

**T.C.**  
**DICLE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI İYONLARLA KATKILANDIRILMIŞ 4-AMİNOBENZO-15-CROWN-5  
TAÇ ETER TÜREVİNİN SICAKLIK VE KONSANTRASYONA BAĞLI OLARAK T<sub>1</sub>  
SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARININ ÖLÇÜLMESİ**

**Derya KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DIYARBAKIR**

**Şubat 2013**



T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Derya KAYA tarafından yapılan “FARKLI İYONLARLA KATKILANDIRILMIŞ 4-AMİNOBENZO-15-CROWN-5 TAÇ ETER TÜREVİNİN SICAKLIK VE KONSANTRASYONA BAĞLI OLARAK T<sub>1</sub> SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARININ ÖLÇÜLMESİ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. İrfan AÇIKGÖZ

Üye : Doç. Dr Yılmaz TURGUT

Üye : Doç. Dr. Muzaffer AŞKIN (Danışman)

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

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü



## TEŞEKKÜR

Öncellikle, bu yüksek lisans tezimin hazırlanmasında her türlü desteğini esirgemeyen, karşılaştığım zorlukların üstesinden gelmemde yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Muzaffer AŞKIN'a en derin saygılarımla teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmanın deneysel aşamasında yardımlarını esirgemeyen Fen Fakültesi Kimya Bölümü Doktora öğrencisi Sevil ŐEKER'e, Fizik Bölümü çalışanlarına, çalışma arkadaşım Çiğdem AKMANSOY'a, her zaman yanımda olduğunu hissettiren kardeşim Gülşen KAYA'ya, hayatımın her aşamasında sevgi ve desteğini esirgemedi yanımıda olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|   | Sayfa       |
|---|-------------|
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....   | <b>I</b>    |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....  | <b>II</b>   |
| <b>ÖZET</b> .....   | <b>V</b>    |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <b>VI</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....                                      | <b>VII</b>  |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....  | <b>VIII</b> |
| <b>KISALTMA VE SİMGELER</b> .....                                 | <b>X</b>    |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>    |
| <b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....                                   | <b>5</b>    |
| 2.1. Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı .....                         | 5           |
| 2.1.1. Çift-Çift çekirdekler .....                                | 5           |
| 2.1.2.1. Tek- Tek Çekirdekler .....                               | 5           |
| 2.1.2.2. Tek –Çift Çekirdekler .....                              | 5           |
| 2.1.3. Çift- Tek Çekirdekler .....                                | 6           |
| 2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi .....               | 7           |
| 2.3. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği .....                    | 8           |
| 2.4. Durgun Bir Dış Manyetik Alandaki Çekirdek Spin Sistemi ..... | 9           |
| 2.5. Spin-Spin Çiftlenimi .....                                   | 11          |
| 2.6. Durulma (Rölaksasyon) Olayı .....                            | 12          |
| 2.7. Inversion Recovery Yöntemi .....                             | 15          |
| 2.8. Spin Sistemlerinde Durulma .....                             | 16          |
| 2.9. $T_1$ Spin-Örgü Durulma Zamanı .....                         | 18          |
| 2.10. Durulma Mekanizması .....                                   | 24          |
| 2.10.1. Dipolar Durulma .....                                     | 25          |
| 2.10.2. Spin-Rotasyon Durulması .....                             | 26          |
| 2.10.3. Paramanyetik Durulma .....                                | 26          |
| 2.10.4. Quadropolar Durulma .....                                 | 26          |
| 2.11. Taç Eterler.....  | 26          |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 2.11.1.   | Moleküler Tanımanın Nicel Tayin Yöntemleri .....  | 28        |
| 2.11.2.   | Bağlanma Sabiti $K_a$ 'nın MNR Verilerinden Hesaplanması (Fielding 2000) ..   | 28        |
| 2.11.3.   | Stokiyometrenin Hesaplanması .....  | 30        |
| 2.11.4.   | Grafiksel Metotlar .....  | 31        |
| 2.11.5.   | Benesi-Hildebrand (Hana-Ashbaugh) İşlemi .....  | 31        |
| 2.11.6.   | DeneySEL Hatalar, Güvenilirlik ve Sınırlamalar .....  | 32        |
| 2.11.7.   | NMR Gözlemi .....   | 32        |
| 2.11.8.   | Çözelti Derişimleri .....   | 33        |
| 2.12.     | Önceki Çalışmalar .....   | 35        |
| <b>3.</b> | <b>MATERYAL VE METOD.....</b>   | <b>39</b> |
| 3.1.      | Taç Eterler.....  | 39        |
| 3.2.      | NMR Spektrometresi.....   | 39        |
| 3.3.      | Spin-Örgü Durulma Zamanı ( $T_1$ ) Ölçümleri .....  | 40        |
| 3.4.      | Spin-Spin ( $T_2$ )Durulma Zamanlarının Ölçümleri.....  | 40        |
| 3.5.      | Aktivasyon Enerjisi ( $E_a$ ) ve İlgili Zamanları ( $\tau_o, \tau_c$ ) nın Hesaplanması<br>İçin Durulma Oranlarının Düzenlenmesi..... | 40        |
| 3.6.      | Materyal .....  | 42        |
| 3.6.1.    | Taç Eterler .....   | 42        |
| 3.6.2.    | İyonlar .....   | 42        |
| 3.7.      | Metot .....   | 43        |
| 3.7.1.    | Örneklerin Hazırlanması .....   | 43        |
| 3.7.2.    | Ölçümlerin Yapılması .....  | 43        |
| 3.7.3.    | Kompleksler İçin Bağlanma Sabitlerinin Hesaplanması .....   | 44        |
| <b>4.</b> | <b>ARAŞTIRMA BULGULAR.....</b>  | <b>45</b> |
| 4.1.      | Titrasyon Deneyleri .....   | 46        |
| 4.1.1.    | 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile $NaClO_4$ 'ın $^1H$ NMR Titrasyon<br>Deneyi Kimyasal Kayma ( $\Delta\delta$ ) Sonuçları .....               | 46        |
| 4.1.2.    | 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile $NaClO_4$ 'ın $^1H$ NMR Titrasyon Deneyi<br>Durulma Zamanı ( $\Delta R$ ) Sonuçları .....                   | 47        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 4.1.3.    | 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO <sub>4</sub> ' in <sup>1</sup> H NMR Titrasyon Deneyi |           |
|           | Kimyasal Kayma ( $\Delta\delta$ ) Sonuçları .....                                     | 48        |
| 4.1.4.    | 4-Aminobenzo-15-Taç-5 ile LiClO <sub>4</sub> ' in <sup>1</sup> H NMR Titrasyon Deneyi |           |
|           | Durulma Zamanı ( $\Delta R$ ) Sonuçları .....   | 49        |
| 4.1.5.    | Sonuçlar .....  | 52        |
| 4.2       | NMR Spektrumları .....  | 57        |
| <b>5.</b> | <b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....  | <b>63</b> |
| <b>6.</b> | <b>KAYNAKLAR</b> .....  | <b>67</b> |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....   | <b>75</b> |



## ÖZET

FARKLI İYONLARLA KATKILANDIRILMIŞ 4-AMİNOBENZO-15-CROWN-5 TAÇ  
ETER TÜREVİNİN SICAKLIK VE KONSANTRASYONA BAĞLI OLARAK T<sub>1</sub> SPİN-  
ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARININ ÖLÇÜLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Derya KAYA

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

2013

Bu çalışmada, 400 MHz Avance Bruker Marka NMR spektrometresi kullanılarak;

i) İlk adımda Aceton-d<sub>6</sub> ortamında çözünmüş taç etere (4-aminobenzo-15-crown-5); sodyumperklorat (NaClO<sub>4</sub>) ve lityumperklorat (LiClO<sub>4</sub>) tuzları eklenmesiyle oluşan komplekslerin T<sub>1</sub> durulma zamanları ölçüldü. Bu ölçümlerin değerlendirilmesinden hareketle, modifiye edilmiş Benesi- Hildebrand denklemi ve kimyasal kayma yöntemlerine göre ayrı ayrı Bağlanma sabitleri ( $K_a$ ) hesaplandı.

ii) İkinci adımda, Aceton-d<sub>6</sub> ortamında çözünmüş sabit derişimdeki (1,7x10<sup>-3</sup>M) taç eter çözeltisinin, sıcaklığa bağlı olarak, T<sub>1</sub> spin-örgü durulma zamanları ölçüldü. T<sub>1</sub> spin-örgü durulma zamanı değerlerinin, 1/T' ye göre değişiminin çizgisel olarak azaldığı gözlemlendi.

Hem kimyasal kayma hem de T<sub>1</sub> spin-örgü durulma zamanları (modifiye edilmiş Benesi-Hildebrand denkleminde kullanılan) yöntemleri ile elde edilen bağlanma sabitleri sonuçları karşılaştırıldığında; her iki ölçüm tekniği arasında anlamlı bir uyum olduğu ve özellikle T<sub>1</sub> değerleri kullanılarak elde edilen sonuçlarının daha anlamlı olduğu gözlemlendi. Aynı zamanda bu sonuçlara bakıldığında, 4-aminobenzo-15-crown-5'in NaClO<sub>4</sub> ile daha iyi kompleksleştiği gözlemlendi. Dolayısıyla NaClO<sub>4</sub> iyonunun LiClO<sub>4</sub> iyonuna göre 4-aminobenzo-15-crown-5 eter kavitesine daha uygun olduğunu göstermektedir.

Ayrıca lnT<sub>1</sub>'in 1/T'ye göre grafiksel değerlendirmesinden hareketle,  $E_a$  aktivasyon enerjileri ve  $\tau_c$  ve  $\tau_o$  ilgi zamanları hesaplandı. Gerek bu parametrelerle ilgili olarak elde edilen sonuçlar ve gerekse de T<sub>1</sub> relaksasyon zamanlarının 1/T'ye göre çizgisel olarak azalmasından yola çıkılarak, bu mekanizmanın molekülün rotasyonel hareketinden ileri geldiği söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** NMR, Taç Eterler, Kimyasal Kayma, T<sub>1</sub> Durulma Zamanı

## ABSTRACT

MEASUREMENT OF  $T_1$ -SPIN LATTICE RELAXATION TIMES OF 4-AMINOBENZO-15-CROWN-5 CROWN ETHER DERIVATIVE DOPED WITH DIFFERENT IONS, DEPENDING ON TEMPERATURE AND CONCENTRATION

MSc THESIS  
Derya KAYA

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

2013

In this study, by using a 400 MHz Avance NMR spectrometer

i) In the first step, the  $T_1$  relaxation times of the complexes obtained by doping with sodiumperchlorate ( $\text{NaClO}_4$ ) and lithiumperchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) salts are measured. By taking into account of these measurement the binding constants ( $K_a$ ) are calculated according to the modified Benesi-Hildebrand equation and the chemical shift-method, respectively.

ii) In the second step,  $T_1$  spin lattice relaxation time of the crown ether solution held in fixed concentration ( $1,7 \times 10^{-3}$ ) and solved in acetone- $d_6$  medium is measured depending on the temperature. It is observed that the  $T_1$  spin-lattice relaxation time decreased linearly with respect to  $1/T$ .

When the result of binding constants obtained by using the  $T_1$  spin-lattice relaxation times (modified by the Benesi-Hildebrand equation) and the chemical shift-methods are compared it is found that they are well-matched. And in particular, the results obtained by using the values of  $T_1$  were found to be more significant. Also, these results shows that the crown ether is complexed better with the  $\text{NaClO}_4$  ions. Therefore, we can say that compare with  $\text{LiClO}_4$  ions,  $\text{NaClO}_4$  ions are more suitable for the cavity of crown ether.

Furthermore the activation energies,  $E_a$ , and the affinity times  $\tau_c$  and  $\tau_0$  are calculated by evaluation of the plot of  $\ln T_1$  versus  $1/T$ . On the basis of the result found related to these parameters and by taking account the linear decreasing of the  $T_1$  relaxation times versus  $1/T$  we can say that this mechanism comes from the rotational motion of the molecule.

**Key Words:** NMR, Crown Ethers, Chemical Shifts,  $T_1$  Relaxation Time

## ÇİZELGE LİSTESİ

| <u>Çizelge No</u>   |   | <u>Sayfa</u> |
|---------------------|---|--------------|
| <b>Çizelge 2.1.</b> | Bazı elementlerin jromanyetik sabitleri.....  | 8            |
| <b>Çizelge 3.1.</b> | Çalışmada kullanılan taç eter ve iyon konsantrasyonları .....   | 43           |
| <b>Çizelge 4.1.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile NaClO <sub>4</sub> ' in <sup>1</sup> H NMR Titrasyon verileri (Δδ) .....  | 47           |
| <b>Çizelge 4.2.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile NaClO <sub>4</sub> ' in <sup>1</sup> H NMR Titrasyon verileri (ΔR) .....  | 48           |
| <b>Çizelge 4.3.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile LiClO <sub>4</sub> ' in <sup>1</sup> H NMR Titrasyon verileri (Δδ) .....  | 49           |
| <b>Çizelge 4.4.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile LiClO <sub>4</sub> ' in <sup>1</sup> H NMR Titrasyon verileri (ΔR) .....  | 50           |
| <b>Çizelge 4.5.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki (Şekil 4.1.) her bir pik için spin- örgü durulma zamanının (T <sub>1</sub> ) sıcaklığa (T) bağlı değerleri .....                 | 51           |
| <b>Çizelge 4.6.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5 için Kimyasal Kaymalar ve T <sub>1</sub> durulma zamanları kullanılarak hesaplanan bağlanma sabitleri.....  | 53           |
| <b>Çizelge 4.7.</b> | Şekil 4.1 deki spektrum piklerini, şekil 4.10 da hesaplanan aktivasyon enerjileri ( E <sub>a</sub> ) ve ilgi zamanları τ <sub>0</sub> , τ <sub>c</sub> .....                                  | 53           |
| <b>Çizelge 4.8.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5'e ; Sodyumperklorat (NaClO <sub>4</sub> ) tuzu Eklenmesiyle oluşan kompleksin spin- örgü durulma zamanının (T <sub>1</sub> ) konsantrasyona (C) bağlı değerleri ..... | 54           |
| <b>Çizelge 4.9.</b> | 4-Aminobenzo-15-Crown-5'e ; Lityumperklorat (LiClO <sub>4</sub> ) tuzu eklenmesiyle oluşan kompleksin spin-örgü durulma zamanının (T <sub>1</sub> ) konsantrasyona (C) bağlı değerleri.....   | 54           |

## ŞEKİL LİSTESİ

| <u>Şekil No</u> |  | <u>Sayfa</u> |
|-----------------|--|--------------|
| Şekil 2.1.      | Spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdeğin $B_0$ dış manyetik alana konulduğunda oluşan yönelimler .....  | 7            |
| Şekil 2.2.      | Proton Nmr' ı için kimyasal kayma göstergesi .....   | 8            |
| Şekil 2.3.      | (a) Spinlerin dış manyetik alan uygulanmada önce rastgele dağılımı<br>(b) Durgun dış manyetik uygulandığında spinlerin alan doğrultusunda Yönelimleri .....  | 9            |
| Şekil 2.4.      | (a) $I = \pm 1/2$ spinli bir çekirdeğin $\vec{B}_0$ dış manyetik alan içindeki farklı iki yönelimi, (b) Makroskopik bir örnekteki paralel ve antiparalel yönelen çekirdeklerin presesyon hareketleri ..... | 10           |
| Şekil 2.5.      | (a) S spininin, komşusu I spininin $\alpha$ ve $\beta$ durumlarına bağlı olarak gördüğü alanın yönü (b) S spininin rezonansının ikiye yarılması .....  | 11           |
| Şekil 2.6.      | Rezonans ve durulma olaylarının şematik olarak gösterilişi .....   | 12           |
| Şekil 2.7.      | a) Manyetik alan ile paralel yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi<br>b) Manyetik alan ile zıt yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi .....   | 14           |
| Şekil 2.8.      | Rezonans olayı .....   | 14           |
| Şekil 2.9.      | Rezonans sonrası çekirdeğin manyetik momenti .....   | 15           |
| Şekil 2.10.     | Inversion Recovery Yöntemi .....   | 16           |
| Şekil 2.11.     | xy düzleminde manyetik moment vektörlerinin dağılımı .....   | 17           |
| Şekil 2.12.     | Stokiyometrinin belirlenmesi için Job Plots örneği .....   | 31           |
| Şekil 4.1.      | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....   | 46           |
| Şekil 4.2.      | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{NaClO}_4$ ' in $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Grafiği ( $\Delta\delta$ )...   | 47           |
| Şekil 4.3.      | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{NaClO}_4$ ' in $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Grafiği ( $\Delta R$ )...   | 48           |
| Şekil 4.4.      | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{LiClO}_4$ ' in $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Grafiği ( $\Delta\delta$ )...   | 49           |
| Şekil 4.5.      | 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{LiClO}_4$ ' in $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Grafiği ( $\Delta R$ )...   | 50           |
| Şekil 4.6.      | Çizelde 4.5.' deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren örneğin grafiği .....   | 52           |
| Şekil 4.7.      | Çizelge 4.8 'deki her bir pik için $1/T_1$ 'in konsantrasyona göre değişimini gösteren örneğin grafiği .....   | 55           |
| Şekil 4.8.      | Çizelge 4.9 'deki her bir pik için $1/T_1$ 'in konsantrasyona göre değişimini gösteren örneğin grafiği .....   | 56           |

|                    |  |    |
|--------------------|--|----|
| <b>Şekil 4.9.</b>  | 4-aminobenzo-15-crown-5+ NaClO <sub>4</sub> Titrasyon NMR Spektrumu .....    | 57 |
| <b>Şekil 4.10.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5+ NaClO <sub>4</sub> Titrasyon NMR Spektrumu .....    | 58 |
| <b>Şekil 4.11.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5+ NaClO <sub>4</sub> Titrasyon NMR Spektrumu .....    | 58 |
| <b>Şekil 4.12.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5'in 25 °C sıcaklıktaki T <sub>1</sub> Spektrum .....  | 59 |
| <b>Şekil 4.13.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5'in 30 °C sıcaklıktaki T <sub>1</sub> Spektrumu ..... | 59 |
| <b>Şekil 4.14.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5'in 35 °C sıcaklıktaki T <sub>1</sub> Spektrumu ..... | 60 |
| <b>Şekil 4.15.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5'in 45 °C sıcaklıktaki T <sub>1</sub> Spektrumu ..... | 60 |
| <b>Şekil 4.16.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5 + NaClO <sub>4</sub> T <sub>1</sub> Spektrumu .....  | 61 |
| <b>Şekil 4.17.</b> | 4-aminobenzo-15-crown-5 + LiClO <sub>4</sub> T <sub>1</sub> Spektrumu .....  | 61 |

## KISALTMA VE SİMGELER

|                |                                  |
|----------------|----------------------------------|
| NMR            | : Nükleer Manyetik Rezonans      |
| ESR            | : Elektron Paramanyetik Rezonans |
| $\Delta\delta$ | : Kimyasal Kayma Farkı           |
| $\Delta R$     | : Durulma Zamanı Farkı           |
| $\delta$       | : Kimyasal Kayma                 |
| T              | : Sıcaklık                       |
| T <sub>g</sub> | : Eko zamanı                     |
| TR             | :Tekrarlanma Zamanı              |
| T <sub>1</sub> | : Spin-Örgü Durulma Zamanı       |
| T <sub>2</sub> | : Spin-Spin Durulma Zamanı       |
| R <sub>f</sub> | : Radyofrekans                   |
| H              | : Manyetik Alan                  |
| L              | : Açısal Momentum                |
| $\mu$          | : Manyetik Moment                |
| $\tau$         | : Korelasyon Zamanı              |
| p              | : Momentum                       |
| k              | : Boltzman Sabit                 |

## 1.GİRİŞ

NMR tekniği, 1945'te; Stanford' da Bloch, Hansen ve Packard ve Harvard'ta Purcell, Purrey ve Pound tarafından bulunmuştur. Başlangıçta sadece çekirdeklerin magnetik momentlerini saptamak için kullanılan NMR olayının kimyasal uygulamaları, 1950'de bir magnetik alana konulan örnek tarafından soğurulan ışımının kesin frekansının çekirdeklerin kimyasal çevrelerine bağlı olduğu gösterildiği zaman başlamıştır.

NMR'da sözü edilen magnetik moment sıfırdan farklı çekirdek spinleri ile uyuşan nükleer momenttir. Yani, NMR çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekleri inceler. Rezonans yönteminin üstünlüğu, ilgilenilen örnekte bütünle karşılaştırıldığında çok zayıf olabilen bir katkıyı seçip ayırmayı mümkün kılmadır. En ilgi çekici örnek ise temel elektronik ferromagnetizmasına karşın demirin zayıf paramagnetizmasının gözlenmesidir. Bunların yanında rezonans, kesin, oldukça ayrıntılı ve başka yollarla elde edilemeyen tipte magnetik bilgi toplanmasını da mümkün kılar.

Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopisi atomların birbirleriyle bağlanışını, konfigürasyon ve konformasyon tayinini, dinamik süreçleri, durulma zamanlarını, bağ uzunluklarını, atomlar arasındaki açıları v.s incelememize yarayan bir yöntemdir (Balcı 2004).

Durulma zamanları, bir molekül içerisinde bulunan hidrojen bağları, moleküllerin rölatif hareketleri, sterik etki ve grupların yakınlığı hakkında bilgi verir. Korelasyon zamanı  $\tau_c$ ; sıcaklık, molekülün büyüklüğu, molekülün şekli ve çözeltilinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır.

Günümüzde NMR kimyada (kristal yapısı, katalistler, polimerler, sıvı kristaller), biyolojide (uyuşturucuların etkisi, zarlar), fizikte (yoğun maddedeki molekül hareketi), tıpta (MR görüntüleme), jeolojide (madenler, kömür ve petrol kayaları) ve cam, betonlar ve seramik teknolojisinde geniş kapsamlı maddeler hakkındaki bilgimizi büyük ölçüde arttırmak için yoğun olarak kullanılmaktadır (Slichter 1963, Apaydın 1979, Hennel ve Klinowski 1993).

NMR, supramoleküler kimyada konukçu-konuk etkileşimlerinin ölçümünde rutin olarak kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Moleküller arası birleşmenin nitel olarak ölçümünde NMR titrasyon yönteminin kullanıldığı yüzlerce çalışma vardır. Foster ve Fyfe (1969)1964'e kadar olan literatürü (lineer yöntemler) ayrıntılı olarak

derlemişlerdir. O zamandan bu yana Connors (1987), Tsukube ve araştırma grubunun (1996) derlemeleri NMR metodolojisinin değişik uygulamalarına ait örnekler içermektedir.

1945 yılında Bloch ve Purcell isimli fizikçilerin ilk NMR sinyalini gözlemelerinin ardından, 1953 yılında yalnız proton çekirdeklerini rezonansa getirebilen doğal mıknatısla çalışan manyetik alan şiddeti 60 MHz (1.41Tesla) olan cihaz bileşiklerin yapı tayininde kullanılmaya başlandı. 1957 yılında  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin sinyali Lauterbur tarafından gözlenmiş olsa da  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisi  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinin proton çekirdeklerine göre daha az duyarlı olması, bu spektroskopinin gelişimini bir süre ertelemiş olup 1960 yılında  $^{13}\text{C}$  çekirdeklerinden spektrum kaydedilmeye başlanmıştır. 1970 başlarından itibaren gelişen teknoloji ile paralel olarak NMR spektroskopisi gelişmeye devam ederken, süper iletken mıknatıs özelliğine sahip sıvı helyum sıcaklığında çalışan cihazların kullanılmaya başlaması ile asıl önemini kazanmıştır. Günümüz teknolojisinde manyetik alan şiddeti 900 MHz (21.1 Tesla) olan cihazlar kullanılmaktadır.

Manyetik alan şiddeti ve ayırım gücü yüksek bu cihazlarda proton ve karbon çekirdeklerinin yanı sıra spin kuantum numarası sıfırdan farklı olan ( $I \neq 0$ )  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  gibi çekirdeklerinde rezonans sinyalleri de kaydedilmektedir.

Manyetik rezonansın ilk uygulamaları, çekirdek fiziği, katıhal fiziği ve kimyasal fizik alanlarında olmuştur. Daha sonraları düşük sıcaklıklar fiziği, biyofizik ve jeofizikte önemli uygulama alanları bulmuştur. Nükleer manyetik rezonansın Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını takip eden yıllarda deneysel olarak uygulamaya geçilmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar verilmiştir (Bloch 1946). Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin çok karmaşık bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemeye gösterdiği bu başarısı onu daha sonraki yıllarda biyolojik sistemlerin incelenmesine yöneltmiştir.

