

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

**SCHIFF BAZLARINA FARKLI İYONLARIN EKLENMESİ
DURUMUNDA BAĞLANMA SABİTLERİ VE KOMPLEKS
SİSTEMİN MOLEKÜLER DİNAMİĞİNİN SAPTANMASI**

Arzu EKİNCİ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Eylül 2011

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Fen Fakültesi Fizik Bölümü Atom Ve Molekül Fiziği Anabilim Dalında sayın hocam Yrd. Doç. Dr. M. Zafer KÖYLÜ danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmalarım sırasında gerek deney gerekse hesap aşamasında özveriyle yanımda olan, bilimsel bilgisini paylaşarak desteğini esirgemediği için kendisine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasında kullandığım ligantları sağlayan ve ligantlar ile ilgili karşılaştığım sorunlarda bana zaman ayıran ve Tez izleme komitesinde yer alan sayın hocam Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e, çalışmamın her aşamasında beni yalnız bırakmayan, içten ilgi, yardım ve desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Ömer YAVUZ'a ve Doç Dr. Mahmut TOĞRUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde bulunan Prof. Dr. Ali YILMAZ'a, komplekslerin hazırlanmasında yardımını gördüğüm Sevil ŞEKER'e, her konuda yanımda bulunan arkadaşlarım Dr. Cezmi KAYAN, Dr. Ahmet YILDIRIM, Aliye ARAÇ'a ve bilgisayar tecrübelerinden faydalandığım Arş. Göv. Serdar ABUT'a teşekkür ederim.

Çalışmam ile ilgili makaleleri bulmam konusunda bana yardımcı olan ve hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Hacı BAYKARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına 09-FF-30 nolu proje ile destek sağlayan Dicle üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne bu desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında her zaman beni destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

| İÇİNDEKİLER | | Sayfa |
|--|--|--------------|
| TEŞEKKÜR | | I |
| İÇİNDEKİLER | | II |
| ÖZET | | IV |
| ABSTRACT | | V |
| ÇİZELGE LİSTESİ | | VI |
| ŞEKİL LİSTESİ | | XI |
| EK LİSTESİ | | XV |
| KISALTIMA VE SİMGELER | | XVI |
| 1. GİRİŞ | | 1 |
| 1.1. Kuramsal Bilgiler..... | | 3 |
| 1.1.1. Manyetik Rezonans..... | | 3 |
| 1.1.2. Rezonans Koşulu..... | | 5 |
| 1.1.3. Çekirdek Manyetik Durulması | | 9 |
| 1.1.3.1 Soğurulan Enerji..... | | 9 |
| 1.1.3.2. Spin Örgü Durulması..... | | 11 |
| 1.1.3.3. Spin-Spin Durulması..... | | 15 |
| 1.1.4. Bloch Denklemleri..... | | 16 |
| 1.1.5. Durulma Mekanizmaları..... | | 18 |
| 1.1.5.1. Dipol-dipol Etkileşmesi..... | | 18 |
| 1.1.5.2. Skaler Etkileşme..... | | 20 |
| 1.1.5.3. Kuadropolar Etkileşme..... | | 21 |
| 1.1.5.4. Kimyasal Kayma Anizotropisi Tarafından Durulma..... | | 21 |
| 1.1.5.5. Spin Rotasyon..... | | 21 |
| 1.1.5.6. Paramanyetik Etkileşme..... | | 22 |
| 1.1.6. Serbest Enerji..... | | 23 |
| 1.1.7. Aktivasyon Enerjisi..... | | 24 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | | 25 |
| 3. MATERYAL VE METOT | | 31 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.1. | Materyal..... | 31 |
| 3.1.1. | Örneklerin Hazırlanması..... | 31 |
| 3.2. | Metot..... | 32 |
| 3.2.1. | Spin-Örgü Durulma Zamanlarının (T_1) Ölçülmesi..... | 32 |
| 3.2.2. | Spin-Spin Durulma Zamanlarının (T_2) Ölçülmesi..... | 32 |
| 3.2.3. | Kompleks Yapının T_{1M} ölçümleri..... | 32 |
| 3.2.4. | Sıcaklığa Bağlı Değişimlerde T_1 ve T_2 Durulma Zamanlarına Bağlı Olarak Aktivasyon Enerjisinin Bulunması..... | 33 |
| 3.2.5. | Paramanyetik İyonlarda Sıcaklığa Bağlı Değişimlerde T_1 Durulma Zamanına Bağlı Olarak Aktivasyon Enerjisinin Bulunması..... | 34 |
| 4. | BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 35 |
| 4.1. | Schiff Baz Ligantının Sentezi ve Bulguları..... | 35 |
| 4.1.1. | N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-Diamino Etan Ligantı Bulguları ve Tartışma..... | 35 |
| 4.1.2. | N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-Diamino Propan Ligantı Bulguları ve Tartışma.... | 49 |
| 4.1.3. | N,N'-Bis(salisiliden)-1,7-Diamino Heptan Ligantı Bulguları ve Tartışma... | 60 |
| 4.1.4. | N,N'-Bis(salisiliden)-1,8-Diamino Oktan Ligantı Bulguları ve Tartışma | 70 |
| 4.1.5. | N,N'-Bis(salisiliden)-1,9-Diamino Nonan Ligantı Bulguları ve Tartışma.... | 81 |
| 4.1.6. | Ligantların Ve Komplekslerin T_1 Ölçümlerinin Karşılaştırılması | 96 |
| 5. | SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 99 |
| 6. | KAYNAKLAR..... | 101 |
| | EKLER..... | 107 |
| | ÖZGEÇMİŞ | 113 |

