	125.35	123.65	40.24	24.72	10.35	120.80
4	145.66	134.56	129.06	123.46	40.37	28.58	14.07	120.04
5	145.82	131.68	124.86	123.27	48.89	28.19	26.54	172.40

Tablo 2.2. Benzhomobarrelen 3, 4 ve 5'in karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri.



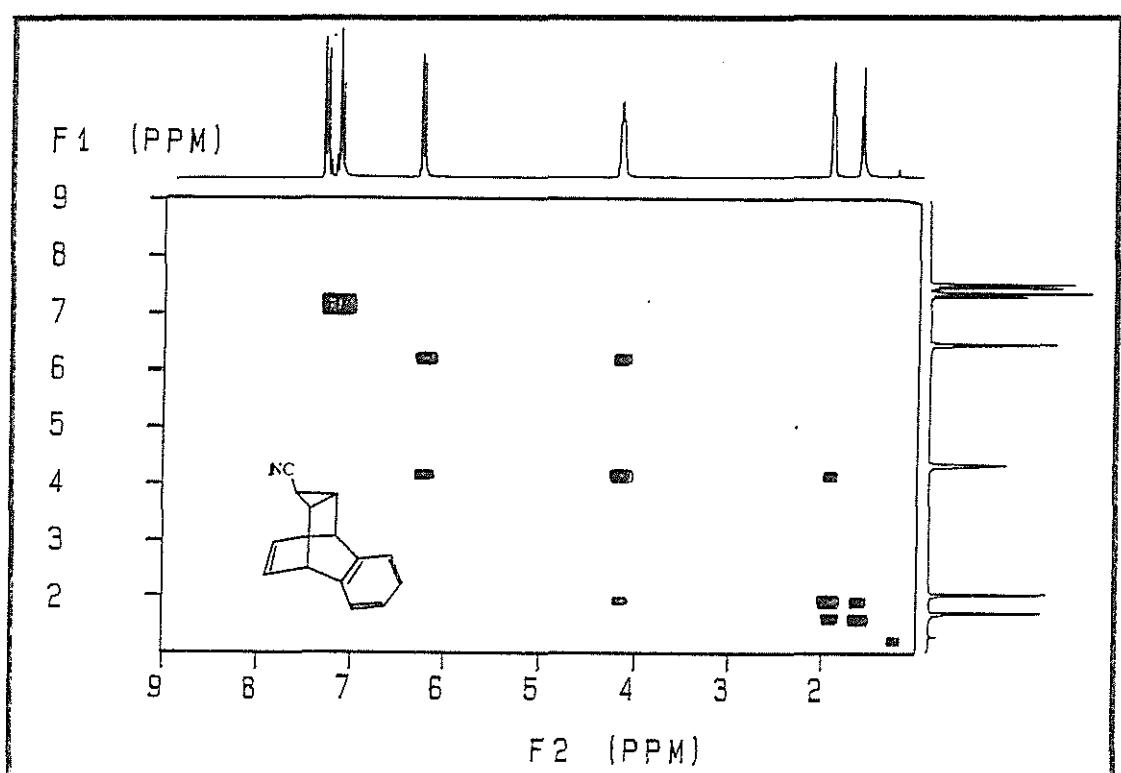
Şekil 2.1. Benzhomobarrelen 3, 4 ve 5'in 200 MHz ^1H -NMR Spektrumları (CDCl_3).

Şekil 2.1'deki ^1H -NMR spektrumlarına göre, aromatik protonlar simetrik yapıdan beklenildiği gibi bir AA'BB' sistemi vererek rezonans oldukları görülmektedir. Olefinik protonlar ve köprübaşı protonları bir AA'XX' sistemi oluşturarak rezonans olurken, sistemin (XX') kısmı, siklopropan protonlarıyla da uzak mesafe etkileşmesini göstermektedir. Ayrıca 3 ve 4'de siklopropan protonları köprübaşı protonlarıyla etkileşerek AB₂ sistemi oluştururken, 5'in ^1H -NMR spektrumu, siklopropan protonlarının dejenere olduklarını ve singlet olarak rezonansını göstermektedir.



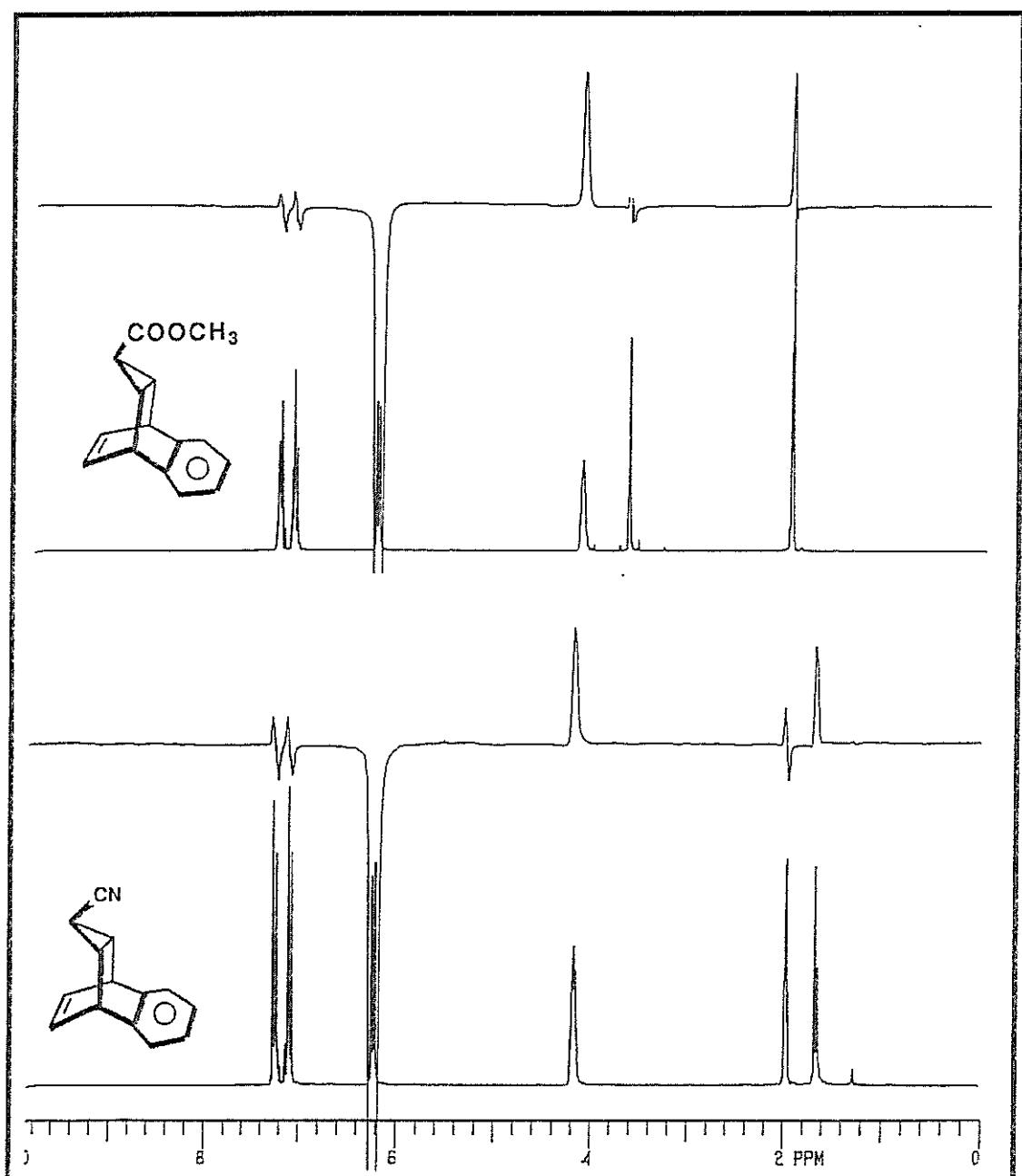
Şekil 2.2. Benzhomobarrelen 3, 4 ve 5'in 50 MHz ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3).

Protonların konstitüsyonları benzhomobarrelen 3'de 2 boyutlu NMR Spektroskopisi **COSY** (Homonuclear Correlated Spectroscopy) spektrumuyla desteklendi (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Benzhomobarrelen 3'ün COSY Spektrumu (CDCl_3)

Benzhomobarrelen sistemlerinin bu Şekilde konstitüsyon tayini yapıldıktan sonra, gerek siklopropan halkasının konfigurasyonu (**syn**, **anti**) ve gerekse sübstitüentin kofigurasyonunu (**endo** **exo**) belirlemek için 3 ve 5'in NOE-Diff(Nuclear Overhauser Effect) spektrumları kaydedildi (Şekil 2.4). Benzhomobarrelen 3'ün olefinik protonlarının işinlandırılmasıyla, $\Delta\delta=1.65$ ppm'de triplet olarak rezonans olan siklopropan üç protonuyla köprübaşı protonunun rezonans sinyallerinde bir artış kaydedilirken, benzhomobarrelen 5'de olefinik protonların işinlandırılması ile köprü başı protonları ve singlet olarak rezonans olan siklopropan halkasına ait protonların rezonans sinyallerinde kısmi bir pik artışı gözlandı. Bu gözlemler olefinik protonlarla siklopropan üç protonunun aynı uzayı paylaştığını, başka bir ifadeyle siklopropan halkasının 3 ve 5'de **anti** ve nitril grubunun da **exo** konumda olduğunu kesin olarak ortaya koymaktadır. Ayrıca siklopropan protonları arasındaki etkileşme sabiti $J=3.3$ Hz (trans etkileşme), nitril grubunun yönünün **exo** olduğunu destekledi.



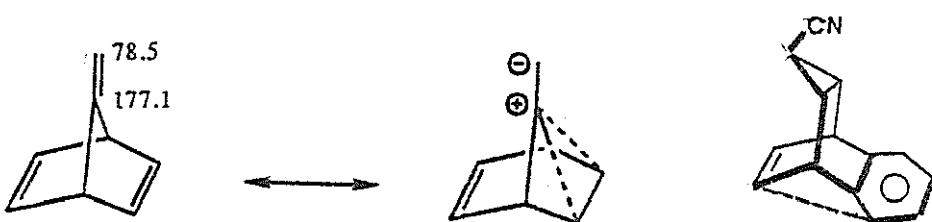
Şekil 2.4.Benzhomobarrelenler 3 ve 5'in 200 MHz ^1H -NOE-Diff Spektrumları (CDCl_3).

Bu sonuçlara dayanarak benzhomobarrallen 3 ve 5'in A yapısında olduğu kesin olarak belirlendi. Diğer taraftan 4'ün ^1H -NMR spektrumunda, siklopropan protonları arasındaki etkileşme sabiti $J=7.8$ Hz (cis etkileşme), nitril grubunun 4'de **endo** yönünde olduğunu göstermektedir.

Siklopropan protonlarının endo yada exo yönlenmeleri, 3 ve 4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından da görüldüğü gibi bu protonların rezonanslarını fazla etkilemediğini gösteriyordu. Bunun nedenini şöyle izah etmek mümkündür. 3'de siklopropan halkasındaki H_7 protonu çift bağın perdeleme bölgesinde kalarak diamanyetik halka akımından dolayı daha yukarı alanda rezonans olması gereklidir. Oysa H_7 protonu beklenenden daha fazla yukarı alanda rezonans olmadığı görülmektedir. Bu da H_7 protonunun, birbirlerini kısmen elimine eden zıt yönlü iki etkinin tesiri altında kaldığını göstermektedir. Bu etkilerden biri çift bağ elektronlarının sebep olduğu anizotropiden kaynaklanan perdeleme etkisi, diğer ise komşu π -elektronları ve siklopropan halkasındaki sterik itmeden kaynaklanan Van Der Walls etkisidir. İkinci etki protonun çevresindeki elektron yoğunluğunun deform olmasına dolayısıyla proton çevresinde elektron yoğunluğu azalacağı için H_7 protonunun daha aşağı alanda rezonans olması gereklidir. H_7 protonunun beklenenden daha fazla aşağı alanda rezonans olmaması çift bağ elektronlarının sebep olduğu manyetik anizotropiden kaynaklanmaktadır. Böylece zıt yöndeki bu iki etki H_7 protonunun rezonanslarının beklenenden daha fazla etkilemediğini ortaya koymaktadır⁸.

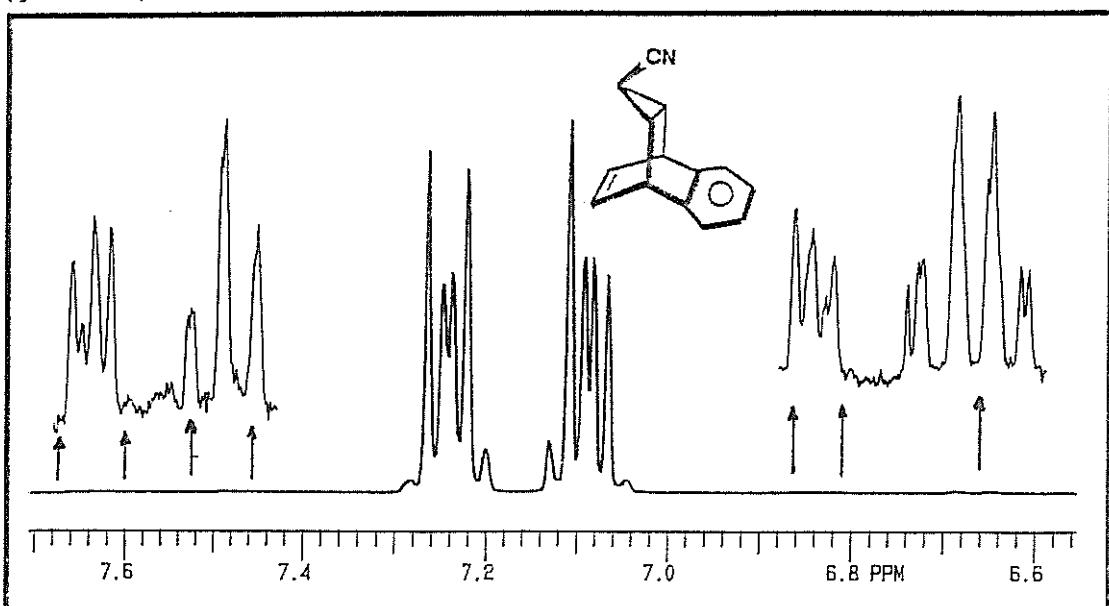
Benzen halkasına ait olan sinyallerin analizi

Bazı siklik alkenlerin kimyasal kayma değerleri incelendiği zaman dikkatimizi çeken bazı noktalarla karşılaşmaktayız. Örneğin 7-metilennorbornadien'in ^{13}C -kimyasal kayma değerleri oldukça ilginçtir (Şema 2.3). Metilen karbonlarından biri 177.1 ppm'de rezonans olurken, diğer karbon atomu 78.5 ppm'de rezonans olmaktadır. Bu fark çift bağa bağlı farklı sübstiyentlerin varlığı ile açıklanabilecek bir fark değildir. Exo siklik çift bağ benzonorbornadien halkasında bulunan çift bağılarla bir homokonjugasyon oluşturmaktır,,bu homokonjugasyon sonucu çift bağıda önemli bir yük polarizasyonu meydana getirmektedir. Negatif yük üç karbon atomunda lokalize olduğu için bu karbonun kimyasal kayma değeri anormal derecede yukarı alana kayarken, pozitif yükün lokalize olduğu diğer karbon atomu da anormal derecede aşağı alana kaymaktadır^{3b}. Buna benzer bir homokonjugasyon ve bağ lokalizasyonunun benzhomobarrelen türevlerinde de olup olmadığını tesbit etmek için 3'deki benzen halkasına ait protonların rezonans sinyalleri analiz edildi.



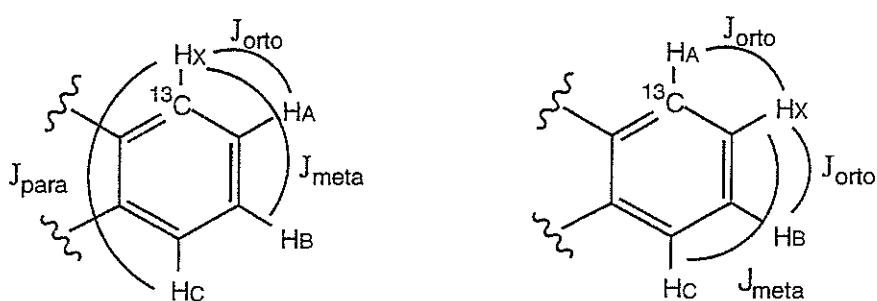
Şema 2.3

Benzen halkasında bir bağ lokalizasyonu ve benzen halkası elektronları ile çift bağ elektronları arasında homokonjugasyonun tespit edilmesi için önce benzen halkasına ait α - $, \beta$ -protonlarının belirlenmesi gerekir. Daha önceki belirtildiği gibi aromatik protonlar bir AA'BB' sistemi vererek rezonans olmaktadır. $\Delta\delta=7.2$ ppm'de bir simetri merkezi oluşturan AA'BB' sistemine ait rezonans sinyalleri, simetriden dolayı eşit görünümdedir. Bu sinyallerden hangilerinin α -, hangilerinin β -protonlarına ait olduğunu tespit etmek zordur. Bunun için uydu sinyallerine ihtiyaç vardır. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu içindeki uydu sinyallerinin analizi ile α - $, \beta$ -protonlarının tespiti kolayca sağlanabilir. AA'BB' sisteminin sağ ve sol tarafında kalan küçük yarılmalar $\Delta\delta=7.66$, 7.48 ppm ve bunların açılmış şekli üst kısmda uydu sinyallerini göstermektedir (Şekil 2.5).