Bunun sonucunda başlangıçta, fizik ve kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans, bugün tıpta klinik amaçlı çalışmalarda kullanılabilecek bir araç olma yolundadır. Gerçekte, manyetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçlerini ölçme gibi bir üstünlüğe sahip olması, ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliğini sağlamaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları



ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir (Slichter 1989).

Günümüzde, NMR cihazları ile organik kökenli bileşiklerin yapı tayinleri için geliştirilen teknoloji ve teknikler kullanılarak elde edilen bilgiler sayesinde, bileşiklerin konstitüsyon, konfigürasyon ve konformasyonu tespit edilebilmektedir. NMR spektroskopisi kimyacıların kullanım alanının yanı sıra diğer bilim (Fizik, biyokimya, biyoloji, tıp ve eczacılık gibi ) alanlarına çok önemli katkılar sunmaktadır.

Moleküler tanıma modern organik kimyanın önemli bir konusudur. Bu bağlamda NMR tekniği, maddenin yapısı ve madde içindeki çeşitli molekül gruplarının dinamiğinin incelenip anlaşılabilmesinde temel bir öneme sahiptir ve bu teknik kullanılarak çeşitli molekül gruplarına ilişkin bağlanma sabitleri hesaplanarak, yapı ve molekül dinamikleri hakkında önemli bilgilere sahip olunabilmektedir.

Konu ile ilgili olarak bu güne kadar pek çok araştırmacı tarafından NMR titrasyon metodu kullanılarak çeşitli molekül gruplarına ilişkin bağlanma sabitleri hesaplanmış ve bu sayede yapı ve molekül dinamikleri hakkında önemli bilgilere sahip olunabilmiştir. Ancak bu çalışmalar ağırlıklı olarak titrasyon metodu kullanılarak yapıldığından, hala gözlenemeyecek ölçüde muhtemel bazı zayıf kimyasal kayma etkilerinin olabileceği gerçeği yadsınamaz. Bu nedenle yapılan bu çalışmada hem kimyasal kaymalarda meydana gelen değişim yöntemi kullanılarak hem de  $T_1$  durulma zamanları sonuçları, modifiye edilmiş Benesi-Hildebrand denkleminde kullanılarak (Kor 2012) bağlanma sabitleri ( $K_a$ ) hesaplanmıştır.

Ayrıca bu çalışmada kullanılan taç eterin moleküler dinamiğini ayrıntılı bir şekilde anlamak amacıyla,  $1/T_1$  oranlarının sıcaklık bağılılığına karşı grafiksel değerlendirmesinden hareketle,  $E_a$  aktivasyon enerjileri ve  $\tau_c$  ve  $\tau_o$  ilgi zamanları hesaplanmıştır.



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1.Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı

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

#### 2.1.1.Çift-Çift Çekirdekler

Kütle numaraları ve atom numaraları çift olan elementler bu gruba girer. Bu izotopların proton ve nötron sayıları çifttir. Örneğin,  $^{12}\text{C}$  ve  $^{16}\text{O}$  bu gruba dahildir.  $^{12}\text{C}$  çekirdeğinde 6 proton ve 6 nötron bulunur. Aynı şekilde  $^{16}\text{O}$ 'da 8 proton ve 8 nötron vardır. Bu gruba dahil olan tüm izotopların spin kuantum sayısı  $I=0$  dır.

#### 2.1.2.1. Tek- Tek Çekirdekler

Kütle numaraları ve atom numaraları tek olan elementlerdir. Bu gruba dahil olan elementlerin proton sayıları tek, nötron sayıları çifttir. Örneğin,  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  bu gruba ait olan izotoplardandır.  $^1\text{H}$  bir proton içerir, nötronu yoktur.  $^{19}\text{F}$ 'un 9 protonu (tek) ve 10 nötronu (çift) vardır.

#### 2.1.2.2. Tek –Çift Çekirdekler

Kütle numaraları tek, atom numaraları çift olan elementlerdir. Bu gruba ait olan elementlerin proton sayıları çift, nötron sayıları tekdir. Örneğin,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$  bu gruba giren izotoplardan bazılarıdır.  $^{13}\text{C}$ 'nin 6 protonu (çift) ve 7 nötronu (tek) vardır. Aynı şekilde  $^{17}\text{O}$ 'de 8 proton (çift) ve 9 nötron (tek) bulunur.

Genel olarak 2a ve 2b grubuna dahil olan elementlerin spin kuantum sayıları  $I=1/2$  ve bunun tek katlarıdır.

$I=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$  gibi.

### 2.1.3 Çift- Tek Çekirdekler

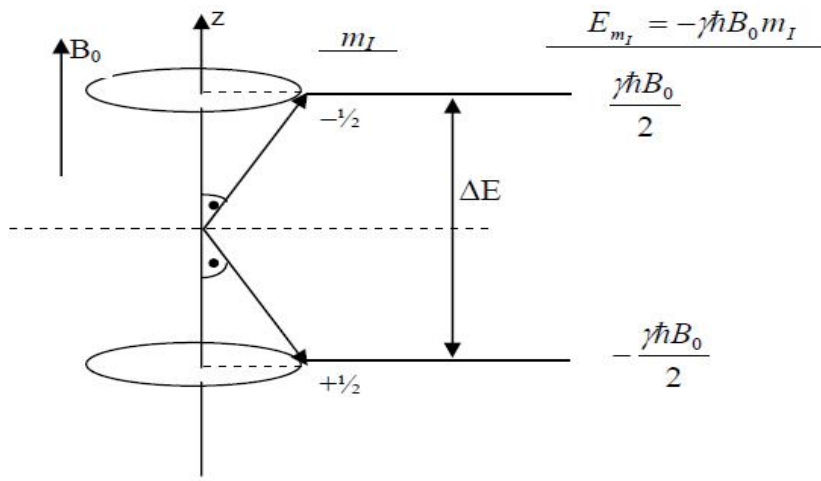
Kütle numaraları çift ve atom numaraları tek olan elementlerdir. Bu gruba dahil olan izotopların nöron sayıları tektir; örneğin,  $^2\text{H}(\text{D})$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  bu gruba dahildir.  $^2\text{H}$ 'nin 1 protonu (tek) 1 nötronu (tek) vardır.  $^{19}\text{N}$ 'un de 7 protonu ve 7 nötronu bulunur Bu grupta bulunan elementlerin spin kuantum sayıları tam sayılardan oluşur.

$I=1, 2, 3, 4, 5$  gibi.

Görüldüğü gibi spin kuantum sayılarına göre izotoplar üç grup altında toplanmaktadır. Eğer bir çekirdekte proton ve nötronların sayısı çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir, yani bir nükleon bir yerde dönüyorsa diğeri aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu nedenle birinci gruba dahil olan izotopların spin kuantum sayıları  $I=0$  dır. Bütün atomların çekirdeklerinde proton ve nötronlar bulunmaktadır. Bir tek hidrojen atomu bunun dışında kalır ki çekirdeğinde sadece 1 proton bulundurmaktadır. Bu nedenle hidrojen çekirdeğini proton ile özdeşleştirebiliriz. Yani hidrojen çekirdeği dediğimizde protondan söz ediyormuşuz gibi kabul edilebilir. Bu özelliği nedeniyle ve insan vücudunda çok miktarda bulunmasından dolayı MR görüntüleme için en elverişli atomdur. MR inceleme bölgesinde, manyetik alanda bulunan eş sayıdaki değişik çekirdeklere oranla Hidrojen çekirdeği en yoğun sinyali vermektedir. Günümüzde rutin klinik kullanımda bulunan sistemleri proton Hidrojen görüntülemesi esasına dayanarak çalışmaktadır. Oysa halen pek çok araştırmacı değişik atom çekirdeklerini kullanarak MR görüntüsü elde etmeyi amaçlamaktadır. Burada aklımıza neden tüm atomların MR görüntüleme kullanılmadığı sorusu gelebilir. MR görüntüleme yararlanılacak çekirdeğin, bir spin hareketi olmalı bir de çekirdeğin içeriğini oluşturan proton ve nötron sayısının uygun olması gerekmektedir. Çünkü hatırlanacağı gibi protonların bir spin hareketi mevcuttur. Bu sayede mevcut (+) elektrik yüklerinin sürekli hareketle yönü değişmekte ve bu proton çevresinde bir manyetik alan oluşumuna neden olmaktadır. Eğer çekirdekte (yani protonlarda) spin hareketi yoksa orada manyetik alan oluşmayacaktır.

## 2.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

NMR spektroskopisi, spini sıfırdan farklı olan çekirdekleri inceleyen bir spektroskopi dalıdır. NMR spektroskopisinde, çekirdek spininin ( $\vec{I}$ ) oluşturmuş olduğu manyetik dipol momentinin dış manyetik alan ile etkileşmesi sonucunda oluşan enerji seviyeleri arasında rezonans geçişleri gözlenmektedir. Geçişler esnasında yayınlanan ışığın dalga boyu radyo dalgası bölgesine düşmektedir. Böylece, NMR spektrumlarından faydalanılarak incelenen örneğin yapısı ve örnekteki çekirdeklerin çevresi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmaktadır.



Şekil 2.1.. Spini  $\frac{1}{2}$  olan bir çekirdeğin  $B_0$  dış manyetik alana konulduğunda oluşan yönelimler.

Spini  $-\frac{1}{2}$  olan çekirdekler bir  $\vec{B}_0$  dış manyetik alanına konulduğunda Şekil 2.1'de gösterildiği gibi iki ayrı enerji seviyesine yarılr. NMR spektroskopisini daha iyi anlamak için dış bir manyetik alan içine konan bir çekirdeğin rezonans durumunu incelemek gerekir.  $\vec{I}$  spinli bir çekirdeğin oluşturduğu manyetik dipol moment,

$$\vec{\mu}_I = g_I \frac{\mu_N}{\hbar} \vec{I} = \gamma \vec{I} \quad (2.1)$$

ifadesinden hesaplanmaktadır. Burada,  $\gamma = \frac{g_I \mu_N}{\hbar}$  dir ve çekirdeklere özgü jromanyetik oran olarak isimlendirilir.

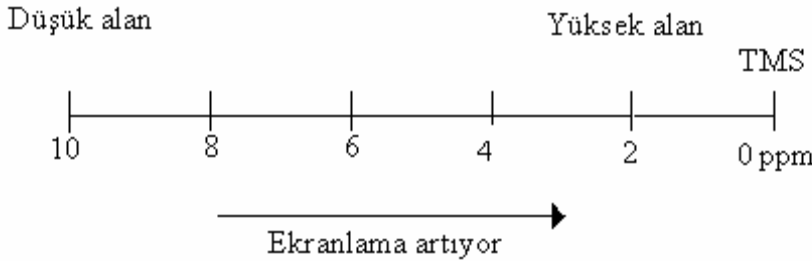
İncelenen bir molekülde her bir çekirdek uygulanan dış manyetik alanı aynı şiddette görmeyebilir. Çünkü çekirdek etrafındaki elektronların uygulanan dış alana karşı zıt ya da aynı yönde oluşturacakları manyetik alanlar nedeniyle çekirdekler perdelenmektedir. Bu perdelemekten dolayı çekirdeklerin göreceği net dış manyetik alan daha zayıf ya da şiddetli olacaktır. Bu bilgiden sonra sabit dış manyetik alan yerine çevreye bağlı olarak değişen etkin bir manyetik alandan bahsetmek daha doğru olacaktır.  $\sigma'$  perdeleme sabiti olmak üzere etkin manyetik alan,

$$B_{\text{etkin}} = B_0 - \sigma' B_0 \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. Bu durumda rezonans frekansı için

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (2.3)$$

yazılır. Bu olaya kimyasal kayma denilmektedir (Şekil 2.2). (Slichter, 1984).



Şekil 2.2. Proton NMR' i için kimyasal kayma gösterimi.

### 2.3. Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği

Her elektrik akımı, çevresinde manyetik alan oluşturur. Ekseni etrafında dönen bir atom çekirdeği de yüklü olması nedeniyle çevresinde bir manyetik alan meydana getirir. Bu nedenle atom çekirdekleri bir mıknatıs gibi davranır. Çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın manyetik momenti vardır. Manyetik moment  $M$  ile gösterilir. Klasik fizikten bilindiği üzere kendi ekseni etrafında dönen bir cisim,  $L$  gibi bir açısal momentuma sahiptir. Çekirdeğin sahip olduğu iç dinamiksel durum çekirdek spini olarak adlandırılır. Atom çekirdeğinin de bu iç dinamiksel durumu yani çekirdek spini

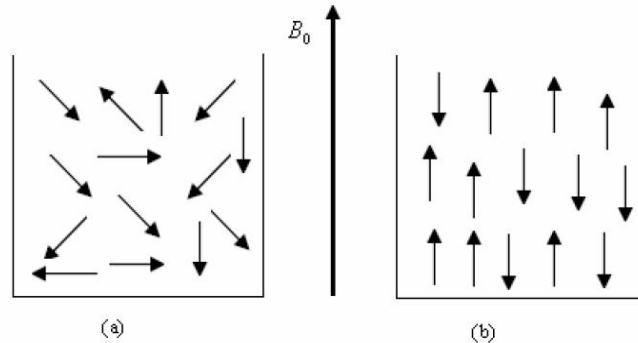
pratik bir yaklaşımla çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesi olarak düşünülebilir. Jiromanyetik sabiti  $\bar{J}$  her element için ayrı değere sahiptir. Bazı elementlere ait jiromanyetik sabitler Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bazı elementlerin jiromanyetik sabitleri. Negatif değerler manyetik momentum ile açısal momentumun zıt yönde olduğunu göstermektedir.

| Element   | Jiromanyetik Sabiti ( $s^{-1}T^{-1}$ ) |        |
|-----------|--|--------|
| $^1H$     | 2.674                                  | $10^8$ |
| $^2H$ (D) | 0.410                                  | $10^8$ |
| $^{13}C$  | 0.672                                  | $10^8$ |
| $^{14}N$  | 0.913                                  | $10^8$ |
| $^{15}N$  | -0.271                                 | $10^8$ |
| $^{17}N$  | -3.62                                  | $10^8$ |
| $^{19}F$  | 2.516                                  | $10^8$ |
| $^{31}P$  | 1.083                                  | $10^8$ |

#### 2.4. Durgun Bir Dış Manyetik Alandaki Çekirdek Spin Sistemi

I spinli çekirdeklerden oluşan bir sistem düşünelim. Başlangıçta çekirdekler, istatistiksel olarak rastgele doğrultularda yöneldiklerinden sistemin net manyetik dipol momentini sıfırdır. Şimdi, bu çekirdek sistemine  $+z$  doğrultusunda yönelmiş bir durgun (yani, zamanla değişmeyen) dış manyetik alan uygulayalım. Bu durumda, çekirdeklerin net manyetik dipol momentini alan doğrultusunda olacaktır (Şekil 2.3).

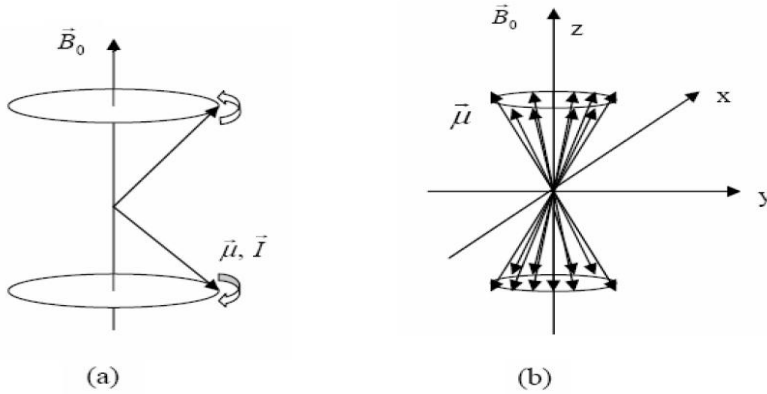


**Şekil 2.3.** (a) Spinlerin dış manyetik alan uygulanmadan önce rastgele dağılımı  
(b) Durgun dış manyetik alan uygulandığında spinlerin alan doğrultusunda yönelimi.

Dış manyetik alan uygulanmadan önce, çekirdeklerin  $2I+1$  yönelim durumları, aynı enerji değerine sahiptir, yani katmerli (dejenere) durumdadırlar. Dış manyetik alan uygulandığında, çekirdekler alan doğrultusunda yönelmeye çalıştıklarından, farklı enerji değerleri alacaktır ve bu nedenle katmerlilik durumu da ortadan kalkacaktır. Basitlik açısından önce spini  $I = 1/2$  olan bir yalıtılmış çekirdek göz önüne alalım. Bu çekirdeğin

$$\vec{B}_0 = B_0 \hat{k} \quad (2.4)$$

dış manyetik alanında,  $\vec{\mu}$  manyetik dipol vektörünün dış manyetik alan doğrultusuna göre aynı ve zıt yönde olmak üzere iki farklı yönelimi vardır (Şek. 2.4.a) (Apaydın, 1991). Öte yandan, dış manyetik alanın çekirdek üzerine uyguladığı  $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$  burulması ve çekirdeğin spin açısal momentumu olması nedeniyle kendi dönme ekseninin doğrultusunu korumaya çalışması sonucunda  $\mu$  manyetik momenti bu alan etrafında presesyon hareketi yapar. Yani, tıpkı bir topaç gibi  $z$ -ekseni etrafında bir koni yüzeyi tarar Buna Larmor presesyon hareketi denir ve presesyon hareketinin frekansına da Larmor frekansı denir.

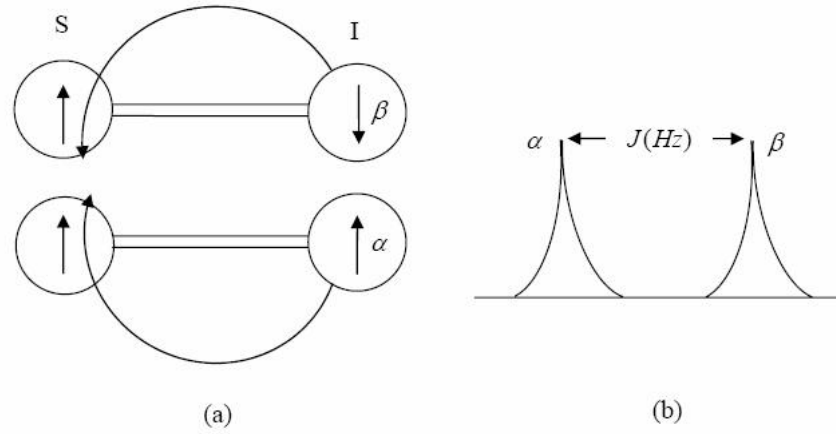


**Şekil 2.4.** (a)  $I = \pm 1/2$  spinli bir çekirdeğin  $\vec{B}_0$  dış manyetik alan içindeki farklı iki yönelimi, (b) Makroskopik bir örnekteki paralel ve anti paralel yönelen çekirdeklerin presesyon hareketi.



## 2.5. Spin-Spin Çiftlenimi

Spin-spin çiftlenimi denilen bir manyetik etkileşme daha vardır ve Zeeman etkileşimine göre zayıf olan bu etkileşmeyi şöyle açıklayabiliriz. Verilen bir S spini, aynı moleküldeki komşu spinlerin varlığına duyarlıdır ve onların, manyetik alana paralel ya da antiparalel olup olmadıklarını algılayabilir. Paralel ve antiparalel durumları  $\alpha$  ve  $\beta$  olarak gösterebiliriz (Güleç, 2005). Şekil 2.5.a'da S spininin, komşusu olan I spininin bir spin durumuna bağlı olarak nasıl farklı bir yerel alanı hissettiğini göstermektedir. Eğer S, tek bir I komşusuna sahipse o zaman S'nin rezonansı ikiye yarılr (Şekil 2.5.b).



**Şekil 2.5.** (a) S spininin, komşusu I spininin  $\alpha$  ve  $\beta$  durumlarına bağlı olarak gördüğü alanın yönü (b) S spininin rezonansının ikiye yarılmış hali

Spin-spin çiftlenimi, I spininin I ve S arasındaki kimyasal bağlardaki elektronlarla olan bir zayıf etkileşmeye sahip olması ve bu elektronların sırayla S spini ile zayıf olarak etkileşmeleri nedeniyle ortaya çıkar. Bu etkileşme uygulanan manyetik alandan bağımsızdır ve Hertz (Hz) cinsinden ölçülen  $J$  simgesi ile verilir. Bir yarılmının kimyasal kaymamı yoksa spin-spin çiftlenimi olduğu spektrumun iki değişik alanda alınması ile ortaya çıkar. Kimyasal kayma Hz cinsinden alana göre değiştiği halde etkileşme sabiti değişmeden kalır. I ve S spinleri arasındaki  $J$  çiftlenimi yüzünden görülen yerel manyetik alan  $2\pi JI$  dir. Bunun anlamı,  $\alpha$  durumundaki I spinine bağlanmış S spininin  $\pi J$  (açısal frekans biçiminde) alanını,  $\beta$  durumundaki I spinine bağlanmış S spininin ise  $-\pi J$  alanını gördüğüdür.  $J$  çiftlenimi nedeniyle I-S spin sistemi için enerji Hamiltoniyeni

$$H = 2\pi JI S \quad (2.5)$$

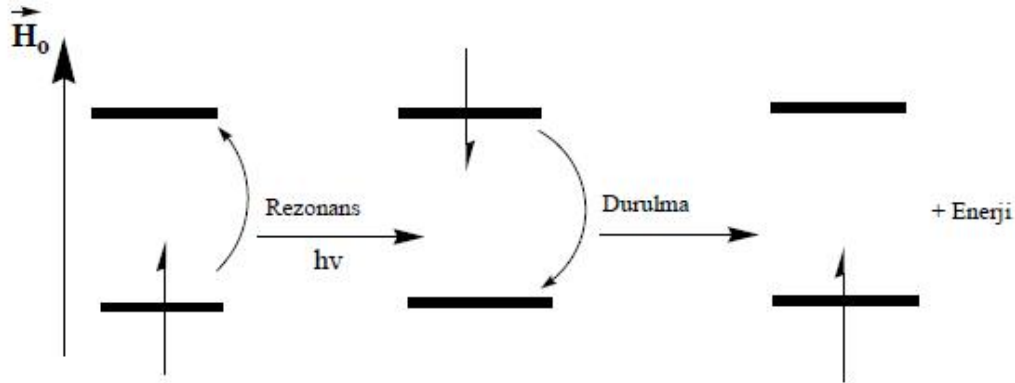
dır. Buradan ms durumundaki bir S spininin enerjisinin,

$$E(m) = -\gamma B (1-\sigma) S + 2\pi JI S = (-\gamma B (1-\sigma) + 2\pi Jm) ms \quad (2.6)$$

olduğu ortaya çıkar.

### 2.6. Durulma (Röleksasyon) Olayı

NMR spektroskopisinde, rezonans olayı, alt enerji seviyesinde bulunan bir protonun enerji soğurarak üst enerji seviyesine geçmesiyle mümkün olmaktadır (Şekil 2.6). Böylece rezonans sonucu protonlar alt seviyeden üst seviyeye geçtiğinden enerji seviyelerinin popülasyonu değişmektedir.



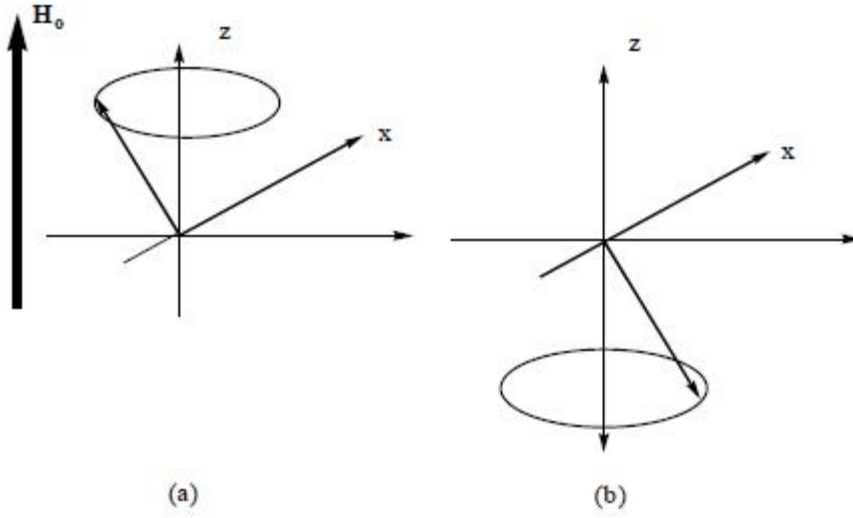
Şekil 2.6. Rezonans ve durulma olaylarının şematik olarak gösterilişi.