ÖZET

SCHIFF BAZLARINA FARKLI İYONLARIN EKLENMESİ DURUMUNDA BAĞLANMA SABİTLERİ VE KOMPLEKS SİSTEMİN MOLEKÜLER DİNAMİĞİNİN SAPTANMASI

DOKTORA TEZİ

Arzu EKİNCİ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2011

Bu çalışmada, 400 MHz frekansındaki ^1H NMR spektrometresi ile beş farklı Schiff baz ligantlarının (1-N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-diamino etan, 2- N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-diamino propan, 3- N,N'-Bis(salisiliden)-1,7-diamino heptan, 4- N,N'-Bis(salisiliden)-1,8-diamino oktan ve 5- N,N'-Bis(salisiliden)-1,9-diamino nonan) 20 – 50 °C aralığındaki sıcaklık değerlerine bağlı T_1 ve T_2 durulma zamanları incelendi. Ayrıca, bu Schiff Baz ligantlarına farklı iyonların (çinko asetat, nikel asetat, ve kobalt asetat) eklenmesi durumunda oluşan komplekslerin 25 – 40 °C aralığındaki T_{1M} durulma zamanları ölçülerek, bağlanma sabitleri, kimyasal kaymaları, moleküler dinamikleri ve iyon-dipol etkileşimleri incelendi.

Tez çalışması kapsamında, deneysel ölçümler iki aşamalı yapıldı. İlk aşamada, Schiff bazlarına hiçbir iyon eklemeyen ligantların T_1 ve T_2 zamanları farklı sıcaklıklarda ölçüldü. T_1 ve T_2 durulma zamanlarının deneysel verilerinden, ligantların E_a aktivasyon enerjileri ve τ_c ilgi zamanları hesaplandı. Hesaplanan E_a ve τ_c değerlerinden, moleküllerin hareket yapıları ve etkileşim türleri belirlendi.

İkinci aşamada ise, farklı ligantlardaki Schiff bazlarına, farklı iyonlar eklenmesi durumunda oluşan her bir kompleks yapının değişen sıcaklıklarda T_1 durulma zamanları ölçüldü. Bu durulma zamanları kullanılarak aktivasyon enerji (E_a) ve ilgi zamanı (τ_c) değerleri belirlendi. Daha sonra bu kompleks yapıların bağlanma sabitleri (K_f) ve serbest enerji (ΔG) değerleri hesaplandı. Ayrıca her bir iyonun, kimyasal kaymayı nasıl etkilediği tespit edilerek, iyon-dipol etkileşimlerinden, etkileşim ve hareket türleri tayin edildi.

Bulunan E_a ve τ_c değerlerinden Schiff baz ligantlarının moleküler takla hareketi yaptığı öngörüldü. Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanları arttığı için, ligantlarımızda ve kompleks yapılarımızda baskın olan etkileşme türünün dipol-dipol etkileşme olduğu belirlendi. Ayrıca hızlı değiş-tokuş değişimi nedeniyle de kompleks yapıdaki moleküllerin, moleküler takla hareketi yaptığı görüldü.

Anahtar Kelimeler : Schiff baz, T_1 ve T_2 durulma zamanları, moleküler dinamik, kompleksleşme

ABSTRACT

DETERMINATION OF BINDING CONSTANTS AND MOLECULAR DYNAMICS OF THE COMPLEX SYSTEM WHEN DIFFERENT IONS ARE ADDED INTO THE SCHIFF BASES

PhD THESIS

Arzu EKİNCİ

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

2011

In this study, T_1 and T_2 relaxation times of five different Schiff base ligands 1- N,N'-Bis(salicylic)-1,2-diamino ethane, 2- N,N'-Bis(salicylic)-1,3-diamino propane, 3- N,N'-Bis(salicylic)-1,7-diamino heptane, 4- N,N'-Bis(salicylic)-1,8-diamino oktane and 5- N,N'-Bis(salicylic)-1,9-diamino nonane were studied in terms of temperature in the range of 20 – 50°C by a 400 MHz NMR spectrometer. Furthermore, T_1 relaxation times of the complexes formed by adding different ions (nickel acetate, cobalt acetate and zinc acetate) on these Schiff base ligands were measured in the range of 25 – 40 °C so that their binding constants, molecular dynamics and ion-dipole interactions were investigated.

The experimental studies were carried out in two stages. In the first stage, T_1 and T_2 relaxation times of the Schiff bases were measured at various temperatures without adding any ions. Activation energies (E_a) and correlation times (τ_c) of the ligands were calculated by using these relaxation times. Motion kinds of molecules and interaction types were determined using calculated E_a and τ_c values.