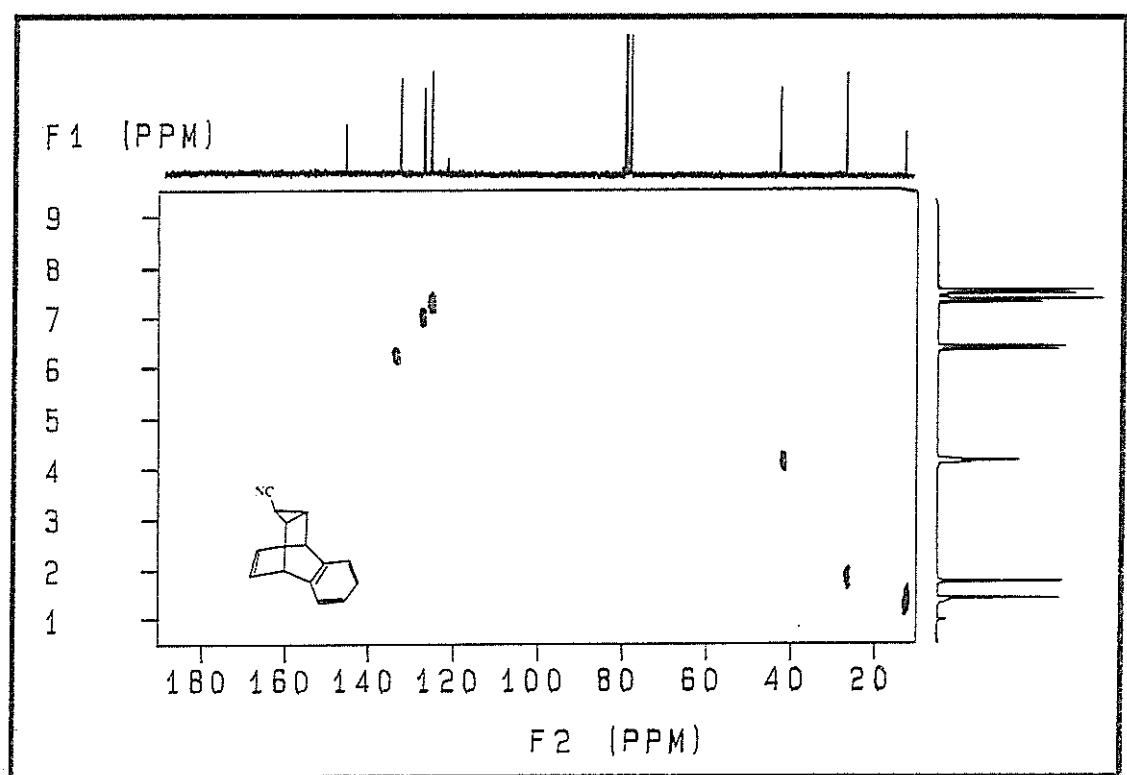
Şekil 2.5. Benzhomobarrelen 3'ün benzen protonlarına ait ^{13}C -uydu Spektrumu (CDCl_3).

Açılmış haliyle en solda bulunan uydu sinyali, $\Delta\delta=7.25$ ppm'de rezonans olan AA'BB' sisteminin sol tarafında bulunan sinyallerine aittir. Diğer ise $\Delta\delta=7.1$ ppm'de rezonans olan AA'BB' sisteminin sinyallerine aittir. En soldaki uydu sinyalleri arasındaki toplam etkileşme sabiti $J=11.5$ Hz, diğer ise $J=18.4$ Hz olarak hesaplandı. Bu etkileşme sabitlerini benzen halkasında daha önce hesaplanan değerlerle kıyaslandı (Şema 2.4).



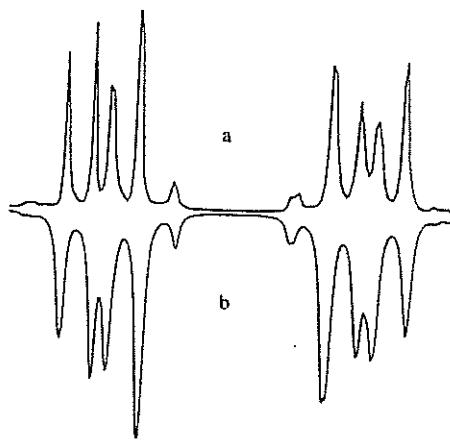
Şema 2.4

Benzen halkasındaki α -protonunun etkileşme sabiti $J=J_{\text{ortho}}+J_{\text{meta}}+J_{\text{para}}=11$ Hz, β -protonunun etkileşme sabiti $J=J_{\text{ortho}}+J_{\text{ortho}}+J_{\text{meta}}=18$ Hz'dir. Görüldüğü gibi, uydu sinyalleri arasındaki etkileşme sabiti ile daha önce belirlenen benzen halkasına ait α -, β -protonlarının etkileşme sabitlerinin birbirine çok yakın olduğu ortaya çıktı. Bu sonuca dayanarak $\delta=7.2$ ppm'deki sinyallerin α -, $\delta=7.1$ ppm'deki sinyallerin ise β -protonlarına ait olduğu tesbit edildi. Benzen halkasındaki α -, β -karbonlarının kesin yerleri HETCOR (Heteronuclear Correlation Spectroscopy) ile belirlendi (Şekil 2.6). HETCOR spektrumundaki kontur grafiği izlerinden daha yukarı alanda rezonans olan α -protonunun, daha aşağı alanda rezonans olan β -karbonu ile korrele olduğu ortaya çıktı. Böylece benzen halkasında C₂ ve C₆ karbonları arasında γ -gauch etkinin varlığı HETCOR spektrumu vasıtasyyla tesbit edildi. AA'BB' sisteminin analizinin doğruluğunu desteklemek için bilgisayar programları kullanılarak 3'ün spin simulasyonu (spin simulation) kaydedildi (Şekil 2.7). Deneysel olarak kaydedilen AA'BB' sistemine ait sinyallerin etkileşme sabitleri ve kimyasal kayma değerlerine yakın değerler verilerek iterasyon yapıldı. Bir çok iterasyondan sonra 0.0075 Hz'lik bir hata payı ile AA'BB' sistemine ait sinyaller teorik olarak kaydedildi.



Şekil 2.6. Benzhomobarrelen 3'ün HETCOR Spektrumu (CDCl_3).

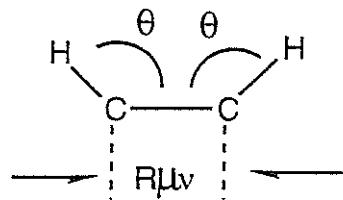
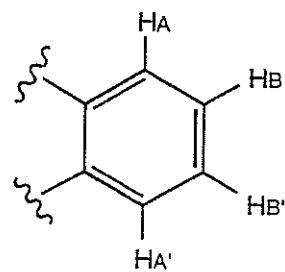
Böylece deneysel spektrum ile teorik spektrumun uyum içerisinde olduğu ortaya çıktı.



Şekil 2.7. a)Deneysel spektrum b)Teorik spektrum

Teorik hesaplamalar¹⁰ ve deneysel sonuçlar düzlemsel yapıya sahip doymamış hidrokarbonlarda C-C bağ uzunluğu, $R_{\mu\nu}$ ve HCC valans açısı ϕ 'nın visinal H-H etkileşme sabitlerine bağlı olduğunu gösterdi.

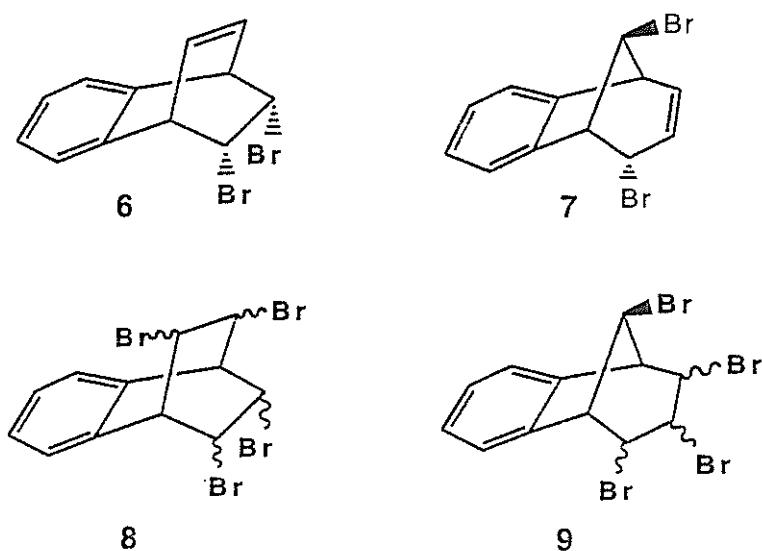
$J_{AB} = 7.06 \text{ Hz}$ $\nu_A = 1448.06 \text{ Hz}$
 $J_{BB'} = 7.44 \text{ Hz}$ $\nu_B = 1420.21 \text{ Hz}$
 $J_{AB'} = 1.56 \text{ Hz}$
 $J_{AA'} = 0.41 \text{ Hz}$



Bu sonuçlara dayanarak kimyasal kayma ve etkileşme sabitlerinin aşırı bir değişiklik göstermemesi, benzhomobarrelen türevlerinde bağ lokalizasyonu ve çift bağ π elektronları ile benzen halkası arasında önemli bir homokonjugasyonun olmadığı belirlendi.

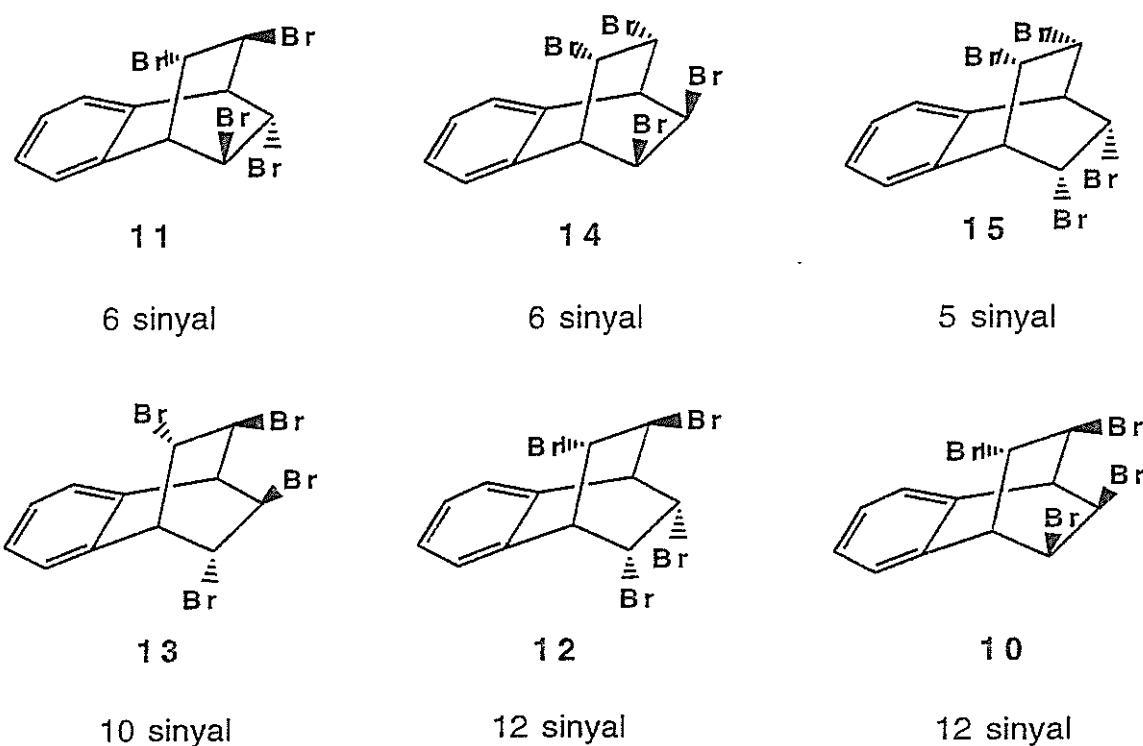
2.2. Benzobisiklo[2.2.2], [3.2.1]Oktan Sistemlerinin Konfigurasyon ve Konstitusyon Tayini.

Balci¹¹ ve grubu [2.2.2] ve [3.2.1] iskelet yapısındaki dibromür **6** ve **7**'nin değişik şartlarda brominasyonunu inceleyerek [2.2.2] iskelet yapısında **8** tipi ve [3.2.1] iskelet yapısında **9** tipi ürünler izole etmişlerdir (Şema 2.5).



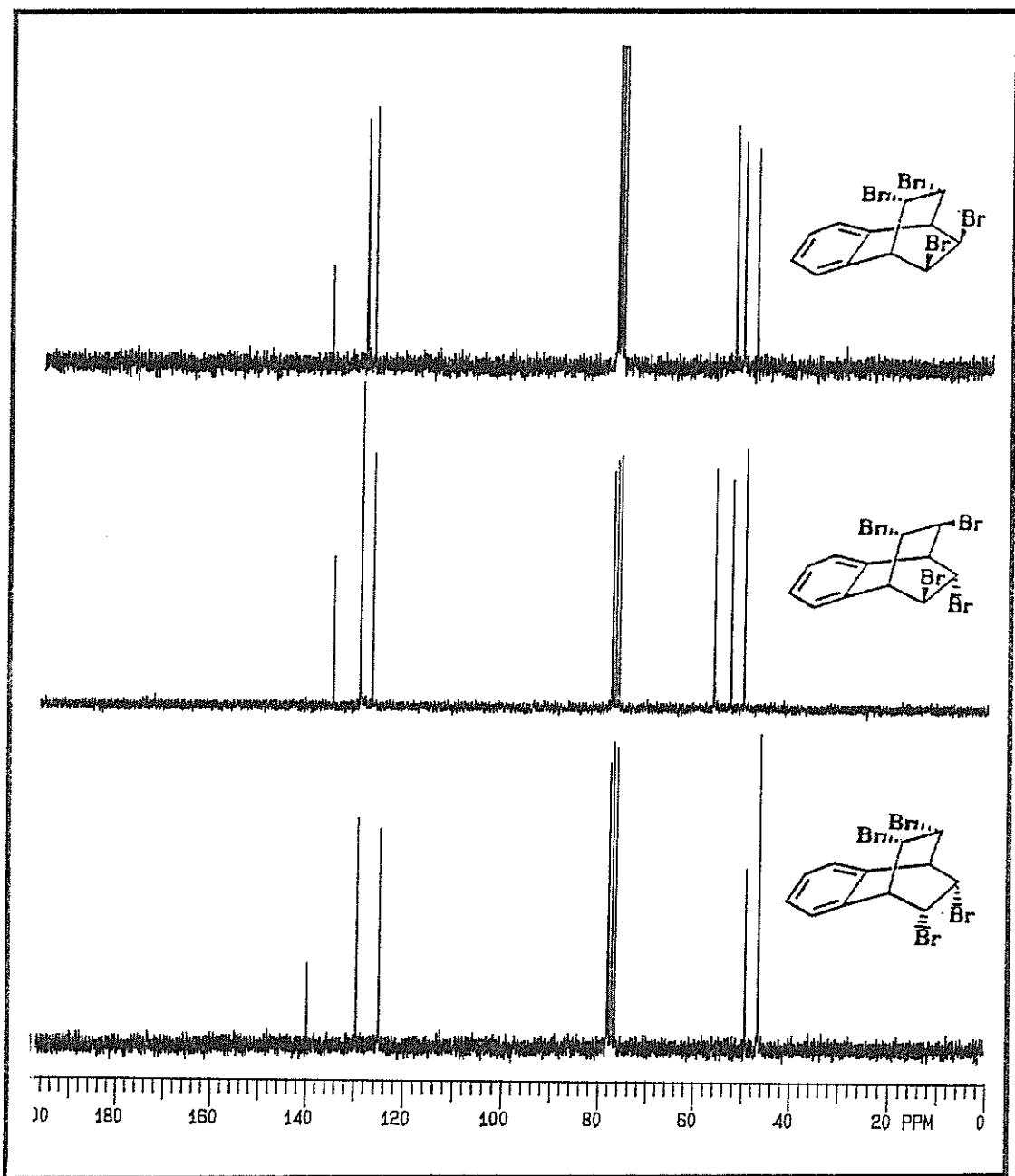
Şema 2.5

Kimyasal dönüşümlerle izole edilen [2.2.2] iskelet yapısına sahip 8 tipi moleküllerin konstitusyon tayinlerini spektral olarak aydınlatmak oldukça kolaydır¹⁴. Moleküllerin ¹H-NMR ve özellikle ¹³C-NMR spektrumları yapıları hakkında önemli bilgi vermektedir. Bu moleküller farklı simetri elemanlarına sahip olduklarıdan dolayı ¹³C-NMR'daki sinyal sayıları farklılık gösterir (Şema 2.6).