Sistemdeki dengenin tekrar sağlanabilmesi için üst enerji seviyesine geçmiş protonların, fazla enerjilerini dışarıya vererek tekrar eski konumlarına, alt enerji seviyelerine dönmeleri gerekir. Protonlar eski konumlarına dönmedikleri sürece aynı numuneden tekrar NMR spektrumu kaydetmek mümkün değildir. Protonların üst seviyede iken fazla enerjilerini dışarıya vererek tekrar alt seviyeye dönmelerine “durulma” denir. Durulma için geçen zamana “durulma zamanı” denir. Spin-örgü durulması (T<sub>1</sub>) ve spin-spin durulması (T<sub>2</sub>) olmak üzere iki ana durulma mekanizması vardır. Protonun üst

seviyeden alt seviyeye geçerken fazla enerjisini (soğurduğu enerji) ısın halinde dışarıya vermesi söz konusu değildir. Isın yayma olasılığı yayılan ısının dalga boyu ile doğru orantılı olduğundan bu olasılık radyo dalgaları bölgesinde olanaksızdır. Çözelti içerisinde bulunan soğurma yapan çekirdek dışında kalan her türlü parçacığa (gaz, sıvı, katı, çözücü molekülleri) örgü denir. Bu moleküller termal hareketler sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirir. Bu yüklü taneciklerin kendilerine özgü dönme hareketleri vardır. Bu oluşan alanların bazılarının frekansı, çekirdeğin presesyon hareketinin frekansına uyar ve rezonans koşulu oluştuğunda fazla enerji örgüye verilir. Örgüye verilen enerji termal harekete, yani, kinetik enerjiye çevrilir. Spin örgü durulması için geçen zaman  $T_1$ 'dir. Bu zaman sıvılarda  $10^{-2}$  ile  $10^2$  saniye arasında değişir. Spinler arasında ikinci bir etkileşim ise spin-spin durulmasıdır.

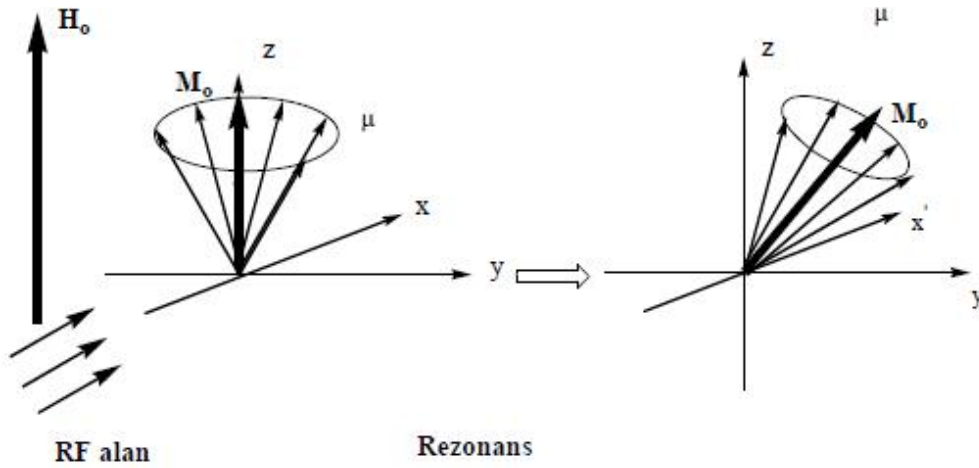
Bir protonun tekrar rezonans olabilmesi için fazla enerjisini çevreye vererek tekrar eski konumuna gelmesi şarttır. Aksi halde, tekrar rezonans olayı gerçekleşmez. Diğer önemli bir nokta da bugün tıbbi manyetik rezonans cihazlarında yapılan ölçümün,  $T_1$  ve  $T_2$  ölçümlerinden başka bir şey olmamasıdır. Bu zamanların ölçülmesi ile hem katı dokular hem yumuşak dokular ön plana çıkarılabilmektedir.

Manyetik bir dipol (atom çekirdekleri) homojen bir manyetik alan içerisine getirildiği zaman manyetik alan ile çekirdeğin manyetik momenti arasında bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimde, dış manyetik alan, çekirdeğin manyetik momentini kendisi ile aynı yöne yönlendirmek için bir etki yapar. Çekirdeğin manyetik momenti de buna karşı koymak ister ve dış manyetik alanın yönlendiği eksen etrafında bir presesyon hareketi yapar.



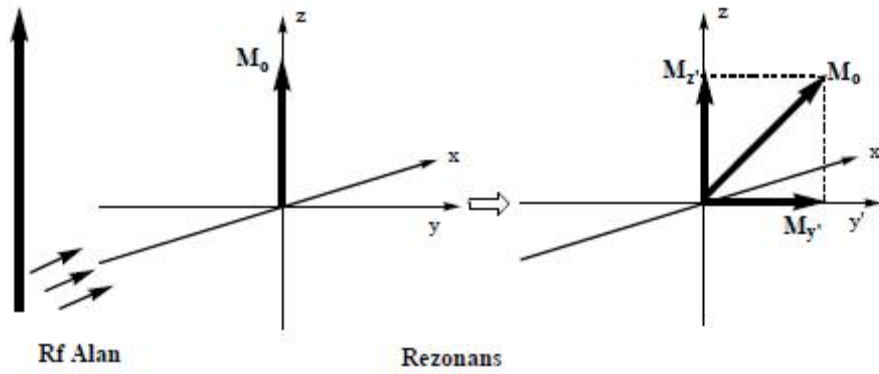
**Şekil 2.7.** a) Manyetik alan ile paralel yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi. b) Manyetik alan ile zıt yönelmiş bir çekirdeğin presesyon hareketi

Sabit koordinatlı bir sistemde mıknatıslanma  $M_y$  belli bir hız ile xy düzlemi üzerinde dönmektedir. Mıknatıslanmanın RF alanının etkisi ile y yönüne çevrilmesine rezonans denir. Çekirdekler manyetik alanda yönlendiği zaman yalnız z doğrultusunda bir mıknatıslanma oluşturur. RF alanı makroskopik mıknatıslanma  $\vec{M}_0$  üzerine etki ederse çekirdeklerin manyetik momentlerinin oluşturduğu koni etki süresine bağlı olarak z ekseninden saparak y' yönüne yönelir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Rezonans olayı.

Makroskopik mıknatıslanma  $\vec{M}_0$ ' in y' eksenine doğru yönelmesi ile daha önce y' eksenine doğrultusunda bir bileşeni olmayan mıknatıslanma vektörünün şimdi z ve y' eksenlerinde iki bileşeni vardır. Başka bir deyişle  $\vec{M}_0$  şimdi  $M_z$  ve  $M_{y'}$ ' nin bileşkesidir. Bu durumda daha önce y' ekseninde hiçbir bileşeni olmayan mıknatıslanma vektörünün şimdi y' doğrultusunda bir bileşeni oluşmuştur. Bu durum Şekil 2.9'da gösterilmiştir. y' ekseninde bulunan bir RF alıcısı oluşan mıknatıslanmayı, başka bir deyişle voltajı sinyal olarak kaydeder.



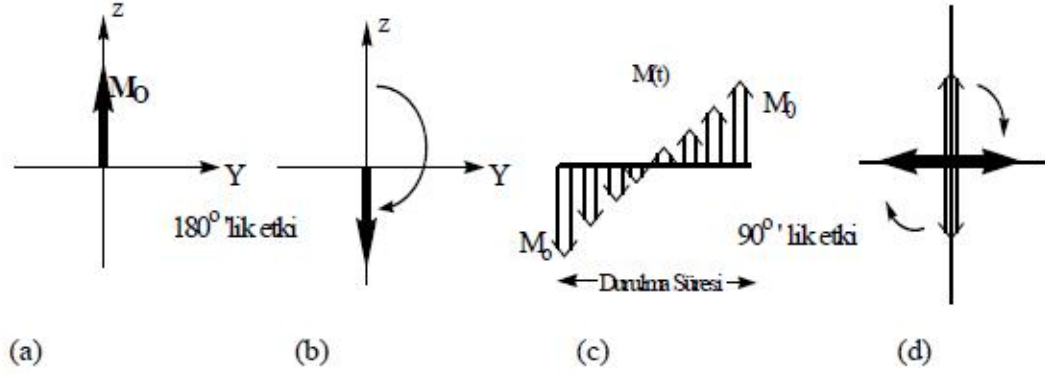
Şekil 2.9. Rezonans sonrası çekirdeğin manyetik momenti.

Kaydedilen bu sinyal, bilinen NMR sinyalinden başka bir şey değildir. y' eksenine doğrultusunda gözlenen mıknatıslanma ne kadar fazla ise gözlenen sinyalin şiddeti o oranda fazla olur. Daha sonra da göreceğimiz gibi RF alanının etki süresi mıknatıslanma  $\vec{M}_0$ ' y' eksenine doğru çevrilme açısını etkiler.

## 2.7. Inversion Recovery Yöntemi

Inversion Recovery yöntemi NMR sistemlerinde spin-örgü durulma sürelerinin hesaplanmasında oldukça sık kullanılan güvenilir bir yöntemdir. Şekil 2.10.'da görüldüğü gibi Inversion Recovery yönteminde z istikametinde yönelmiş olan (a) manyetik moment vektörünün  $180^0$ 'lik radyo dalgasıyla etkileşimi sonucu manyetik moment vektörü  $-z$  doğrultusunda (b) yönelmiştir.

Uygulanan  $180^\circ$  lik radyo dalgasının sistem üzerinden kaldırılmasının hemen ardından manyetik moment vektörü tekrar eski konumuna dönmektedir. (c)



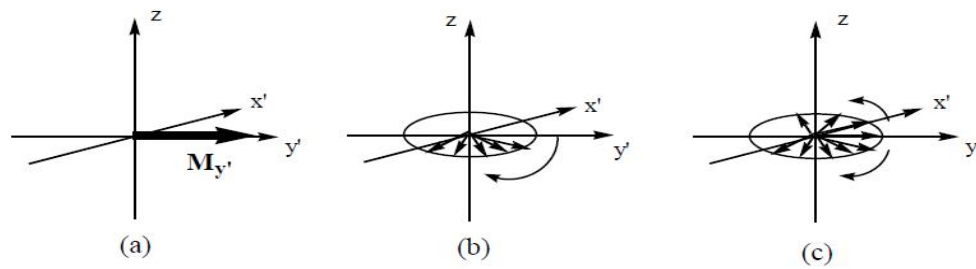
Şekil 2.10. Inversion Recovery Yöntemi.

Manyetik moment vektörünün tekrar eski konumuna dönmesine kadar geçen süre durulma süresidir. Inversion Recovery yönteminde bu durulma süresi sisteme  $90^\circ$  lik radyo dalgası uygulayarak tekrar elde edilmektedir.

## 2.8. Spin Sistemlerinde Durulma

Rezonans olayı esnasında mıknatıslanma vektörünün  $y'$  istikametine çevrilmesi ile  $y'$  ve  $z$  ekseninde mıknatıslanmanın bileşenleri oluşmaktadır (Şekil 2.11.).  $z$  ekseninde daha önce de mıknatıslanma vardır, ancak mıknatıslanma vektörünün  $y'$  eksenine doğru çevrilmesiyle  $z$  ekseninde var olan mıknatıslanma çevrilme açısına bağlı olarak azalmaktadır.  $y'$  doğrultusunda oluşan mıknatıslanmaya enine mıknatıslanma ve enine mıknatıslanmanın kaybolması için geçen süreye spin-spin durulma zamanı ( $T_2$ ) denir.  $y'$  ekseninde oluşan mıknatıslanmanın ( $M_{y'}$ ) azalması veya tamamen ortadan kaybolması mıknatıslanma konisinin tekrar eski haline gelmesi anlamına gelmez. Enine mıknatıslanmanın azalmasını etkileyen iki faktör vardır. Manyetik alan çözücü içerisinde hiçbir zaman tamamen homojen değildir. Manyetik alanın inhomojen oluşundan bazı çekirdeklerin manyetik momentleri biraz yavaş, bazı çekirdeklerin ise biraz hızlı dönme hareketi yapması söz konusudur. Tabii ki bu farklı dönme hareketi toplam mıknatıslanma değerini etkilememektedir. Ancak, mıknatıslanma  $\vec{M}_0$ ,  $xy$  düzlemine

doğru çevirilince durum farklı olacaktır. Döner koordinat sisteminde ise mıknatıslanma vektörü  $y'$  doğrultusunda sabit kalmaktadır. Bu durum, bütün çekirdeklerin Larmor frekanslarının aynı olması halinde geçerlidir. Makroskopik mıknatıslanma ( $\vec{M}_0$ ) bir manyetik moment demeti olduğuna göre bunların içinde Larmor frekansları hızlı ve yavaş olan çekirdekler vardır. Döner koordinatın ortalama bir Larmor frekansı ile döndüğü düşünülürse çekirdeklerin Larmor frekansları hızlı ve yavaş olacağından,  $y'$  doğrultusunda çekirdeklerin manyetik momentlerine bakıldığı zaman bunların bir yelpaze gibi açıldığı görülür.



Şekil 2.11.  $xy$  düzleminde manyetik moment vektörlerinin dağılımı.

Belirli bir zaman sonra yelpaze gibi açılan bu manyetik momentler eşit bir şekilde  $x'y'$  düzlemi üzerinde dağılacak ve  $x'y'$  düzleminde mıknatıslanmanın kaybolacağından  $y'$  eksenini doğrultusunda  $M_{y'} = 0$  olacaktır.  $y'$  eksenini doğrultusunda mıknatıslanmanın sıfır olduğu ana kadar geçen süreye spin-spin durulma zamanı ( $T_2$ ) denir. Bu zaman zarfında elbette ki başka olaylar da olmaktadır. Bazı çekirdekler enerjilerini çevreye (örgüye) vererek tekrar eski durumlarına dönmüş olacaklardır. Bazı çekirdeklerin manyetik momentleri de hala  $x'y'$  düzleminde rotasyon hareketlerine devam edecektir.  $y'$  ekseninde manyetik momentlerin bir yelpaze gibi açılması sonucunda ( $M_{y'} = 0$ ) olacağından enine mıknatıslanma tamamen kaybolmuş olmasına rağmen boyuna mıknatıslanma  $M_z$  henüz eski haline gelmiş değildir. Çekirdeklerin enerjilerini çevreye (örgüye) vererek tekrar eski konumlarına gelmeleri için geçen zamana spin-örgü durulma zamanı ( $T_1$ ) denir. Spin-örgü durulma zamanı her zaman için spin-spin durulma zamanından büyüktür ( $T_1 > T_2$ ). Bunun aksi kesinlikle olamaz. Çünkü boyuna durulma sona ermiş ise enine durulmanın devam etmesi mümkün değildir. Spin-spin durulması bir entropi olayıdır. Spinlerin dönme hızlarının farklı olmasından ve

bunların istatistiksel dağılımından kaynaklanmaktadır. Halbuki spin-örgü durulması bir enerji alış verişi olduğu için tamamen bir entalpi olayıdır. Spin-örgü durulmasında çekirdek soğurmuş olduğu enerjiyi dışarı vererek tekrar eski konumuna dönebilir. Bu enerjiyi elektromanyetik bir dalga olarak dışarıya vermesi mümkün değildir. Çünkü ısın yayma olasılığı, yayılan ısının frekansı ile doğru orantılıdır. Soğurulan enerji radyo dalgaları bölgesinde olduğundan bu enerjinin elektromanyetik dalga olarak tekrar dışarı verilmesi düşünülemez. O halde enerjinin fazlası örgüye verilir. Örgü içerisindeki moleküller, termal hareketler sonucu çeşitli manyetik alanlar meydana getirir. Bu yüklü taneciklerin kendilerine özgü dönme hareketleri vardır. Bu oluşan alanların bazılarının frekansı çekirdeğin presesyon hareketinin frekansına uyar ve enerji etkileşim sonucu örgüye aktarılır. Örgüye verilen enerji termal harekete, yani kinetik enerjiye çevrilir.

### 2.9. $T_1$ Spin-Örgü Durulma Zamanı

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

Büyüklüğü  $H_0$  ile gösterilen manyetik alan ile aynı yönde yönelme  $|a\rangle$ , ters yönde yönelme ise  $|\beta\rangle$  durumu olarak adlandırılabilir. Ayrıca,  $|a\rangle$  durumuna karşı gelen enerji  $E_\alpha$ , ve spin sayısı  $N_\alpha$  olsun. Benzer biçimde,  $|\beta\rangle$  durumuna karşı gelen enerji  $E_\beta$  ve spin sayısı da  $N_\beta$  olsun.

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

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E / kT} \quad (2.7)$$

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



$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (2.8)$$

biçiminde yazılabilir. Dolayısıyla iki durum arasındaki spin sayısı farkı çok küçüktür. Alt enerji düzeyinde küçük bir spin sayısı fazlalığı vardır.  $\Delta E$ 'nin bu denli küçük olması NMR algılamasını güçleştirerek duyarlılığın azalmasına neden olur. Bu nedenle büyük alanlar kullanarak  $\Delta E$  enerji farkı büyütülür ve böylece duyarlı çalışmalar yapılabilir. Sinyal şiddeti ile orantılı olan net mıknatıslanma,

$$M = [N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)/3kT]H_0 \quad (2.9)$$

Curie yasası ile verilir. Görüldüğü gibi mıknatıslanma  $\gamma^2$ ,  $H_0$  ve  $N$  toplam spin sayısı ile orantılıdır. Bu eşitlik, NMR'da yüksek alanlara gidilmesinin ve  $\gamma$  değeri büyük olan  $\frac{1}{2}$  spinli çekirdeklerin seçilmesinin nedenini açıklamaktadır.

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

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = N_{\beta}P_{\beta\alpha} - N_{\alpha}P_{\alpha\beta} \quad (2.10)$$

ve

$$\frac{dN_{\beta}}{dt} = N_{\alpha}P_{\alpha\beta} - N_{\beta}P_{\beta\alpha} \quad (2.11)$$

eşitlikleri ile verilen değişimler olacaktır. Toplam spin sayısı değişmediği için Denk.2.10 ve 2.11' den

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = -\frac{dN_{\beta}}{dt} \quad (2.12)$$

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

$$n = N_{\alpha} - N_{\beta} \quad (2.13)$$

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

ve

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

dır. Zamana bağlı pertürbasyon kuramının sonucu olarak

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (2.14)$$

dır (Apaydın 1991). Spini 1/2 olan çekirdek için tek bir geçiş olasılığı vardır ve değeri

$$P = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 g(v) \quad (2.15)$$

dır. Bu eşitlikteki  $g(v)$ , biçim fonksiyonudur.

Denk. 2.10, 2.11, 2.13 ve 2.14' den yararlanarak düzeyler arasındaki spin sayısı farkının zamana göre değişimi

$$\frac{dn}{dt} = -2P_n \quad (2.16)$$

olarak bulunur. Bu diferansiyel denklemin çözümü

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (2.17)$$

biçimindedir. Burada  $n(0)$ ,  $t=0$  anında iki düzey arasındaki spin sayısı farkıdır. Denk.2.17, bu spin sayısı farkının zamanla üstel biçimde azalarak sifira gittiğini göstermektedir. Spinlerin, rf alanından birim zamanda soğurduğu net enerji

$$\frac{dE}{dt} = N_\alpha P \Delta E - N_\beta P \Delta E \quad (2.18)$$

$$\frac{dE}{dt} = P \Delta E (N_\alpha - N_\beta) = P n \Delta E \quad (2.19)$$

olacaktır. Denk. 2.17, Denk. 2.19'da yerine konursa

$$\frac{dE}{dt} = P \Delta E n(n_0) e^{-2Pt} \quad (2.20)$$

elde edilir. Bu bağıntıya göre spin sisteminin RF alanından soğurduğu güç zamanla eksponansiyel olarak azalmaktadır. Yani belli bir süre sonra rezonans olayı gözlenemeyecektir. O halde spin sisteminin dış uyarıdan net bir enerji soğurması için düzeyler arasındaki spin sayısı farkının sıfır olmaması gerekir;  $n$  spin sayısı farkının, Denk. 2.17'ye göre, zamanla sifira gitmesi demek  $\frac{dN_\alpha}{dt}$ 'nin sıfır olması, yani alana paralel yönelen spinlerin sayısının zamanla değişmemesi demektir. Alana paralel yönelen spinlerin sayısının zamanla değişebilmesi için üst enerji düzeyindeki spinlerden bazılarının alt enerji düzeyine geçmesi gerekir. Üst enerji düzeyindeki spinlerin kendiliğinden bir enerji kuantumu yayınlarak alt enerji düzeyine geçme olasılığı çok düşüktür. Bu nedenle üst enerji düzeyindeki spinlerin alt enerji düzeyine geçebilmeleri

için sahip oldukları  $\Delta E$  enerji fazlalığını başka bir sisteme aktarmaları gerekir. Bu da spinlerin içinde bulunduğu örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spinlerin bu biçimde örgüye enerji aktarması olayına spin-örgü etkileşmesi adı verilir.

Spin örgü etkileşmesi, spin sisteminin sıcaklığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Başlangıçta spin sisteminin örgü ile ortak bir  $T_0$  sıcaklığında ısıl dengede olduğunu varsayalım. Spin sistem RF alanından enerji soğurduğu zaman sıcaklığı artacak ve daha önce spin sistemiyle örgü arasında kurulmuş olan ısıl denge bozulacaktır. Isıl dengenin yeniden kurulabilmesinin tek yolu spin sisteminin enerjisini örgüye aktararak yeniden ısıl dengeye ulaşmasıdır. Bunun için de spin sisteminin örgü ile etkileşmesi gerekir.

Spin-örgü etkileşmesi sonucunda alt ve üst enerji düzeyleri arasında elektromanyetik ışınım geçişleri türünden olmayan geçişler oluşur. Bu durumda, alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçiş olasılığını  $W_{\alpha\beta}$  üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçiş olasılığını da  $W_{\beta\alpha}$  olarak gösterirsek  $N_\alpha$  alt enerji düzeyindeki,  $N_\beta$  ise üst enerji düzeyindeki spin sayılarını göstermek üzere spin sayılarının zamana göre değişim hızları, Denk. 2.10 ve Denk. 2.11'e benzer biçimde

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta W_{\beta\alpha} - N_\alpha W_{\alpha\beta} \quad (2.21)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha W_{\alpha\beta} - N_\beta W_{\beta\alpha} \quad (2.22)$$

olacaktır.  $W_{\alpha\beta}$  ve  $W_{\beta\alpha}$  geçiş olasılıkları, elektromanyetik ışınım geçiş olasılıklarının tersine birbirine eşit değildir. Yalnız ısıl dengedeki bir spin sistemi için alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ve üst enerji düzeyinden alt enerji düzeyine geçen spin sayıları aynıdır. Yani, ısıl denge durumunda  $N_\alpha W_{\alpha\beta} = N_\beta W_{\beta\alpha}$  'dır. Buradan toplam spin sayısı  $N = N_\alpha + N_\beta$  ve düzeyler arasındaki spin sayısı farkı da  $n = N_\alpha - N_\beta$  olmak üzere

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = \frac{N-n}{2} W_{\beta\alpha} - \frac{N+n}{2} W_{\alpha\beta} \quad (2.23)$$

bağıntısı elde edilir. Matematiksel işlemler yapıldıktan sonra

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) \left\{ N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} - n \right\} \quad (2.24)$$

bağıntısı bulunur. Burada,

$$W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta} = \frac{1}{T_1} \quad (2.25)$$

ve

$$N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}} = n_0 \quad (2.26)$$

tanımları yapılırsa

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.27)$$

bağıntısı bulunur.  $W_{\alpha\beta}$  ve  $W_{\beta\alpha}$  geçiş olasılıkları 1/s biriminde olduğu için,  $T_1$  s birimindedir (Apaydın 1991). Bu eşitliğin çözümünden

$$n - n_0 = (n - n_0)_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.28)$$

elde edilir. Burada  $n_0$ , ısıl denge durumunda iki düzey arasındaki spin sayısı farkı  $n_0 - n$  ise, herhangi bir  $t$  anında iki düzey arasındaki spin sayısı farkının azalma miktarıdır. Denk. 2.24, bu azalma miktarının zamanla sifıra gittiğini, yani spin sisteminin kendisini ısıl denge durumuna getirmeye çalıştığını göstermektedir. Bu ısıl dengenin kurulma zamanını  $T_1$  belirler. Yani  $T_1$ , spin sisteminin örgü ile etkileşerek

durulmasının ölçütü olan belirgin zamandır. Bu nedenle  $T_1$ 'e spin-örgü durulma zamanı denir. Denk. 2.24'e göre  $T_1$  zamanının büyük olması spin-örgü etkileşmesinin yavaş, küçük olması da hızlı olduğunu gösterir. Spin-örgü etkileşmesi, denekte  $H_0$  durgun alanı doğrultusunda oluşan mıknatıslanmanın değişimi ile ilişkili olduğu için  $T_1$  durulma zamanına boyuna durulma zamanı da denir.

