

NMR T_1 DURULMA ZAMANI ÖLÇÜMÜ YOLU İLE TAÇ ETER TÜREVİNİN SODYUM İYONU İLE KOMPLEKSLEŞMESİNİN İNCELENMESİ.

Complexation of Crown Ether Derivative with Sodium Ion was Investigated by NMR Relaxation Time Measurement

M. Zafer KÖYLÜ¹

Özet

Bu çalışma, NMR T_1 ölçümleri yoluyla, taç eter (N,N' -Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene) ile Sodyum iyonunun kompleksleşmesini incelemek amacıyla gerçekleştirildi. Taç eter çözeltisinin artan sodyum iyonu konsantrasyonuna karşı T_1 değerleri ölçüldü ve grafiğe geçirildi. Grafiklerden $1/T_1$ 'in, 1:1 kompleksleşmesine kadar arttığı ve sonra da sabit kaldığı gözlenmiştir. Grafiklerdeki $1/T_1$ değerinin belli bir konsantrasyondan sonra sabit kalması bağlanmanın bir göstergesidir.

Anahtar kelimeler: NMR, durulma zamanı T_1 , Taç eter.

Abstract

In this study, complexation of crown ether (N,N' -Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene) doped with sodium ion was investigated by NMR relaxation time (T_1) measurements. T_1 values of the crown ether were measured with increasing concentration of $NaClO_4$. Data show that $1/T_1$ increases with concentration and then remains constant. Constant values of $1/T_1$ after 1:1 crown ether-ion concentration were attributed to the binding of the crown ether with sodium ion.

Keywords: NMR, Relaxation time T_1 , Crown Ethers.

Giriş

1967 yılında Pedersen tarafından (1,2) keşfedilen Taç eterler, primer amonyum katyonları, toprak alkali ve alkali metallerle kararlı ve seçici kompleks oluşturan makrosiklik poli eterlerdir. Bu tür moleküllerin moleküler ve konformasyonel dinamikleri, katyonik ve moleküler tanımda, özellikle katyon etkileşimleri, iç hareketleri etkilemekte ve hayati rol oynamaktadır.

Bu nedenle bir host molekülünün bağlanma yüzeyindeki hareketine katyonun etkisi etkileşmeyi ölçmede bir araç olmaktadır (3). Birçok farklı metot alkali ve toprak alkali katyonlarının makrosiklik iyonoforlarla etkileşimlerini araştırmak için kullanılmıştır (4).

¹ Arş. Gör. Dr.; Dicle Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 21280 Kampüs - Diyarbakır. Bu çalışma ODTÜ Kimya Bölümü NMR laboratuvarında yapılmıştır. zkoylu@dicle.edu.tr

Taç eterlerle Na, Li, K gibi iyonların etkileşmesi incelenmiş fakat deneyimiz de kullandığımız yeni bir türev olan Taç eter ile bu etkileşmeler incelenmemiştir (5-10).

Bu çalışmada, $1/T_1$ durulmasının iyon konsantrasyonuna bağlılığından yararlanarak Taç eterlerle kompleksleşmesi incelenmiştir.

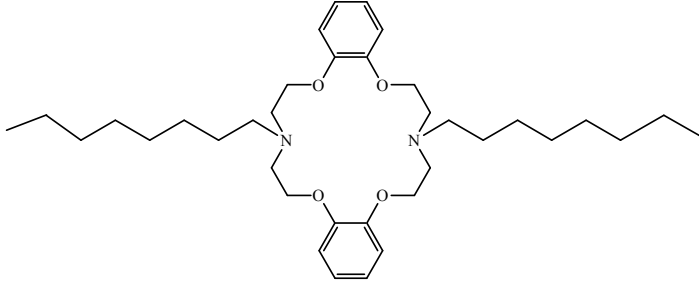
Yöntem

Bu çalışmada kullanılan Taç eter (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo okta-2-ene) saf orijinal maddedir (11). Taç eterden 10 mg alınarak CD_3CN içinde çözeltisi hazırlandı. Aynı zamanda değişik konsantrasyonlarda CD_3CN içinde çözünmüş Na^+ çözeltisi hazırlandı. Bu işlemde, Taç eterin miktarı sabit tutulurken, Na^+ iyonu derişimi artırılarak 5 ml çapındaki NMR tüplerine konuldu ve 7 tane deney tüpü hazırlandı. Daha sonra CD_3CN içindeki Taç eter-iyon karışımının oda sıcaklığındaki T_1 ölçümleri yapıldı. Ölçümler BRUKER 400 MHz NMR spektrometresi ile gerçekleştirildi ve 1H -NMR spektrumu elde edildi.