In the second stage, T_1 relaxation times of each complexation formed when different ions were added onto different Schiff bases were measured at various temperatures. Their E_a and τ_c values were determined by the help of these relaxation times. Then, binding constants (K_f) and free energy (ΔG) values of the complexations were calculated. Furthermore, how each ion affects chemical shifts were found, interaction and motion types were determined from ion-dipole interactions.

By the help of E_a and τ_c values it was guessed that Schiff base ligands do molecular tumbling motion. It was determined that dipole-dipole interaction is the dominant interaction type is in ligands and complexations since relaxation times increase with increase in temperature. In addition, because of the fast exchange, it was found that complex molecules do molecular tumbling motion.

Keywords : Schiff base, T_1 and T_2 relaxation times, molecular dynamics, complexation

ÇİZELGE LİSTESİ

| <u>Çizelge No</u> | | <u>Sayfa</u> |
|----------------------|---|--------------|
| Çizelge 4.1. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri | 37 |
| Çizelge 4.2. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri | 38 |
| Çizelge 4.3. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 39 |
| Çizelge 4.4. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 39 |
| Çizelge 4.5. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantının 20 °C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 39 |
| Çizelge 4.6. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantının 20 °C'de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 40 |
| Çizelge 4.7. | As(H ₂ L ₍₁₎) ligantında 20 °C' de gözlenen piklerin $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri | 40 |
| Çizelge 4.8. | NiL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri | 42 |
| Çizelge 4.9. | NiL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 43 |
| Çizelge 4.10. | NiL ₍₁₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 43 |
| Çizelge 4.11. | ZnL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri | 45 |
| Çizelge 4.12. | ZnL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 45 |
| Çizelge 4.13. | ZnL ₍₁₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 46 |
| Çizelge 4.14. | CoL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri | 47 |
| Çizelge 4.15. | CoL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 48 |
| Çizelge 4.16. | CoL ₍₁₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 48 |
| Çizelge 4.17. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri | 50 |
| Çizelge 4.18. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri | 51 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Çizelge 4.19. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 51 |
| Çizelge 4.20. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 52 |
| Çizelge 4.21. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantının 20 °C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri | 52 |
| Çizelge 4.22. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantının 20 °C'de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri | 52 |
| Çizelge 4.23. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantında 20 °C'de gözlenen piklerin $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri | 53 |
| Çizelge 4.24. | NiL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 54 |
| Çizelge 4.25. | NiL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 54 |
| Çizelge 4.26. | NiL ₍₂₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 55 |
| Çizelge 4.27. | ZnL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 56 |
| Çizelge 4.28. | ZnL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 57 |
| Çizelge 4.29. | ZnL ₍₂₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 57 |
| Çizelge 4.30. | CoL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 58 |
| Çizelge 4.31. | CoL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 59 |
| Çizelge 4.32. | CoL ₍₂₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 59 |
| Çizelge 4.33. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri | 61 |
| Çizelge 4.34. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri | 61 |
| Çizelge 4.35. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 62 |
| Çizelge 4.36. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 63 |
| Çizelge 4.37. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantının 20 °C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 63 |
| Çizelge 4.38. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantının 20 °C'de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 63 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Çizelge 4.39. | Heptaas($H_2L_{(3)}$) ligantında 20 °C' de gözlenen $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri | 63 |
| Çizelge 4.40. | $NiL_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 64 |
| Çizelge 4.41. | $NiL_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 65 |
| Çizelge 4.42. | $NiL_{(3)}$ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 65 |
| Çizelge 4.43. | $ZnL_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 67 |
| Çizelge 4.44. | $ZnL_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 67 |
| Çizelge 4.45. | $ZnL_{(3)}$ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 67 |
| Çizelge 4.46. | $CoL_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 69 |
| Çizelge 4.47. | $CoL_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 69 |
| Çizelge 4.48. | $CoL_{(3)}$ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 70 |
| Çizelge 4.49. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri | 71 |
| Çizelge 4.50. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri | 72 |
| Çizelge 4.51. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 73 |
| Çizelge 4.52. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 74 |
| Çizelge 4.53. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının 20 °C' de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 74 |
| Çizelge 4.54. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının 20 °C' de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 74 |
| Çizelge 4.55. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında 20 °C' de gözlenen piklerin $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri | 74 |
| Çizelge 4.56. | $NiL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 75 |
| Çizelge 4.57. | $NiL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 76 |
| Çizelge 4.58. | $NiL_{(4)}$ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 76 |