### 2.10. Durulma Mekanizması

Rezonans olayında elde edilen NMR sinyali oluşan mıknatıslanma vektörünün zamana göre değişimidir, başka bir ifadeyle uyarılmış çekirdeklerin durulmasıdır. Bir numune üzerine RF alanı (rezonans için gerekli enerji) gönderildiği zaman pulslar arasında seçilecek olan bekleme süresi ve mıknatıslanmanın çevrilme açısı gibi parametreler çekirdeklerin durulma zamanlarına göre programlanır. Rezonans halinde olan bir çekirdeğin fazla enerjisini örgüye vererek tekrar eski konumuna gelmesi gerekir. Bunun için çekirdeğin çevresinde çekirdeğin Larmor frekansına eşit olan döner bir manyetik alanın olması gerekir.

Çekirdeklerin durulması için gerekli döner manyetik alanlar çekirdeğin etrafında mevcuttur. Moleküllerin belirli istikamette ötelenme hareketleri, dönme hareketleri, molekül içinde bazı grupların dönmesi ve bağların titreşimi bir molekülde gözlenebilen dinamik olaylardan bazılarıdır. Bu hareketlerin tümünü yüklü parçacıklar elektronlar ve çekirdekler oluşturduğundan bu hareketlerin olduğu yerde belirli frekanslarda döner manyetik alanlar oluşur. Örneğin, bir bağ titreşiminde elektronların hareketinden 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 bir deyişle bir sistemin enerjisini başka bir sisteme devredebilmesi için her iki sistemin şartlarının (frekanslarının) eşit olması gerekir. Örneğin, kırmızı ötesi (IR titreşimleri) titreşimlerin frekansları genelde  $10^{13}$ - $10^{15}$  Hz civarında olup çekirdeklerin durulması için uygun değildir. Çünkü çekirdeklerin Larmor frekansları  $10^7$ - $10^9$  Hz civarındadır. Dönme ve ötelenme hareketleri, genelde frekansları yerine korelasyon zamanları, ( $\tau_c$ ) ile tanımlanır. Korelasyon zamanı, ötelenme hareketlerinde iki çarpma arasındaki ortalama süredir. Bir molekül yalnız belli bir yönde hareket etmez. Hareket yönünü çarpmalar sonucu sürekli olarak değiştirir. Korelasyon zamanı bir molekül için sınırlı değildir. Bu zamanın maksimum ve minimum değerleri

vardır. Belirli şartlarda ortalama bir zamandan bahsetmek mümkündür. Bu hareket değişimi ile molekül sürekli değişken manyetik alanlar oluşturmaktadır. Ayrıca oluşan bu manyetik alanların frekansları doğrudan korelasyon zamanlarına bağlıdır. Rotasyon hareketlerinde ise bir radyan rotasyon için gereken ortalama zamana korelasyon zamanı denir.

Korelasyon zamanları; sıcaklık, molekülün büyüklüğü, molekülün şekli ve çözeltinin viskozitesi gibi faktörlere bağlıdır. Korelasyon zamanı  $10^{-10}$  s olan bir rotasyon hareketinin frekansı yaklaşık olarak  $10^{10}$  Hz' dir. Bu rotasyon hareketlerinden bazılarının frekansı, çekirdeğin Larmor frekansı ile aynı bölgede olacağından çekirdek bu manyetik alanlarla etkileşerek fazla enerjisini bu sistemlere (örgüye) verir.

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

Dipolar Durulma

Spin-Rotasyon Durulması

Para manyetik Durulma

Quadropolar Durulma

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

### 2.10.1. Dipolar Durulma

Eğer uyarılmış bir çekirdek, manyetik momente sahip başka bir çekirdeğe doğrudan bağlı ise bu çekirdeğin çok etkin bir şekilde durulma olasılığı ortaya çıkar. Bir protonun doğrudan bağlı olduğu  $^{13}\text{C}$  çekirdeği göz önüne alındığında  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  çekirdekleri atom merkezlerinde lokalize olmuş iki dipol olarak düşünülebilir. Protonun çevresinde bulunan manyetik alan  $^{13}\text{C}$  -çekirdeği üzerine az da olsa bir etki yapacaktır. Protonun manyetik momentinin  $^{13}\text{C}$ -çekirdeği üzerine olan etkisi,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  bağının spektrometrenin dış manyetik alanı ile yapmış olduğu açığa bağlı olacaktır. Proton tarafından  $^{99}\text{C}$  çekirdeği etrafında oluşturulan manyetik alan,

$$H_{DD} = \mu_H \frac{(3\cos^2\phi - 1)}{r^3} \quad (2.29)$$

formülü ile ifade edilir.

Bu durum katılarda gözlenen dipol-dipol etkileşmesine benzemektedir. Yalnız çözeltilerde içerisinde moleküller, çeşitli yönlerde hareket ettiğinden  $\phi$  açısı değişecek, manyetik alan  $H_{DD}$  de sürekli olarak değişecektir. Durulma, çekirdek etrafında salınan elektrik veya manyetik alanların frekansı ile çekirdeğin Larmor frekansı eşit olduğu zaman meydana gelecektir.  $H_{DD}$  'nin sürekli salınımı durulma için gerekli bir olaydır. Bu mekanizmanın durulmaya olan katkısı ise artan sıcaklık ile azalmasıdır.

### **2.10.2. Spin-Rotasyon Durulması**

Bir molekül içerisinde küçük atom veya atom gruplarının rotasyon hareketleri sonucunda oluşturdukları değişken manyetik alanların etkisinden kaynaklanmaktadır. Genelde spin-rotasyon olayı, dipolar durulmayı engeller ve durulma zamanlarını artırır.

### **2.10.3. Paramanyetik Durulma**

Dipolar durulma mekanizmasının diğer bir örneği çiftleşmemiş elektronlar tarafından oluşturulur. Elektronun manyetik momenti protonun manyetik momentinin 1000 katı kadardır. Bu nedenle çözücü içerisinde bulunan çözülmüş oksijen (oksijen paramanyetik özelliğe sahiptir) veya paramanyetik safsızlıklar durulmayı hızlandırır. Bunun sonucu olarak da piklerde önemli derecede genişlemeler gözlenir ve piklerde ince yapı kaybolur. Böyle bir durumda spektrum yorumu kolay kolay yapılamaz.

### **2.10.4. Quadropolar Durulma**

Bu durulma genel olarak spin kuantum sayısı  $I=1/2$  olan çekirdeklerde gözlenir. Bu atomlar üzerinde elektron yoğunluğu simetrik bir şekilde dağılmamıştır. Asimetrik yük dağılımı elektrik alan gradyenti oluşturur ki bu da durulma zamanlarını etkiler.

## **2.11. Taç Eterler**

Heteroatom olarak sadece oksijen içeren makrosiklik eterlere taç eter, hem oksijen hem azot içeren makrosiklik eterlere aza-taç eter adı verilir. Bu moleküller IA ve IIA grubu katyonlarıyla kararlı ve kristal yapıda kompleksler oluşturur. Çözeltide ise bu katyonları seçimli olarak bağlar. Alkil amonyum tuzları ve nötral organik moleküller ile konut (host)-konuk (guest) türünde seçimli kompleksler oluşturur. Bu özelliklerden yararlanarak optikçe aktiflik gösteren aminoasitler ve başka organik moleküller



izomerlerinden kolon kromatografisi ile ayrılabilir. Ayrıca optikçe aktif taç eterler, kompleks oluşum yolu ile  $\alpha$ -aminoasitlerin (+) ve (-) formlarını ayırabilir. Bu amaçla silikaya bağlanmış taç eter dolgu maddeleri hazırlanmış ve kromatografik ayırma işlemlerinden olumlu sonuçlar alınmıştır.

Taç eterler reaksiyon hızını ve verimini artırdıklarından dolayı faz transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır (Guida ve Mathre 1980, Bartsch ve Yand 1984). İyon seçici elektrot yapımında ve hücrelerde  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  seçiciliğinin düzenlenmesinde önemli bileşiklerdir (Katayama ve ark. 1985). Aza-taç eterler birbirlerine bağlanarak poli-aza-taç eterleri oluşturur (Gokel ve ark. 1995). Bis-imino taç eterlerin en önemli özelliği, çapı taç eter halkasının boşluğundan daha büyük olan alkali ve toprak alkali katyonlarını iki taç eter halkası arasında sandviç tipi kompleks vererek koordine etmesidir. Bu tür kompleksler tek halkalı taç eter komplekslerinden daha karardır (Bourigon ve ark. 1975, Handyside ve ark. 1982, Beer 1986). Çapı taç eter halka boşluğundan daha küçük olan katyonlar taç eter halkasına kolay yerleşebildiğinden bis-imino taç eter ligandları bu tür katyonlarla iki aktif bölgeye sahip ditopik kompleksler oluşturur.

Aza-taç eter bileşiklerindeki azot atom ve/veya atomlarına ya da karbon atom ve /veya atomlarına fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu kollu tek halkalı eter bileşiklerine lariat eterler denir (Gokel 1991). Lariat eterler  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  ve  $\text{Cd(II)}$  iyonlarına karşı seçicidir ve tıpta görüntüleme maddeleri olarak kullanılır (Hancock ve ark. 1988, 1996). Aza-taç eter halkasına bağlanan fonksiyonlu gruplar değiştikçe oluşan lariat eterler farklı özellik gösterir. Ferrosen içeren lariat eterlerin redoks aktif iyon yakalayıcı (iyonofor) olduğu bilinmektedir (Beer ve ark. 1994).

Taç eterler ile karbon elektrotların modifiye edilerek bu elektrotta voltametrik metotlarla kurşun tayini yapıldığı ve bu metodun ticari numunelere başarıyla uygulandığı bilinmektedir. (Ijeri ve Srivastava 2001).

Bunların yanı sıra son yıllarda taç eterlerin kanser hücrelerinde kullanıldığına dair yayınlara rastlanılmaktadır (Ihara ve ark. 1997; McPhee ve ark. 2000). Fosfazen bileşikleri endüstriyel ve tıbbi alanlarda önemli bir yer tutar. Bazı aminofosfazenlerin antikarsinogen (Laberre ve ark. 1979) ve antibakterial özelliklerine sahip olduğu ve HIV virüsüne karşı aktivite gösterdiği (Brandt ve ark. 2001) ve bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı

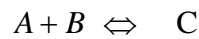
(Beak ve ark. 2000) belirlenmiştir. Tümör önleyici etkisi nedeniyle halkalı etilendiamin bileşiği olan aziridin ve piroldin süstitüentleri içeren siklofosfazen türevleri özellikle önem kazanmaktadır. Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücresele aktif bileşikler gibi dezavantajları vardır (Brandt ve ark. 2001). Son yıllarda makrohalkalı siklofosfazenlerin stereojenik ve anizokronik özellikleri incelenmektedir (Bilge ve ark. 2004a; Bilge ve ark. 2004b; Bilge ve ark. 2006; Porwollik- Czomperlik ve ark. 2002).

### 2.11.1. Moleküler Tanımın Nicel Tayin Yöntemleri

Yeni kiral makrosikliklerin moleküler tanıma yeteneğini ölçmede, İnfrared (IR) spektroskopisi, FAB-MS, floresans spektroskopisi, ultraviolele-visible (UV-Görünür), moleküler modelleme ve NMR titrasyon gibi çeşitli spektroskopik metotlar kullanışlı araçlardır. Moleküler tanımın derecesi bu metotlarla nicel olarak ölçülebilir.

### 2.11.2. Bağlanma Sabiti $K_a$ 'nın MNR Verilerinden Hesaplanması (Fielding 2000)

Moleküler tanıma modern organik kimyanın önemli bir konusudur. Bu alandaki yayınların sonuçlarından bağlanma sabiti  $K_a$  'nın önemine bakarsak genellikle  $K_a$  'nın ölçümü temel şarttır. Bu bölümde, konukçu-konuk kimyasındaki  $K_a$  'nın ölçümünde en çok kullanılan tekniklerden biri olan NMR spektroskopisinin ardındaki metodoloji tartışılacaktır.



şeklindeki basit bir reaksiyon için denge sabitinin hesaplanabilmesi A, B ve C türlerinin denge derişimlerinin (doğrusu termodinamik aktivite) bilinmesini gerektirir (Connors 1987). Tepkimede verilen A ve B, konukçu (H) ve konuk (G) kompleks oluşturan türleri, birbirlerini hidrojen bağı veya Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf moleküller arası etkileşimlerle bir arada tutan bir kompleks oluşturur. Bu durumda denge sabiti, genellikle bağlanma sabiti veya birleşme sabiti olarak adlandırılırken C türü, ürünün kimyasal özelliklerinin serbest moleküllerinkine çok benzediğini ifade edecek şekilde H•G olarak yazılabilir.

$$K_a = \frac{[H \bullet G]}{[H][G]} \quad (2.30)$$

Eşitlik (2.30)'da sunulan karışımın NMR spektrumunun görünümü  $K_a$  reaksiyon hızına bağlı olacaktır. Bu bölüm NMR zaman ölçeğindeki ve konuk spektrumunun sadece anlık bir ortalama hızındaki konukçu-konuk kompleksinin gözlenen reaksiyon hızı ile ilgilidir. Burada gözlenen tür konukçu olsaydı; formüldeki konuk yerine konukçu yazılırdı. Bu durumda gözlenen her kimyasal kayma, serbest ve kompleksleşmiş moleküllerde gözlenen kaymaların mol kesirlerinin ağırlıklı ortalamasıdır.

$$\delta_{göz} = X_G \delta_G + X_{HG} \delta_{HG} \quad (2.31)$$

ve 1:1 kompleks oluşumu için

$$[G] + [HG] = [G]_0 \quad (2.32)$$

$$[H] + [HG] = [H]_0 \quad (2.33)$$

(2.30)-(2.33) eşitlikleri tanımlanmış parametreler (G ve H türlerinin gerçek veya başlangıç derişimleri); deney gözlemleri ( $\delta_{göz}$  ve  $\delta_G$ ) ve hesaplanarak parametre ( $K_a$ ) arasındaki ilişkiyi tanımlar.  $\delta_{göz}$  ve  $K_a$  arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığına dikkat edilirse bir başka parametre ( $\delta_{HG}$ ) genellikle doğrudan hesaplanamaz. Aynı zamanda H ve G türlerinin denge derişimleri (çözeltideki gerçek derişim) başlangıç veya make-up işlemi sonucu oluşan derişimlerle aynı değildir. Bilinmeyen parametrelerin ( $K_a$  ve  $\delta_{GH}$ ) hesaplanması için,  $[G]_0$  ve  $[H]_0$ 'ın bir dizi farklı derişimlerinin ölçümüyle ve sonra verilerin islenip ardından bazı doğrusallaştırma yöntemleriyle ya da doğrusal olmayan eğri uyumlandırma işlemleriyle başarılıdır.

Bu yöntem, 1960'ların başlarında hidrojen bağı ve yük transfer komplekslerinin denge sabitlerinin çalışılmasında başarıyla uygulandı. Geliştirilen bu tekniklerle (fast

exchange: hızlı değiş-tokuş) 1:1 ikili kompleksleri için bağlanma denklemi çözüldü. Daha sonraki çalışmalar, denklemleri üçlü sistemler için bilgisayar temelli uyumlandırma metotlarına genellemiştir. Moleküler tanıma (Walliman ve ark. 1997) ve konukçu-konuk kimyasındaki (Schneider 1998) çalışmalardan, özellikle küçük konukların siklodekstrinler (Connors 1997, Schneider 1998) crown eterler, kaliksarenler (Böhmer 1995) ve kriptofanlarla (Collet 1987) oluşturdukları nötral komplekslere (Webb ve Wilcox 1993) ait literatürden elde edilen yakın örnekler burada özetlenmiştir.

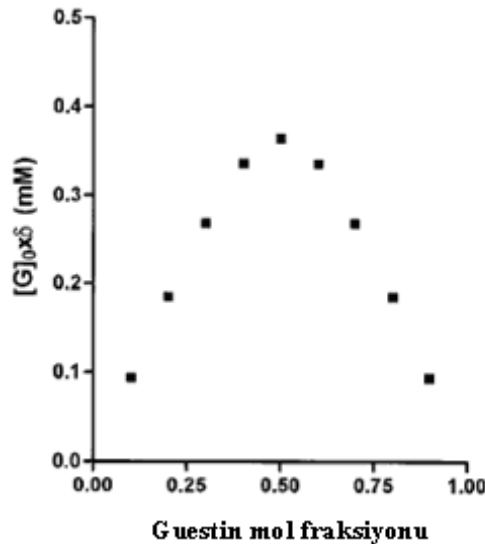
NMR, supramoleküler kimyada konukçu-konuk etkileşimlerinin ölçümünde kullanışlı bir araç haline gelmiştir. Moleküller arası birleşmenin nitel olarak ölçümünde NMR titrasyon yönteminin kullanıldığı yüzlerce çalışma vardır. Foster ve Fyfe (1969) 1964'e kadar olan literatürü (lineer yöntemler) ayrıntılı olarak derlemiştir. O zamandan bu yana Connors (1987), Tsukube ve araştırma grubunun (1996) derlemeleri NMR metodolojisinin değişik uygulamalarına ait örnekler içermektedir. Bunlar arasında Connors'ın kitabının beşinci bölümünün ve Tsukube ve araştırma grubunun derlemesinin okunması özellikle önerilir. Bu bölümde verilen derlenmiş literatür bilgileri, bu alanda çalışacak araştırmacılar için izlenecek deneysel prosedürlere ilişkin temel bilgi sunmaktadır.

### 2.11.3 Stokiyometrenin Hesaplanması

$K_a$ 'nın belirlenmesinden önce konukçu-konuk kompleksinin stokiyometrisinin belirlenmesi her zaman gereklidir (Connors 1987, Tsukube ve ark 1996). Bu, sürekli değişim metodu vasıtasıyla NMR verilerinden kolayca elde edilir (Job's yöntemi) (Job 1928, Gil ve Oliveira 1990).

Sürekli değişim yöntemi, konukçu-konuşun çeşitli oranlarını içeren bir seri çözeltilerin hazırlanmasını gerektirir. Bu sebeple mol oranları aralığı  $0 < [H]_0 / ([H]_0 + [G]_0) < 1$  olacak şekilde bir seri örnek hazırlanır. Her bir örneğin  $[H]_0 + [G]_0$  toplam konsantrasyonu sabittir. Deneysel olarak gözlenen parametre, konukçu veya konuşun kompleks oluşumuna duyarlı olan kimyasal kaymasıdır. Veriler  $X_G$ 'ye karşı  $X_G \Delta\delta$  biçiminde grafikleştirilmiştir (Şekil 2.12). Mol oran metodu olarak bilinen bir diğer teknik, eğer  $K_a > 10^5$  ise iyi çalışır. Bu metotta sabit  $[G]_0$  ve uygun oranda  $[H]_0$  içeren bir seri çözeltiden elde edilen  $[H]_0$ 'a karşı  $\Delta\delta$ 'in grafiği, kompleksin stokiyometrisine uygun  $[H]/[G]$  oranda kesişen iki düz çizgi oluşturur.

Stokiyometriyi belirlemek için elde edilen verilerin, bağlanma sabitinin belirlenmesi için en iyi veriler olmadığına dikkat edilmelidir. Bu sebeple farklı deneyler planlanmalı ve yapılmalıdır.



Şekil 2.12. Stokiyometrinin belirlenmesi için Job Plots örneği.  $K_a=10000 \text{ M}^{-1}$ ,  $\Delta\delta_{\text{max}} = 0.50 \text{ ppm}$

ve  $\delta_G=0.0 \text{ ppm}$  olduğu ve 1:1 kompleks oluşumunda şekil 2-6'daki grafik elde edilmektedir.  $[G]_0+[H]_0=2 \text{ mM}$ , ve  $[G]_0$ , 0.2mM artışlarla 0.2 mM'dan 1.8 mM'a değiştirildiği koşullar altında ve konukçu/konuk oranının aralığı gerçek deney koşullarına göre yenilenir. Maksimumun yeri kompleksin stokiyometrisini belirtmektedir.

#### 2.11.4. Grafikselle Metotlar

Grafikselle (ya da doğrusal) metotlar,  $\delta_{\text{obs}}$  ve  $K_a$  arasında doğrusal bir ilişki üretmek üzerine tasarlanır. Öyle ki NMR verileri grafikselle olarak ele alınabilir. 1:1 bağlanma izotermi tanımlayan eşitlikler onların dik açılı hiperbolleridir. Bunların çözümleri için farklı grafikselle yöntemler vardır (Connors 1987).

#### 2.11.5. Benesi-Hildebrand (Hana-Ashbaugh) İşlemi

Yaygın yaklaşım, genellikle (ve biraz üstünkörü şekilde) Benesi-Hildebrand işlemi olarak adlandırılır. Orijinal gerçek Benesi-Hildebrand işlemi iyodun aromatik hidrokarbonlarla yük transfer kompleksinin spektroskopik ölçümünde kullanılmıştır (Benesi ve Hildebrand 1949). Bu metodun temel özelliği, H bileşeninin aşırısı ile

çalışarak kompleksleşmemiş H'nin başlangıç derişimine eşit değerde  $[H]=[H]_0$  tutulmasıdır. Bilinen miktarlar (ilk derişimler) ve deneysel gözlemler arasındaki ilişki bu koşulda türetilir.

Mathur ve çalışma grubu (1963), Benesi-Hildebrand eşitliğinin NMR versiyonunu birbirlerinden bağımsız türetmişlerdir.

$$1/\Delta\delta = 1/(K_{ass}\Delta\delta_{max}[H]_0) + 1/\Delta\delta_{max} \quad (2.34)$$

Burada  $\Delta\delta = (\delta_G - \delta_{göz})$  ve  $\Delta\delta_{max} = (\delta_G - \delta_{göz})$ .

$1/[H]_0$ 'a karşı  $1/\Delta\delta$  grafiği (genelde çift evrik grafik olarak bilinir),  $1/K_a \Delta\delta_{max}$  eğimiyle ve  $1/\Delta\delta_{max}$  kaymasıyla doğrusal olmalıdır. Eşitlik 2.34'ün ilave sınırlaması, H'nin yüksek derişiminde ekstrapolasyon yapılmasıdır.  $K_a$ 'nın küçük olduğu sistemlerde bu metot  $\Delta\delta_{max}$ 'ta büyük hatalara ve sonuç olarak  $K_a$ 'nın yanlış değerlerine yol açabilir. Güncel yayınlarda çift evrik grafik terimi, Benesi-Hildebrand yaklaşımı ve Hannah ve Ashbaugh yaklaşımı, bu veri işleme yönteminde birbirinin yerine kullanılmaktadır.

### 2.11.6. Deneysel Hatalar, Güvenilirlik ve Sınırlamalar

$K_a$ 'nın NMR'a bağlı olarak belirlenmesi, genellikle  $10^{-10}$ - $10^4$  M<sup>-1</sup> aralığındaki bağlanma sabitleri için güvenilirdir. Elbette bu ifade geniş bir genellemedir ve biraz açıklama gerektirir. Bir  $K_a$  ölçümünden elde edilen deneysel veriler, derişimler, kimyasal kaymalar ve durulma zamanlarıdır (ya da NMR'da gözlenebilen bir diğer özellik). Bu değerlerin kesin ve hassas olarak ölçülmesi gerekir. Ancak elde edilen verilerin doğruluğunu ne belirler? Anahtar faktör bağlanma izotermindeki  $\Delta\delta$ 'da  $K_a$  ve  $\Delta\delta_{max}$ 'ın birleşik katkılarını ayırmaktır.