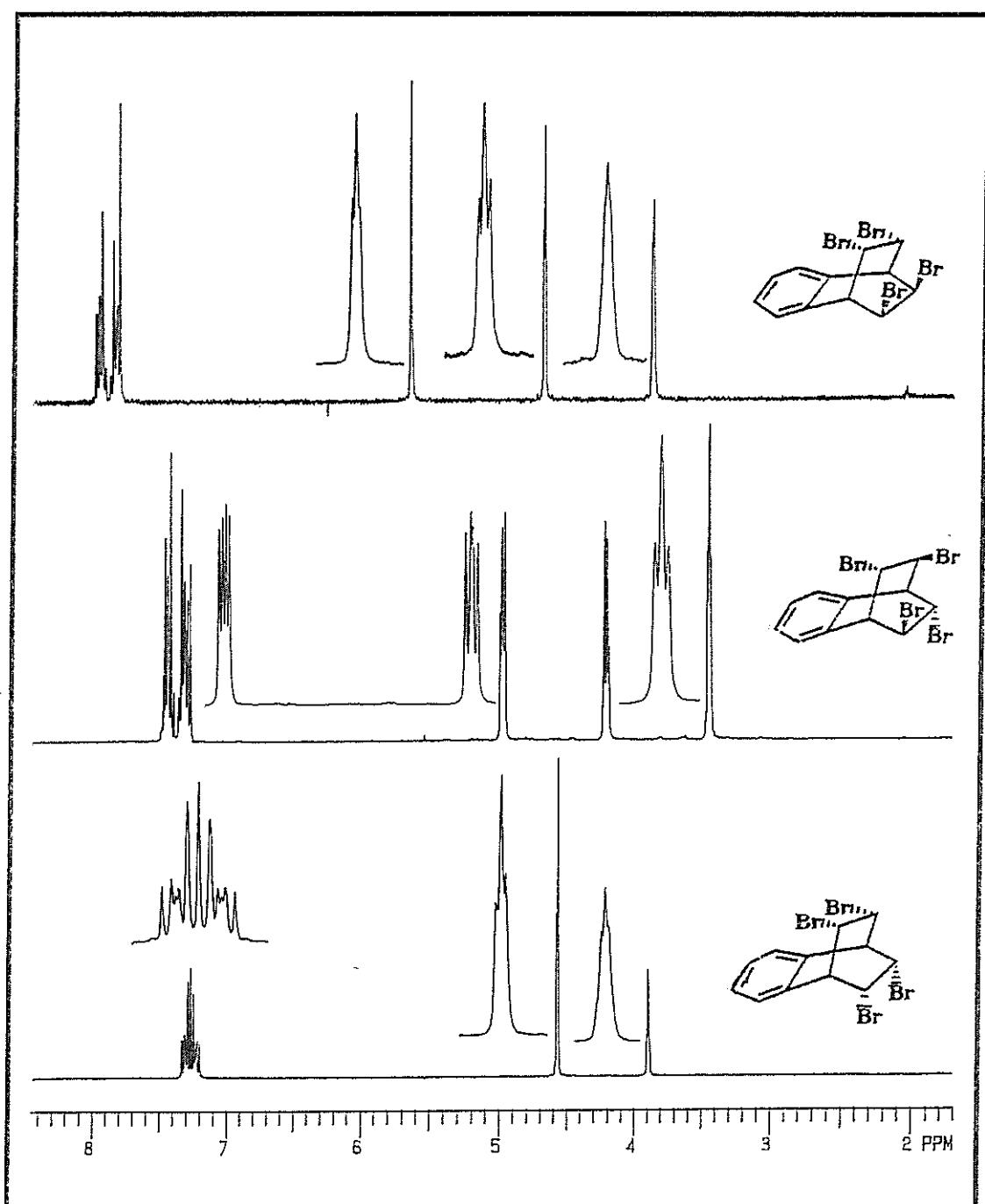
Şema 2.6

Tetrabromür 11 ve 14'ün ¹³C-NMR spektrumundaki sinyal sayıları eşittir (Şekil 2.8). Ancak bu iki stereoizomer ¹H-NMR spektrumları vasıtayıla kolayca karekterize edilebilmektedir (Şekil 2.9). Her iki stereoizomerde de köprübaşı ve CHBr protonları AA'BB' sistemi vererek rezonans olmaktadır. Tetrabromür 11 ve 14'ün köprübaşı protonları ışınlandırdığı zaman CHBr protonları 11'de dublet verirken, 14'de singlet oluşturdukları gözlandı (Şekil 2.10). Ayrıca tetrabromür 11'in ilgili protonlara ait etkileşme sabitleri $J_{23}=J_{56}=4.4$ Hz olarak bulunmuştur (Tablo 2.3). Bu değer köprü protonlarının trans konumda olduğunu desteklemektedir.



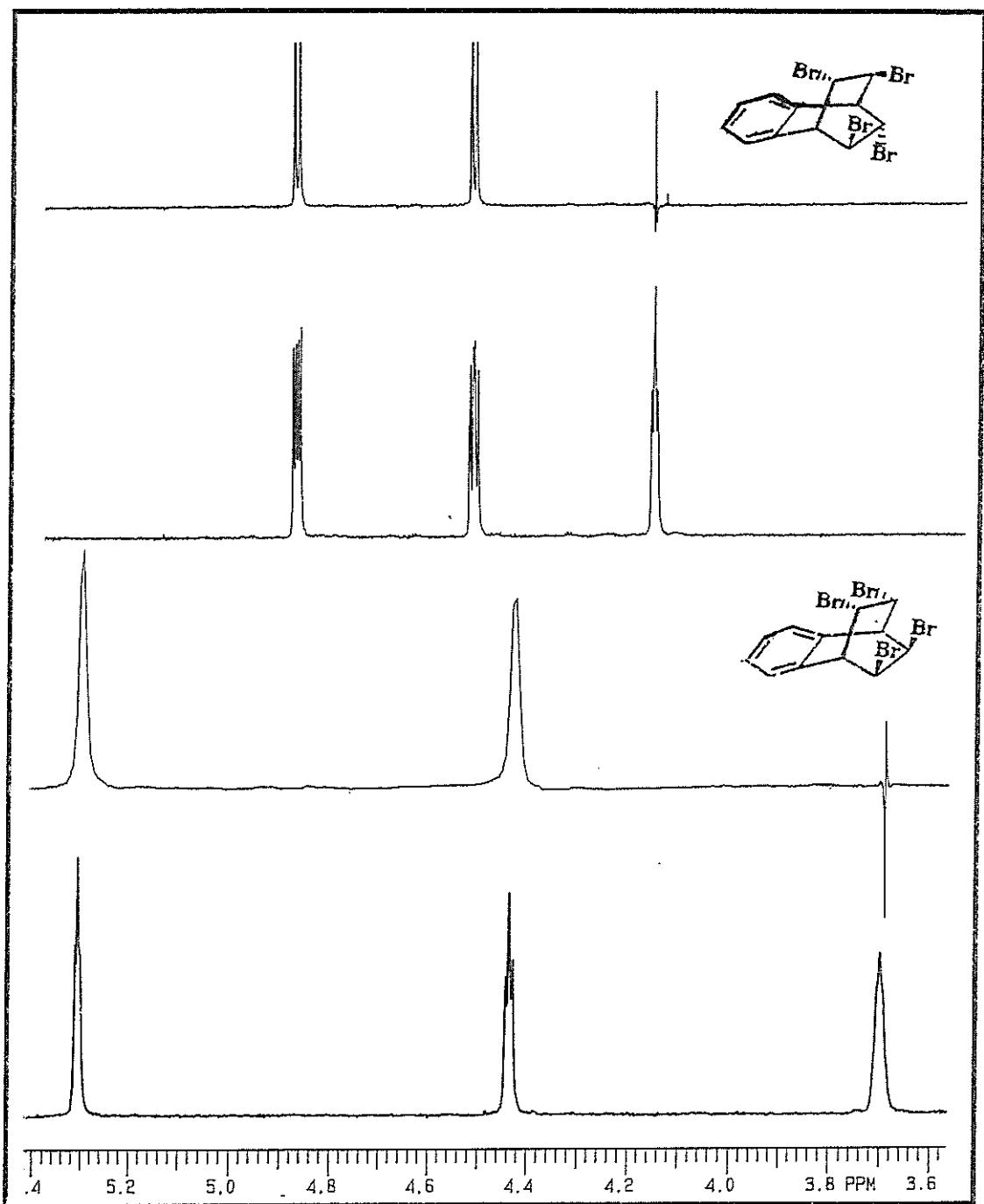
Şekil 2.8. Tetrabromür 11, 14 ve 15'in 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Her iki stereoizomerde endo konumundaki CHBr protonları aromatik halkanın perdeleme bölgesinde kaldığı için, exo protonlarına göre daha yukarı alanda rezonans olmaktadır. Bu gözlem iskelet yapısı aynı olan stereoizomerlerde brom atomlarının yönünü belirlemeye büyük kolaylık sağladığı gibi, spektrumdaki sinyal gruplarının hangi protonlara ait olduğunu da ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 2.9. Tetrabromür 11, 14 ve 15'in 200 MHz ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).

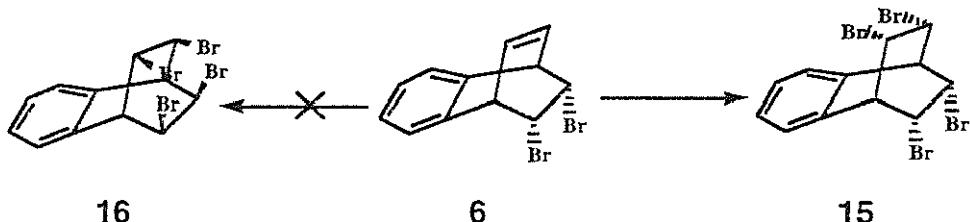
Tetrabromür 15 molekülü ^{13}C -NMR'da moleküldeki simetriden dolayı 5 sinyal vermektedir(Şekil 2.8). Bu izomerlerin 4 CHBr protonuda eşdeğer olduğu için ^1H -NMR spektrumu da karakteristiktedir (Şekil 2.9).



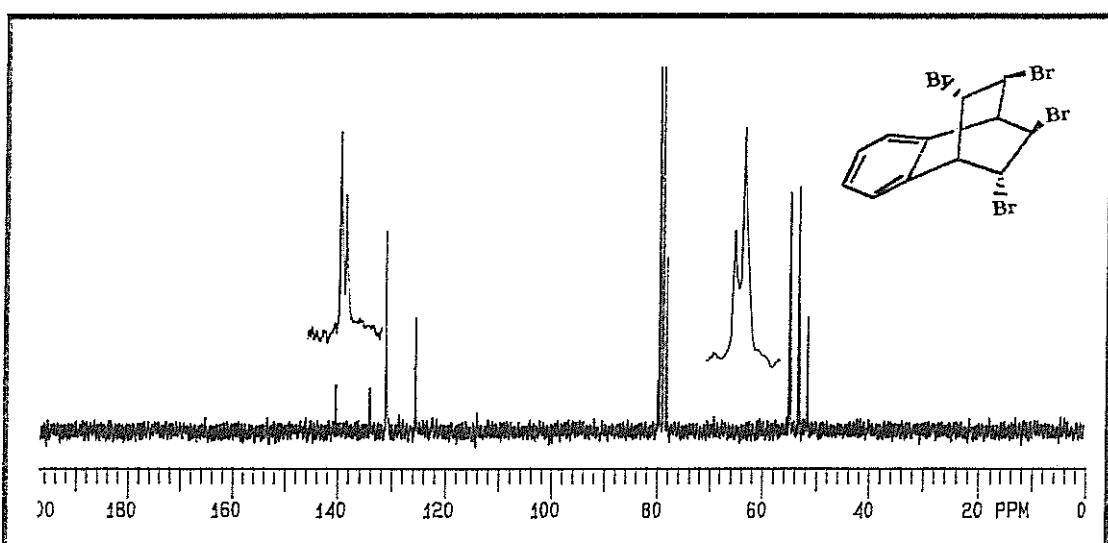
Şekil 2.10. Tetrabromür 11 ve 14'ün ^1H -NMR ve Işınlandırılmış Spektrumları (CDCl_3).

Tetrabromür 15'in NMR spektrumuna bakıldığından brom atomlarının yönünün exo olma ihtimali de düşünülebilir. Dolayısıyla tetra-exo-tetrabromür 16'nın da ^{13}C -NMR'da 5 sinyal vermesi beklenir.

Ancak bu molekülde geniş hacimli brom atomları aynı uzayda oldukları için, aralarında şiddetli bir kompresyon sonucu sterik itme meydana gelir¹¹. Bu yüzden molekül tetrabromür 16 yapısında olamaz.

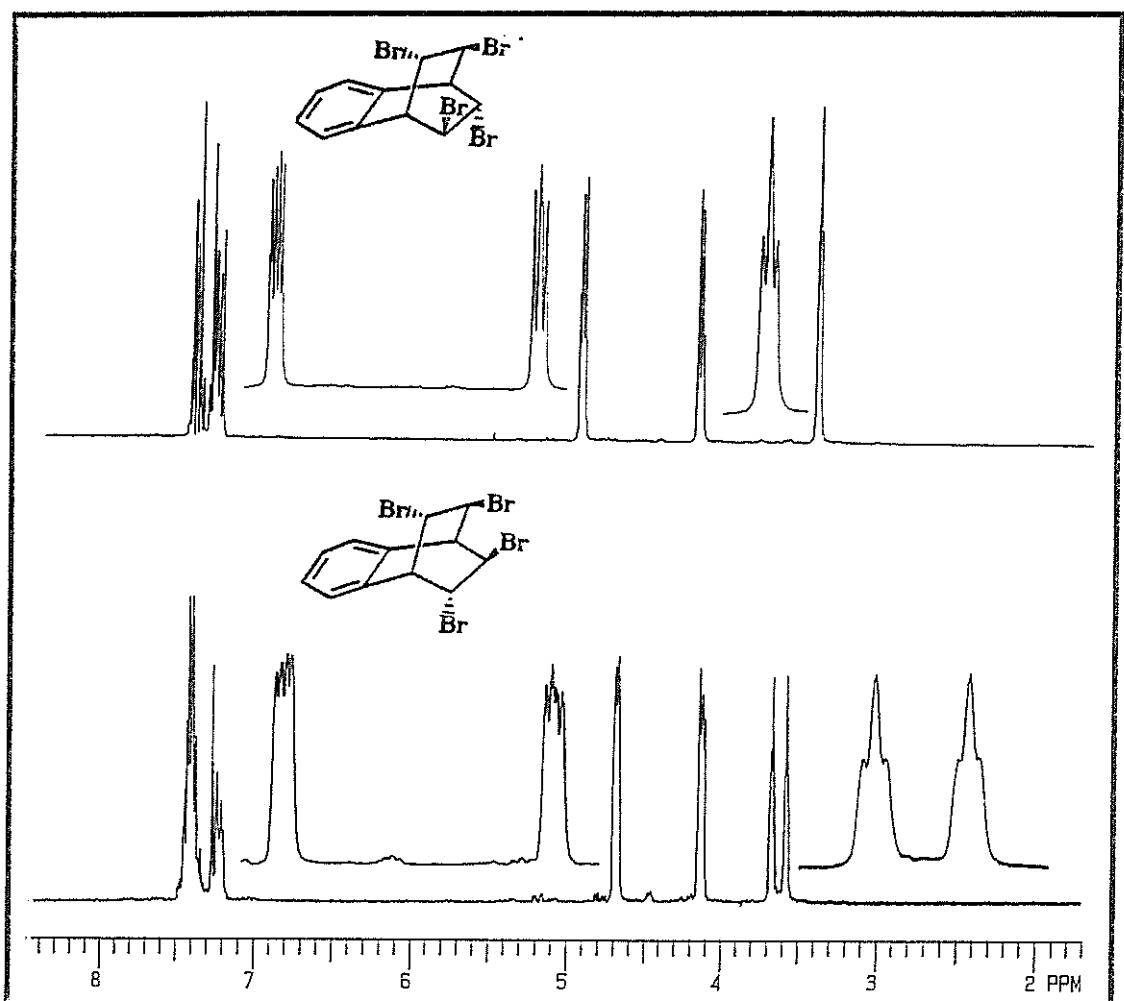


Tetrabromür 13, ^{13}C -NMR spektrumunda 10 sinyal vermektedir (Şekil 2.11). Molekülde eşdeğer özellikte iki çift karbon atomu bulunmaktadır. Bunun dışında gerek [2.2.2] gerekse [3.2.1] iskelet yapısına sahip hiç bir molekülün aynı sayıda sinyal vermesi beklenemez.



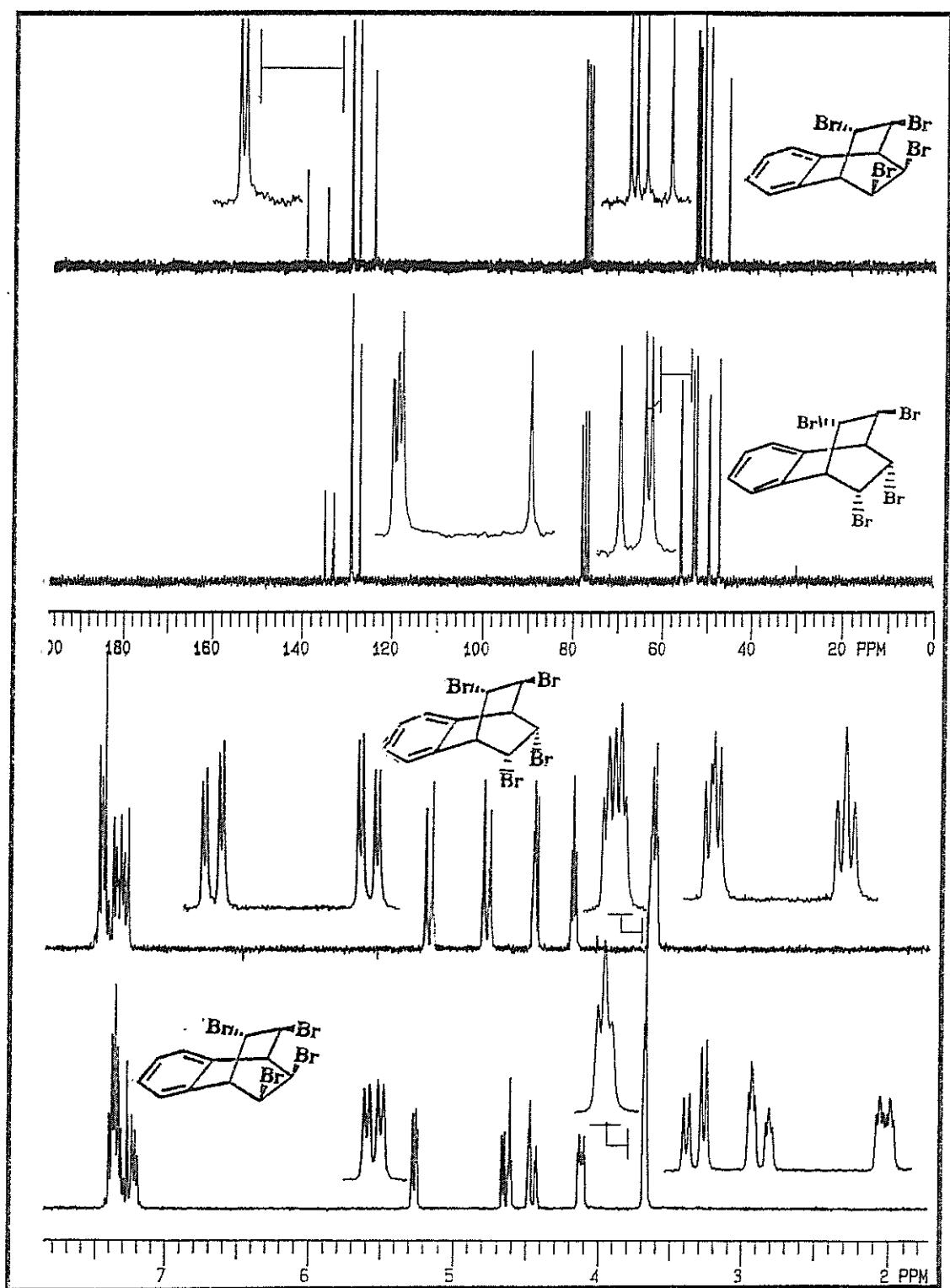
Şekil 2.11. Tetrabromür 13'ün 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Tetrabromür 13'ün ^1H -NMR spektrumunda ilgili protonlar arasındaki etkileşme sabiti ($J_{23}=J_{25}=4.6\text{Hz}$) komşu CHBr protonlarının trans konumda olduğunu göstermektedir¹². Bu molekül ile aynı iskelet yapısına sahip tetrabromür 11'in allifatik bölgedeki sinyal grupları benzerlik gösterir. İki izomeri birbirinden ayıran en belirgin özellik 13'deki eşdeğer olmayan köprü başı protonlarının farklı yerlerde rezonans olmasıdır. Ayrıca 13'de aromatik protonlar AA'BB' sisteminin yerine multiplet vererek rezonans oldukları görülmektedir (Şekil 2.12).