| | | |
|----------------------|---|----|
| Çizelge 4.59. | ZnL ₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 77 |
| Çizelge 4.60. | ZnL ₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 78 |
| Çizelge 4.61. | ZnL ₍₄₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 78 |
| Çizelge 4.62. | CoL ₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 80 |
| Çizelge 4.63. | CoL ₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 80 |
| Çizelge 4.64. | CoL ₍₄₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 80 |
| Çizelge 4.65. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri | 82 |
| Çizelge 4.66. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri | 83 |
| Çizelge 4.67. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 84 |
| Çizelge 4.68. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 84 |
| Çizelge 4.69. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantının 20 °C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 85 |
| Çizelge 4.70. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantının 20 °C'de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri | 85 |
| Çizelge 4.71. | Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) ligantında 20 °C' de gözlenen piklerin $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri | 85 |
| Çizelge 4.72. | NiL ₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 86 |
| Çizelge 4.73. | NiL ₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 87 |
| Çizelge 4.74. | NiL ₍₅₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 87 |
| Çizelge 4.75. | ZnL ₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 88 |
| Çizelge 4.76. | ZnL ₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 89 |
| Çizelge 4.77. | ZnL ₍₅₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 89 |
| Çizelge 4.78. | CoL ₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri | 90 |

| | |
|--|----|
| Çizelge 4.79. CoL ₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler | 91 |
| Çizelge 4.80. CoL ₍₅₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri | 91 |
| Çizelge 4.81. Ligantların ve komplekslerin E_a , τ_c , ΔG_f ve K_f değerlerinin OH'ın protonu için karşılaştırılması | 96 |
| Çizelge 4.82. Ligantların ve komplekslerin E_a , τ_c , ΔG_f ve K_f değerlerinin N=CH'ın protonu için karşılaştırılması | 97 |

ŞEKİL LİSTESİ

| <u>Şekil No</u> | | <u>Sayfa</u> |
|-----------------|---|--------------|
| Şekil 1.1. | Çekirdek spini ve topaç; kendi eksenini etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi | 5 |
| Şekil 1.2. | Manyetik momentlerin a) Dış manyetik alan yok iken gelişigüzel dağılımı b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanımı | 6 |
| Şekil 1.3. | Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi | 7 |
| Şekil 1.4. | $I=1/2$ olan çekirdekler için bir dış manyetik alanda zeeman enerji düzeyleri | 8 |
| Şekil 1.5. | a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum | 8 |
| Şekil 1.6. | Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma | 14 |
| Şekil 1.7. | M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması | 15 |
| Şekil 1.8. | ω_0 Larmor frekansında logaritmik koordinatlarda dipolar T_{1p} , T_1 ve T_2 durulma zamanlarının sıcaklığa bağlılığı kesikli T_1 eğrisi ω_0 'dan daha yüksek bir larmor frekansına eşittir. $\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1$, $\omega_0^2 \tau_c^2 \approx 1$ ve $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$ bölgeleri NMR'ın frekans skalasında hızlı, orta ve düşük moleküler hareketlere eşittir. | 19 |
| Şekil 1.9. | Katalizör varlığında ve yokluğunda aktivasyon enerjisinin değişimi | 24 |
| Şekil 4.1. | Schiff baz ligantlarının sentezi | 35 |
| Şekil 4.2. | Schiff baz ligantlarından kompleks oluşumu | 35 |
| Şekil 4.3. | $As(H_2L_{(1)})$ ligantının açık formülü | 36 |
| Şekil 4.4. | $As(H_2L_{(1)})$ ligantının 1H NMR spektrumu | 36 |
| Şekil 4.5. | $As(H_2L_{(1)})$ ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 37 |
| Şekil 4.6. | $As(H_2L_{(1)})$ ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 38 |
| Şekil 4.7. | $NiL_{(1)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 41 |
| Şekil 4.8. | $NiL_{(1)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 42 |
| Şekil 4.9. | $ZnL_{(1)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 45 |
| Şekil 4.10. | $ZnL_{(1)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 45 |
| Şekil 4.11. | $CoL_{(1)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 47 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Şekil 4.12. | CoL ₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 47 |
| Şekil 4.13. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantının açık formülü | 49 |
| Şekil 4.14. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantının ¹ H NMR Spektrumu | 49 |
| Şekil 4.15. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 50 |
| Şekil 4.16. | Proas(H ₂ L ₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 51 |
| Şekil 4.17. | NiL ₍₂₎ kompleksinin ¹ H NMR spektrumu | 53 |
| Şekil 4.18. | NiL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 54 |
| Şekil 4.19. | ZnL ₍₂₎ kompleksinin ¹ H NMR spektrumu | 56 |
| Şekil 4.20. | ZnL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 56 |
| Şekil 4.21. | CoL ₍₂₎ kompleksinin ¹ H NMR spektrumu | 58 |
| Şekil 4.22. | CoL ₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 59 |
| Şekil 4.23. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantının açık formülü | 60 |
| Şekil 4.24. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantının ¹ H NMR spektrumu | 60 |
| Şekil 4.25. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 61 |
| Şekil 4.26. | Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 62 |
| Şekil 4.27. | NiL ₍₃₎ kompleksinin ¹ H NMR spektrumu | 64 |
| Şekil 4.28. | NiL ₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 65 |
| Şekil 4.29. | ZnL ₍₃₎ kompleksinin ¹ H NMR spektrumu | 66 |
| Şekil 4.30. | ZnL ₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 67 |
| Şekil 4.31. | CoL ₍₃₎ kompleksinin ¹ H NMR spektrumu | 68 |
| Şekil 4.32. | CoL ₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 69 |
| Şekil 4.33. | Oktaas(H ₂ L ₍₄₎) ligantının açık formülü | 70 |
| Şekil 4.34. | Oktaas(H ₂ L ₍₄₎) ligantının ¹ H NMR spektrumu | 71 |
| Şekil 4.35. | Oktaas(H ₂ L ₍₄₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 72 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 4.36. | Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 73 |
| Şekil 4.37. | $NiL_{(4)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 75 |
| Şekil 4.38. | $NiL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 76 |
| Şekil 4.39. | $ZnL_{(4)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 77 |
| Şekil 4.40. | $ZnL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 78 |
| Şekil 4.41. | $CoL_{(4)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 79 |
| Şekil 4.42. | $CoL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 80 |
| Şekil 4.43. | Nonaas($H_2L_{(5)}$) ligantının açık formülü | 81 |
| Şekil 4.44. | Nonaas($H_2L_{(5)}$) ligantının 1H NMR spektrumu | 82 |
| Şekil 4.45. | Nonaas($H_2L_{(5)}$) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_I$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 83 |
| Şekil 4.46. | Nonaas($H_2L_{(5)}$) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 84 |
| Şekil 4.47. | $NiL_{(5)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 86 |
| Şekil 4.48. | $NiL_{(5)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 86 |
| Şekil 4.49. | $ZnL_{(5)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 88 |
| Şekil 4.50. | $ZnL_{(5)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 88 |
| Şekil 4.51. | $CoL_{(5)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu | 90 |
| Şekil 4.52. | $CoL_{(5)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi | 90 |
| Şekil 4.53. | Titrasyon yöntemiyle N,N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan ligantının Ni(II) iyonu ile farklı konsantrasyonlardaki komplekslerinin 1H NMR spektrumu | 92 |
| Şekil 4.54. | Titrasyon yöntemiyle N,N'-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan ligantının Zn(II) iyonu ile farklı konsantrasyonlardaki komplekslerinin 1H NMR spektrumu | 93 |
| Şekil 4.55. | Titrasyon yöntemiyle N,N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan ligantının $ZnCl_2$ iyonu ile farklı konsantrasyonlardaki komplekslerinin 1H NMR spektrumu | 94 |