### 2.11.7. NMR Gözlemi

Konuğun serbest ve bağlı halleri arasındaki kimyasal kayma farkı olabildiğince büyük olmalıdır. Bu her zaman daha büyük olanın daha iyi olması durumudur. Konukçu-konuk kompleksleşmesinde gözlenen  $^1H'_1$  için  $\Delta\delta_{max}$ , 0.5 ppm ya da daha

büyük olabilir. İdeal durum, komplekste gözlenen protonun oldukça anizotropik gruba (karbonil ya da aromatik halka) yakın olduğu durumdur. Gözlenen maksimum kayma bu değerin yarısı kadar olabilir ve bazı raporlarda  $\Delta\delta_{\max}$  0.1 ppm'e dayanmaktadır.  $^1\text{H}$  frekansı 400 MHz olan tipik bir spektrometrede pik genişliği 0.2 Hz olan keskin bir singletin kimyasal kayması  $\pm 0.0005$  ppm'lik bir doğrulukla ölçülebilir. Bu nedenle NMR sinyalinin frekansını ölçmek çoğu kez verinin en doğru ölçüm seklidir.

### 2.11.8. Çözelti Derişimleri

Kompleksi oluşturan türlerin derişimi kritik önemdedir ve ilk bakışta görüldüğü kadar basit değildir. Sorun, sadece çözeltilerin hazırlanma ve kullanılmaları sırasında dikkatli olmak değil bağlanma eğrisini doğru bir şekilde temsil eden bir dizi çözelti bulmaktır. Bu konu üzerinde çok şey yazılmıştır. 1960'larda Weber (Weber ve ark. 1965) Person (1965) ve Deranleau (1969), (Wilcox 1991) bağlanma ölçümleri teorisini anlatan bir dizi makale yayımladılar. Bu ilk makaleler, spektroskopik verilerin grafiksel işlemlerini anlatır, ancak sonuçlar geneldir. Wilcox bu konuları daha çok NMR eğri uyumlandırma bağlamında tartışmıştır (Wilcox 1991).

Başlıca Bulgular Şöyledir;

1. "Bağlanma olasılığı" ( $p$ ), kompleksin derişiminin, kompleksin erişilebilecek en yüksek derişimine oranı olarak tanımlanır. Bu tanımlama hem güçlü hem de zayıf kompleksler için iyidir. Çünkü titrasyon eğrileri çoğu kez  $[G_0] = [HG]$  olduğu noktadan geçer. Bu formülasyon, kompleksin erişilebilecek en yüksek derişiminin her zaman küçük oranlı bileşenin başlangıç derişimine eşit olduğu anlamına gelir. "Doyma fraksiyonu" da kompleksin gerçek derişiminin kimyasal kayması ölçülen bileşenin başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanır. Bu terim güçlü bağlanma durumunu ifade etme açısından daha az yararlıdır, çünkü bağlanma eğrisinin başlangıcında kompleksin derişimi eklenen konukçunun derişimi ile sınırlıdır.

2.  $K_a$  ölçümlerinde en az hata  $p=0.5$ 'te meydana gelir ve "en iyi" veriler  $0.2 \leq p \leq 0.8$  aralığında elde edilir. Başka bir deyişle  $K_a$ 'nın en doğru değerleri, kompleksin denge derişimi, en seyreltik bileşenin serbest derişimiyle yaklaşık olarak aynı olduğunda elde edilir.

3. Sistemde maksimum bilgi,  $p$ 'nin olası en geniş aralığında çalışarak elde edilir. Modelin eşitliği ile eşitliğe uyan veriler arasındaki uygunluğu göstermek (yani,

bağlanma modelinin doğru stokiyometriye dayandığını kanıtlamak) için doygunluk eğrisinin en az %75'ine ulaşmak gereklidir. Başka bir deyişle herhangi bir bağlanma verisi,  $p$ 'nin uygun bir dar aralığı boyunca düz bir çizgiye uyacaktır. Deneysel veriler sınırlıysa yüksek dereceli komplekslerin oluşmadığı kanıtlanmalıdır.

4. Bir kompleksin stokiyometrisini belirlemek için  $p=1$ 'de (yani belirlenmeyen konukçu ya da konuk derişimlerinde) ölçüm almak gereklidir. Bu koşullar doğru bir  $K_a$  ölçümü için gereken koşullara zıt olduğundan, bu ise iki deney ayrılmalıdır.

5. Grafikselle veri islenmesinde Scatchard metodu, Benesi-Hildebrand ya da Scott yöntemlerine tercih edilir.

6. Weber ayrıca kompleksleşme sabiti  $K_a$ 'nın ölçülmesinde optimum başarımın (kompleksin stokiyometrisine bağlı olarak), konukçu ve konuk karışımının yaklaşık eşit mol oranıyla başlamak ve deneyin gözlenebilir limitine ulaşmaya kadar bu çözeltiyi birbiri ardından seyreltmek olduğunu önermiştir. Bu metod, verilerin bilgisayarlı analizine gayet uygun gözükmemektedir. Ama yaygın şekilde kullanılmamaktadır.

Yukarıdaki konular, optimum deney koşulları sağlamada, dikkat edilmesi gereken hususları kapsar. Weber, Person ve Deranleau'nun düşüncelerinin daha ileri götürülmesi (daha çok zayıf 1:1 kompleksleri için ve grafikselle veri islenmesi bağlamında)  $K_a$  belirlenmesinde deneysel koşulların optimize edilmesi için daha fazla tavsiye ile sonuçlanmıştır (Norheim 1969, Carta 1982, Granot 1983).

Değişik grafikselle veri isleyişleri arasında kantitatif karşılaştırmalar yapılmıştır. Tüm durumlarda, metodun sınırlılıkları (yani doygunluk fraksiyonunun uygun aralığı) göz önüne alındığında, sonuçların pek farklı olmadığı sonucuna varılmıştır (Wong 1976, Stamm ve ark. 1976, Takayama ve ark. 1979). Christian ve çalışma grubu (1974), birleşme sabitlerinden oluşturulan grafik metodunun en küçük kareler yöntemiyle doğru olarak katkılanmış verilerden oluşturulan eğri uyumlama metodu ile gerçekten aynı değerleri verdiğini ispat ettiler. Bu sonuçlar deneysel olarak doğrulanmıştır (Dodziuk ve ark. 1999).

Hızlı değiş-tokuş koşullarından sapmadan dolayı kararlılık sabitlerinde meydana gelen hatalar, Feeney ve araştırma grubu tarafından tartışılmıştır (Feeney ve ark. 1979). Bağlı ve serbest konuk arasındaki kimyasal değişim hızının yaklaşık olarak bağlanma sabitiyle ilişkili olduğunu ve  $K_a > 10^7$  için birçok sistemin yavaş değişim içinde olması beklenir. Büyük bağlanma sabitlerinin, yavaş ligand değişimi ile; zayıfça bağlı



komplekslerin ise hızlı değişimi ile ilişkili olduğu sezgisel olarak doğru gözükmemektedir. Ancak bu genelleme her zaman doğru değildir.  $K_a$ 'ları  $10^{-10}$ - $10^{-4}$   $M^{-1}$  aralığında olup da kimyasal değiş tokuşun, NMR zaman ölçeğine göre yavaş kalan konukçu- konuk kompleks örnekleri de vardır.

Kimyasal kayma ölçülürken referans materyali de dikkate alınmalıdır ( Li ve ark. 1993). Normalde araştırmacılar trimetilsilil türevi yada bir çözücü pikini referans alır. Referans materyalin kendisinin konukçu molekülüyle kompleksleşmediği kanıtlanmalıdır. Siklodekstrinlerle yapılan çalışmalarda tetrametil amonyum iyonu ve metanol memnun edici iç referanslardır (Matsui ve Tokunaga 1996 ).

Dikkate alınması gereken diğer deneysel özellikler, titrasyon sırasında (asit-baz kimyası ile bağlanma olayının birbirine karıştırma olasılığı) pH ve iyonik şiddetin kontrol edilmesidir. Çok bileşenli dengeye uyan (Dört parametre uyar) verilerin sonuçlarına biraz dikkatle bakılmalıdır.

## 2.12. Önceki Çalışmalar

L. Echegoyen ve ark. (1982) organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için boyuna durulma zamanı  $T_1$ 'in řu anda kullanılan en iyi yöntem olduğunu belirtmişlerdir.  $^{13}C$   $T_1$  ölçümlerini ligandın yapısal özellikleri, bağlanma sabitleri ve crown eter türevlerinin moleküler dinamikleri hakkında yararlı bilgiler elde etmek için başarılı bir şekilde kullanmışlardır.

Gültekin ve ark. (2004) Nükleer manyetizasyon ve genişleme oranlarının sıcaklığa bağımlılığı, sıcaklık miktarının NMR sinyalleri üzerine etkilerinin teorik ve deneysel olarak saptanması ile yeniden incelenmiştir. NMR şekillerinin sıcaklığa bağımlılığını incelerken nükleer magnetizasyon dengesinin ve genişleme zamanlarının her birinin sıcaklık değişimlerinden nasıl etkilendiği dikkate alınmalıdır. Boltzman dağılımının her madde ve sıcaklıktaki etkisi sebebiyle nükleer magnetizasyon dengesinin birleşik sıcaklığa bağımlılığı, sıcaklık (T), eko zamanı ( $T_g$ ), tekrarlanma zamanı ( $T_R$ ) ve durulma zamanları ( $T_1$ ) T ve ( $T_2$ ) T'ye bağlı olarak negatif, pozitif veya zayıf olabilir. Sonuç olarak NMR sinyali sıcaklığa bağlı bir katsayı üzerinden artabilir, azalabilir veya sabit kalabilir. Nükleer termal katsayıları, hazırlanmış spin eko reğeteleri ve çeşitli maddelerin deneysel verilerinin dizilimleri ile hazırlanmıştır.

Yang S.Kang ve ark. (1984) Proton NMR görüntüleme için kontrast madde olarak kullanılan paramanyetik iyonların etkilerini değiştiren bazı faktörleri çalışmışlardır. İyon içeren sulu bir çözeltinin rölaksasyon oranının manyetik momentle güvenilir bir şekilde tahmin edilemeyeceği gösterilmiştir. Proton rölaksasyon oranı artış faktörü kullanılarak bağlanma yerleri sayısı ve bağlanma sabitleri hesaplanmıştır. İyonlar büyük moleküllerle kompleks halindeyken dominant korelasyon zamanı ile artan proton rölaksasyon oranı artış faktörünün güvenilir sonuçlar verebileceği gösterilmiştir. Proton rölaksasyon oranının artış faktörünün sırasıyla pH ve bağlanma rekabeti gibi bazı faktörlerle değişebileceği belirtilmiştir. Mangan için, metal bağlanma derecesini hesaplamakta hassas olan  $T_1 / T_2$  oranının yararlı bir parametre olduğu gösterilmiştir. Paramagnetik rölaksasyon yükselmesinin biyolojik dokudaki özellikleri kan içinde var olan maddeler ve mangan kullanılarak bir dizi deneyde gösterilmiştir.

Hsu ve ark. (2004) yaptığı çalışmada spin-örgü rölaksasyonu ( $T_1$ ) ile nükleer manyetik radyofrekans (RF) pulsları altındaki manyetizasyon bir RF puls sinyali dizisi ile bir seri multi RF puls dizileri için hesaplanmıştır. Çalışmada iki önemli süreç saptanmıştır: Birincisi başlangıç manyetizasyonu ( $M_0$ ) ile orantılı olan bekleme süresi, ikincisi ise  $T_1$  ve denge durumundaki manyetizasyon ile orantılı olan recovery süresidir. Recovery sürecinin artefaktlar ürettiği ve kesit belirleme, kontrast miktarı, faz kodlama işlemlerinin seri fonksiyonunu daha basit bir şekle dönüştürdüğü gözlenmiştir. Ayrıca sinyal oluşumuna zarar veren etkilerin eliminatif bir biçimde ortalama sinyal ile ortadan kaldırılabilmesi ileri sürülmüştür.  $T_1$ 'i kurmak için de yeni bir hızlı bilgi kazanım metodu geliştirilmiş ve bu metodun iki önemli özelliği gösterilmiştir: Birincisi, sinyallerin belli bir ortalaması ile  $T_1$ 'e uygun gelen eğimin sıradan inversion recovery'deki eğimden daha bir bozunum eksponansiyel fonksiyon olması ve böylece eq M ölçümlerinin gerekmemesi; ikincisi ise bozunum eksponansiyel eğrisinin bir seri multi puls dizileri kullanılarak bir görüntünün her diziden yeniden oluşturulması ve eğimin belli bir noktasını göstermesidir ki bu durumun da tek bir görüntüleme serisinin birden fazla belli noktaları vermede kolaylık sağladığı gösterilmiştir.

Mıldvan ve ark. (1963) yaptıkları çalışmada, bağlı manganın, su protonlarının nükleer manyetik rölaksasyon oranı uzunluğuna etkisinin yeni bir fiziksel parametresini NMR pulsu ile ölçmüşlerdir. Bu parametrelerin değerleri, bağlı manganın proton rölaksasyon oranının aynı konsantrasyondaki serbest manganinkine oranı olan  $\epsilon_b$

(iyileştirme) teriminde ifade edilmiştir. Böylece gözlenen proton rölaksasyon oranı artış değerleri, bağlanma yerlerinin sayısını tayin etmede ve bovine serum albümine  $Mn^{2+}$  nin bağlanma sabitini belirlemede kullanılmıştır. Ayrıca proteindeki yapısal değişimin sebebi ile  $\epsilon_b$  de meydana gelen değişimi anlatmak için proton rölaksasyon oranı artış değerleri kullanılmıştır.

Van ve ark. (2005) sıvı-kristal dendrimer şeklinde süper moleküllerde moleküler dinamiğin  $^1H$  proton nükleer manyetik rölaksasyonla elde edilen ilk sonuçlarını belirtmiştir.  $^1H$  spin-örgü rölaksasyon proton zamanı ( $T_1$ ) dağılımları, düşük ve yüksek frekans aralıklarında dendritik segmentlerin toplu hareketleri ve bölgesel yönelmesi ile ilgili iki mekanizma kullanarak açıklanmıştır.  $T_1$  değerleri 2.3 MHz civarında bir düşüş gösterir, bu  $^1H$  ve azotun çekirdek spinleri arasındaki karşı durulmadan kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Düşük frekans aralığında kolonlu ve tabakalaşmış fazların dinamiklerinde önemli farklılıklar gözlenmiştir. Bunlar mezofaza bağlı olarak kolon ve tabaka dalgalarını elastik deformasyonu bakımından tartışmışlardır. Bu çalışmada dendritik çekirdeklerin hem bölgesel hem de toplu hareketlerinin mezojenik birimlerinin dinamiklerini etkilediği bulunmuştur. Odaksal noktadan uzaklık ve molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak zincir hareketliliği ile ilgili bir görüş edinebilmek amacıyla saf PAMAM çözeltisindeki zincir dinamikleri için  $^{13}C$  ve  $^2D$  NMR durulmaları çalışılmıştır. Süper moleküllerin oldukça kompleks yapısına rağmen onların çevresinde dentritik çekirdeklerin yumuşaklığı mezojenik birimlerin korelasyonsuz bireysel hareketler yapmasına izin verir, öyle ki belli bir kapsamda birbirinden bağımsız hareket edebildikleri belirtilmiştir.

Karlin ve ark. (1993) makrosiklik bileşikler ve kompleksleri canlıların biyolojik aktivitelerine ve tıp alanına da önemli katkılar sağlamaktadır. Vücuttaki yaşamsal faaliyetlerin gerçekleşmesi için gerekli olan sodyum ve potasyum iyonlarının hücre içerisindeki hareketlerinin anlaşılması, kanserli hücrelere karşı reaktif olarak kullanılması, beyinde bir nörotransmitter olan asetilkolin maddesinin işlevinin arttırılması, canlı metabolizması için gerekli çeşitli enzimlere benzer özelliklerde enzimlerin sentezlenmesi bu buluş sayesinde gerçekleştirilmiştir.

Pfeiffer ve ark. (1937) Makrosiklik bileşiklerle ilgili araştırma ve geliştirmeler, Schiff bazı türünde taç eterlerin sentezlenmesine yol açmıştır. Schiff bazıları ilk olarak

1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiştir. Zayıf bazik özellik gösteren bu bileşikler koordinasyon kimyasında ligand olarak  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  gibi küçük moleküllü bazların yerine kullanılmıştır.

Roose ve ark. (1998) kollodial süspansiyonlardaki proton spin örgü durulması, farklı seviyelerdeki izotopik seyreltmelerde geniş kapsamlı bir larmour frekansı vermiştir. Düşük manyetik alanlarda genişlemenin dağılımı döteryum üzerinde lineer olmayan bir yol takip eder. Önceleri bunun nedeninin silika yüzeyindeki koruyucu alanlarda konumlanmış hidrojenlerin yavaş geçişlerindeki izotopik parçalanma efektlerinin olduğu sanılıyordu. Ama bu çözücüde kolaylıkla ulaşılabilir proton alanlarının olmasını gerektirir. Teorik spin durulma modelin multifaz sistemlerdeki izotop seyreltme etkileri üzerinde kompoze edilmiş çok miktardaki yavaş genişleyen hacim spinleri ve oksit ara yüzeyinde spinin çevresiyle girdiği karşılıklı dipolar girişimler için tavsiye edilir. Yayılmanın genişliği farklı sayıdaki lorentzialite güç spektrasındaki pozisyon üstü durumlar üzerinden ele alınır.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Taç eterler

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

Taç eterlerin en temel karakteristik özelliği birbirine yakın katyon serisi içinden seçicilik göstermesidir. Örneğin, 18-taç-6 su veya metanol gibi çözücülerde  $K^+$  ile diğer alkali metal katyonları daha kararlı kompleks vermektedir (Toğrul 2001).

#### 3.2. NMR Spektroskopisi

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur:

- 1- Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs,
- 2- Çok kararlı bir radyo frekans vericisi,
- 3- Radyo frekans alıcısı,
- 4- Kaydedici,

NMR spektrometrelerinde ışınlama kaynağı radyo frekans vericisidir. NMR spektrometrelerini diğer spektrometrelerden ayıran en önemli kısım güçlü manyetik alanlarıdır. Manyetik alan şiddeti düşük olan cihazlar (1-2 Tesla) permanent doğal mıknatıs veya elektromıknatıs içerir. Süperiletken mıknatıs içerenlerin şiddeti 20 Tesla'ya kadar çıkmaktadır. Bu cihazlar sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile soğutulur. Cihaz kurulduktan sonra kullanım ömrünü dolduruncaya kadar sürekli olarak mıknatısın sıvı helyum sıcaklığında (4K) tutulması gerekir. Genel olarak her altı ayda veya yılda bir cihaza sıvı helyum yüklemek gerekir. Sıvı helyumun uzun süre muhafaza edilmesi için her hafta cihaza sıvı azot yüklemek gerekmektedir.

Ölçülecek olan numune 18 cm boyunda ve 0.5 cm çapında bir tüpe yerleştirildikten sonra mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda var olan inhomojenliğin elimine edilebilmesi için tüp ölçüm esnasında sürekli olarak döndürülür. Ayrıca her ölçümden önce shim bobinleri aracılığı ile manyetik alanın homojenliği kontrol edilir. Doğal ve elektromıknatıslarda alan sık sık değişirken,

süper iletken mıknatıslarda alan çok daha karardır. FT-NMR spektrometrelerinde, cihazın manyetik alan bölgesindeki kısmı yaklaşık olarak oda sıcaklığına odaklanır. FT-NMR spektrometrelerinde bir numuneden birden fazla ölçüm yapıldığı için, alanın karardlı olması gerekir. Bu nedenle alan önce kilitlenir. Böylece karardlılığı sağlanmış olur.

### 3.3. Spin-Örgü Durulma Zamanı ( $T_1$ ) Ölçümleri

$T_1$  ölçümleri BRUKER marka 400 MHz de çalışan FT-NMR spektrometresi kullanılarak inversion recovery metodu ile ( $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$ ) puls adımları kullanılarak yapıldı. Deney için 18 cm boyunda ve 5 mm çapında deney tüpü kullanıldı. Spektrumdaki her bir pik için ayrı bir  $\tau$  (puls adımları) değerler takımı seçildi ve  $\tau$  değerleri (10 ms, 40 ms, 80 ms, 120 ms, 160 ms, 200 ms, 300 ms, 400 ms, 600 ms, 800 ms, 1000 ms, 1500 ms, 2000 ms, 3000 ms), 0.01 sn.....3 sn arasında 14 tane farklı değerler kullanıldı. Puls tekrarlama süresi  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu için 10 sn olarak alındı. Bütün kimyasal kaymalar TMS referans aralığında,  $25^\circ\text{C} - 45^\circ\text{C}$  aralığında ve sıcaklık  $5^\circ\text{C}$  artırılarak yapıldı. Spin-örgü durulma zamanı ( $T_1$ ) organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemede duyarlı bir araştırmadır. Ligandın yapısal özellikleri, bu yapısal özellikler, güçlü bağlayıcılar ve kiral crown eterlerin moleküler dinamik bağlayıcıları üzerine önemli bilgiler sağlamak için başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

### 3.4. Spin Spin ( $T_2$ ) Durulma Zamanlarının Ölçümleri

$T_2$  ölçümleri de 400 MHz de çalışan Avance FT-NMR spektrometresi kullanılarak yapıldı.  $T_2$  ölçümleri yapılırken CPMG tekniği kullanıldı.  $\tau$  gecikme değerleri  $T_2$  için 100 ms ile 3000 ms arasında değiştirildi.  $T_1$  de olduğu gibi  $T_2$  'de de her bir T sıcaklığında ölçümler yapılırken 15 dakika beklendi. Her bir sıcaklık ölçümü 1,5 - 2 saat sürdü. Her sıcaklığa ait magnetizasyon bozunumunun üstel olduğu gözlemlendi.

### 3.5. Aktivasyon Enerjisi ( $E_a$ ) ve İlgili Zamanları ( $\tau_o, \tau_c$ ) nın Hesaplanması İçin Durulma Oranlarının Düzenlenmesi

Hesaplamalarda, benzer spinlerin dipolar etkileşmesi için Solomon-Bloembergen tarafından türetilen 2.24 denklemi kullanıldı.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[ 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.2)$$

Burada,

$\gamma$  = protonun jromagnetik oran sabiti  $2,6743 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ,

$r$  = proton-proton çekirdekler arası uzaklık  $1,79 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,

$\omega$  = Larmor açısal frekansı,

$\tau_c$  = ilgi zamanıdır. İlgili zamanı,

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT) \quad (3.3)$$

denklemleri ile verilir. Burada,

$E_a$  = moleküler hareketler için aktivasyon enerjisi,

$R$  = gaz sabiti  $8,314 \text{ J/mol.K}$ ,

$T$  = sıcaklık  $298 \text{ K}$ 'dir.

$\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$  olduğu aşırı daralma durumunda, Denk.3.1 aşağıdaki gibi düzenlenir:

$$\frac{1}{T_1} = A \exp(E_a / RT) . \quad (3.4)$$

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

veya

$$\ln T_1 = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.5)$$

grafiğin eğiminden  $(y = a \times b)$   $b = \ln \frac{1}{A}$  dir ve buradan da  $\tau_0$ 'ı hesaplayarak

Denk.3.3 yararlanıp  $\tau_c$ 'yi buluruz. Burada,

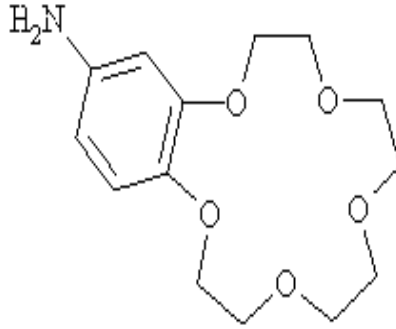
$$A = \frac{15}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_0 \quad \text{dir.}$$

Bu durumda,  $\ln T_1, 1/T$ 'ye göre doğrusal olarak azalır.

### 3.6. Materyal

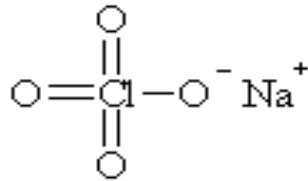
#### 3.6.1. Taç Eterler

28,33 mg 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ( $C_{14}H_{21}NO_5$ ) Aceton- $d_6$  ile 10 ml'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı ( $C_{14}H_{12}NO_5$  Molekül ağırlığı;283,33 mol/g).



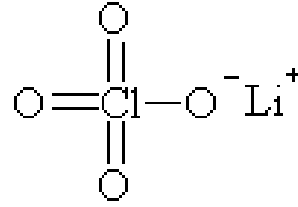
#### 3.6.2. İyonlar

12,44 mg  $NaClO_4$  (Sodyum perklorat) Aceton- $d_6$  ile 10 ml'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı ( $NaClO_4$  Molekül ağırlığı; 122,44 mol/g).