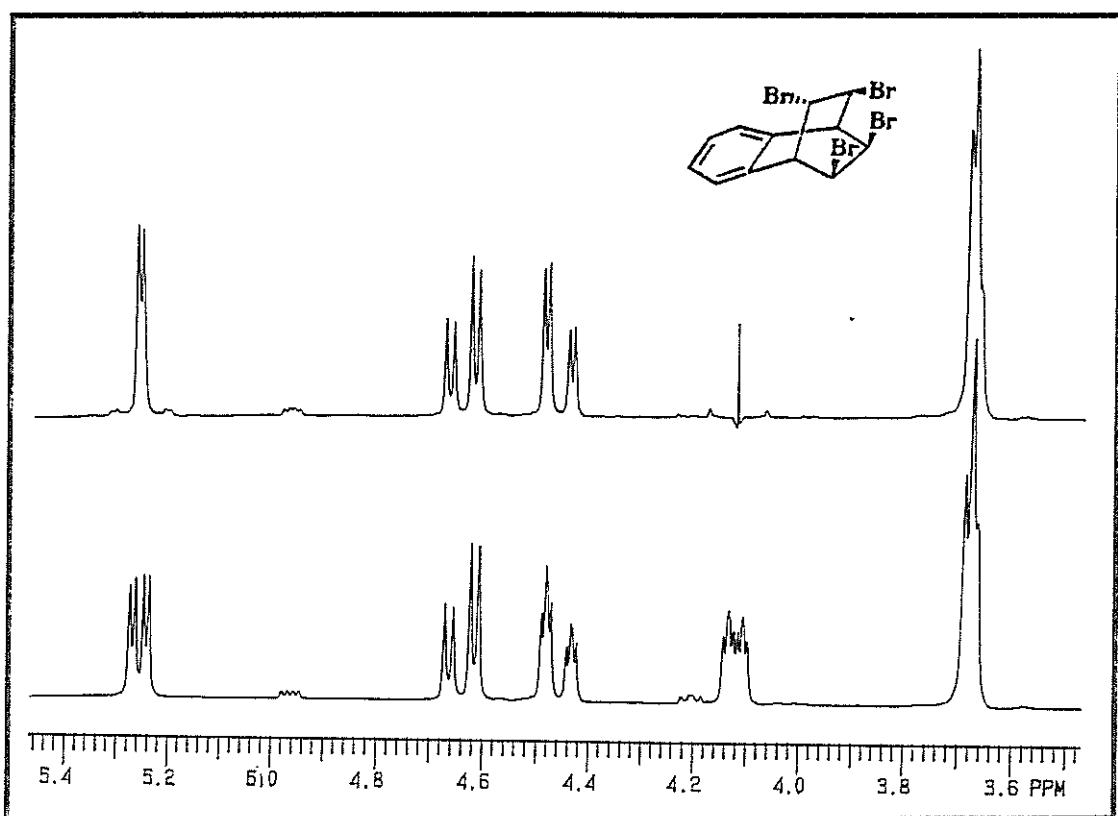


Şekil 2.12. Tetrabromür 11 ve 13 'ün 200 MHz ^1H -NMR Spektrumları (CDCl_3).

Tetrabromür 10 ve 12, ^{13}C -NMR'da 12 sinyal vermektedir. Bu da bileşiklerin asimetrik yapıya sahip olduklarıını göstermektedir. Ancak ^{13}C -NMR spektrumu yapıları karakterize etmeye yetmez. O halde bu bileşiklerin yapı analizi için en uygun yol ^1H -NMR teknikleridir (Şekil 2.13). Tetrabromür 10 ve 12'nin ^1H -NMR spektrumlarından belirlenen etkileşme sabitleri her iki izomerde de biri trans ve diğeri cis iki farklı komşu CHBr protonu olduğunu doğrulamıştır. Bunun yanında 10'un H₅ protonunun işinilandırılmasıyla H₃ protonundaki küçük yarılmalar kaybolmaktadır (Şekil 2.14). Bu deney tetrabromür 10'da H₃ ve H₅ protonlarının W(M) konumunda olduğunu belirtmektedir. Diğer stereoisomerlerde aynı protonlar arasında böyle bir etkileşme gözlenmemektedir.



Şekil 2.13. Tetrabromür 10 ve 12'nin 200 MHz ^1H -NMR, 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumları (CDCl_3).



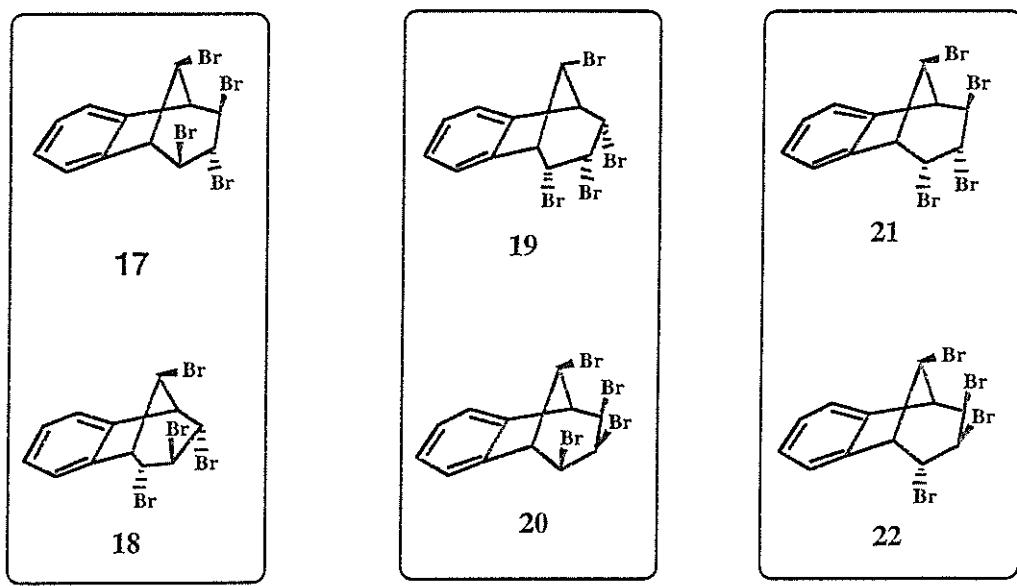
Şekil 2.14. Tetrabromür 10'un 200 MHz ^1H -NMR ve Işınlandırılmış Spektrumu (CDCl_3).

Tablo 2.3 [2.2.2] iskelet yapısındaki tetrabromürler 10-15'in ^1H - ve ^{13}C -NMR verileri (CDCl_3)

Bileşik	Kimyasal 1 2	kimyasal 3 kayma değerleri 4 (CH) (ppm)	5 6	Hariç 6	Diğer ^{13}C Değerleri	Etkileşme sabitleri (Hz.)			
	3.44 dd 53.28	4.98 dd 50.40	4.21 dd 56.56	3.44 dd 53.28	4.98 dd 50.40	4.21 dd 56.56	7.46-7.27 AA'BB' Sistemi	135.10(q), 129.51, 127.16	$J_{23}=J_{56}=4.4$ $J_{12}=J_{45}=2.3$ $J_{34}=J_{16}=3.1$
	3.57 t 53.28	4.68 dd 53.28	4.12 dd 51.55	3.66 t 50.06	4.12 dd 51.55	4.68 dd 53.28,	7.45-7.20 m	138.78(q), 132.47(q), 129.51, 129.38, 124.10	$J_{23}=J_{56}=4.6$ $J_{34}=J_{45}=2.4$ $J_{12}=J_{16}=2.3$
	3.70 gs 53.07	4.44 gs 51.42	4.44 gs 51.42	3.70 gs 53.07	5.31 gs 48.64	5.31 gs 48.64	7.43-7.28 AA'BB' Sistemi	136.22(q), 129.16, 127.46	-
	3.89 gs 49.42	4.57 gs 46.71	4.57 gs 46.71	3.89 gs 49.42	4.57 gs 46.71	4.57 gs 46.71	7.33-7.20 AA'BB' Sistemi	140.04(q), 129.54, 125.08	-
	3.68 m 50.15	4.64 dd 52.85	4.46 ddd 48.25	3.68 m 53.55	4.12 gd 53.25	5.25 dd 51.91	7.40-7.19 m	139.82(q), 135.17(q), 129.64, 129.54, 127.92, 124.34.	$J_{23}=9.6$ $J_{56}=5.4$ $J_{12}=2.9$ $J_{34}=J_{35}=J_{45}=1.8$ $J_{16}=2.1$
	3.62 t 52.65	4.78 dd 49.58	5.18 dd 47.42	3.64 dd 52.65	4.19 dd 55.80	4.46 dd 53.09	7.48-7.28 m	135.15(q), 133.27(q), 129.16, 129.10, 129.03, 127.20	$J_{23}=8.5$ $J_{34}=2.2$ $J_{56}=3.8$ $J_{45}=2.8$ $J_{12}=J_{16}=2.4$

m: multiplet, d: doublet, t: triplet, s: singlet, p: pentet, q: quartet (^1H -NMR da), quvarterner karbon (^{13}C -NMR da), g: geniş.

Tetrabromür [3.2.1] sistemlerinde köprü metano karbonuna bağlı brom atomunun yönü reaksiyonun stereokimyası gereği syn (propano köprüsüne göre) olmak zorundadır. Bu durum etkileşme sabitlerinin ölçülmesiyle doğrulanmıştır. Dolayısıyla 12 izomer ihtimali olan bu iskelet yapılarının sadece 6 izomeri mümkündür (Şema 2.7).



Simetrik, trans

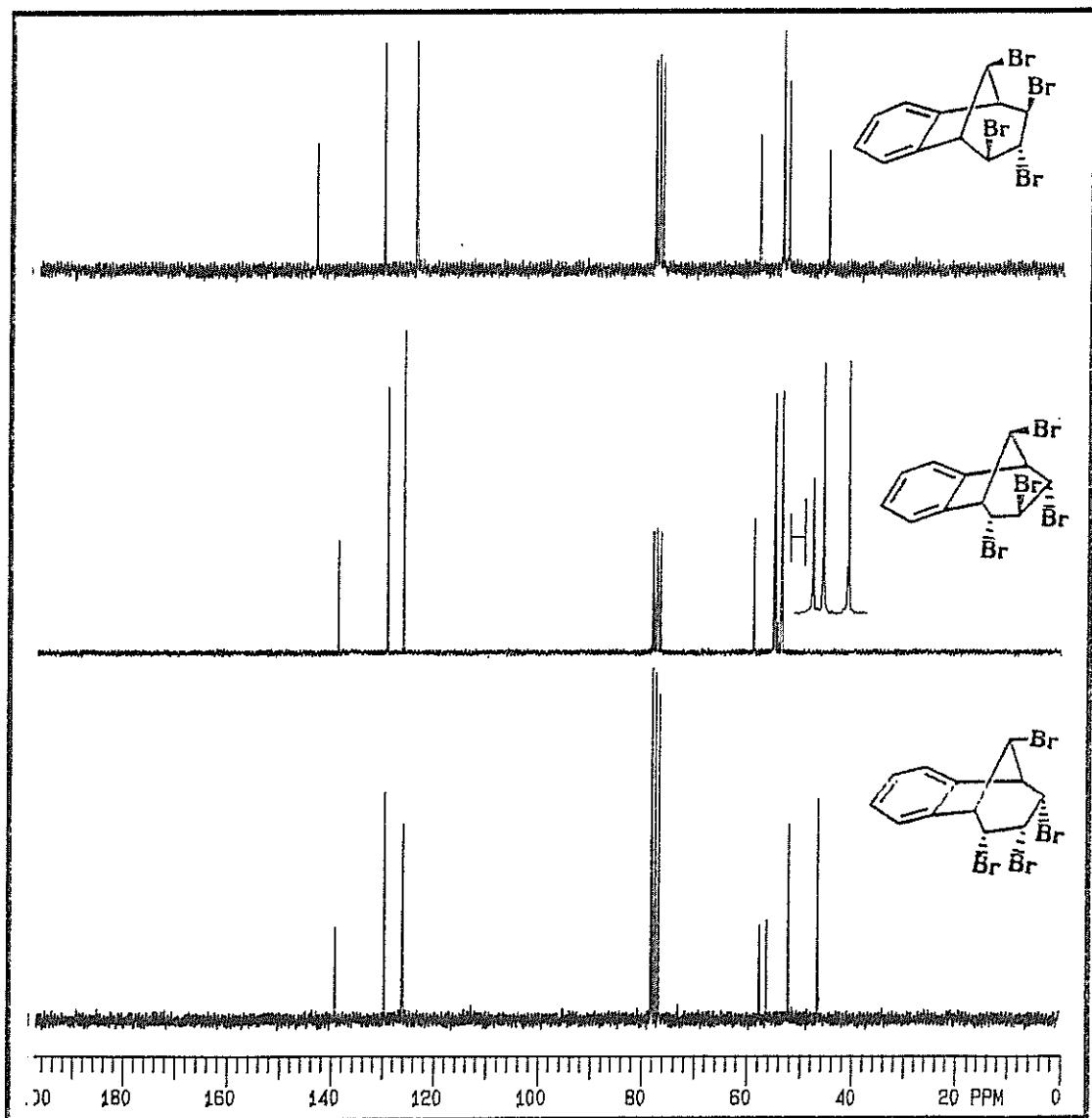
Simetrik, cis

Anti simetrik

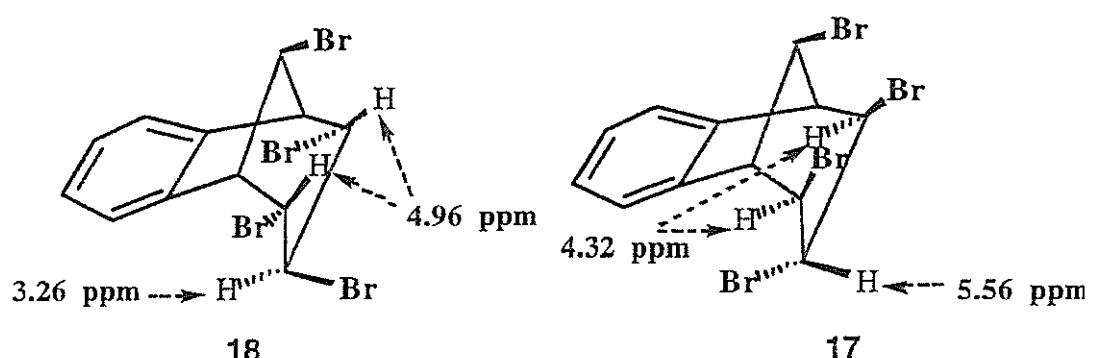
Şema 2.7

Bu 6 izomerde kendi aralarında 3 guruba ayrılabilir. Bunlar simetrik-trans, simetrik-cis ve asimetrik olanlardır. Simetrik yapıda olan izomerlerin ^{13}C -NMR'da 7 sinyal, asimetrik olanların ise 12 sinyal vermesi beklenir. Böylece simetrik ve asimetrik izomerleri ^{13}C -NMR ile birbirinden ayırmak mümkündür. Ancak ^{13}C -NMR ile bu 4 simetrik izomerin yapısını kesin olarak belirlemek güçtür. Moleküllerin uzaydaki konumu göz önüne alındığında, ^1H -NMR ile yapı hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Tetrabromür 17 ve 18 ^{13}C -NMR 'da 7 sinyal vermektedir (Şekil 2.15). Ancak ^{13}C -NMR ile 18'in yapısını 17'nin yapısından ayırmak güçtür. Bunun için bu moleküllerin yapı analizi için en önemli kriter ^1H -NMR spektroskopisidir (Şekil 2.16). Simetrik tetrabromürlerden 17'nin koltuk konformasyonundaki yapısı (Şema 2.8), H₂ ve H₄ protonlarının kısmen aromatik halkanın perdeleme bölgesinde kalarak

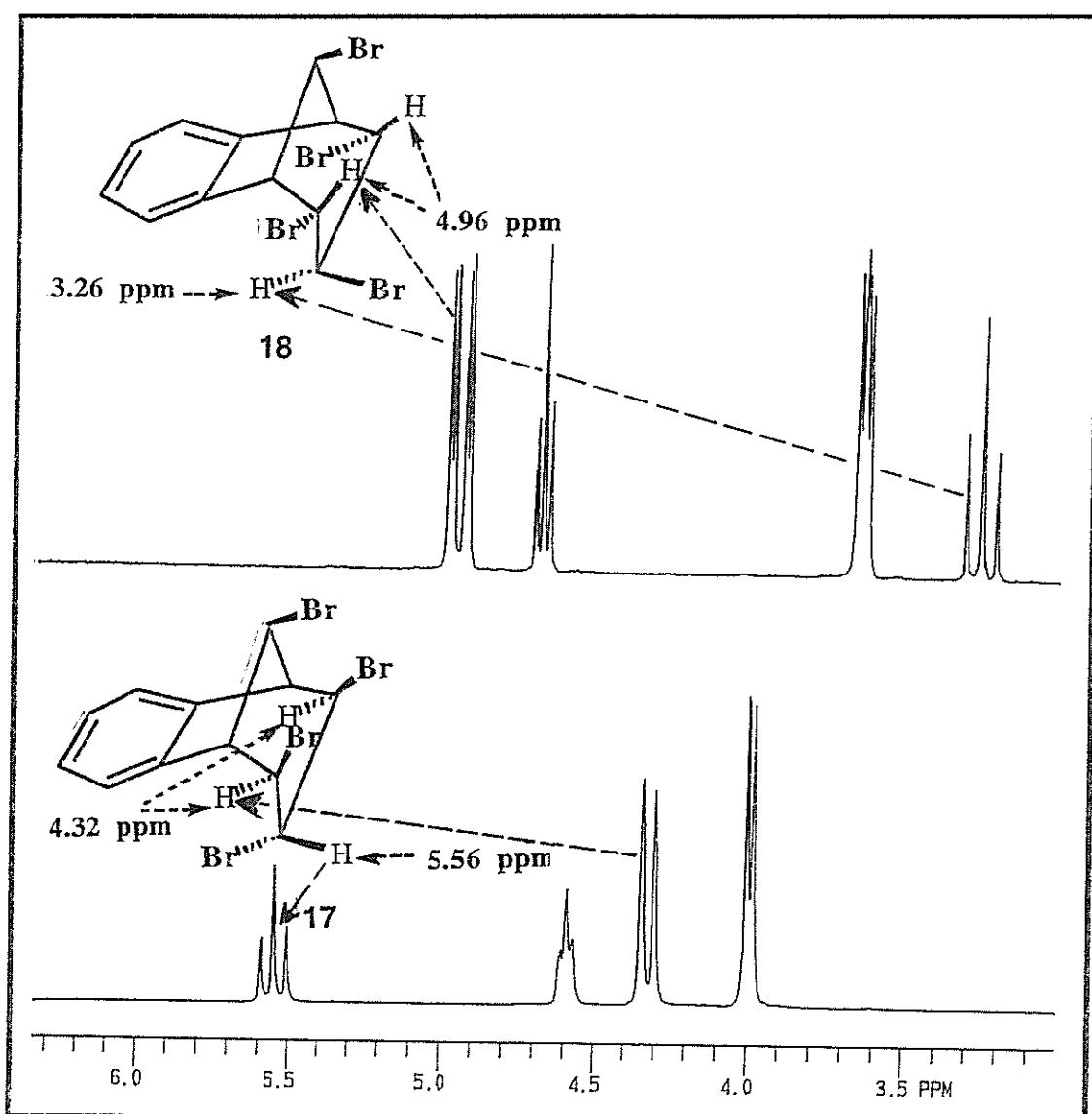
diğer tetrabromür 17'deki aynı protonlara nazaran $\Delta\delta=0.62$ ppm daha yukarı alanda rezonans olduklarını göstermektedir. Tetrabromür 18'de H₃ protonu ise aromatik halkanın net perdeleme bölgesindedir. Bu protonun kimyasal kayma değeri diğer stereoizomere göre $\Delta\delta=2.3$ ppm daha yukarı alana kaymıştır.