Na^+ iyonunun taç eterle kompleksleşmesi, iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ 'in çizilen grafiklerinden tespit edildi.

Bulgular

Çalışmamızda kullandığımız Taç eter yapısı (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo okta-2-ene) şekil 1 de gösterilmiştir.



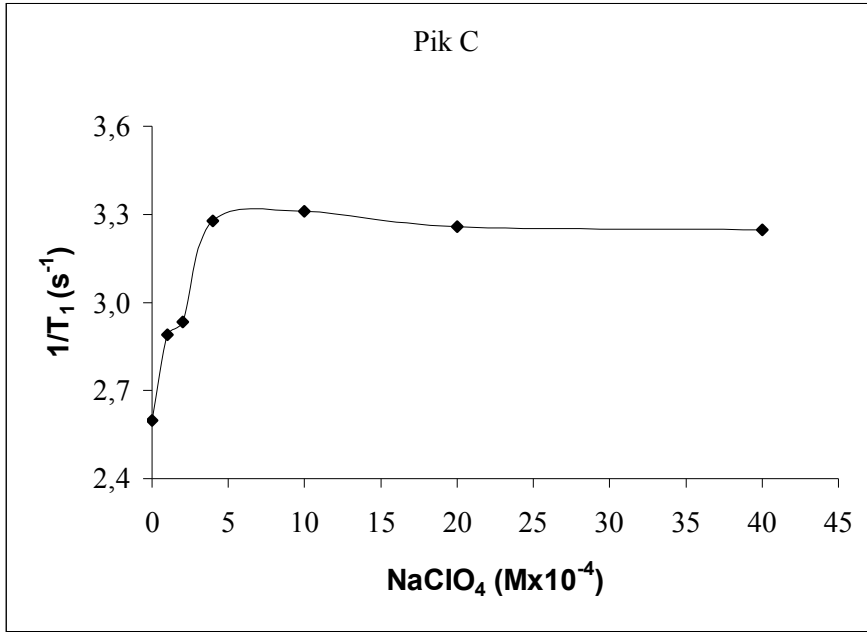
Şekil 1. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo okta-2-ene

1H -NMR spektrumundan, kimyasal kaymaya uğradığı tespit edilen piklerin (C-D-E) artan iyon konsantrasyonuna karşı ölçülen T_1 değerleri Tablo 1 de verilmiştir.

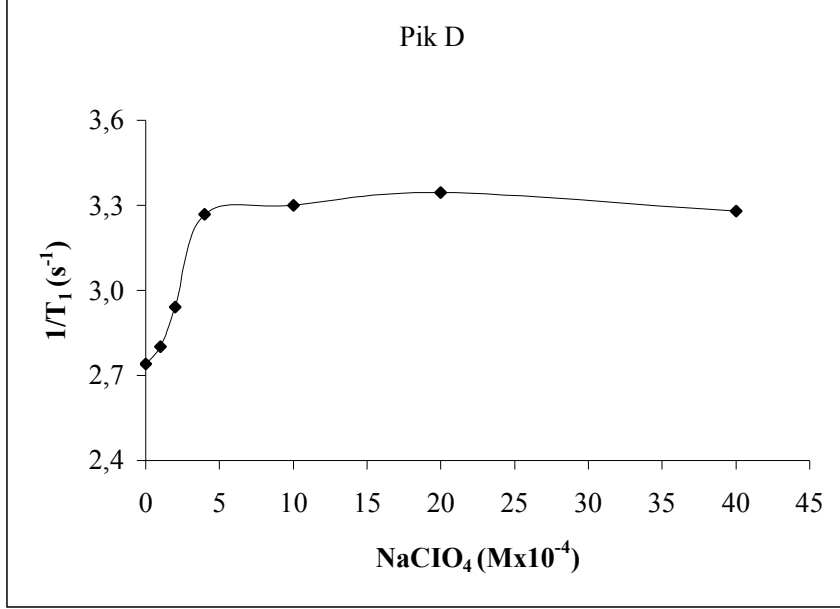
Tablo 1. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in, C-D-E piklerinin farklı Taç eter-iyon konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı T_1 değerleri.