10,63 mg LiClO<sub>4</sub> (Lityumperklorat) Aceton-*d*<sub>6</sub> ile 10 ml' ye tamamlanarak stok çözelti hazırlandı (LiClO<sub>4</sub> Molekül ağırlığı;106,39 mol/g).



### 3.7. Metod

#### 3.7.1. Örneklerin Hazırlanması

**Çizelge 3.1.** Çalışmada kullanılan taç eter ve iyon konsantrasyonları

|       | Host<br>( $\mu\text{l}$ ) | Guest<br>( $\mu\text{l}$ ) | Solvent<br>( $\mu\text{l}$ ) | H <sub>son</sub><br>(M) | G <sub>son</sub><br>(M) |
|-------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1.Tüp | 100                       | –                          | 500                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | –                       |
| 2.Tüp | 100                       | 50                         | 450                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | $8,30 \cdot 10^{-4}$    |
| 3.Tüp | 100                       | 100                        | 400                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | $1,66 \cdot 10^{-3}$    |
| 4.Tüp | 100                       | 150                        | 350                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | $2,50 \cdot 10^{-3}$    |
| 5.Tüp | 100                       | 200                        | 300                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | $3,30 \cdot 10^{-3}$    |
| 6.Tüp | 100                       | 250                        | 250                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | $4,16 \cdot 10^{-3}$    |
| 7.Tüp | 100                       | 300                        | 200                          | $1,7 \cdot 10^{-3}$     | $5,00 \cdot 10^{-3}$    |

Kompleksleşme ölçümleri için her defasında çizelge 3.1'de belirtilen miktarlarda host (konukçu) ve guest (konuk) alınarak çözeltiler 5 mm'lik NMR tüplerine bırakıldı. Host olarak kullanılan taç eterlerin derişimi sabit tutularak guest olarak kullanılan iyonların derişimi değiştirilmiştir.

#### 3.7.2. Ölçümlerin Yapılması

Ölçümler, 400 MHz AVANCE BRUKER FT-NMR spektrometresinde Geri Dönüşüm (İnversiyon Recovery) Tekniği kullanılarak ( $180^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ$ ) puls adımları ile gerçekleştirilmiştir.

Her tüp için NMR spektrumu alınmış ve spektrumda görünen her pik için kimyasal kayma ve  $T_1$  durulma zamanı belirlenmiştir.

### 3.7.3. Kompleksler İçin Bağlanma Sabitlerinin Hesaplanması

Bağlanma sabitlerinin hesaplanmasında  $^1\text{H}$  NMR titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntem ile konukçu konsantrasyonu  $1,7 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde sabit tutulurken artan konsantrasyonda ( $0-5 \times 10^{-3}$  M) konuk ilavesiyle her seferinde seçilen 4-Aminobenzo-15-Crown-5+ $\text{NaClO}_4$  titrasyonu için  $\delta = 3,673$  ppm ve 4-Aminobenzo-15-Crown-5+ $\text{LiClO}_4$  titrasyonu için  $\delta = 6,232$  ppm'deki protonun sinyalinin kimyasal kaymasında meydana gelen değişiklik ve  $T_1$  durulma zamanı kaydedildi. Sonuçlar aşağıda verilen Benesi-Hildebrand denkleminin modifiye edilmiş farklı versiyonları olan

$$1/\Delta\delta = 1/K_a \Delta\delta_m [G_0] + 1/\Delta\delta_m \quad (3.6)$$

$$[G_0]/\Delta R = 1/K_a \Delta R_m + [G_0]/\Delta R_m \quad (3.7)$$

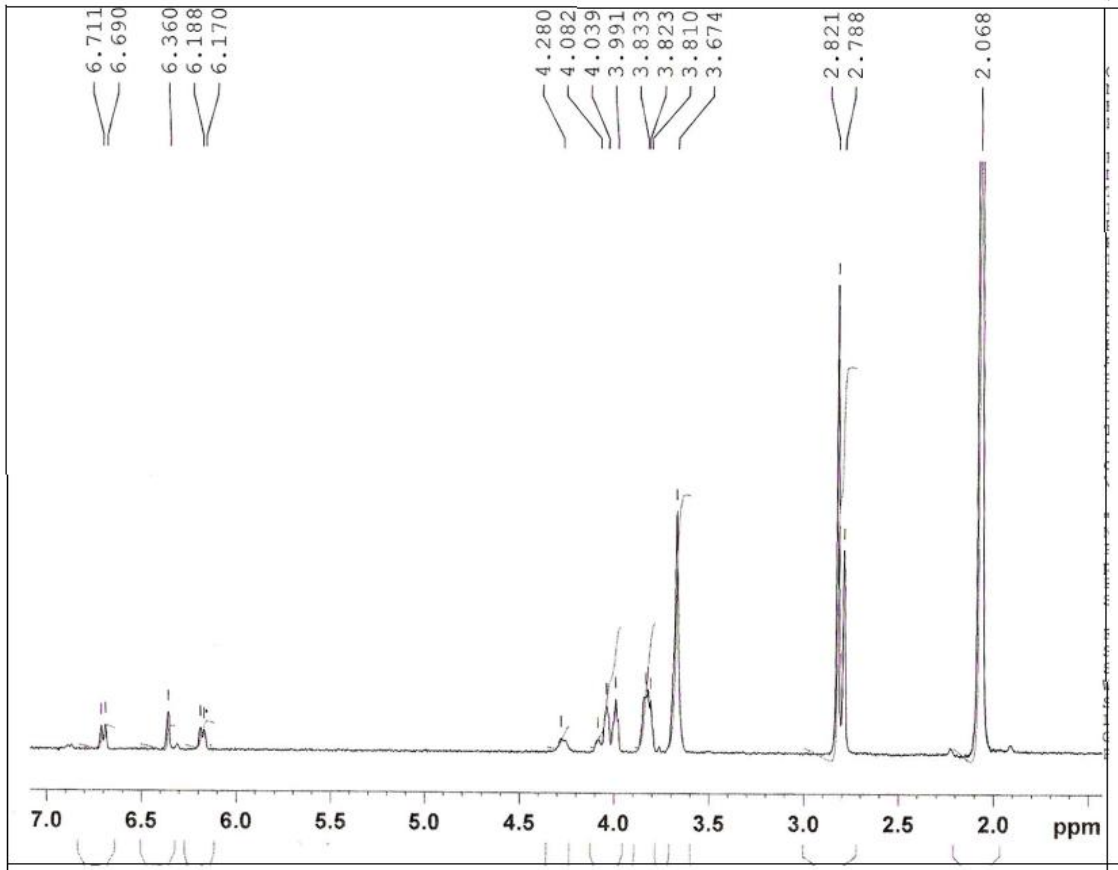
denklemleri kullanılarak elde edildi (Benesi ve Hildebrand 1949, Cahill ve Buluşu 1993). Burada,  $K_a$  bağlanma sabitini,  $\Delta R$  durulma zamanları arasındaki farkı,  $\Delta\delta$  kimyasal kaymalar arasındaki farkı,  $G_0$  konukçu olarak kullanılan iyonun değişimini ve  $m$  alt indisli terimler de kullanılan ifadelerin maksimum durumunu belirtmektedir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada Aceton- $d_6$  ortamında çözülmüş 4-Aminobenzo-15-Crown-5 taç etere; Sodyumperklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) ve Lityumperklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) tuzları eklenerek oluşan komplekslerin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı  $T_1$  durulma zamanları ölçüldü.

Çalışmada kullandığımız 4-Aminobenzo-15-Crown-5  $^1\text{H}$  NMR spektrumu şekil 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1’deki spektrum içinde yer alan her pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen  $T_1$  değerleri, Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’deki verilerden yararlanarak spektrumdaki her pik için  $\ln T_1$ ’in,  $1/T$  sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.6 da gösterildi. Buradan  $\ln T_1$ ’in her bir pik için  $1/T$  ile orantılı olduğunu ve her bir doğrunun da eksi eğime sahip olduğunu görüyoruz. Şekil 4.1’deki  $^1\text{H}$  NMR spektrum piklerinin, Şekil 4.6’dan hesaplanan aktivasyon enerjileri  $E_a$  ve ilgi zamanları ( $\tau_o$ ,  $\tau_c$ ) değerleri hesaplandı.



Şekil 4.1. 4-Aminobenzo-15-Crown-5  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

#### 4.1. Titrasyon Deneylemleri

##### 4.1.1. 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{NaClO}_4$ 'ın $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Deneylemleri

#### Kimyasal Kayma ( $\Delta\delta$ ) Sonuçları

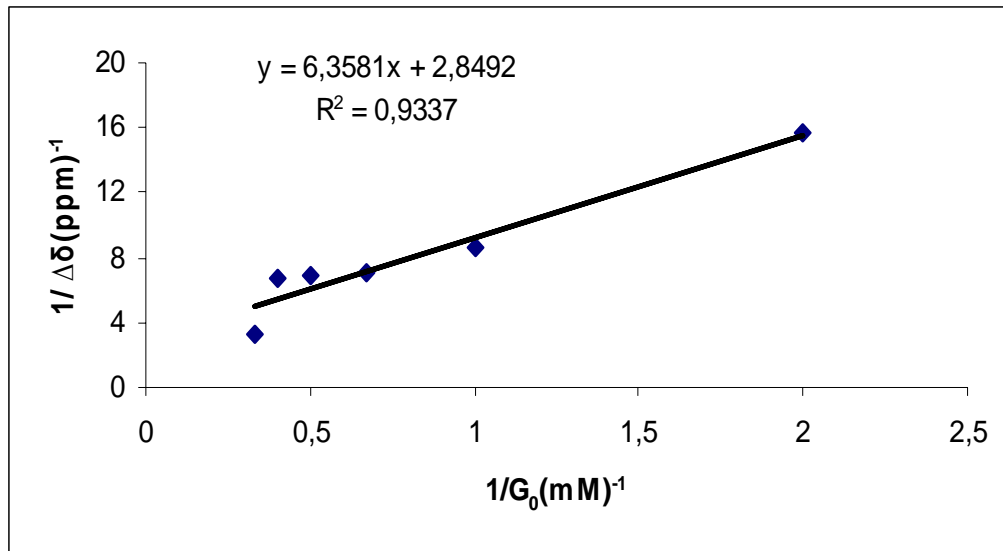
Konukçu Konsantrasyonu:  $C_{\text{Host}} = 1,7 \times 10^{-3}$  M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları:  $C_{\text{Guest}} = 0-5 \times 10^{-3}$  M

$K_a = 448,1 \text{ M}^{-1}$  ( $\Delta\delta$  farkından yararlanarak)

**Çizelge 4.1.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{NaClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon verileri

| $G_0(\mu\text{l}) (10^{-4})$ | $1/G_0 (10^3)$ | $\delta$ (ppm) | $\Delta\delta$ (ppm) ( $10^{-2}$ ) | $1/\Delta\delta$ (ppm) $^{-1}$ |
|------------------------------|----------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 0                            |                | 3,673          |                                    |                                |
| 5                            | 2              | 3,737          | 0,0640                             | 15,625                         |
| 10                           | 1              | 3,788          | 0,1150                             | 8,6956                         |
| 15                           | 0,67           | 3,813          | 0,1400                             | 7,1428                         |
| 20                           | 0,50           | 3,819          | 0,1460                             | 6,8493                         |
| 25                           | 0,4            | 3,822          | 0,1490                             | 6,7114                         |
| 30                           | 0,33           | 3,983          | 0,3100                             | 3,2258                         |

**Şekil 4.2.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{NaClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon Grafiği

#### 4.1.2. 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{NaClO}_4$ 'ın $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Deneyi

##### Durulma Zamanı ( $\Delta R$ ) Sonuçları

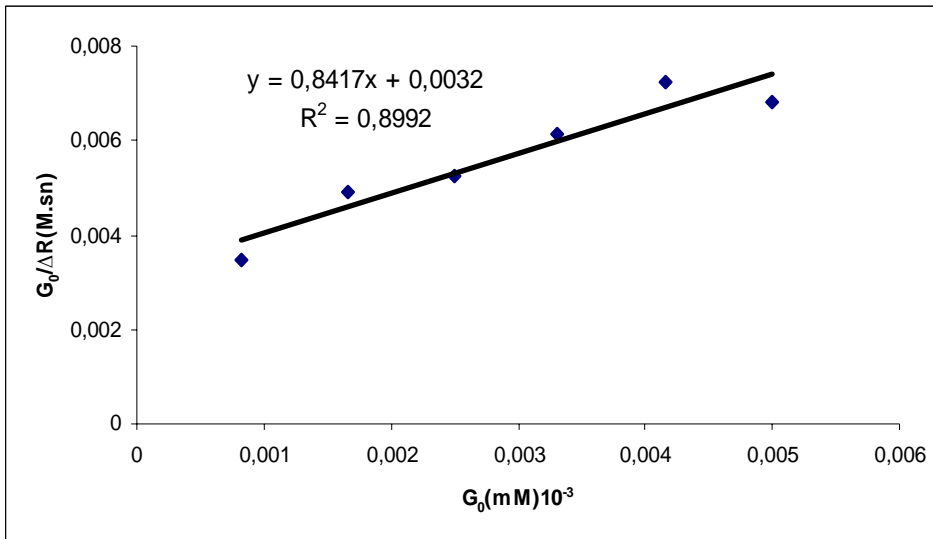
Konukçu Konsantrasyonu :  $C_{\text{Host}} = 1,7 \times 10^{-3}$  M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları :  $C_{\text{Guest}} = 0-5 \times 10^{-3}$  M

$K_a = 263,0 \text{ M}^{-1}$  ( $\Delta R$  farkından yararlanarak)

**Çizelge 4.2.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{NaClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon verileri

| $G_0(\mu\text{l}) (10^{-3})$ | $T_1$ (sn) | $1/T_1$ ( $\text{sn}^{-1}$ ) | $\Delta R$ ( $\text{sn}^{-1}$ ) | $G_0/ \Delta R$ (M sn) |
|------------------------------|------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 0                            | 2,173      | 0,46019                      | 0                               |                        |
| 0,83                         | 1,428      | 0,70028                      | 0,24009                         | 0,00345                |
| 1,66                         | 1,255      | 0,79681                      | 0,33662                         | 0,00493                |
| 2,5                          | 1,067      | 0,93721                      | 0,47702                         | 0,00524                |
| 3,3                          | 1,002      | 0,998                        | 0,53781                         | 0,00613                |
| 4,16                         | 0,965      | 1,03627                      | 0,57608                         | 0,00722                |
| 5                            | 0,993      | 1,0070                       | 0,54681                         | 0,00817                |

**Şekil 4.3.** 4-Aminobenzo-15- Crown-5 ile  $\text{NaClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon Grafiği**4.1.3. 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{LiClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon Deneyi****Kimyasal Kayma ( $\Delta\delta$ ) Sonuçları**

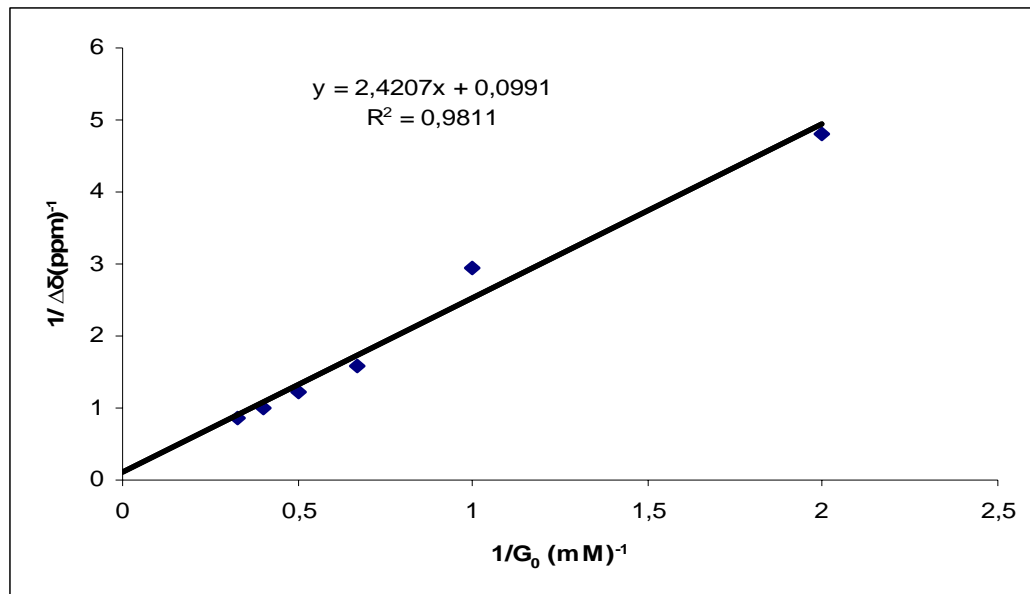
Konukçu Konsantrasyonu :  $C_{\text{Host}} = 1,7 \times 10^{-3}$  M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları :  $C_{\text{Guest}} = 0-5 \times 10^{-3}$  M

$K_a = 409,3 \text{ M}^{-1}$  ( $\Delta\delta$  farkından yararlanarak)

**Çizelge 4.3.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{LiClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon verileri

| $G_0(\mu\text{l}) (10^{-4})$ | $1/G_0 (10^3)$ | $\delta$ (ppm) | $\Delta\delta$ (ppm) ( $10^{-2}$ ) | $1/\Delta\delta$ (ppm) $^{-1}$ |
|------------------------------|----------------|----------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 0                            |                | 6,232          |                                    |                                |
| 5                            | 2              | 6,44           | 0,208                              | 4,807692                       |
| 10                           | 1              | 6,572          | 0,34                               | 2,941176                       |
| 15                           | 0,67           | 6,859          | 0,627                              | 1,5948                         |
| 20                           | 0,50           | 7,045          | 0,813                              | 1,230012                       |
| 25                           | 0,4            | 7,224          | 0,992                              | 1,008065                       |
| 30                           | 0,33           | 7,376          | 1,144                              | 0,874126                       |

**Şekil 4.4.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{LiClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon Grafiği

#### 4.1.4. 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile $\text{LiClO}_4$ 'ın $^1\text{H}$ NMR Titrasyon Deneyi

##### Durulma Zamanı ( $\Delta R$ ) Sonuçları

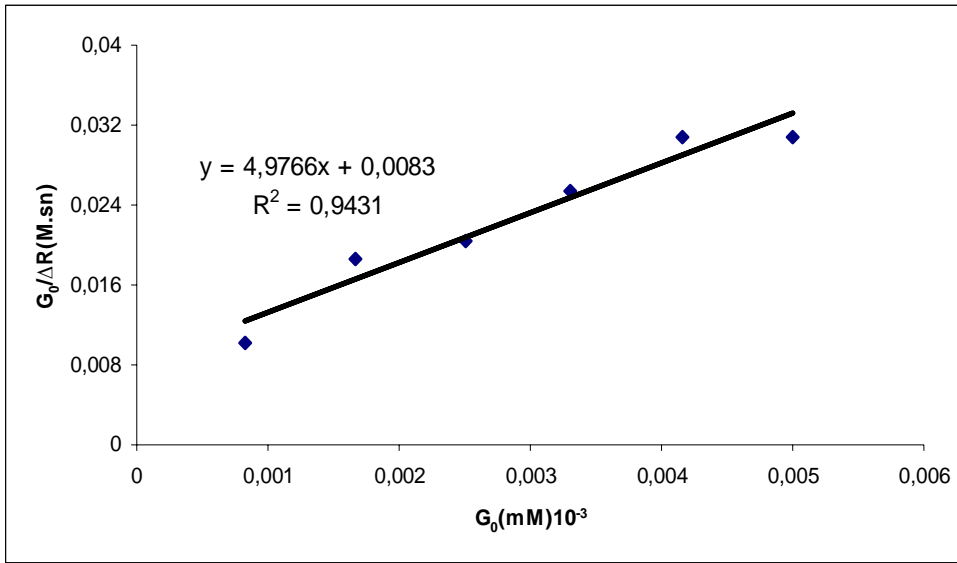
Konukçu Konsantrasyonu :  $C_{\text{Host}} = 1,7 \times 10^{-3}$  M (Sabit)

Konuk Konsantrasyonları :  $C_{\text{Guest}} = 0-5 \times 10^{-3}$  M

$K_a = 599,5 \text{ M}^{-1}$  ( $\Delta R$  farkından yararlanarak)

**Çizelge 4.4.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{LiClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon verileri

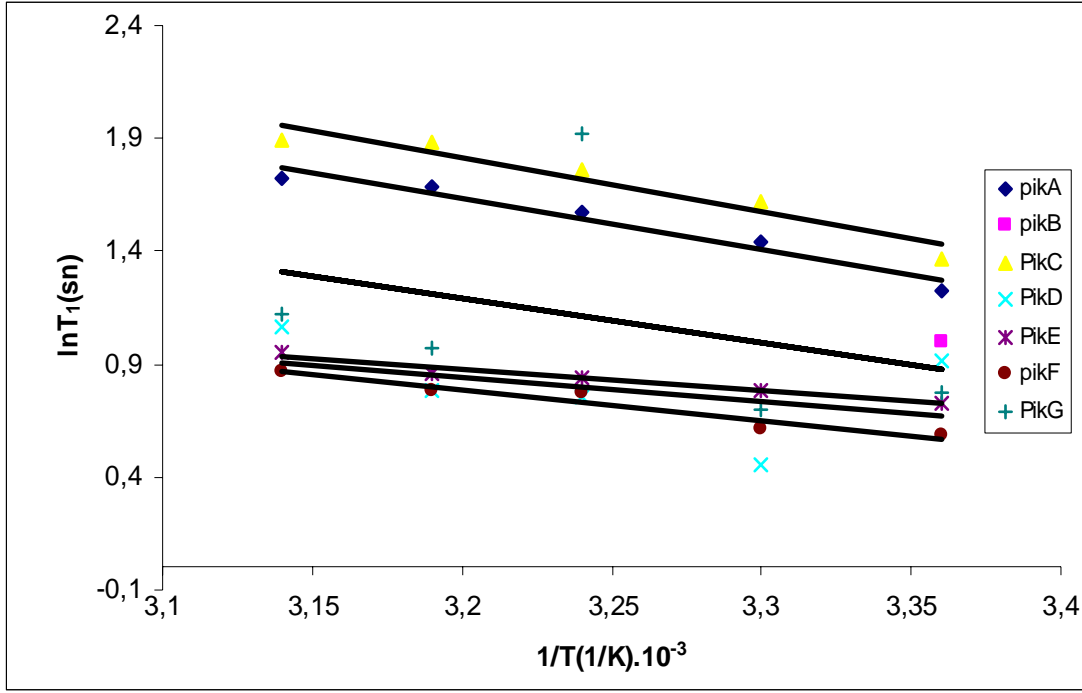
| $G_0(\mu\text{l}) (10^{-3})$ | $T_1$ (sn) | $1/T_1$ ( $\text{sn}^{-1}$ ) | $\Delta R$ ( $\text{sn}^{-1}$ ) | $G_0/ \Delta R$ (M sn) |
|------------------------------|------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 0                            | 4,258      | 0,234852                     |                                 |                        |
| 0,83                         | 3,165      | 0,315956                     | 0,081104                        | 0,01023                |
| 1,66                         | 3,084      | 0,324254                     | 0,089402                        | 0,01856                |
| 2,5                          | 2,803      | 0,35676                      | 0,121908                        | 0,02050                |
| 3,3                          | 2,742      | 0,364697                     | 0,129845                        | 0,02541                |
| 4,16                         | 2,706      | 0,369549                     | 0,134697                        | 0,03088                |
| 5                            | 2,521      | 0,396668                     | 0,161816                        | 0,03089                |

**Şekil 4.5.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5 ile  $\text{LiClO}_4$ 'ın  $^1\text{H}$  NMR Titrasyon Grafi



**Çizelge 4.5.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki (Şekil 4.1) her bir pik için spin- örgü durulma zamanının ( $T_1$ ) sıcaklığa (T) bağlı değerleri

| SICAKLIK | $T_1$ (sn) |        |        |        |        |        |        |
|----------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | Pik A      | Pik B  | Pik C  | Pik D  | Pik E  | Pik F  | Pik G  |
| 298      | 3,398      | 3,089  | 3,925  | 2,5057 | 2,0738 | 1,7896 | 2,173  |
| 303      | 4,2287     | 3,2808 | 5,0758 | 1,5739 | 2,1908 | 1,8509 | 2,012  |
| 308      | 4,8047     | 3,4646 | 5,8409 | 2,1329 | 2,3205 | 2,1669 | 6,8277 |
| 313      | 5,3913     | 4,1028 | 6,5843 | 2,1825 | 2,3499 | 2,1959 | 2,649  |
| 318      | 5,5795     | 5,1422 | 6,6206 | 2,8967 | 2,6038 | 2,3778 | 3,0786 |



Şekil 4.6. Çizelge 4.5 'deki her bir pik için  $\ln T_1$ 'in  $1/T$  sıcaklığına göre değişimini gösteren örneğin grafiği.