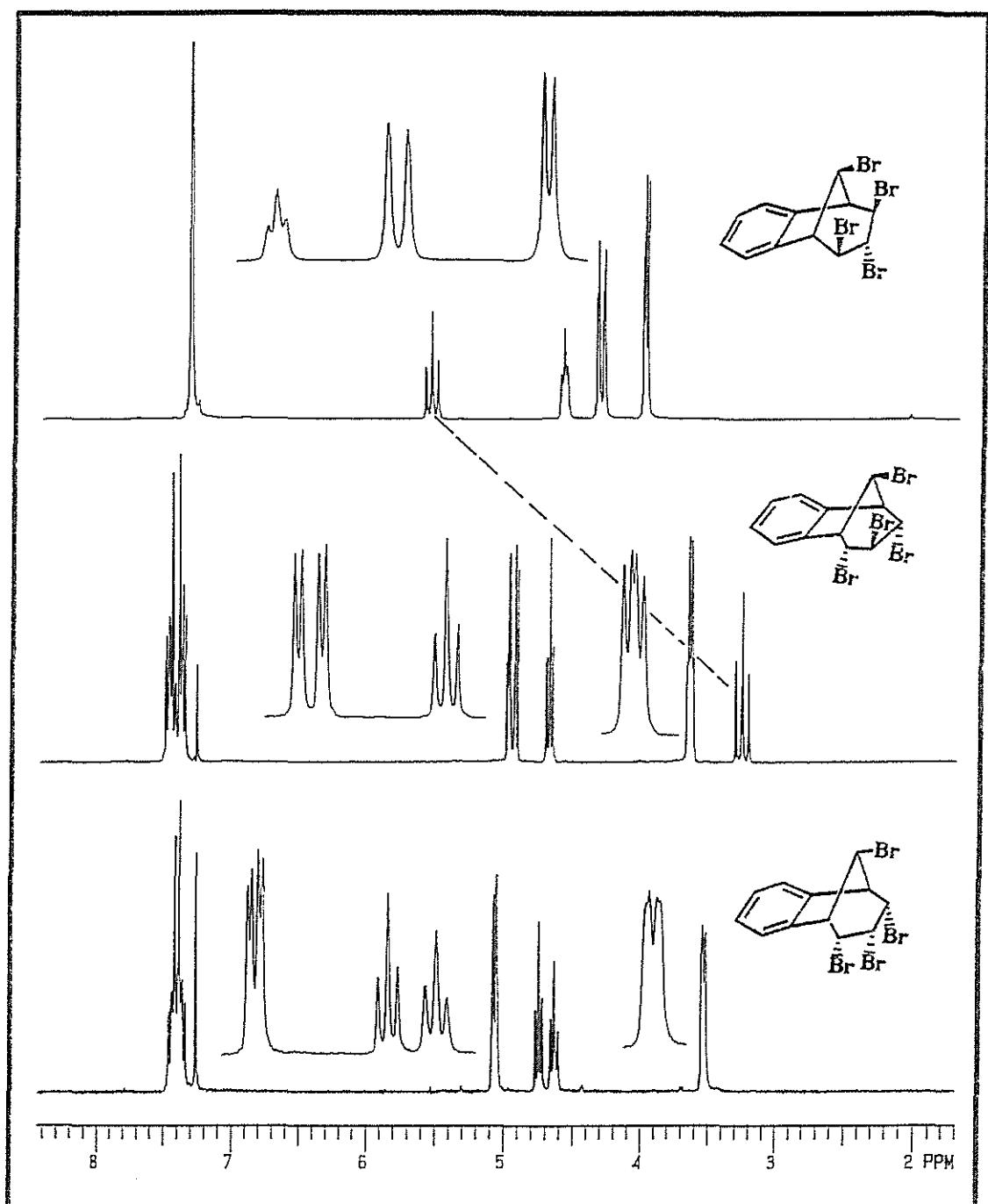


Şekil 2.15 Simetrik-Tetrabromürler 17, 18 ve 19'un 50 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şema 2.8





Şekil 2.16. Simetrik-tetrabromür 17, 18 ve 19'un 200 MHz ^1H -NMR Spektrumları (CDCl_3)

Tetrabromür 18'i diğer izomer tetrabromür 17'den ayıran diğer önemli bir kriter ise H_8 protonu ile H_2 (H_4) protonları arasında gözlenen uzak mesafe $W(M)$ etkileşmesidir ($J_{28}=J_{48}=1.1$ Hz) Tablo 2.4. Bu şekilde tetrabromür 18 ve 17'nin yapısı spektral olarak aydınlatılmaktadır.

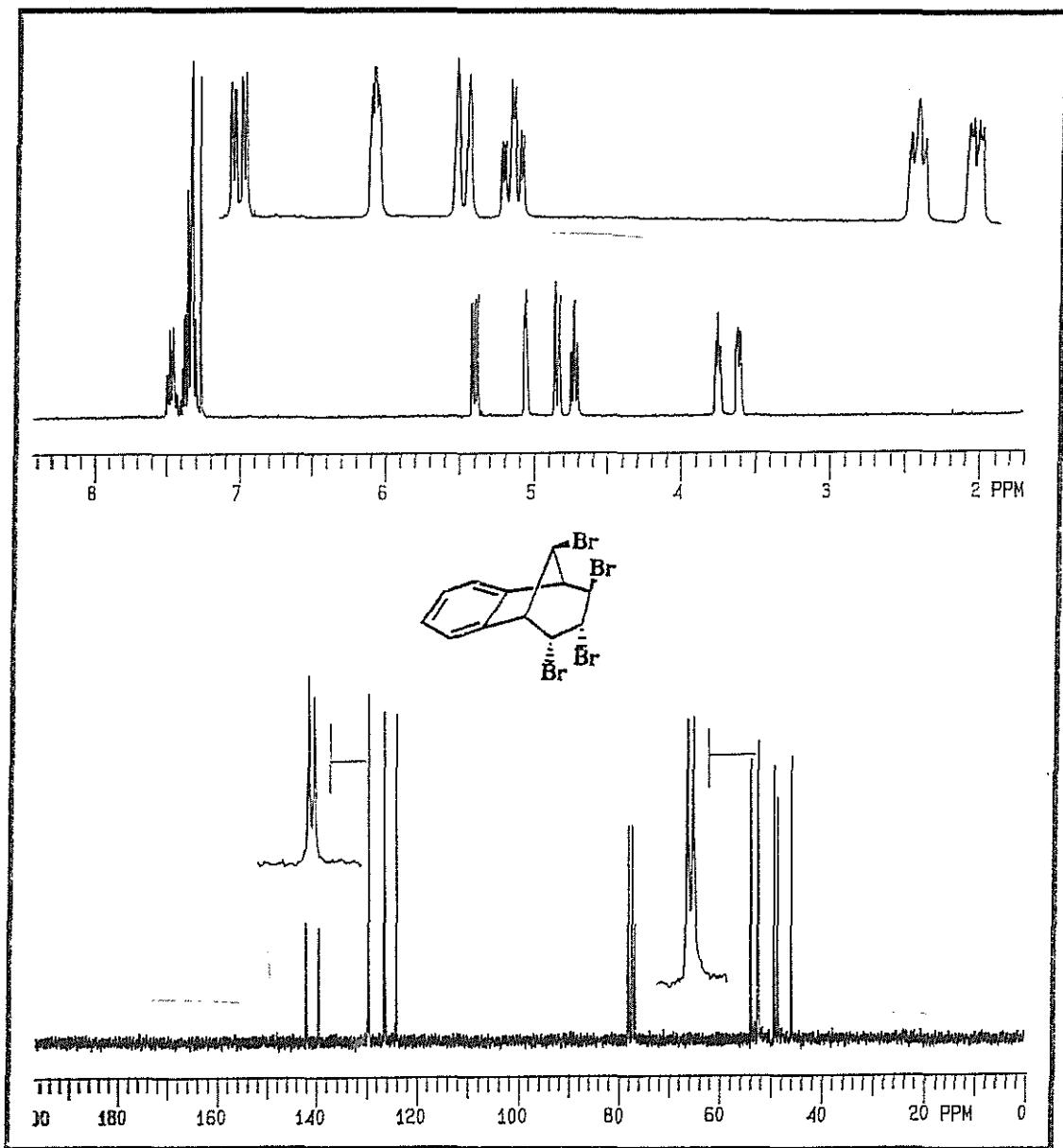
Diğer simetrik tetrabromür **19**'da H₈ protonu ile H₂ (H₄) protonu arasındaki etkileşme sabiti J₂₈=J₄₈=0'dır. Dolayısıyla H₈ protonu ile H₂ (H₄) protonları arasında W(M) etkileşmesi beklenemez. Buda C₂ ve C₄ karbonlarına bağlı bromların endo konumda olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu molekülde C₃ karbonuna bağlı brom atomununda endo olması gereklidir. Aksi halde C₃ karbonuna bağlı proton aromatik halkanın perdeleme bölgesinde kalarak rezonansının yukarı alanda gözlenmesi gereklidir.

Asimetrik tetrabromürler **21** ve **22**'de H₈ ile H₄ arasında M(W) etkileşmesi beklenir. Ancak H₈ ile M konumunda etkileşen proton tetrabromür **21**'de H₄ ekvatoryal konumdadır. Aynı zamanda H₄ protonu aromatik halkanın perdeleme bölgesine girdiği için H₂ protonuna nazaran daha yukarı alanda rezonans olmaktadır (Şekil 2.17). Buna göre ¹H-NMR spektrumunda Δδ=5.05 ppm'deki sinyal H₄, Δδ=5.39 ppm'deki sinyal ise H₂ protonuna aittir. Ayrıca H₄ protonu H₈ protonuyla uzak mesafe etkileşmesi yapmaktadır. Bu da sinyal gruplarının yeri için yapılan tahminleri doğrulamaktadır. Moleküldeki visinal etkileşme sabitleri yapıyı desteklemektedir. H₃ ve H₄ protonları arasında etkileşme gözlenmemesi (J₃₄=0 Hz), bu iki protonun ekvatoryal-ekvatoryal konumda olduğunu gösterir. Bununla beraber H₂ ve H₃ protonları arasında etkileşme sabiti (J₂₃ = 5,6 Hz), ilgili protonların ekvatoryal aksiyal konumda olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 2.4 [3.2.1] iskelet yapısındaki tetrabromürler 17-21'in ¹H- ve ¹³C-NMR verileri (CDCl₃)

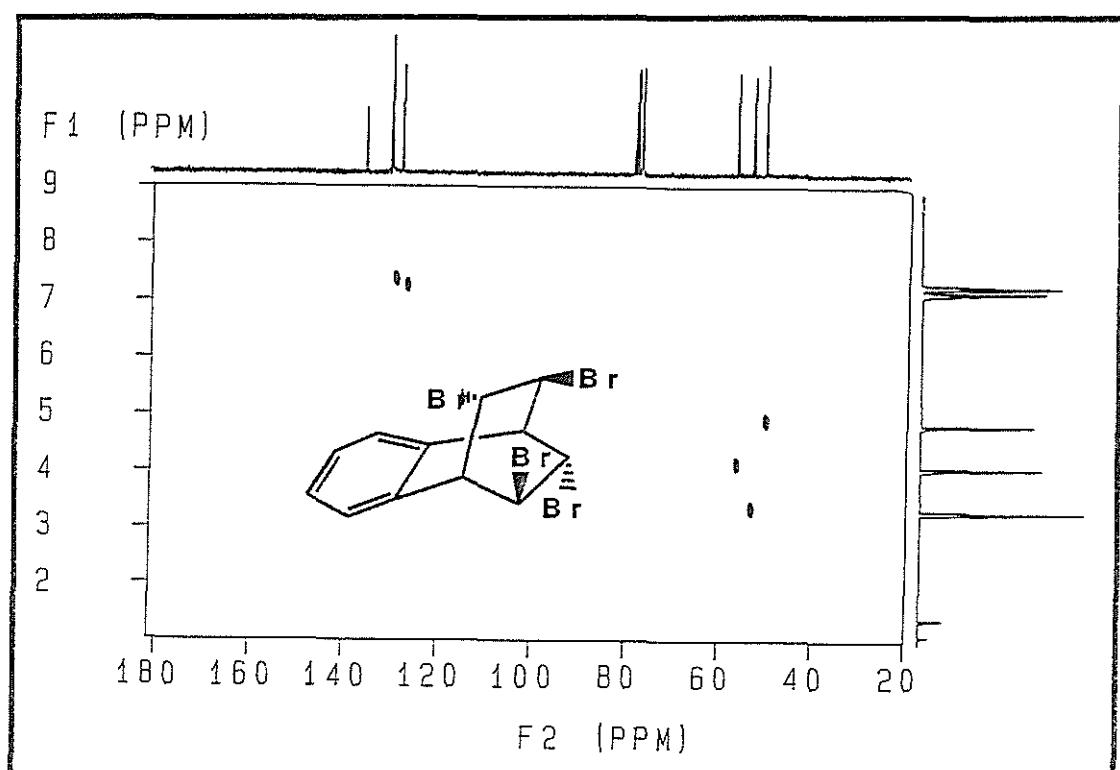
Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (CH) (ppm)							Haril	Diğer ¹³ C Değerleri	Etkileşme sabitleri (Hz.)
	1	2	3	4	5	8				
	3.99 d 54.05	4.32 dd 52.93	5.56 t 58.23	4.32 dd 52.93	3.99 d 54.05	4.59 dt 45.33	7.33-7.27 AA'BB' Sistemi		143.50(q), 130.25 123.94	J ₂₃ =J ₃₄ =8.6 J ₁₈ =J ₅₈ =4.2 J ₂₈ =J ₄₈ =1.1 J ₁₂ =J ₄₅ =0
	3.65 dd 53.75	4.96 dd 54.83	3.26 t 59.08	4.96 dd 54.83	3.65 dd 53.75	4.68 t 55.28	7.50-7.27 AA'BB' Sistemi		138.95(q), 129.23 126.09	J ₂₃ =J ₃₄ =9.7 J ₁₈ =J ₅₈ =4.6 J ₁₂ =J ₄₅ =2.9 J ₂₈ =J ₄₈ =0
	3.54 dd 52.31	5.07 dd 46.52	4.64 t 56.31	5.07 dd 46.52	3.54 dd 52.31	4.76 t 57.68	7.48-7.28 AA'BB' Sistemi		139.28(q), 129.58 126.03	J ₂₃ =J ₃₄ =5.0 J ₁₈ =J ₅₈ =4.6 J ₁₂ =J ₄₅ =1.8 J ₂₈ =J ₄₈ =0
	3.61 dd 52.45	5.39 gdd 45.90	4.85 gd 53.81	5.05 m 49.28	3.75 gdd 48.67	4.72 dt 52.31	7.49-7.30 m		142.01(q), 139.50(q), 129.72, 129.63 126.38, 124.21	J ₂₃ =5.6. J ₁₈ =J ₅₈ =4.6 J ₄₅ =2.6, J ₁₂ =2.0 J ₂₈ =1.4 J ₃₄ =0

m: multiplet, d: dublet, t: triplet, s: singlet, p: pentet, q: quavartet (¹H-NMR da), quavarternler karbon (¹³C-NMR da), g: geniş.