EK LİSTESİ

Ek-1 T_1 durulma zamanları ölçümlerinin grafikleri

Ek-2 T_2 durulma zamanları ölçümlerinin grafikleri

Ek-3 R_1/R_2 oranı

KISALTMALAR VE SİMGELER

| | |
|------------|---|
| NMR | : Nükleer manyetik rezonans |
| EPR | : Elektron paramanyetik rezonans |
| MD | : Mikro dalga |
| T_1 | : Spin-örgü durulma zamanı |
| T_2 | : Spin-spin durulma zamanı |
| T_{1M} | : Bağlı ligantın spin-örgü durulma zamanı |
| DMSO | : Dimetil sülfoksit |
| M | : Mıknatıslanma vektörü |
| RF | : Radyo frekans |
| H | : Manyetik alan |
| μ | : Manyetik moment vektörü |
| h | : Plank sabiti |
| H | : Manyetik alan vektörü |
| ω_0 | : Larmor frekansı |
| γ | : Jiromanyetik oran |
| I | : Çekirdek spin açısal momentum vektörü |
| CSA | : Kimyasal kayma anizotropisi |
| C | : Spin rotasyon sabiti |
| SR | : Spin rotasyon |
| DD | : Dipol-dipol etkileşmesi |
| τ_c | : İlgı zamanı |
| τ_M | : Kimyasal değiş-tokuş ilgi zamanı |
| ΔG | : Serbest enerji |
| ΔE | : Aktivasyon enerjisi |
| K_f | : Oluşum denge sabiti |
| k | : Birim vektör |

1.GİRİŞ

Schiff tarafından ilk kez 1864'te bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere "Schiff Bazları" denir. Azometin grubu içeren bu tür bileşiklerin ligant olarak kullanılması, ilk kez 1831 yılında Pfeiffer ve çalışma ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Schiff bazları aynı zamanda iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligantlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilecek özelliktedir. Schiff bazlarının 4, 5 veya 6 halkalı kararlı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna olabildiğince yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip olması gerekir. Bu durumda metalin hidrojen atomundan boşalan kenardan moleküler bağ yapma olasılığı oldukça yüksektir. Bu tür olaylarda genelde hidroksil grubu tercih edilir. Yapılarında bulunan gruplardan dolayı Schiff bazlarından elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan, boya endüstrisinde ve özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff baz komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi nedeniyle tıp dünyasındaki önemi de gün geçtikçe artmaktadır (Kazancı 2010).

Geçiş metallerinin Schiff bazlarıyla kompleksleri ilk kez 1930 yılında Alman kimyacı Pfeiffer tarafından bulunmuştur. Pfeiffer ve arkadaşlarının buluşundan sonra geçiş metal komplekslerinin sentezi, metotları ve yapı-özellik ilişkileri 1960'lı yıllardan günümüze kadar geniş bir şekilde incelenmiştir. Son zamanlarda kompleks bileşiklerinin moleküler yapıları, dipol ve manyetik momentumları, infrared ve elektronik spektrumlarının etkilerinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalar ağırlıklı olarak yapılmaktadır.