NaClO ₄ (Mx10 ⁻⁴)	Pik C-T ₁	Pik D-T ₁	Pik E-T ₁
0	0,385	0,365	0,440
1	0,346	0,357	0,398
2	0,341	0,34	0,359
4	0,305	0,306	0,318
10	0,302	0,303	0,312
20	0,307	0,299	0,308
40	0,308	0,305	0,302

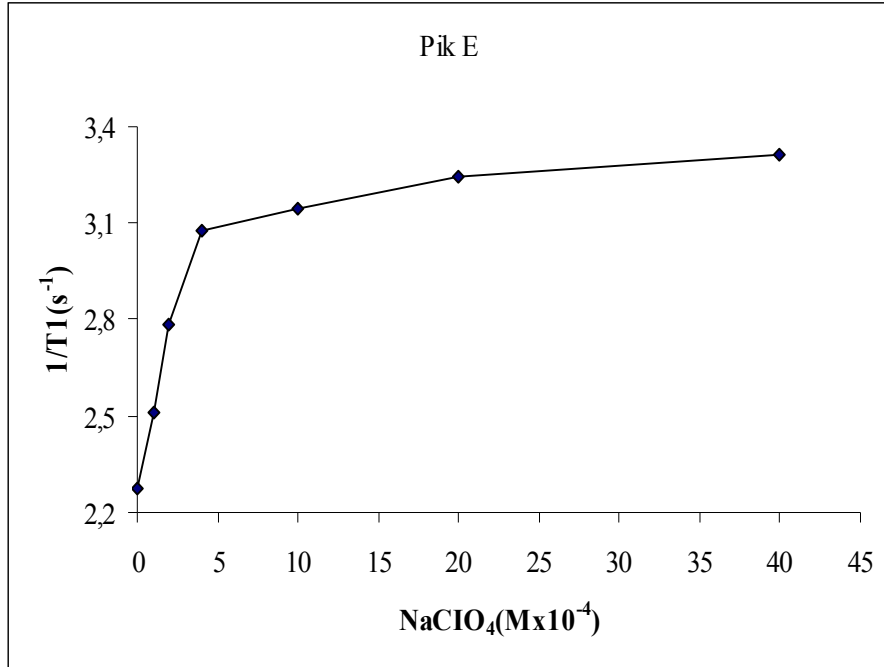
Bu piklerin (C-D-E) iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafikleri şekil 2-4 de verilmiştir.



Şekil 2. Tablo 1 deki pik C için taç eter-iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.



Şekil 3. Tablo 1 deki pik D için taç eter-iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.



Şekil 4. Tablo 1 deki pik E için taç eter-iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekillerden (Şekil 2-4) görüldüğü gibi, önce $1/T_1$ oranları artan iyon konsantrasyonu ile artmakta, ancak belli bir konsantrasyondan sonra $1/T_1$ durulma oranı değişmemektedir. Bunun anlamı, madde artık iyon bağlamamaktadır ve iyon bağlama doygunluğa erişmiştir. Şekil 4 deki pik de ise konsantrasyon artışına karşı $1/T_1$ yavaş da olsa artmaktadır. Bu artış ise maddenin iyon bağlamaya devam ettiğini vurgulamaktadır (12-17).