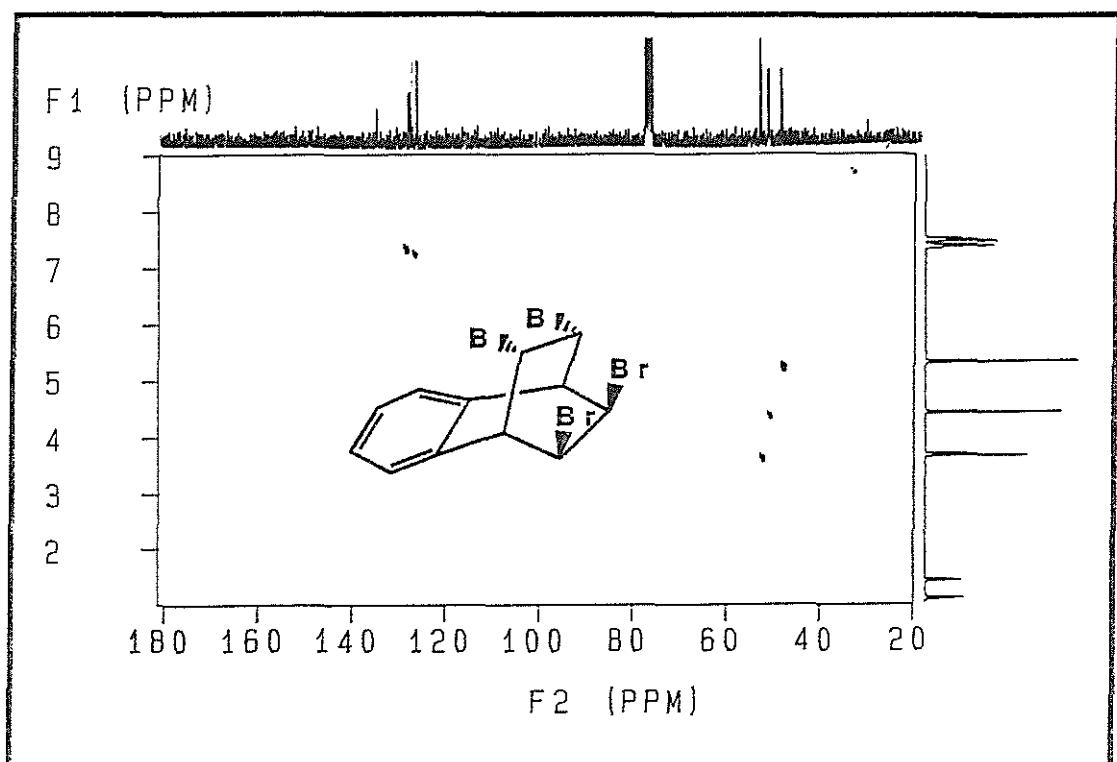


Şekil 2.17. Asimetrik tetrabromür 21'in ¹H- ve ¹³C-NMR Spektrumu.

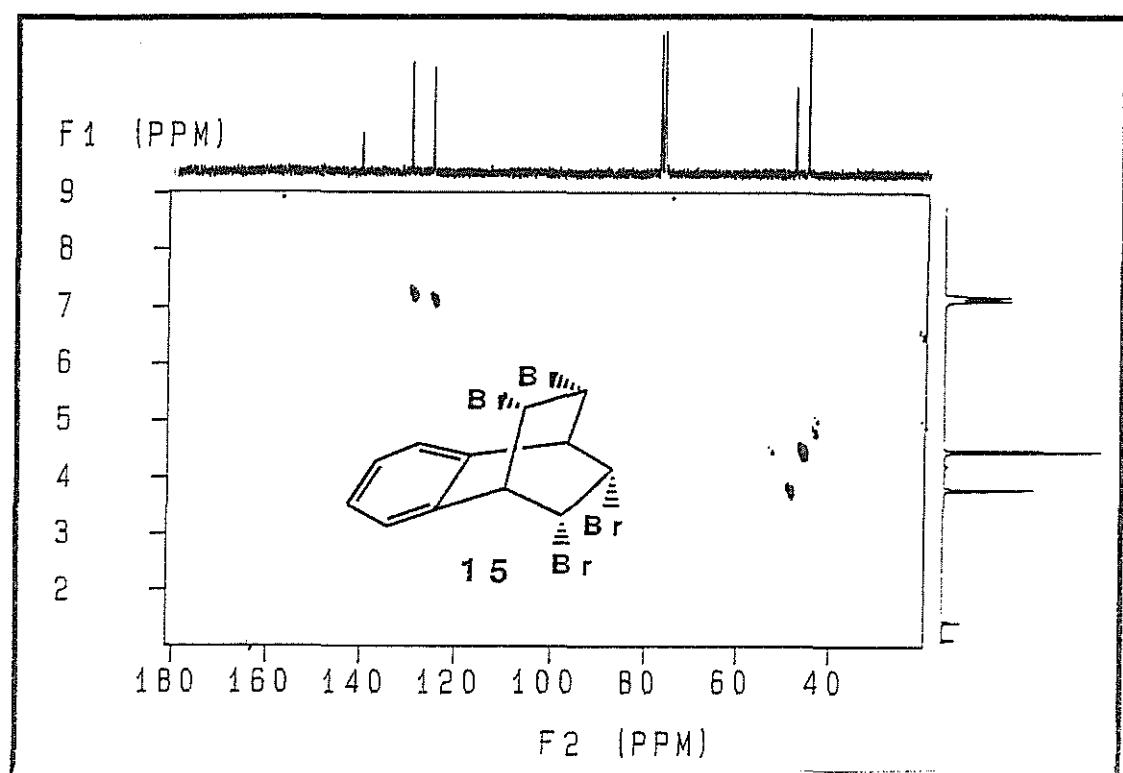
Tetrabromobenzobisiklo[2.2.2] ve [3.2.1]oktan sistemlerinin yapısındaki tüm sinyaller HETCOR spektrumları vasıtayıyla karakterize edildi (Şekil 2.18). Böylece HETCOR spektrumundaki kontur izlerinin korelasyonu sonucu ¹H ve ¹³C eşleşmeleri ortaya çıkarıldı.



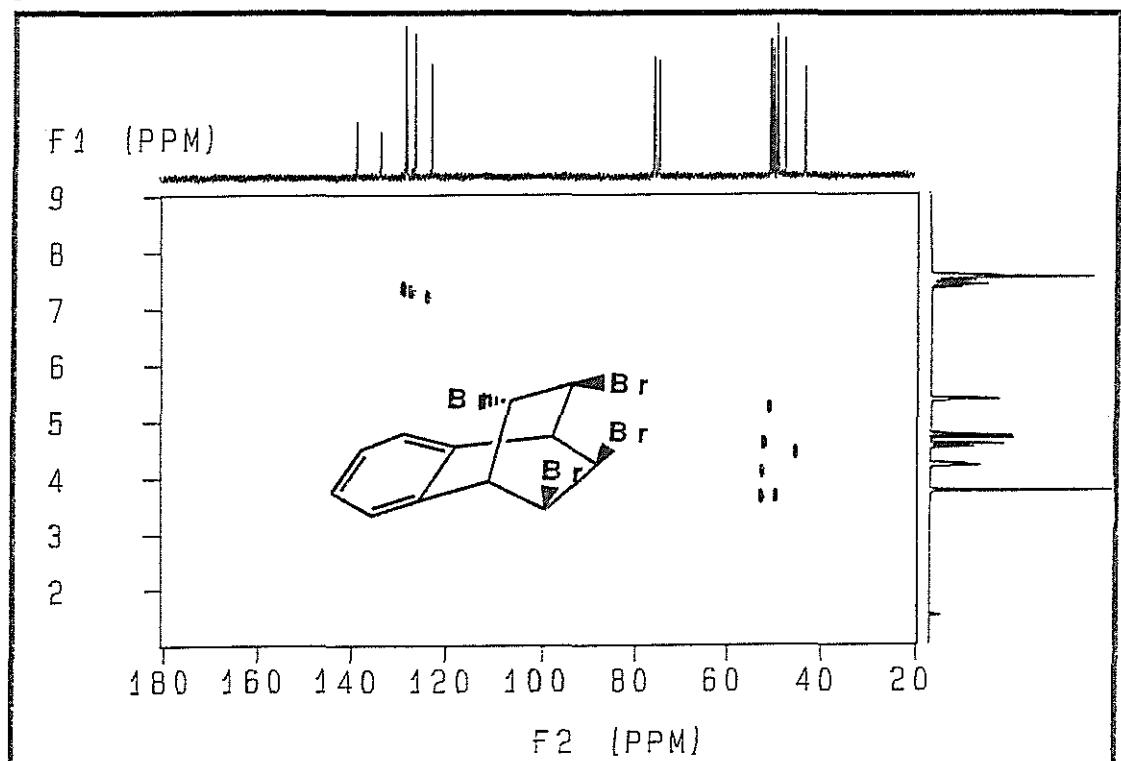
Şekil 2.18. Tetrabromür 11'in HETCOR Spektrumu



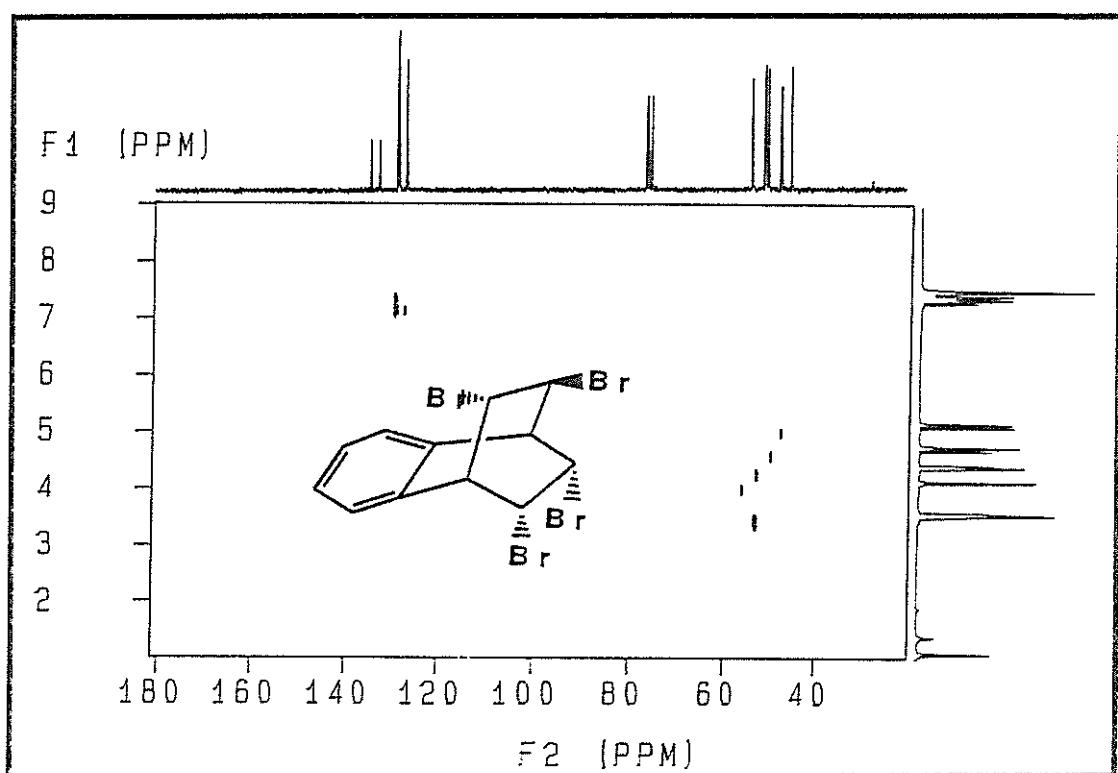
Şekil 2.18. Tetrabromür 14'ün HETCOR Spektrumu.



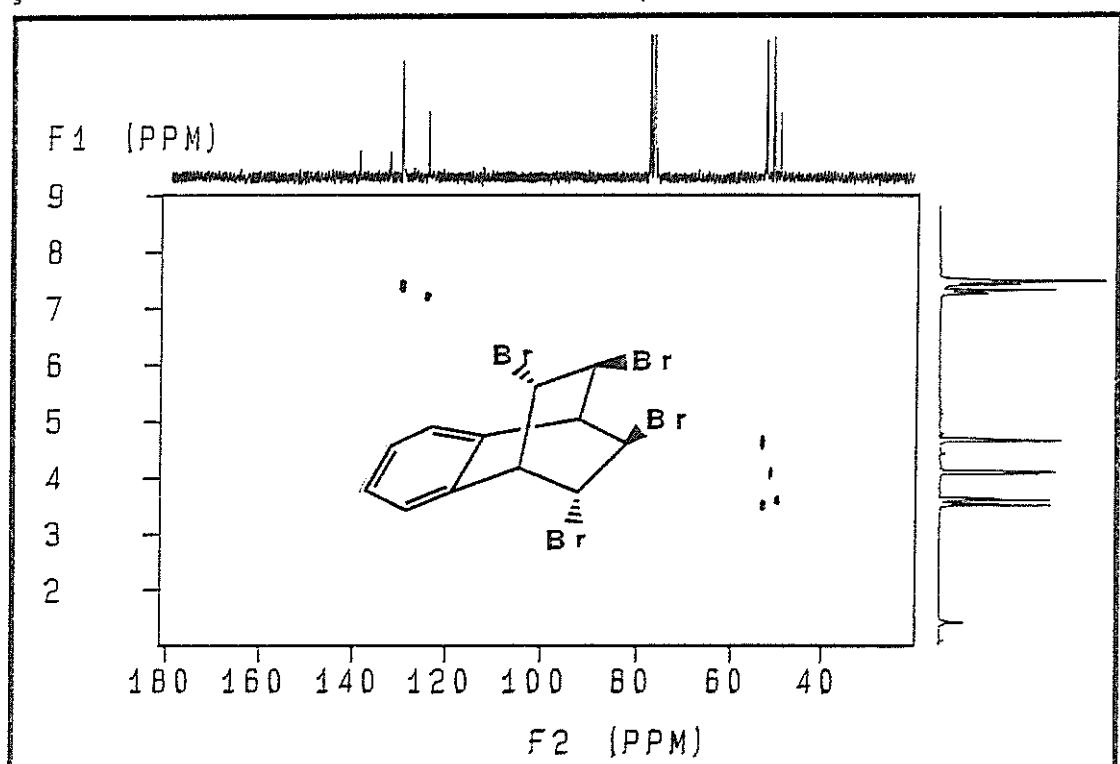
Şekil 2.18.Tetrabromür 15'in HETCOR Spektrumu.



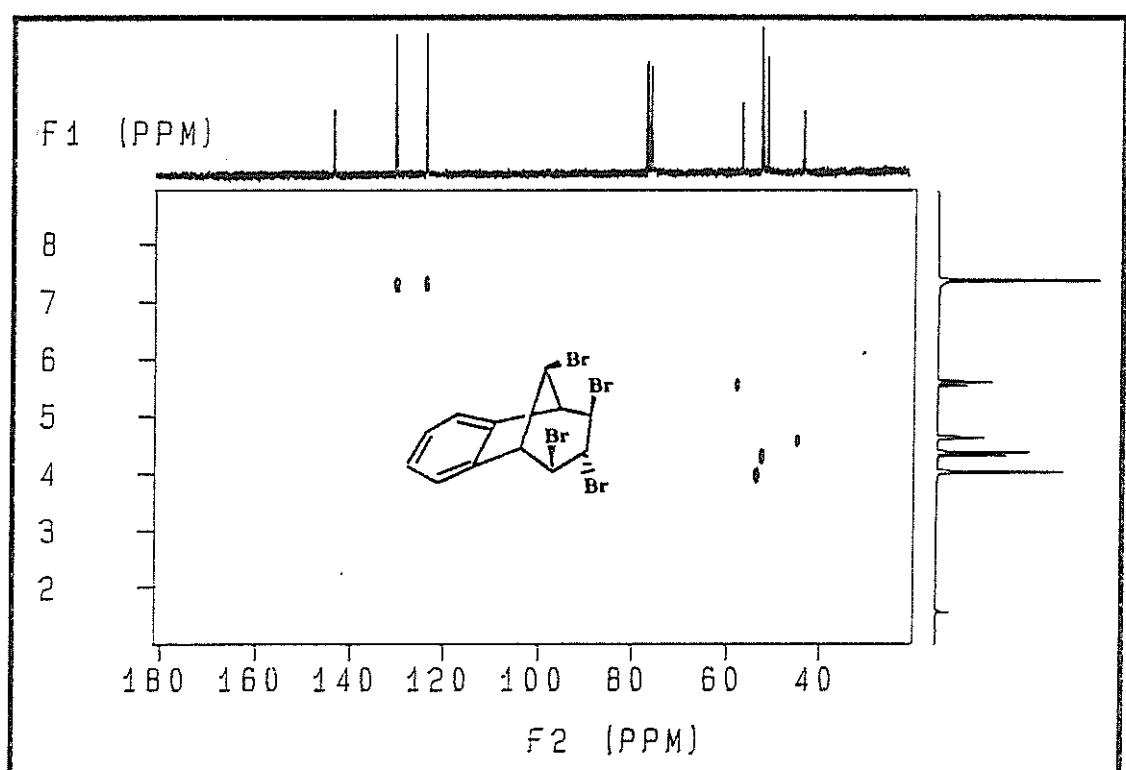
Şekil 2.18.Tetrabromür 10'un HETCOR Spektrumu.