Nikel Schiff baz kompleksleri ilaç endüstrisinde ve zirai mücadele ilaçlarının katalizleri alanında önemli rol oynamaktadır (Asadi ve ark. 2007). Günümüzdeki uygulama alanlarında Co(III)-salen Schiff baz kompleksleri vitamin B₁₂ koenzimi için model olarak önerilmektedir. Salen komplekslerinin özellikleri biyolojik moleküller açısından Kimya'ya farklı bir görüş kazandırmak amacıyla detaylı olarak araştırılmaktadır. Bu kompleksler modern koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Asadi ve Sarvestani 2001). Antibakteriel, antifungal, anti

1.GİRİŞ

tümör, bitki öldürücü ilaç ve kataliz olarak kullanımlarından dolayı bu bileşikler büyük ilgi görmektedir (Asadi ve ark. 2011).

Schiff baz komplekslerinin diğer bir önemli uygulama alanı ise manyetik rezonans alanıdır. Manyetik rezonans, spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan maddelerle elektromanyetik enerjinin etkileşmesinden kaynaklanan bir tür rezonans olayıdır. Manyetik rezonans, 1945 yılında elektronun manyetik momenti ile mikrodalga enerjisinin etkileşmesi sonucu, elektron paramanyetik rezonans ya da elektron spin rezonans adıyla doğmuştur. Çalışma alanı genişletilerek, 1946 yılında da çekirdek manyetik momenti ile radyo frekans enerjisinin etkileşmesi sonucu nükleer manyetik rezonans adını almıştır. Manyetik rezonans sisteminin önemli avantajı, üzerinde işlem yapılan maddeye hasar vermemesidir. Çünkü manyetik rezonans çalışmalarındaki geçişler mikrodalga ve radyo frekans bölgesindedir. Bu bölgedeki elektromanyetik dalganın enerjisi çok düşük olduğu için uygulanan bölgeye olan zararı oldukça zayıftır.

Manyetik rezonans sistemi, bir spektroskopi aracı olarak kullanıldığı zaman aşağıdaki fiziksel nicelikleri ölçmeye olanak sağlar;

- a) Rezonans çizgi genişliği,
- b) Rezonans çizgi şiddeti,
- c) Rezonans çizgi yarılmaları,
- d) Rezonans çizgi kayması,
- e) Rezonans çizgi şekli,
- f) Durulma zamanları.

Manyetik rezonansın özel bir çeşidi olan NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)'da sözü edilen manyetik moment, sıfırdan farklı çekirdek spinleri ile uyuşan nükleer momenttir. Başka bir deyişle, Nükleer Manyetik Rezonans yalnızca çekirdek spinleri sıfırdan farklı olan çekirdekleri inceler. Genel olarak bir atomu oluşturan çekirdek ve elektronların üzerine uygulanan manyetik alanla etkileşmelerini inceleyen spektroskopi, atom ve moleküllerin yapısının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Spektroskopi elektromanyetik dalgaları (EMD) elektrik alan ve manyetik alan bileşenlerinin sırasıyla elektriksel dipol ve manyetik dipoller ile etkileşmesi olarak bilinir. Maddenin sahip olduğu manyetik dipoller ile manyetik alan etkileşmesi olayına manyetik rezonans

spektroskopisi denir. Manyetik rezonans spektroskopisi, çekirdek spini ile manyetik alan etkileşiyorsa buna da nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi denir.

Spektroskopi ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir. Spektroskopide geçiş frekanslarına karşı gelen spektrumlar gözlenir ve spektrumların yerleri frekans olarak belirlenir.

NMR spektrumu spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanları, çekirdeğin durulma oranları, etkileşim sabiti (J) veya spin spin yarılması ve kimyasal kayma tarafından karakterize edilir. T_1 ve T_2 durulma zamanları organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için kullanılan dinamik yöntemlerden birisidir. Hem T_1 hem de T_2 dipolar etkileşmeye dayalı, spin sistemleri arasındaki enerji değiş-tokuşu tarafından etkilenmektedir. Durulma oranları ($1/T_1$ ve $1/T_2$), moleküler hareketi karakterize eden τ_c ilgi zamanına bağlıdır (Murthy 2000, Monasterio 2001). Böylece başlangıçta, Fizik ve Kimya gibi temel bilimlerde spektroskopik inceleme kolaylığı sağlayan manyetik rezonans, günümüzde tıpta klinik amaçlı kullanılabilen bir araç olmuştur. Gerçekte manyetik rezonansın öteki spektroskopik yöntemlerde bulunmayan durulma süreçleri gibi bir kavrama sahip olması, ona normal doku ile hastalıklı dokuyu birbirinden ayırt etme özelliği kazandırmaktadır. 1960'lı yıllarda bu amaçla yapılan durulma zamanları ölçümleri, normal doku ile kanserli dokuları birbirinden ayırt etmede son derece başarılı sonuçlar vermiştir.