Şekil 4.6'daki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Pik A. } y = -2,1529x + 8,5219$$

$$R^2 = 0,9648$$

$$\text{Pik B. } y = -1,5504x + 6,7845$$

$$R^2 = 0,9348$$

$$\text{Pik C. } y = -0,5482x + 2,5457$$

$$R^2 = 0,0628$$

$$\text{Pik D. } y = -0,951x + 3,9204$$

$$R^2 = 0,9451$$

$$\text{Pik E. } y = -1,3493x + 5,1046$$

$$R^2 = 0,9443$$

$$\text{Pik F. } y = -1,9461x + 7,4161$$

$$R^2 = 0,120$$

#### 4.1.5.Sonuçlar

Hem kimyasal kayma farkları hem de durulma zamanlarındaki değişimler kullanılarak hesaplanan kompleksleşme sabitleri  $K_a$  'lar Çizelge 4.6. da ve  $\ln T_1$ 'nin  $1/T$ 'ye göre grafiksel değerlendirmesinden hesaplanan aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) ve ilgi zamanları ( $\tau_0$ ), ( $\tau_c$ ) Çizelge 4.7'de verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** 4-aminobenzo-15-crown eter-5 için  $K_a(\Delta\delta)(M^{-1})$ : Kimyasal kaymalar ve

$K_a(\Delta R)(M^{-1})$  T<sub>1</sub> durulma zamanları kullanılarak hesaplanan bağlanma sabitleri.

| Host                   | Guest              | $K_a(\Delta\delta)(M^{-1})$ | $K_a(\Delta R)(M^{-1})$ |
|------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 4-aminobenzo-15crown-5 | NaClO <sub>4</sub> | 448,1                       | 263,0                   |
|                        | LiClO <sub>4</sub> | 409,3                       | 599,5                   |

**Çizelge 4.7.** Şekil 4.1'deki spektrum piklerini, Şekil 4.10 da hesaplanan aktivasyon enerjileri

( $E_a$ ) ve ilgi zamanları ( $\tau_0$ ), ( $\tau_c$ ).

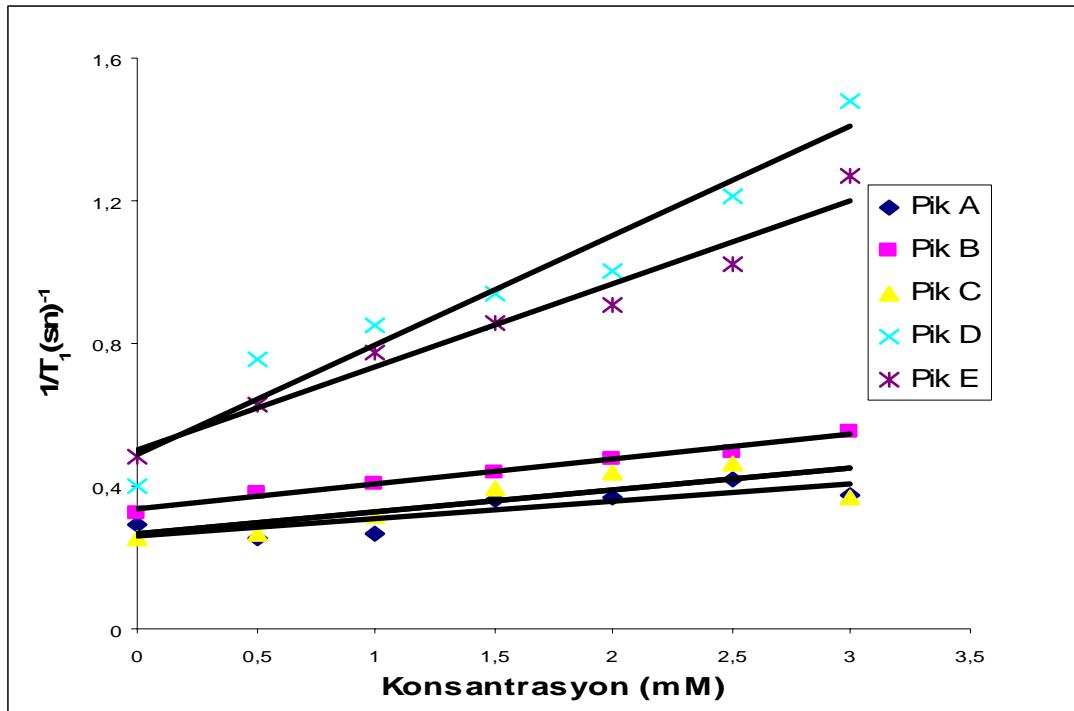
|                   | Pik A                  | Pik B                 | Pik C                 | Pik D                 | Pik E                 | Pik F                 |
|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $E_a$ (Joule/mol) | 17,89                  | 12,89                 | 4,55                  | 7,9                   | 11,21                 | 16,17                 |
| $\tau_0$ (sn)     | $0,768 \cdot 10^{-14}$ | $4,36 \cdot 10^{-14}$ | $3 \cdot 10^{-13}$    | $7,6 \cdot 10^{-13}$  | $2,34 \cdot 10^{-13}$ | $2,32 \cdot 10^{-14}$ |
| $\tau_c$ (sn)     | $0,8 \cdot 10^{-14}$   | $4,49 \cdot 10^{-14}$ | $3,03 \cdot 10^{-13}$ | $7,67 \cdot 10^{-13}$ | $2,40 \cdot 10^{-13}$ | $2,38 \cdot 10^{-14}$ |

**Çizelge 4.8.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5'e; Sodyumperklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) tuzu eklenmesiyle oluşan kompleksin spin- örgü durulma zamanının ( $T_1$ ) konsantrasyona (C) bağlı değerleri.

| $\text{NaClO}_4$<br>(mM) | $T_1$ (sn)<br>(Pik A) | $T_1$ (sn)<br>(Pik B) | $T_1$ (sn)<br>(Pik C) | $T_1$ (sn)<br>(Pik D) | $T_1$ (sn)<br>(Pik E) | $T_1$ (sn)<br>(Pik F) |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0                        | 3,398                 | 3,089                 | 3,925                 | 2,5057                | 2,0738                | 1,7896                |
| 0,5                      | 3,968                 | 2,606                 | 3,778                 | 1,318                 | 1,586                 | 1,574                 |
| 1                        | 3,742                 | 2,443                 | 3,125                 | 1,174                 | 1,286                 | 1,382                 |
| 1,5                      | 2,744                 | 2,295                 | 2,546                 | 1,064                 | 1,167                 | 1,179                 |
| 2                        | 2,694                 | 2,103                 | 2,281                 | 0,994                 | 1,098                 | 0,978                 |
| 2,5                      | 2,403                 | 2,024                 | 2,162                 | 0,825                 | 0,976                 | 0,769                 |
| 3                        | 2,653                 | 1,802                 | 2,733                 | 0,676                 | 0,789                 | 0,676                 |

**Çizelge 4.9.** 4-Aminobenzo-15-Crown-5'e; Lityumperklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) tuzu eklenmesiyle oluşan kompleksin spin- örgü durulma zamanının ( $T_1$ ) konsantrasyona (C) bağlı değerleri.

| $\text{LiClO}_4$<br>(mM) | $T_1$ (sn)<br>(Pik A) | $T_1$ (sn)<br>(Pik B) | $T_1$ (sn)<br>(Pik C) | $T_1$ (sn)<br>(Pik D) | $T_1$ (sn)<br>(Pik E) | $T_1$ (sn)<br>(Pik F) |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0                        | 3,786                 | 3,235                 | 3,207                 | 4,258                 | 4,149                 | 3,599                 |
| 0,5                      | 3,653                 | 3,089                 | 3,084                 | 3,165                 | 3,339                 | 3,356                 |
| 1                        | 3,582                 | 2,951                 | 2,465                 | 3,084                 | 3,244                 | 3,267                 |
| 1,5                      | 3,468                 | 2,514                 | 2,442                 | 2,871                 | 2,934                 | 3,199                 |
| 2                        | 3,295                 | 2,371                 | 2,014                 | 2,742                 | 2,818                 | 3,026                 |
| 2,5                      | 3,197                 | 2,287                 | 1,936                 | 2,706                 | 2,638                 | 3,158                 |
| 3                        | 2,875                 | 2,147                 | 1,906                 | 2,521                 | 2,591                 | 2,982                 |



Şekil 4.7. Çizelge 4.8'deki her bir pik için  $1/T_1$ 'in konsantrasyona göre değişimini gösteren örneğin grafiği.

Şekil 4.7'deki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Pik A. } y = 0,0486x + 0,2617$$

$$R^2 = 0,6985$$

$$\text{Pik B. } y = 0,0700x + 0,3345$$

$$R^2 = 0,9799$$

$$\text{Pik C. } y = 0,0605x + 0,2662$$

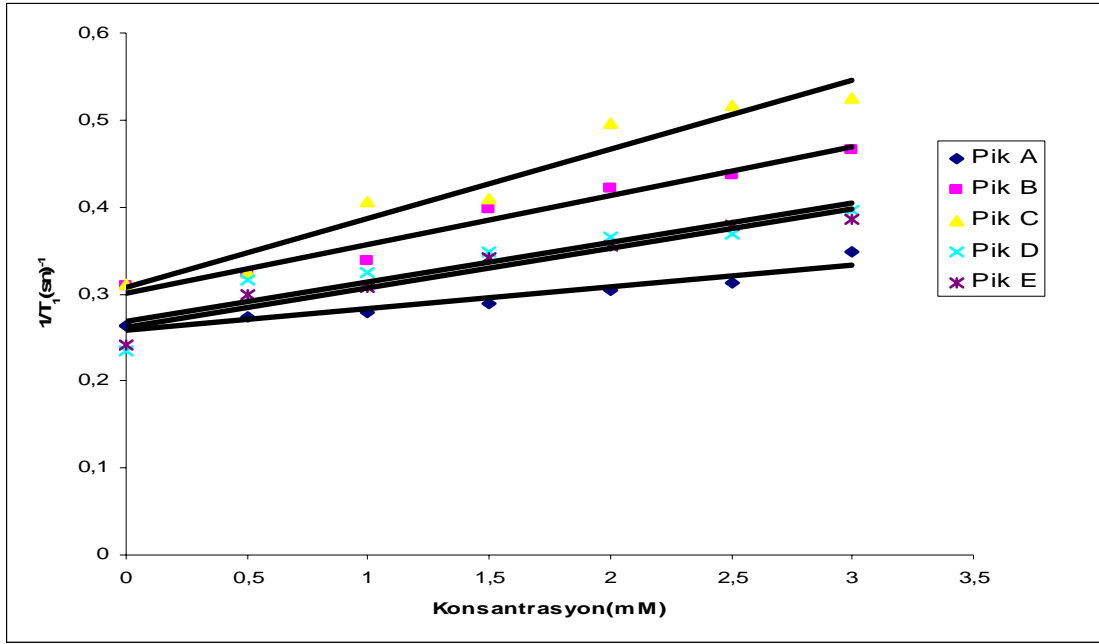
$$R^2 = 0,6495$$

$$\text{Pik D. } y = 0,3073x + 0,4887$$

$$R^2 = 0,9416$$

$$\text{Pik E. } y = 0,2341x + 0,4989$$

$$R^2 = 0,9657$$



**Şekil 4.8.** Çizelge 4.9 'daki her bir pik için  $1/T_1$ 'in konsantrasyona göre değişimini gösteren örneğin grafiği.

Şekil 4.8'deki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir:

Pik A.  $y = 0,0534x + 0,2303$

$R^2 = 0,8029$

Pik B.  $y = 0,0777x + 0,2585$

$R^2 = 0,9776$

Pik C.  $y = 0,0951x + 0,278$

$R^2 = 0,9552$

Pik D.  $y = 0,1048x + 0,3221$

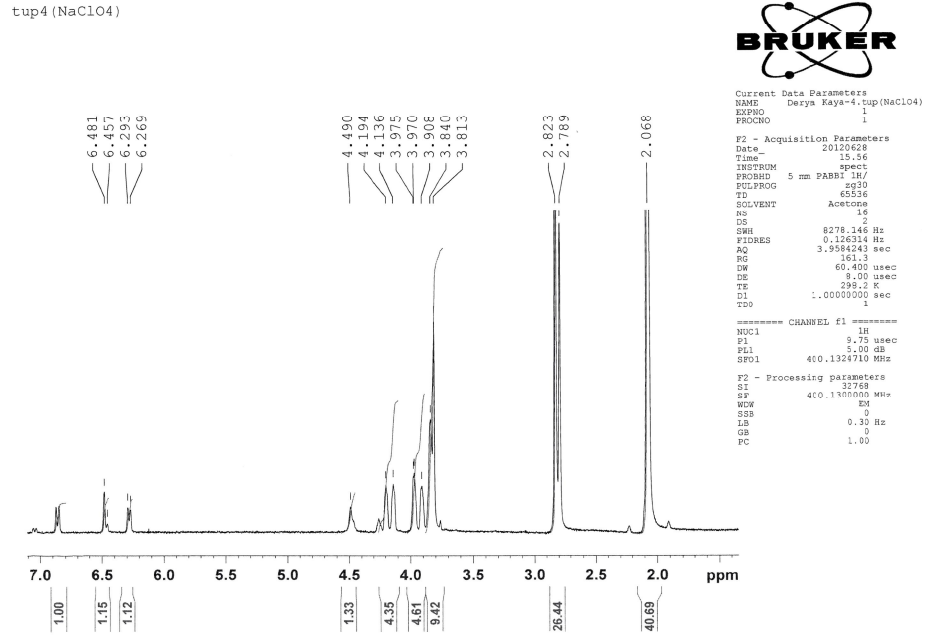
$R^2 = 0,9373$

Pik E.  $y = 0,1583x + 0,4427$

$R^2 = 0,9722$

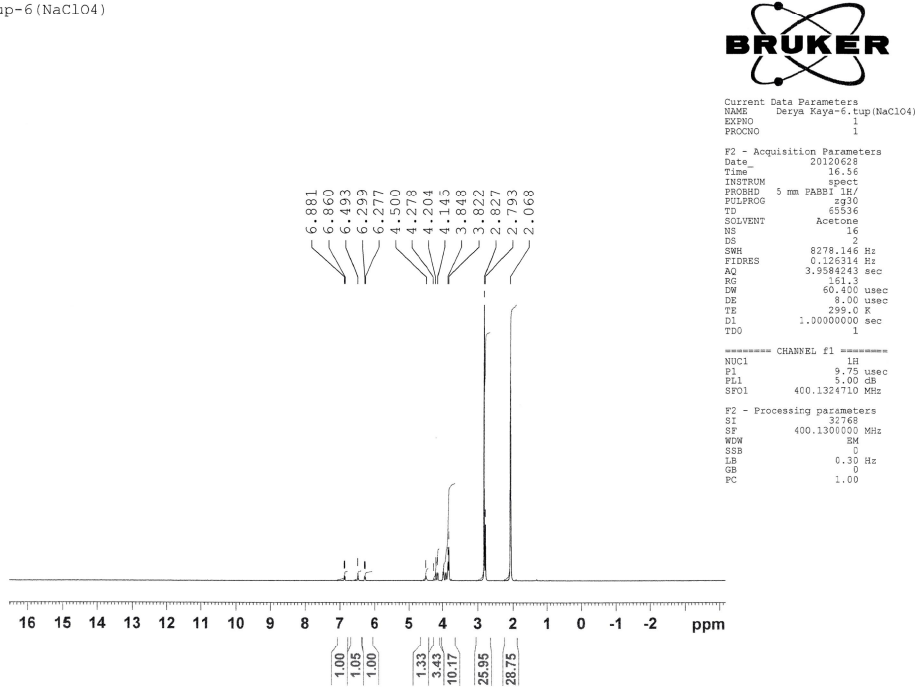
## 4.2. NMR Spektrumları

Çalışmada kullanılan taç eterin (4-aminobenzo-15-crown-5) iyon derişiminin farklı olduğu durumlara ait ve iyon yokluğundaki sıcaklıklara ait NMR spektrumları aşağıdaverilmiştir.



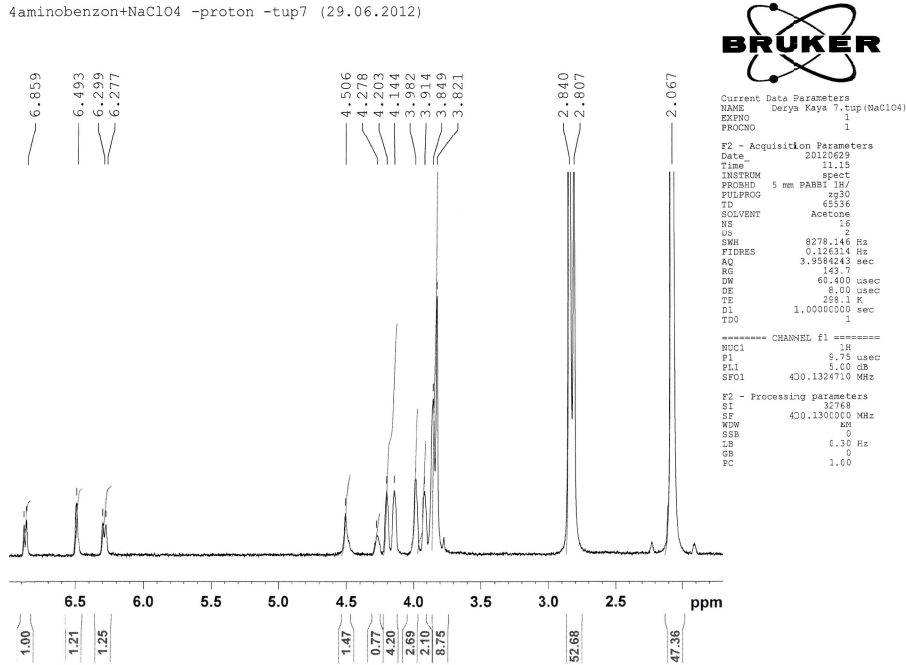
Şekil 4.9. 4-aminobenzo-15-crown-5+ NaClO<sub>4</sub> Titrasyon NMR Spektrumu  
(100 µl Host+500 µl Guest Durumu)

tup-6 (NaClO4)



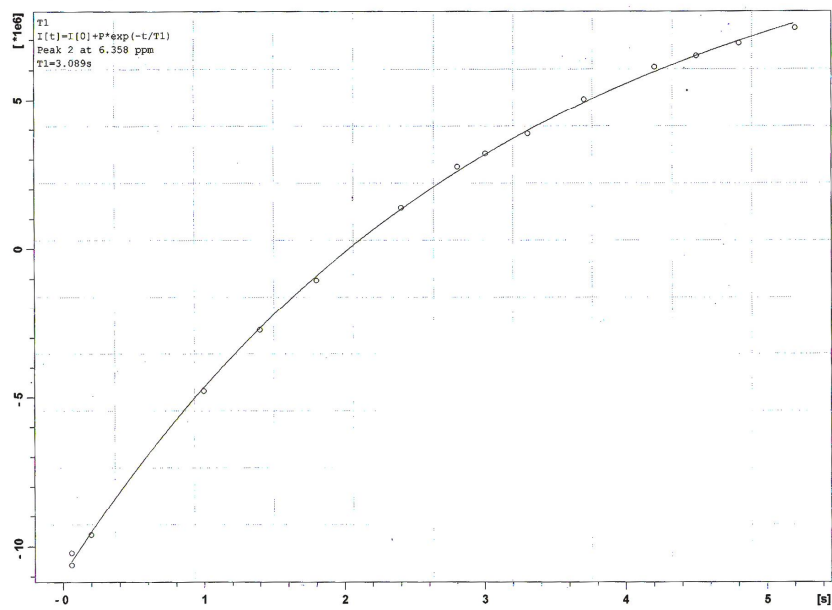
Şekil 4.10. 4-aminobenzo-15-crown-5+ NaClO<sub>4</sub> Titrasyon NMR Spektrumu  
 (100 µl Host+500 µl Guest Durumu)

4aminobenzon+NaClO4 -proton -tup7 (29.06.2012)

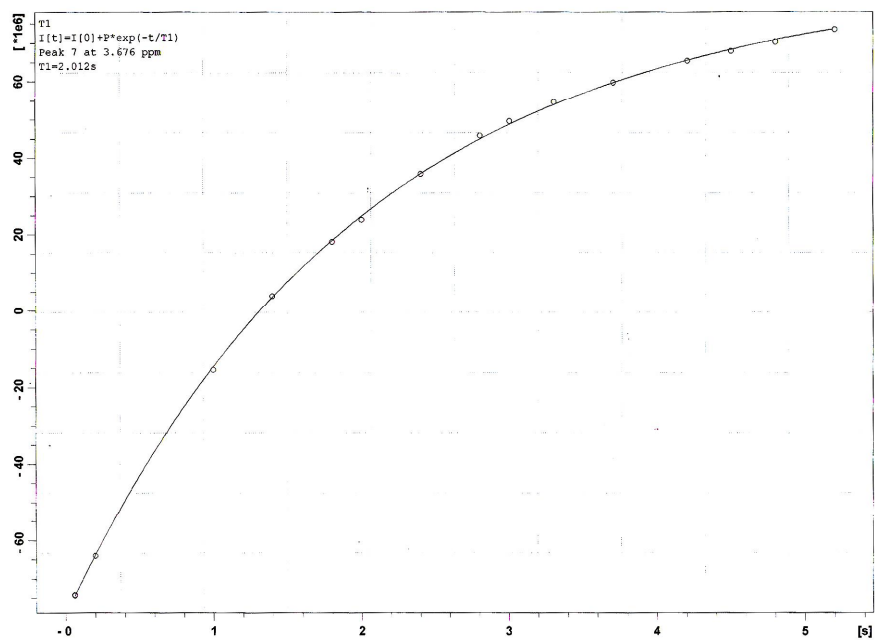


Şekil 4.11. 4-aminobenzo-15-crown-5+ NaClO<sub>4</sub> Titrasyon NMR Spektrumu  
 (100 µl Host+500 µl Guest Durumu)

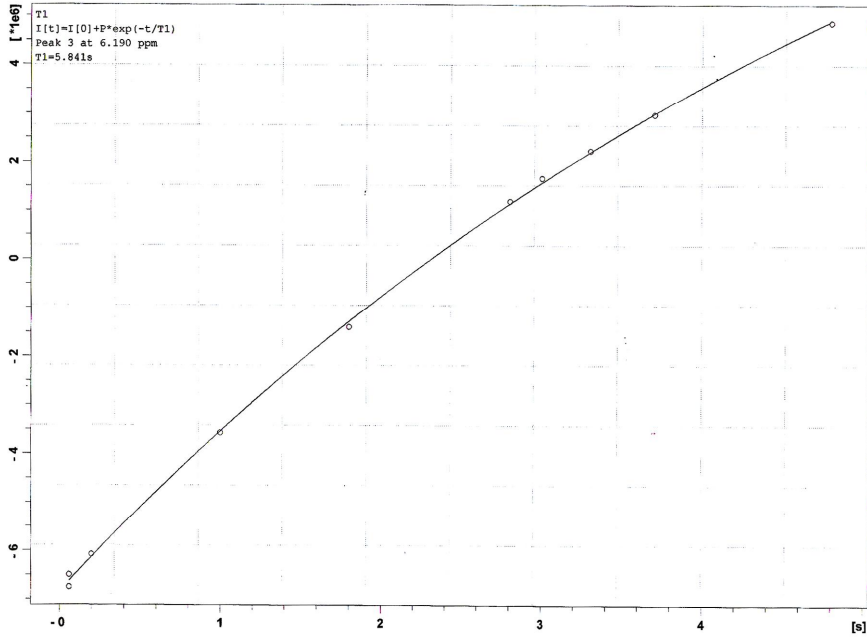




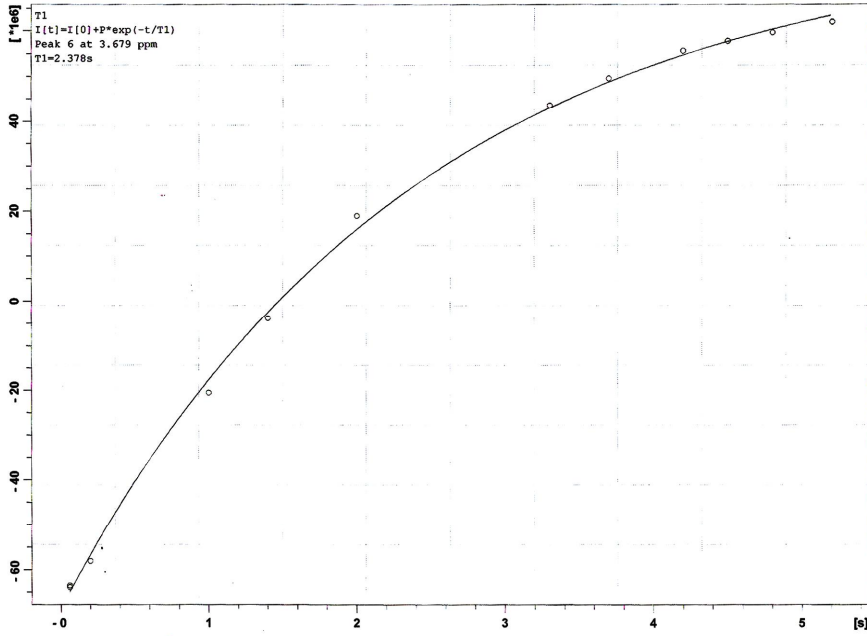
Şekil 4.12. 4-aminobenzo-15-crown-5' in 25 °C sıcaklıktaki T1 spektrumu.