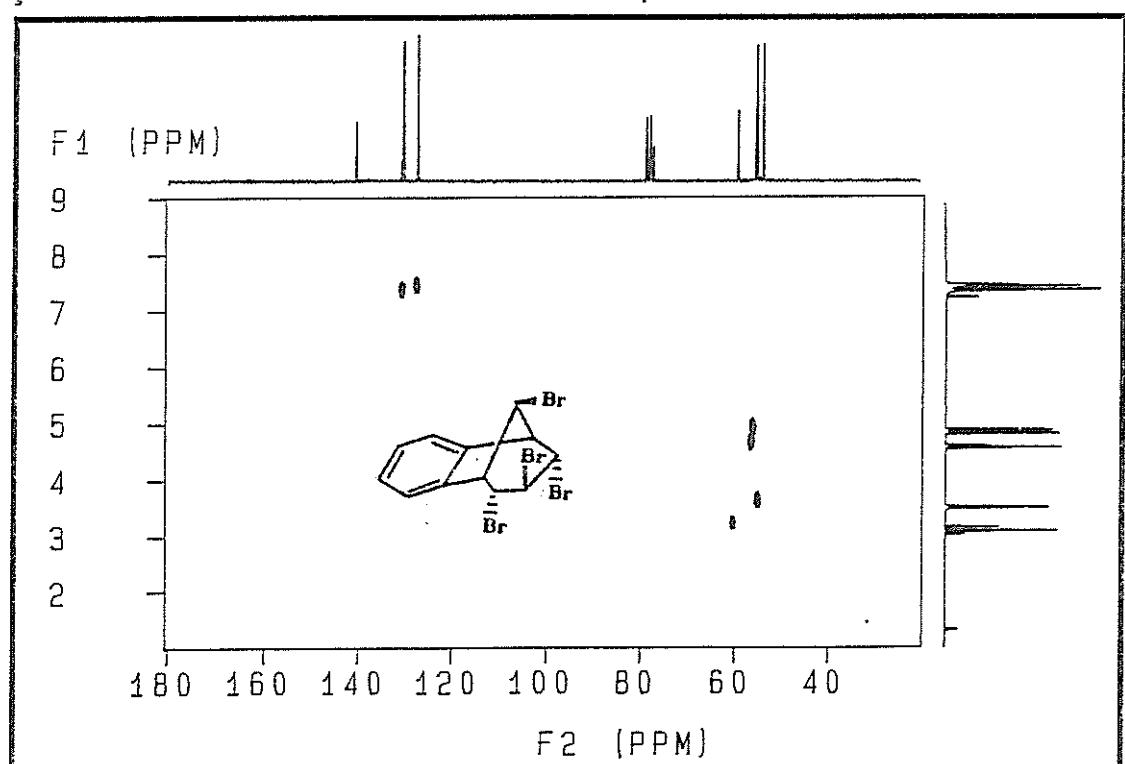
Sekil 2.18. Tetrabromür 12'nin HETCOR Spektrumu.



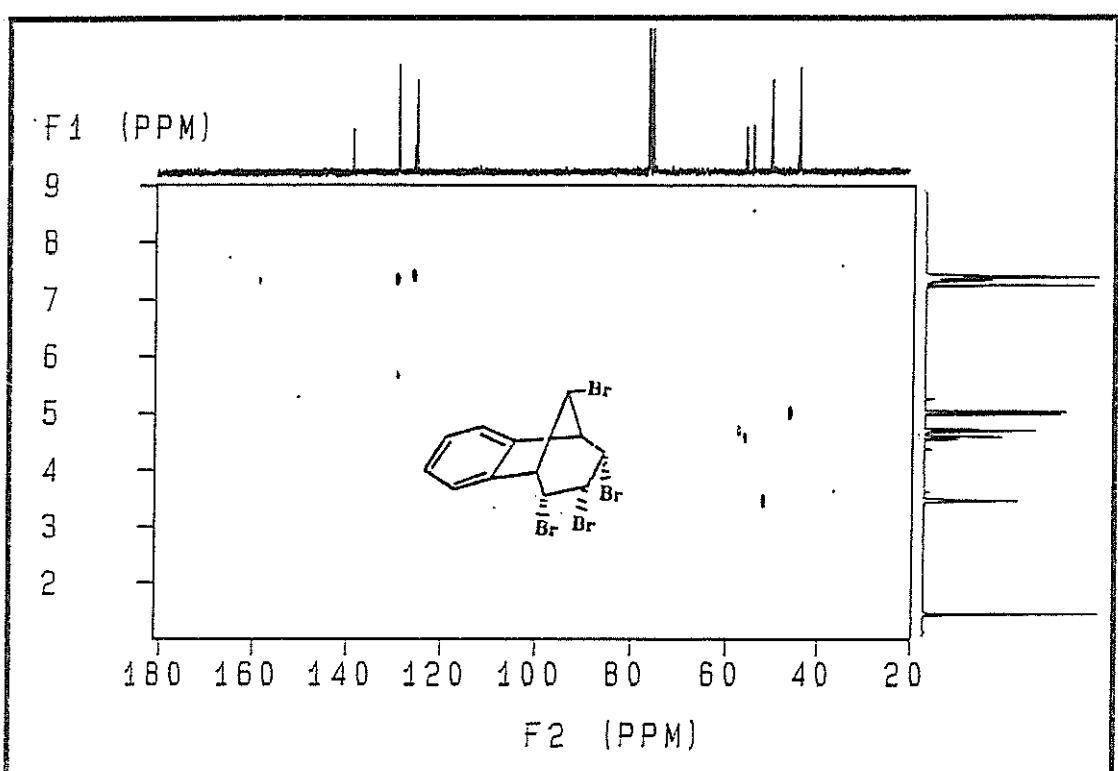
Sekil 2.18. Tetrabromür 13'ün HETCOR Spektrumu.



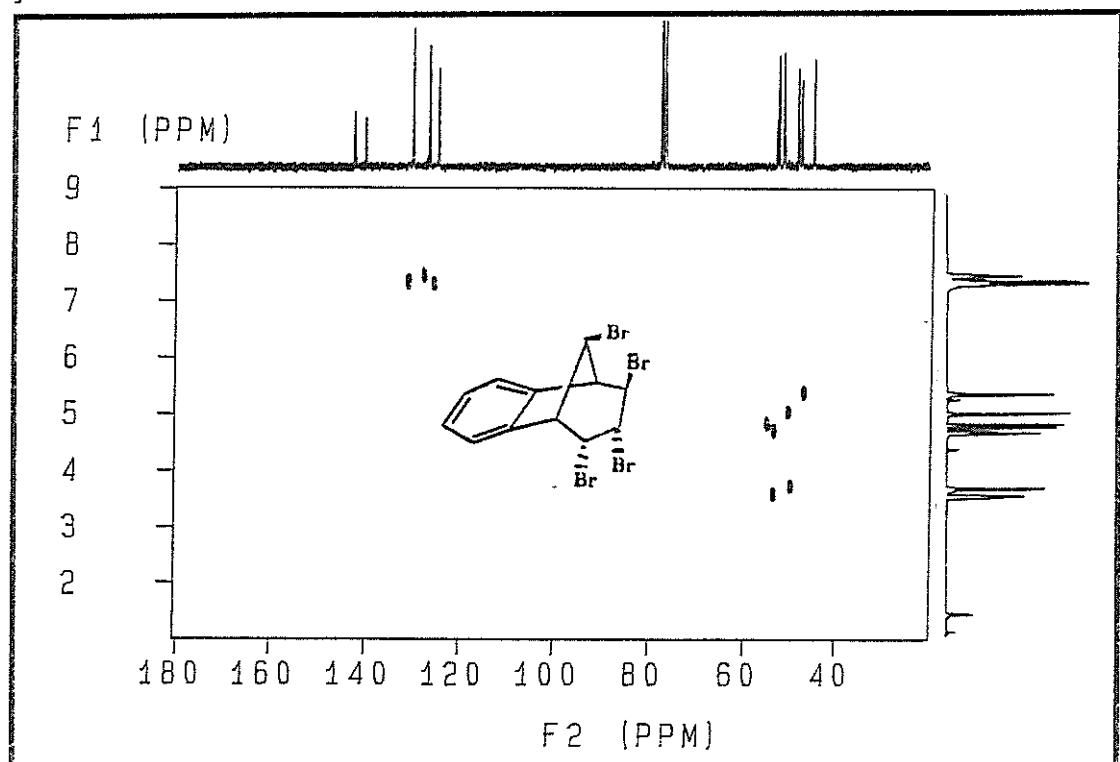
Şekil 2.18. Tetrabromür 17'nin HETCOR Spektrumu.



Şekil 2.18. Tetrabromür 18'in HETCOR Spektrumu.



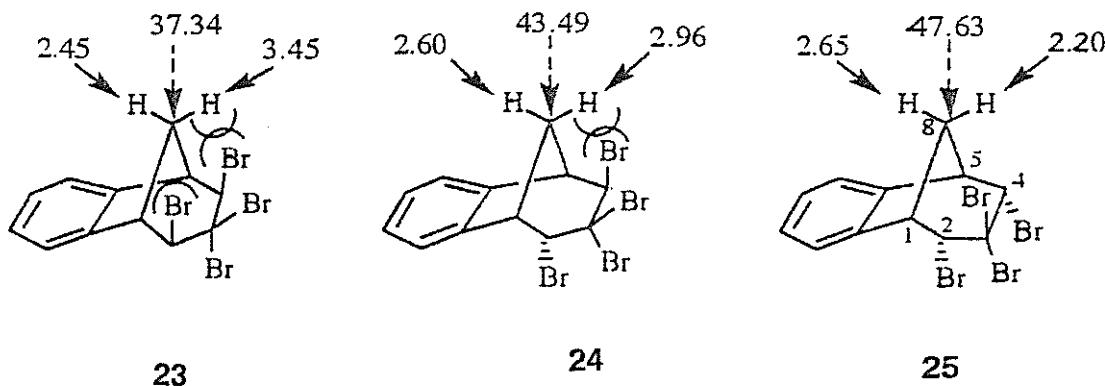
Şekil 2.18 Tetrabromür 19'un HETCOR Spektrumu.



Şekil 2.18 Tetrabromür 21'in HETCOR Spektrumu.

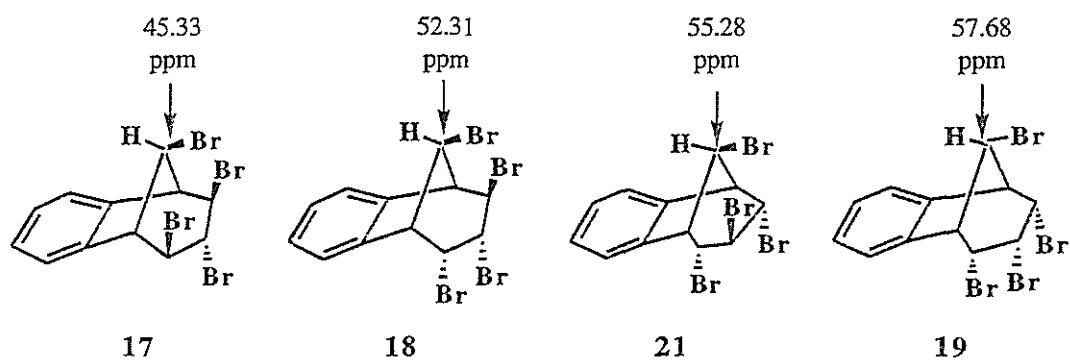
HETCOR spektrumları tetrabromür **17**, **18**, **19**, ve **21**'in özellikle C₈ karbonun rezonansında γ -gauch etkiden dolayı büyük farklılıklar olduğunu göstermektedir. γ -Gauch etkinin gözlendiği moleküllerde Van Der Waals yarıçapları üstüste gelen atomlar buna bağlı olarak sterik kompresyona maruz kalır ve bu çekirdeklerde elektron yoğunluğu azalırken, bunlara bağlı komşu çekirdeklerin elektron yoğunluğu artar. Bunun sonucunda aynı uzayı paylaşan atomların NMR'daki rezonans sinyalleri aşağı alana kayarken, bu atomlara bağlı çekirdeklerin rezonansları yukarı alana kayar. Bu etki siklik ve yapıları riyit olan sistemlerde açık bir şekilde göze çarpar ve yapı tayininde başarılı bir şekilde kullanılır.

Bu etki **γ -Gauch Effect** olarak adlandırılır. Bu etkinin olabilmesi için etkileşen gurupların gauch pozisyonunda olması gereklidir.¹³C-NMR da bu etki susbsituent metil grubu ise 2 ppm olur, halojen durumunda bu etki 7 ppm'e çıkabilir. Metil siklohekzan¹³ ve metilnorbornanlarda¹⁴ bu tipik γ -gauch etki gözlenmiştir. Balcı ve gurubu¹⁵ tarafından sentezlenen tetrabromür molekülleri **23**, **24** ve **25** bu etkiyi incelemek açısından son derece önemli bileşiklerdir.



Bu moleküllerde exo brom atomları ile köprü syn protonu gauch konumundadır. Tetrabromür **24** 'de H_{8syn} protonun rezonansı (2,96 ppm) **25** tetrabromürüne göre önemli ölçüde aşağı alana kaymıştır. Bu da **25**'de simetrik tetrabromürdeki brom atomununda endo konumda olduğunu ifade eder. Her iki brom atomu exo konumda olsaydı H_{8syn} protonunun rezonansı daha aşağı alanda gözlenirdi.

Diğer simetrik tetrabromürde **23** bu protonun rezonansı daha aşağı alana (3.45 ppm) kaymıştır. Bu bileşikte iki bromun exo pozisyonunun göstergesidir. Aynı moleküllerde metilenik karbon atomunun rezonans sinyalleri incelediğinde, beklenen γ -gauch effect'in bu çekirdeğe de yansısığı gözlenir. **23** molekülünde C₈ karbonunun rezonansı daha yukarı alanda gözlenirken, gauch etkiye en az maruz kalan molekülde aynı karbon atomu daha aşağı alanda rezonans olmaktadır. Benzer γ -gauch etkiler **17,18,19**, ve **21**'de özellikle metano köprüsündeki C₈ karbonunun rezonans'ında gözlendi. C₈ karbonunun kimyasal kayma değeri exo konumundaki brom atomlarının yer ve sayısına göre γ -gauch etki sonucu önemli derecede yukarı alana kaymaktadır. Tetrabromür **17**'de C₈ karbonu exo pozisyonındaki iki brom atomunun etkisiyle $\Delta\delta = 45.33$ ppm'de rezonans olmaktadır. Tetrabromür **21** ve **18**'in her ikisinde de exo konumunda bir brom atomu bulunur. Ancak terabromür **21** de exo brom atomu C₃ karbonu üzerindedir. Bu karbon süstitüenti molekülün koltuk konformasyonundan dolayı metano köprüsünden kısmen uzak durmaktadır. Dolayısıyla bu izomerde tetrabromür **18**'e nazaran γ -gauch etkisinin sebep olduğu kimyasal kayma değeri daha az gözlenir. Triendo-tetrabromür **19**'da aynı karbon $\Delta\delta=57.68$ ppm'de rezonans olmaktadır. Tetrabromür **17** ve tetrabromür **19**'daki C₈ karbonunun kimyasal kayma farkı mukayese edilecek olursa $\Delta\delta = 12.35$ ppm'lik bir değer gözlenir. Bu değerler yapıları kesin olarak doğrulamaktadır (Şema 2.9).

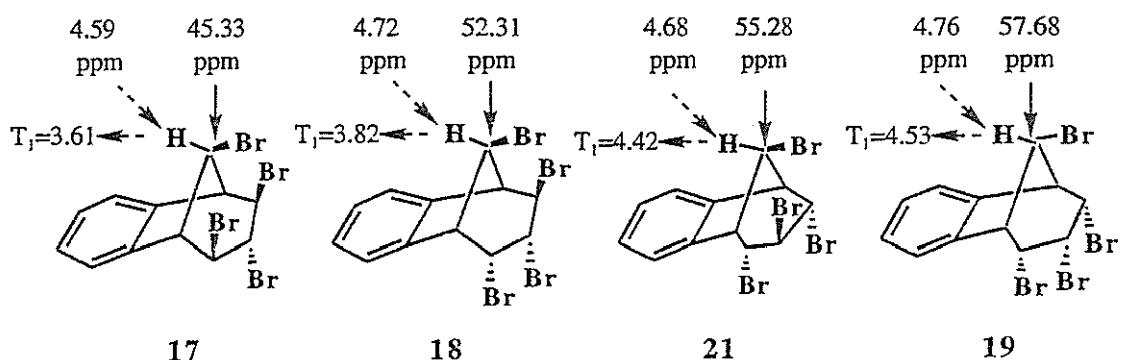


Şema 2.9

2.3. Benzobisiklo[3.2.1]Oktan Sistemlerinin T_1 Longitudinal Durulma Sürelerinin Hesaplanması

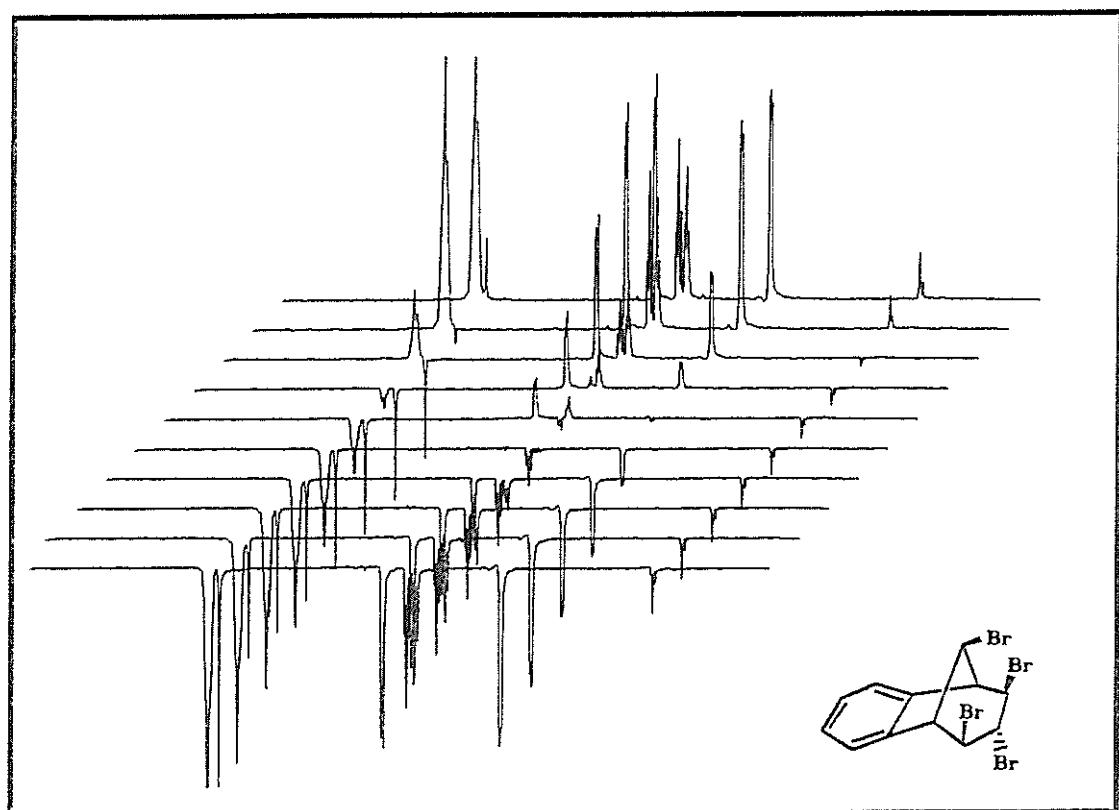
Tetrabromür [3.2.1] iskelet yapısına ait moleküllerin **Inversion-recovery** tekniği kullanılarak H_8 protonlarının T_1 Longitudinal durulma süreleri hesaplandı¹⁶. Tetrabromür 17,18,19 ve 21'de γ -gauch etki farklı olarak ortaya çıkmaktadır. Normalde γ -pozisyonundaki protonlar arası sterik itmeden dolayı protonların bağlı olduğu karbon atomlarının birinde elektron yoğunluğu artar proton üzerinde ise elektron yoğunluğu azalır. Dolayısıyla artan elektron yoğunluğununa bağlı olarak karbon atomunun rezonansı yukarı alana kayarken, elektron yoğunluğu azalan protonun rezonansı da aşağı alanda gözlenir. Ancak molekülde bir yada birden fazla γ -pozisyonunda halojen atomu varsa (tetrabromür 17,18,19 ve 21'de olduğu gibi) γ -gauch etki farklı şekilde ortaya çıkar. Örneğin, tetrabromür 17'de C₂ ve C₄ karbonlarına bağlı brom atomlarının exo yönlenmesi bu karbonlarla C₈ karbonu arasında γ -gauch etkiden dolayı kuvvetli bir kompresyon meydana gelmekte ve C₈ karbonu ile H₈ protonu üzerinde elektron yoğunluğu artmakta, dolayısıyla her iki çekirdeğinde rezonansı diğer stereoizomerlere göre daha yukarı alana kaymaktadır. Tetrabromür 19'da C₂ ve C₄ karbonlarına bağlı brom atomlarının endo yönlenmesi ile γ -gauch etki H₂, H₄ protonları ile C₈ karbonuna bağlı brom atomu arasında meydana gelmekte ancak bu etki brom atomunun geniş hacimli olmasından dolayı tam belirgin bir şekilde ortaya çıkmamaktadır. Dolayısıyla tetrabromür 19'da C₈ karbonu ve H₈ protonu üzerinde elektron yoğunluğu azalmakta azalan elektron yoğunluğundan dolayı hem C₈ karbonu hemde H₈ protonun rezonansı diğer stereoizomerlere göre daha aşağı alanda gözlenmektedir. Benzer etki tetrabromür 21 molekülünde de görülmektedir. Tetrabromür 18'de ise H₈ protonu üzerindeki elektron yoğunluğu diğer stereoizomerlere göre farklıdır. Bu da molekülde H₈ protonunun elektron yoğunluğununa değişik etkilerin sebep olduğunu gösterir.