Tartışma

T_1 durulma zamanı molekülün global ve iç hareketlerine ve çevresindeki moleküllerin hareketine göre değişmektedir. Gözlem altındaki bir spinin çevresi ile yapabileceği etkileşme türlerinden bazıları (1) proton dipol-dipol etkileşmesi (2) elektron-proton dipol-dipol etkileşmesi (3) moleküldeki akımların oluşturduğu manyetik moment-dipol etkileşmesi ve (4) kontak etkileşme olarak belirtilebilir. Bu etkileşmeler gözlem altındaki spinin bulunduğu yerde bir alan kurar. Bu manyetik alanın H_0 'a paralel bileşeni çizgi genişlemesine H_0 'a dik bileşeni ise spin geçişlerine sebep olur. Ancak dik bileşenin geçişlere yol açabilmesi için etkileşmelerin bir hareketle modüle edilmesi gerekiyor. Bu hareket türleri (1) Moleküllerin bir birleriyle çarpışması (Brownian motion) sonucu, gözlem altındaki moleküle takla attırabilir. Ayrıca, molekülün segmentel ve iç hareketleri de gözlem altındaki spinin bulunduğu yerdeki manyetik alanı değiştirerek durulmaya sebep olabilir. (2) eğer sistemde elektron varsa, elektron spininin terslenmesi (flip-flop) sonucu gözlem altındaki spinin bulunduğu yerde kurduğu alan zamana bağlı olur. Bu hareketler ağır moleküllerde yavaşladığından, ilgi zamanı uzar ve T_1 kısalır. Tablo 1 de görüldüğü gibi T_1 değerleri, iyon konsantrasyonu artışına karşı kısalmaktadır. Bunun nedenleri, sodyum iyonunun Taç eter molekülüne bağlanması sonucu molekül ağırlaşmış ve daha yavaş hareket etmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak koralasyon zamanı uzamış ve T_1 kısalmıştır. Bir diğer neden sodyum iyonunun bağlanması molekül içi hareketliliği kısıtlamış ve iç hareketlerin yavaşlamasına sebep olmuştur. Bu da T_1 'in kısalma sebeplerinden biridir.

Sonuç

Taç eter-iyon konsantrasyonunun $1/T_1$ değerinin bire bir konsantrasyondan sonra sabit kalması bağlanmanın bir göstergesidir. Sonuç olarak, sodyum iyonunun Taç etere bağlandığı gözlenmiştir.

Kaynaklar

1. Pedersen, C. J. (1967). *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 7017.
2. Pedersen, C. J. (1967) *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 2495.
3. Hu, J., Barbour L. J., Ferdani, R., Gokel, G. W. (2002). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1806-1807.

4. Orwille-Thomas, W. J. (1974). *Internal Rotations in Molecules*, W.J. Orwille-Thomas, Ed. London (pp.1-18).
- 5.. Aksnes, D. W., Kimtys, L. (1999). Molecular motions in the liquid and solid phases of 3,3'-dichloropivalic acid studied by high-field multinuclear magnetic resonance. *J. Mol. Struct.*, 477, 61-70.
6. Rajan, P. K., Jagadeesh, B., Venu K. and Sastry, V. S. S. (1993). Molecular Dynamics in $[(C_2H_5)_4N]_6Bi_8Cl_{30}$ through Proton NMR Studies. *Phase Transit.*, 44, 227-233.
7. Murthy, B. V. S., Ramesh, K. P. and Ramakrishna, J. (1994). NMR Study of Molecular Dynamics in Trimethyl Ammonium Hexabromo Selenate $[NH(CH_3)_3]_2SeBr_6$. *Phy. Stat. Sol.*, (a) 142, 219.
8. Furukawa, Y. (1994). 1H NMR and ^{35}Cl NQR spin-lattice relaxation study of molecular motion in solid trimethylamine-trichloroborane complex. *J. Mol. Struct.* 318, 101-105.
9. Murthy, B. V. S., Ramesh, K. P. and Ramakrishna, J. (1999). Proton NMR study of Molecular Dynamics and Phase Transitions in Trimethyl Ammonium Hexachloro Plumbate $[NH(CH_3)_3]_2PbCl_6$. *Phys. Stat. Sol.*, (b) 213, 449.
10. Murthy, B.V.S., Ramesh, K. P. and Ramakrishna, J. (2000). NMR Study of Molecular Dynamics and Phase Trantions in Dimethyl Ammonium Hexabromo Selenate $[NH_2(CH_3)_2]_2SeBr_6$. *J. Phys. Chem. of Solids.*, 61, 961-968.
11. Topal, G., Demirel, N., Tođrul, M., Turgut, Y and Hořgören, H. (2001). Facile Synthesis of Mono and Dibenzo N,N' -Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives, *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 281-284.
12. Live, D., Chan, S.I. (1976). *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3769.
13. Kleinpeter, E., Gabler, M., Schroth, W., Mattinen, J., Pihlaja, K. (1988). *Magn. Reson. Chem.*, 26, 387.
14. Lockhart, J. C., Mcdonnell, M. B., Tyson, P. D. (1983). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2153.
15. Torizuka, K., Sato, T. (1979). *Org. Magn. Reson.*, 12, 190.
16. Dale, J. (1980). *Isr. J. Chem.*, 20, 3.
17. Ungaro, R., ElHaj, B., Smid, J. (1988). *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5198.