1.1. Kuramsal Bilgiler

1.1.1. Manyetik Rezonans

Bir atomda her bir elektron, spin ve yörünge hareketi olmak üzere iki dönme hareketine sahiptir. Spin ve yörünge hareketinden doğan açısal momentumlara birer manyetik moment karşılık gelir. Bütün atom çekirdekleri proton ve nötronlardan oluşmuştur. Protonlar pozitif yüklü parçacıklardır. Nötronlar ise yaklaşık olarak protonlarla aynı kütleyle sahip olmalarına rağmen, herhangi bir elektriksel yüke sahip değildirler. En küçük çekirdek tek bir protona sahip olan hidrojendir. Hem protonlar hem de nötronlar, spin veya açısal momentum olarak adlandırılan bir özelliğe

1.GİRİŞ

sahiptirler. Bu durum Kuantum Fiziğine ait gizemli bir özellik olmasına rağmen, spin dünyanın kendi eksenini etrafında dönmesine benzer şekilde gerçek bir fiziksel dönme hareketi olarak düşünülebilir. Protonlar, spine ek olarak mıknatıs gibi davranış gösteren bir manyetik momente de sahiptirler.

Protona küçük bir mıknatıs olarak bakılabilmemesinin sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- 1) Protonun bir elektrik yüküne sahip olması ve
- 2) Protonun kendi eksenini etrafında dönmesi ile yaptığı spin adı verilen hareketi

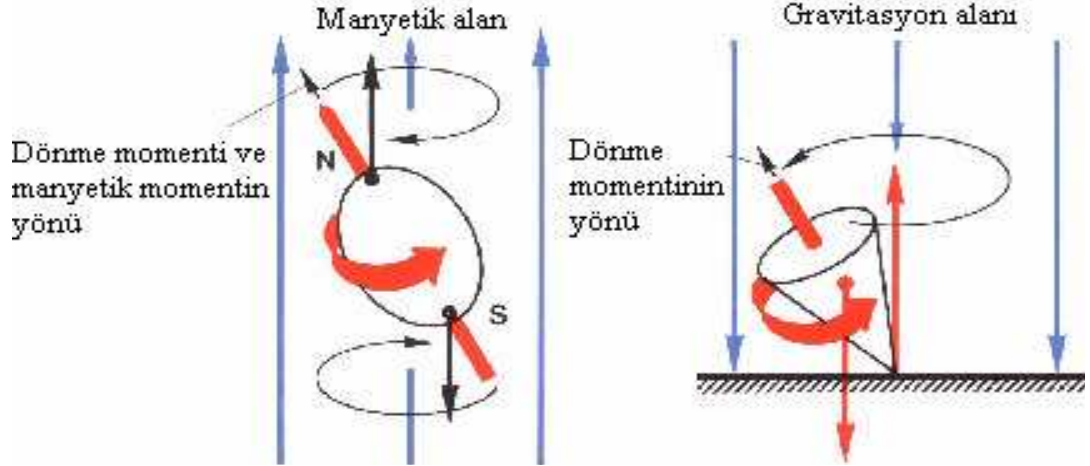
Bir proton topluluğunun net mıknatıslanması, her bir protonun manyetik momentlerinin (μ_i) vektörel toplamıdır. Bu durum aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\mu = \sum \mu_i \quad (1.1)$$

Burada $i=1,2,3,\dots,n$ tamsayı değerlerini alır.

Organik Kimyada özel önemi olan birçok çekirdeğin nükleer spin değeri $\frac{1}{2}$ dir. Spini $\frac{1}{2}$ olan çekirdekleri, üzerinde düzgün yük dağılımı bulunan ve topaç gibi dönen küresel cisimler olarak kabul edebiliriz. Dönen bir topacın dönme eksenini düşey doğrultusundan ayrıldığı zaman, topaç düşey doğrultu etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönme hareketini (presesyon) sürdürmeye çalışıyorsa, bir manyetik alan içine yerleşmiş çekirdeklere karşı gelen M^1 mıknatıslanma vektörü de z-ekseninden ayrıldığı zaman, bu eksen etrafında bir koni oluşturacak şekilde dönmesine devam eder. M mıknatıslanma vektörünün yaptığı bu harekete Larmor presesyon hareketi denir. Bu durum Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Dönen bu çekirdekler, döner yüklere sahiptir ve dönen bu yükler bir manyetik alan meydana getirir. Dolayısıyla çekirdekte bir manyetik moment meydana gelir. Bu çekirdeklerin $\frac{1}{2}$ spine sahip olmalarının anlamı, bir deneme yükü yaklaştığı zaman, yaklaşma doğrultusuna bağlı olmayan bir elektrostatik alanın etkisinde kalması ve dönmeyen çekirdeklerde olduğu gibi elektrik kuadropol momentinin bu durumda yine sıfır olmasıdır.