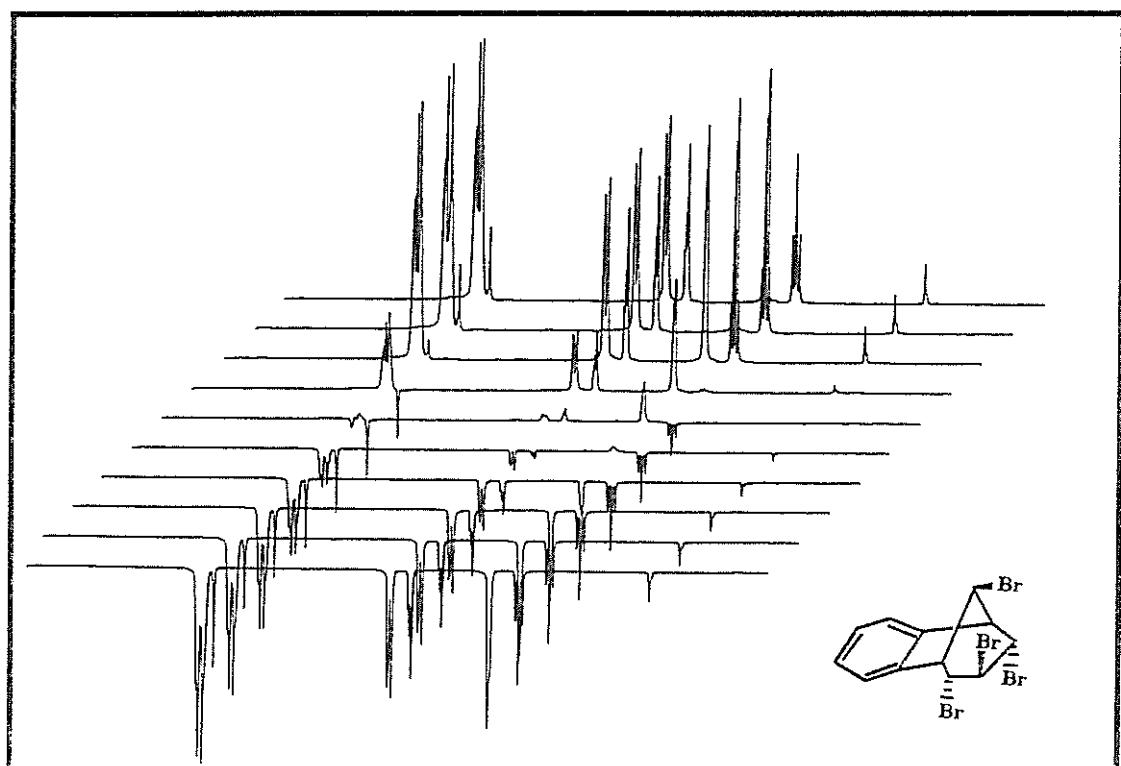
Tetrabromür 17,18,19 ve 21'de H₈ protonlarının T_1 Longitudinal durulma süreleri hesaplandı (Şema 2.10).



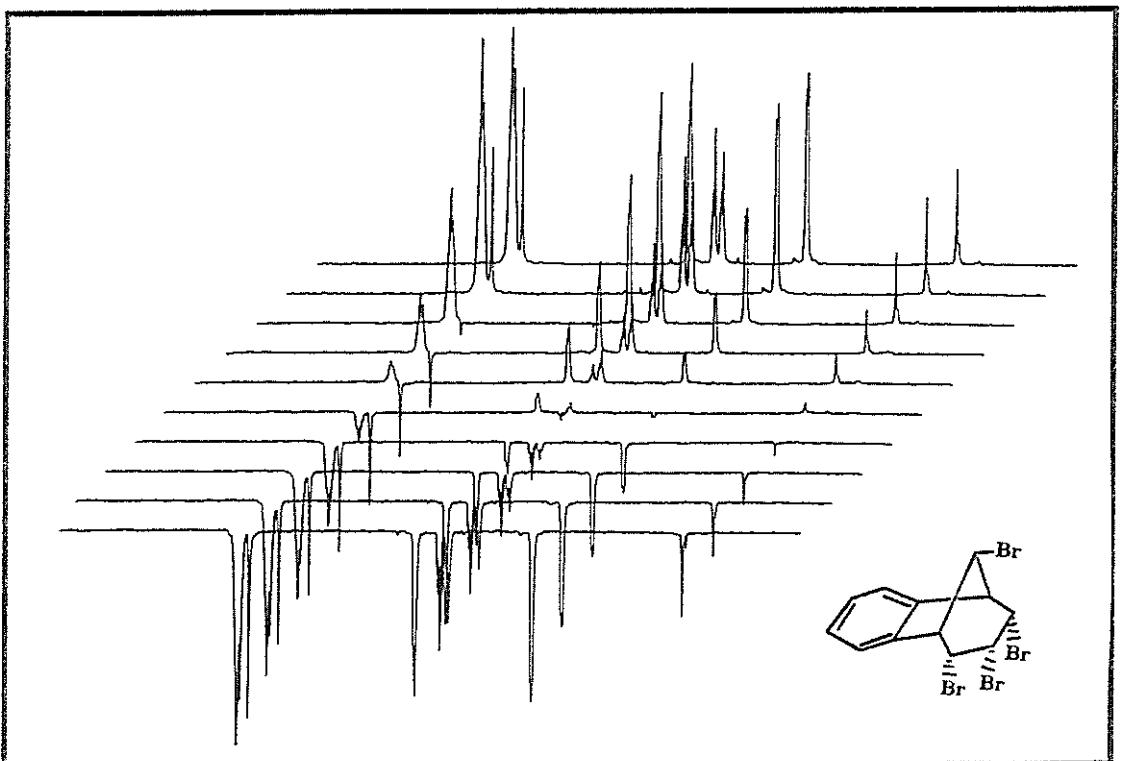
Şema 2.10

Bu moleküllerde H_8 protonlarının durulma sürelerine elektron yoğunluğunun etkisi olduğu gözlendi. Bu sonuca dayanarak tetrabromür 17, 18, 19 ve 21'de H_8 protonu üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına paralel olarak bu protonun durulma süresinin azaldığı, elektron yoğunluğunun azalması halinde ise durulma süresinin arttığı belirlendi. Tetrabromür 17, 18, 19 ve 21'in T_1 longitudinal durulma spektrumları şekil 2.19'de görülmektedir.

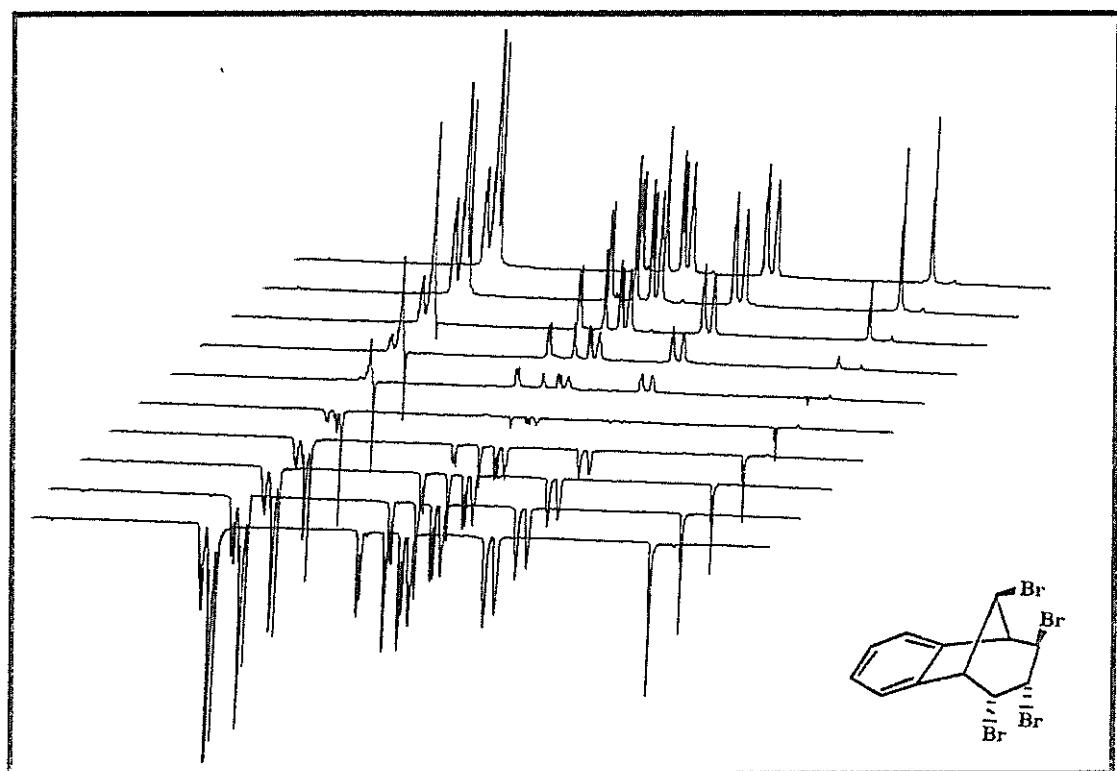
Şekil 2.19. Tetrabromür 17'nin T_1 Longitudinal Durulma Spektrumu



Şekil 2.19. Tetrabromür 18'in T₁ Longitudinal Durulma Spektrumu.



Şekil 2.19. Tetrabromür 19'un T₁ Longitudinal Durulma Spektrumu.



Şekil 2.19. Tetrabromür 21'in T₁ Longitudinal Durulma Spektrumu.

3.DENEYSEL KISIM

Spektral verilerin hepsi 200 MHz Gemini-Varian NMR-Spektrometresiyle kaydedilerek aşağıdaki parametreler kullanıldı.

Proton NMR.

Solvent: CDCL₃

Spectrometer Observed Frequency: 199.975 MHz

Acquisition Time: 2.666

Spectrum Width: 3000 Hz

Pulse Width: 12

Number of Transient: 16

Karbon NMR.

Spectrometer Observed Frequency: 50.289 MHz

Acquisition Time: 1.0

Spectrum Width: 14992 Hz

Pulse Width: 6.0

Decoupler Mode: Open

Decoupler Pulse Length: 23 μ s

Number of Transient: 384

NOE (Nuclear Overhauser Effect) Difference.

Acquisition Time: 1.0

Pulse Width: 24.5

First Delay: 5.0 μ s

Appropriate Frequencies: F₁, F₂, F₃, F₄

Decoupler Pulse Length: 23 μ s

Number of Transient: 2048

^1H -NMR Spektrumu-, ^{13}C -Uydu.

Proton NMR parametreleri kullanıldı.

Number of Transient: 2000, 40 X Enlargemen

HETCOR

Spectrometer Observed Frequency: 50.289 MHz

Acquisition Time: 0.107

Spectrum Width: 9560.2 Hz

Spectrum Width 2: 1891 Hz

Pulse Width: 21

First Delay: 1.0 μs

Transmitter Offeset: -610.4

Number of Transient: 32

Number of Increments: 128

Spin Simülasyon

Teorik spektrum LAOCOON Programı kullanılarak kaydedildi¹⁷. ^1H -NMR Spektrumunda AA'BB' sisteminin sol tarafına ait sinyallerin yalnızca 3'ü kullanıldı.

Observed Resonance intensity Frequencies	Calculatted Resonance Frequencies	Errors
1452.62 Hz 0.863	1452.63 Hz	0.005 Hz
1449.32 Hz 0.415	1449.31 Hz	0.012 Hz
1447.21 Hz 1.400	1447.21 Hz	0.002 Hz

T1-Longitudinal Durulma

Spectrometer Observed Frequency: 199.975 MHz

Acquisition Time: 0.683

Spectrum Width: 3000 Hz

Pulse Width: 25

First Pulse Width: 50

First Delay: 120 μ s

Second Delay: Array1

Sensitivity Enhancement Time Constant: 0.217

Line Broadening: 1.467

Pulse Width Test

Array1	Array2	Second Delay (Array1)	
10	46	0.1	3.75
20	47	0.5	5
30	48	1	25
40	49	1.5	50
50	50	2.25	
		3	

4.SONUÇ ve TARTIŞMA

Giriş bölümünde teorisi verilen NMR Spektroskopisine ait bilgillerin doğrultusunda, bazı benzhomobarralen türevleri ve benzobisiklo[2.2.2] ve [3.2.1]oktan sistemlerinin konfigürasyon ve konstitüsyonları spektral yöntemlerle incelendi. Ayrıca benzobisiklo[3.2.1]oktan bileşiklerine ait protonlarının T_1 Longitudinal durulma süreleri hesaplandı. Yapılan spektral analizler sonucunda Benzhomobarrelen türevlerinde siklopropan halkasının konfigurasyonu (anti-syn) NOE Diff Spektroskopisi ile belirlenirken, sübstituentin konfigurasyonu (exo-endo), siklopropan halkasındaki etkileşme sabitlerinden ortaya çıkarıldı. Aynı zamanda benzen halkasının proton sinyallerinin analizi yapılarak, benzen halkası ile çift bağ elektronları arasında herhangi bir homokonjugasyon ve benzen halkasında bir bağ lokalizasyonu olmadığı tesbit edildi. Benzer yöntemler kullanılarak benzobisiklo[3.2.1] ve [2.2.2]oktan sistemlerinin konfigurasyon ve konstitüsyonları aydınlatıldı. Moleküllerin tümünün yapı analizi HETCOR Spektrumlarıyla desteklendi. Benzobisiklo[3.2.1]oktan sistemlerinin T_1 Longitudinal durulma süreleri ölçülerek, halojenler arası yada halojen ile proton arasındaki kompresyondan kaynaklanan siterik itmenin bu moleküllerde protonların durulma sürelerini nasıl etkilediği incelendi. Sonuçta artan elektron yoğunluğuna bağlı olarak protonların durulma sürelerinde azalma meydana geldiği belirlendi.

KAYNAKLAR

1. Dangchat, G., Fischer, H.L.O., 1939, Naturwissenschaften, 27, 756.
2. Erdik, E., 1993, "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Büro Kitabevi Ltd.Şti, Ankara.
3. a) Balçıcı, M., 1986, "Nükleer Manyetik Rezonans", Polat Ofset Tesisleri, İstanbul.
b) Balçıcı, M., 1995, "¹³C-NMR Ders Notları", Erzurum.
4. Berk, U., 1990, Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi, 10, (2), 141.
5. Volz, W. E., Paquette, L. A., 1975, J. Org. Chem., 41, 57.
6. Hixon, S. S., Mariano, P. S., Zimmerman, H. E., 1973, Chem. Rev., 73, 531.
7. Menzek, A., Balçıcı, M., 1993, Tetrahedron 49, 6071.
8. Tori, K., Ueyama, M., Tsuji, T., Matsumara, H., Tanida, H., Iwamura, H., Kushida, K., Nishida, T., Satoh, S., 1974, Tetrahedron Lett., 327.
9. Günter, H., 1972, Angew. Chem, 84, 907.
10. Karplus, M., 1963, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870.
11. Daştan, A., 1995, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
12. Cristol, S., Mohring, J. R., Russell, T. W., Plorde, D., E., 1966, J. Org. Chem., 31, 581.
13. Schneider, H. J., Price, R., Keller, T., 1971, Angew. Chem., 83, 759.
14. Dalling, D. K., Grant, D. M., 1967, J. Am. Chem. Soc., 89, 6612.
15. Çakmak, O., Balçıcı, M., 1990, Tetrahedron lett., 31, 2349.
16. Günter, H., 1979, "NMR Spectroscopy", John Wiley and Sons, Ltd.
17. Castellano, S., Bothner-By, A. A., 1964, J. Chem. Phys., 41, 3863.