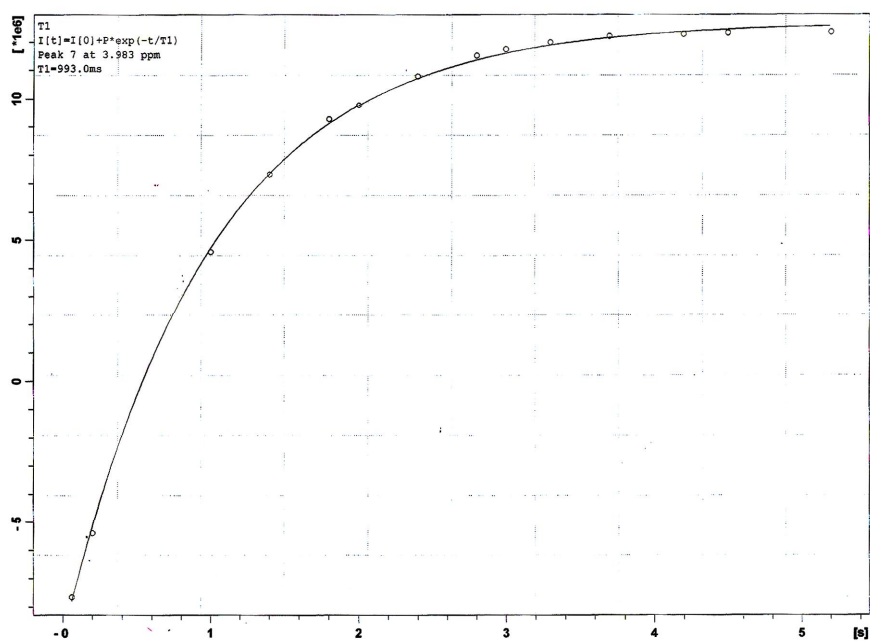
Şekil 4.13. 4-aminobenzo-15-crown-5'in 30 °C sıcaklıktaki T1 spektrumu



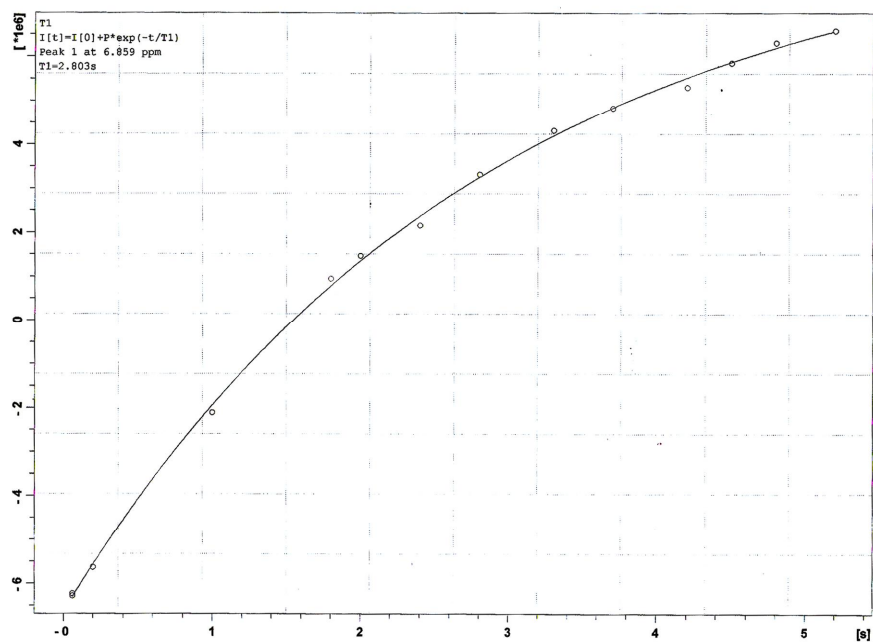
Şekil 4.14. 4-aminobenzo-15-crown-5'in 35 °C sıcaklıktaki T1 spektrumu



Şekil 4.15. 4-aminobenzo-15-crown-5'in 45 °C sıcaklıktaki T1 spektrumu



Şekil 4.16. 4-aminobenzo-15-crown-5 + NaClO<sub>4</sub> T<sub>1</sub> Spektrumu



Şekil 4.17. 4-aminobenzo-15-crown-5 + LiClO<sub>4</sub> T<sub>1</sub> Spektrumu



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Aceton- $d_6$  ortamında çözülmüş 4-Aminobenzo-15-Crown-5 taç eterine Sodyumperklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) ve Lityumperklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) tuzları eklenerek oluşan komplekslerin  $T_1$  durulma zamanları ölçüldü. Bu ölçümlerden yola çıkılarak bağlanma sabitleri ( $K_a$ ) hesaplandı.

Bu hesaplama;

i)  $T_1$  durulma zamanına bağlılığı içerecek şekilde modifiye edilmiş Benesi-Hildebrand denklemi

$$[G_0]/\Delta R = 1/K_a \Delta R_m + [G_0]/\Delta R_m$$

ve

ii) kimyasal kaymalarda meydana gelen değişim yöntemi

$$1/\Delta\delta = 1/K_a \Delta\delta_m [G_0] + 1/\Delta\delta_m$$

olmak üzere iki farklı yöntemle yapıldı.

Ayrıca Aceton- $d_6$  ortamında çözülmüş taç eterin (konukçunun) değişik sıcaklıklardaki  $T_1$  Spin-Örgü durulma zamanları ölçüldü.

Aceton- $d_6$  ortamında çözülmüş sabit derişimdeki ( $1,7 \times 10^{-3} \text{M}$ ) taç eter çözeltilerine iyon eklenmesiyle oluşturulan komplekslerin  $T_1$  durulma zamanlarında meydana getirdiği değişimlere ait çizelgeler Çizelge (4.1, 4.2, 4.3, 4.4) de ve bu çizelgelerin değerlendirilmesinden elde edilen grafikler Şekil (4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ) da verilmiştir.

Aceton- $d_6$  ortamında çözülmüş taç eterin değişik sıcaklıklardaki  $T_1$  Spin-Örgü durulma zamanlarına ait çizelgeler Çizelge 4.5’de ve bu çizelgelerin değerlendirilmesinden elde edilen grafikler Şekil 4.6’da verilmiştir.

Şekil (4.2, 4.3, 4.4, 4.5) deki grafiksel değerlendirmelerden elde edilen sonuçlar; Benesi-Hildebrand denkleminin uyarlanmış  $T_1$  durulma zamanları ve “kimyasal kaymalarda meydana gelen değişim yöntemi” ne ilişkin denklemlerde kullanılarak bağlanma sabitleri sırasıyla

$$4\text{-Aminobenzo-15-Crown-5} + \text{NaClO}_4 \text{ için } \Delta\delta = 448,1 \text{ M}^{-1} \text{ ve } \Delta R = 263,0 \text{ M}^{-1},$$

$$4\text{-Aminobenzo-15-Crown-5} + \text{LiClO}_4 \text{ için } \Delta\delta = 409,3 \text{ M}^{-1} \text{ ve } \Delta R = 599,5 \text{ M}^{-1},$$

olarak hesaplandı (burada  $\Delta\delta =$  Kimyasal kayma farkı kullanılarak hesaplanan bağlanma sabiti ve  $\Delta R =$  Durulma zamanları farkı kullanılarak hesaplanan bağlanma sabitidir).

Her iki yöntemle elde edilen bağlanma sabitlerine ilişkin sonuçlar karşılaştırıldığında iki ölçüm tekniği arasında anlamlı bir uyum olduğu görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan taç eterin  $\text{NaClO}_4$  ile güçlü ( $\Delta\delta = 448,1 \text{ M}^{-1}$ ) ve  $\text{LiClO}_4$  ile kısmen zayıf ( $\Delta\delta = 409,3 \text{ M}^{-1}$ ) olmak üzere bağıllık gösterdiği gözlemlendi. Bu durum, taç eterlerin iyonlarla kompleksleştiğinin bir göstergesi olabileceğini söylemektedir.

Ayrıca Şekil 4.6'da elde edilen grafikten de anlaşılacağı üzere  $T_1$  Spin-Örgü durulma zamanı değerlerinin  $1/T$ 'ye göre çizgisel olarak azaldığı görülmektedir. Bu grafiklerin değerlendirilmesinden hareketle aktivasyon enerjileri ve ilgi zamanları hesaplandı. Burada,  $T$  mutlak sıcaklıktır. Genelde  $T_1$  Spin-Örgü relaksasyon mekanizmasının sıcaklık bağıllığı, korelasyon zamanının sıcaklık bağıllığından ileri gelmektedir. Korelasyon zamanı sıcaklığa

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_A / RT) \quad (5.1)$$

şeklinde bağılıdır. Denk 5.1 molekülün rotasyonel hareketinde (Yani serbest ve bağlı faz arasındaki kimyasal değiş-tokuş sürecinin hızlı olduğu durumlarda) anlam kazanır. Yüksek sıcaklıklarda (aşırı daralma koşulunda  $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ ) korelasyon zamanı ile orantılı olur:

$$\tau_c \propto \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

Denk. (5.1) ve Denk. (5.2) karşılaştırıldığında

$$\ln T_1 \propto \frac{1}{T} \quad (5.3)$$

olduğu görülür. Bizim deneysel olarak bulduğumuz sonuçlar da (5.3) ile uyuşmaktadır. Dolayısıyla bu mekanizmanın dönme (takla) hareketinden ileri geldiği söylenebilir.

Sonuç olarak

- Çözeltilere iyon eklenerek oluşturulan komplekslerin  $T_1$  durulma zamanı sürelerinin kısaldığı gözlemlendi. Bu durum molekülün dönme hareketinden kaynaklanmasına yorumlanabilir.

- Aceton- $d_6$  ortamında çözünmüş sabit derişimdeki ( $1,7 \times 10^{-3} M$ ) taç eter çözeltisinin  $T_1$  Spin-Örgü durulma zamanı değerlerinin,  $1/T$ 'ye göre değişiminin çizgisel olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum da keza molekülün rotasyonel hareketinden kaynaklandığına yorumlanabilir.

-  $T_1$  ve kimyasal kayma yöntemleriyle elde edilen bağlanma sabitleri sonuçları karşılaştırıldığında, her iki ölçüm tekniği arasında anlamlı bir uyum olduğu ve hatta  $T_1$  sonuçlarının daha hassas olduğu görülmektedir. Bu durum  $T_1$  yönteminin daha kullanışlı ve pratik bir öneme sahip olabileceğini vurgulamaktadır.

- NMR titrasyon metodu, en çok  $10^{-10}$  -  $10^{-4} M^{-1}$  aralığındaki bağlanma sabitlerini çalışmada yararlıdır. Bizim bulduğumuz sonuçlar da bu değerlerle uyumludur.

- Bu sonuçlar aynı zamanda taç eterlerin iyonlarla kompleksleştiğinin bir göstergesi olduğunu söylemektedir.

- Başka bir yöntem ve kaynağa gereksinim duymadan, değerlendirmelerimizi grafiksel yöntem kullanarak sonuca gidilebileceğini göstermiş olmamızdan hareketle, bu yöntemin basit ve pratik bir şekilde sonuç verme üstünlüğüne sahip olduğunu söyleyebiliriz.





## 6. KAYNAKLAR

Apaydın, F., 1991. Magnetik Rezonans, H.Ü. Yayını.

Apaydın, F. 1979. Magnetik Rezonans, Temel İlkeler, Çağdaş Fizik.

Balcı, M., Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.S., Ankara, Türkiye (2000).

Balcı M. ,( 2004), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Ankara, 464s.

“Balcı, M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, ANKARA 5, 7, 8, 259-261, 268.

Bartsch, R.A and Yand , H.W. 1984. Phase-Transfer Catalyzed Synthesis of Indazoles from o-Alkylbenzenediazonium Tetrafluoroborates., *J. Heterocyc. Chem.*, 21; 1063-1065.

Beer, P.D. 1986. The Synthesis of a Novel Schiff Base Bis (Taç Ether) Ligands Containing Recognition Sites for Alkali and Transition Metal Guest Cations. *J. Chem. Soc. Commun.*, 1678-1680.

Beer, P.D.,Chen, Z., Drew, M.G.B and Pilgrim, A.J.1994. Electrochemical Recognition of Group 1 and 2 Metal Cations by Redox-Active Ionophores., *Inorg. Chim. Acta*, 225; 137-144.

Benesi, H.A.; Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 2703-2707.

Bilge, S., Demiriz, Ş., Okumuş, A., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T.ve Büyükgüngör, O. (2006). Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 13. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Stereogenic, and Anisochronic Properties of Novel Spiro-Ansa-Spiro-, Spiro-Bino-Spiro-, and Spiro-Crypta Phosphazene Derivatives. *Inorganic Chemistry*. 45(21), 8755-8765.

Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. ve Hökelek, H. (2004b). Phosporus-Nitrogen Compounds: Novel spiro-Cryptaphosphazenes. Structure of { Pentane-3-oxa -N,N'-bis (1,5- oxybenzyl)- spiro (propane-1' ,3' - diamino)-4,4,6,6- tetrachlorocyclo-2 λ 5, 4 λ 5,6 λ 5- triphosphazatriene}. Part IX. *J. Molecular Structur.* 707, 139-146.

Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz,Ş., Kılıç, Z., Çaylak, N. ve Hökelek, H. (2004a). Phosporus-Nitrogen Compounds: Novel spiro- Cyclic Phosphazenes Derivatives. Structure of N, N' -Propane – bis – spiro-2- (oxybenzylamino) -4,4,6,6 tetrachlorocyclo-2 λ 5, 4 λ 5,6 λ 5- triphosphazatriene. Part VIII. *Helv. Chim. Acta.* 87, 2088-2099.

Bloch, F.; Phys. Rev., 1946, 70,460,

Bourigon, M., Wong, K.H., Hui, J.Y. and Smid, J. 1975. Interactions of Macrobicyclic Polyethers with Ion Pairs of Picrate Salts., *J. Am. Chem. Soc.*, 97; 3462-3467.

Böhmer, V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 713-745.

Brandt, K., Kruszynoki, R., Bartzak, T. J. and Czomperlik, I.P. (2001). AIDS-related lymphome screen results and molecular structure determination of a new Taç ether bearing aziridnyclophosphazene, potantially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta.* 332, 138-144

Cahil, S., Buluşu, S., *Magnetic Rezonance in Chemstry.* 1993, 31.731-735.

Carta, G.; Crisponi, G.; Lai, A., *J. Magn. Reson.* 1982, 48, 341-345.

Carta, G.; Crisponi, G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,* 1982, 53-58.

Connors, K.A., *Binding Constants,* Wiley: New York, 1987.

Connors, K.A., *Chem. Rev.* 1997,97, 1325-1357.

Collet, A., Tetrahedron 1987, 43, 5725-5759.

Cram, D.J., Science 1988, 240, 760.

Deranleau, D.A., J. Am. Chem. Soc. 1969,91, 4044-4049.

Dodziuk, H.; Ejchart, A.; Lukin, O.; Vysotsky, M.O., J. Org. Chem. 1999, 64, 1503-1507.

Echegoyen L., Kaifer A., Durst H., Schultz R.A., Dishong D.M., Deepa M.G., Gokel G.W., J.Am.Chem., 1982, 47, 3195

Feeney, J.; Batchelor, J.G.; Albrand, J.P.; Roberts, G.C.K., J. Magn. Reson. 1979, 33.

Foster, R., Fyfe, CA., Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1969, 4, 1-89.

Gil, V.M.S.; Oliveria, N.C., J. Chem. Ed. 1990, 473-478.

Gokel, G.M., Murillo , O., Watanable, S. and Nakano, I. 1995. Synthetic Models for Transmembrane Channels ; Structural Varitions That Alter Cation Flux., *J. Am. Chem. Soc.*, 117; 7665-7679.

Gokel, G.W. 1991. Taç Ethers and Cryptands., *Monographs in Supramolecular Chemistry*, 1-63, Coral Gables, Florida, U.S.A.

Granot, J., Magn. Reson. 1983, 55, 216-224.

Guida, W.C. and Mathre, D. J. 1980. Phase-Transfer Alkylation of Heterocycles in the Presence of 18-Taç-6 and Potassium tert-Butoxide. *J. Org. Chem.*, 45; 3172-3176.

Güleç,A., 2005. Çekirdek Magnetik Rezonans Bilgisayarlarında Çoklu ÇMR Puls Dizilerinin Kullanımı, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü ,68s, Isparta.

Gültekin, D. H., Gore, J., 2004. Temperature dependence of nuclear magnetization and relaxation. Yale University, New Haven, CT 06510, Vanderbilt University Institute of vImaging Science, Nashville, TN 37232, United States.

Hancock, R.D., Bhavan, R. and Wade, P.W. 1988. Ligand Design for Complexation in Aqueous Soluion., *Inorg. Chem.*, 28; 187-194.

Hancock, R.D., Mumela, H. and Sousa, A.S. 1996. Macrocyclic Ligand with Pendent Amide and Alcoholic Oxygen Donor Groups., *Coordination Chemistry Reviews*, 148; 315-347.

Hennel, W.J. and Klinowski, J., 1993. Çekirdek Magnetik Rezonansın Temelleri (Çeviren : Semiha BAHÇELİ) Ankara.

Hsu, J.J., and Lowe, J.I., 2004. Spin-Latis relaxation and a fast 1 T -map acquisition method in MRI with transient-state magnetization., *J. Magn. Reson.* 169 270-278.

Ihara, T., Sueda, S., Inenaga, A., Fukuda, R. ve Takagi, M. (1997). *Supramol. Chem.* 8, 93.

Ijeri, V.S. and Srivastava, A.K. 2001. Voltammetric determination of lead at chemically modified electrodes based on Taç ethers, *Anal. Scie.*, 17,605.

Job, P., *Ann. Chim.* 1928, 9, 113-203.

Kang, Y. S., Gore, J. S., Armitage, I. M., 1984. Studies of Factors Affecting The Design of NMR Contrast Agents Manganese in Blood as a Model System, *Magn.Reson.in Med.* 1, 396-409.).

Karlin K. D. ve Tyekkerz L., 1993. *Bioorganic Chemistry of Copper*. Chapman and Hall, Newyork. 213-394.

Katayama, Y., Nita, K., Veda, M., Nakamura, H. and Takagi, M. 1985. Synthesis of Chromogenic Taç Ethers and Liquid Extraction of Alkali Metal Ions., *Analytica Chimica Acta*, 173; 193-209.

Kessler, H., Schmieder, P. and Kurz, H., 1989. Implementation of the DEPT sequence in inverse shift correlation of the DEPT-HMQC. *J. Magn. Reson.*, 85, 400-405.

Kor, H. 2012. Farklı iyonlarla katkılanmış çeşitli taç eter türevlerinin yüksek alan NMR spektrometresi ile incelenmesi. Doktora Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Laberre, C.F., Bovin, O.J. and Goly, J. (1979). The crystal structure of a new antitumor agent: 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, -octapyrolidinylcyclotetra (phosphazane),  $N_4P_4(NC_4H_8)_8$ . *Acta Cryst.* B35, 1182-1186.

Mandal, P. K. and Majundar, A., 2004. A comprehensive discussion of HSQC and HMQC pulse sequences. *Concepts Magn. Reson.* 20A(1), 1-23.

Mathur, R.; Becker, E.D.; Bradley, R.B.; Li, N.C., *J. Phys. Chem.* 1963, 67, 2190.

Matsui, Y.; Tokunaga, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1996, 69, 2477-2814.

McPhee, M.M., Kern, J.T., Hoster, C.B. and Kerwin, S.M.(2000). *Bioorg. Chem.* 8,98.

Mildvan, A. S., Cohn, M., 1963. Magnetic Resonance Studies of The Interaction of The Manganese Ion with Bovine Serum Albumin, *Biochemistry*, 2. 910.

Müller, L. 1979. Sensitivity enhanced detection of weak nuclei using heteronuclear multiple quantum coherence. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4481-4484.

Norheim, G., *Acta. Chem. Scand.* 1969, 23, 2808-2814.

Person, W.B., J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 167-170.

Pfeiffer P., Hesso T., Pfitzner H., School W. ve Thielert H., 1937. Innere Komplexalze der Aldimun und Azzoreihe, 149: 217 – 296

Porwolik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, A.T., Davies, D.B., Eaton, R.J. and Shaw, R.A. (2002). Diastereoisomeric singly cyclophosphazene – macrocyclic Compounds. *Inorg. Chem.* 41, 4944-4951.

Roose, P., Craen, J.V., Eisendrath, H., 1998. Proton spin-lattice relaxation of colloidal silica suspensions in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O mixtures. Mare, Physics Department, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium.

Schneider, H-J.; Hacket, F.; Rudiger, V.; Ikeda, H., Chem. Rev. 1998, 98, 1755-1785.

Slichter, C., P., Çevirenler: Köksal F. ve Yüksel H., 1984. Katı Hal Fiziğinden Örneklerle Magnetik Resonansın İlkeleri. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.

Slichter, C.P., Principles of magnetic rezonance, 1989, 2.

Spitzer, T., Sefler, A. M. and Rutkowske, R., 2001. An improved DEPT–HMQC sequence for high-throughput NMR analysis. *Magn. Reson. Chem.*, 39, 539–543.

Stamm, H.; Lamberty, W.; Stafe, J., Tetrahedron 1976, 32, 2045-2050.

Şahin, M., 2002. Bazı Pulsu ÇMR Deneylerinin Çeşitli Spin Sistemleri için Çarpım. İşlemci Kuramı ile Analitik İncelenmesi, S. D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 117s, Isparta.

Takayama, K.; Nambu, N.; Nagai, T., Chem. Pharm. Bull. 1979, 27, 715-720.

Toğrul, M, 2001, Yeni bir yolla kiral monoaza 15-taç-5 eter türevlerinin sentezi ve bazı kiral amin bileşiklerinin enantiyomerik tanınmasında kullanılabilirliklerinin araştırılması Doktora Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Tsukube, H.; Furuta, H.; Odani, A.; Takeda, Y.; Kudo, Y.; Inoue, Y.; Liu, Y.; Sakamoto, H.; Kimura, K., In Comprehensive Supramolecular Chemistry. Physical Methods in Supramolecular Chemistry, Davies, J.E.D., Ripmeester, J.A., Eds.; Elsevier: Oxford, 1996; Vol. 8, 425-483.

Wallimann, P.; Marti, T.; Furer, A.; Diederich, F., Chem. Rev. 1997, 97, 1567-1608.

Webb, T.H.; Wilcox, C.S., Chem. Soc. Rev. 1993, 22, 383.

Weber, G., Molecular Biophysics; Pullman, B.; Weissbluth, M., Eds., Academic: New York , 1965; pp 369-397.

Weber, G.; Anderson , S.R., Biochemistry, 1965, 4, 1942-1947.

Wilcox, C.S., Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry; Schneider, H.-J.; Drr, H., Eds., VCH: Weinheim, 1991 ; pp 123-143.

Wong, K.F.; Ng, S., Spectrochim. Acta A, 1976, 32, 455-456.





## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı : Derya KAYA

Doğum Yeri : DİYARBAKIR

Doğum Tarihi : 13.02.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

### **Eğitim Durumu**

Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü  
(2005-2009)