¹ Vektör gösterimi koyu harfle gösterilmiştir



Şekil 1.1. Çekirdek spini ve topaç; kendi eksenini etrafında dönen ve bir gravitasyon alanında presesyon yapan bir topaç ile bir manyetik alanda presesyon yapan spinli bir çekirdek arasındaki benzerliğin şematik gösterimi

Açısal momentuma ve manyetik momente sahip sistemlerde görülen manyetik rezonans, manyetik sistem üzerine uygulanan manyetik alan ile, sistemin sıfırdan farklı manyetik momentinin etkileşmesinden doğan fiziksel olayları inceler.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, Bloch tarafından kuramsal olarak ileri sürüldüğü 1946 yılını izleyen yıllarda, deneysel olarak uygulamaya geçmiş ve organik bileşiklerin yapısı ve dinamik hareketleri üstüne çok başarılı sonuçlar vermiştir. Gerçekte NMR spektroskopisinin çok karmaşık yapısal özelliklerini incelemedeki başarısı, biyolojik sistemlerin incelenmesine bilimsel çalışmalar açısından önemli katkılar sağlamıştır (Apaydın 1996, Peköz 2005).

1.1.2. Rezonans Koşulu

Genel durumda atom çekirdeklerinin çoğunun, bir mekanik dönme impulsuna bağlı olarak değişen manyetik momentleri vardır. Jiromanyetik oran γ_I olmak üzere,

$$\text{Manyetik moment } (\boldsymbol{\mu}) = \gamma_I \cdot \text{Mekanik dönme impulsu } (\mathbf{I}) \quad (1.2)$$

şeklinde yazılabilir. Kuantum mekaniğine göre spin durumları kuantumludur ve dönme impulsunun büyüklüğü için aşağıdaki eşitlik geçerli olur:

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \quad (1.3)$$

1.GİRİŞ

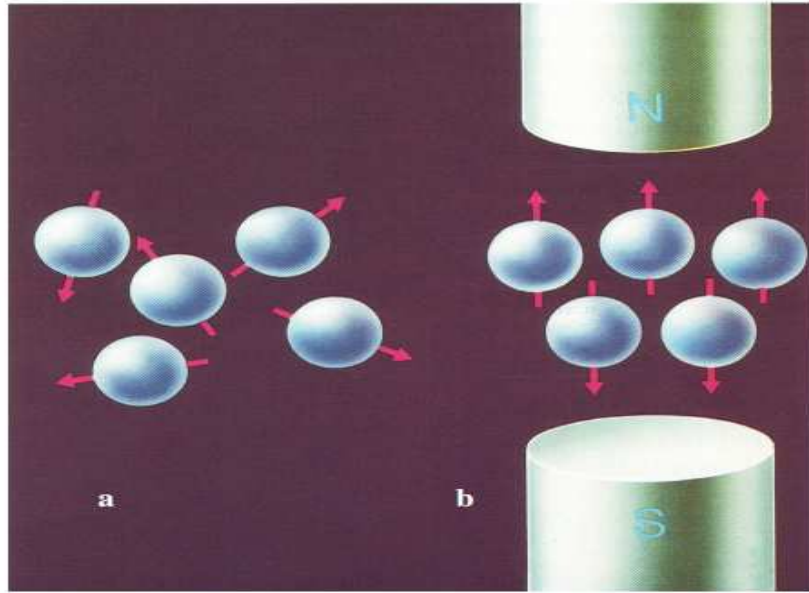
Burada $h=1,0544 \times 10^{-27}$ erg.s olup Planck sabiti olarak adlanır. I ise yarım ya da tam sayı olabilen ‘‘çekirdek dönme impulsu kuantum sayısı’’ olup, ‘‘çekirdek spin açısasal momentum kuantum sayısı’’ ya da ‘‘çekirdek spini’’ adını alır.

Manyetik momenti μ olan bir sistem üzerine \mathbf{H} manyetik alanı uygulanırsa manyetik moment vektörü manyetik alana göre belirli yönelmeler kazanır. Örneğin spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir sistem düşünülürse, manyetik momentler aralarında ΔE kadar bir enerji farkı olacak şekilde iki ayrı yönelme kazanırlar. Eğer sistem üzerine ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir RF (Radyo frekans) enerjisi uygulanırsa, sistem dış etkenden net bir enerji soğurur. Enerji soğurulmasına sebep olan ve aşağıda Denklem 1.4 ile verilen koşula manyetik rezonansa rezonans koşulu denir.

$$\hbar\omega = \Delta E \quad (1.4)$$

Burada $\hbar = h/2\pi$ olup Planck sabiti ve ω : Larmor presesyon frekansıdır. Genel

olarak sıfırdan farklı spine sahip bir çekirdekte manyetik momentler gelişigüzel bir yönelme içindedirler (Şekil 1.2a.). Ancak bu tip çekirdekler bir dış manyetik alan içine konulduğu zaman manyetik momentler, manyetik alan çizgileri boyunca bir yönelme kazanırlar (Şekil 1.2b.).



Şekil 1.2. Manyetik momentlerin
a) Dış manyetik alan yok iken gelişigüzel dağılımı
b) Dış alanın etkisinde alan yönünde net bir yönelme kazanımı

Şekil 1.3'te verilmiş olan μ manyetik moment vektörü, bir sabit $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{k}$ (\mathbf{k} : z-yönündeki birim vektör) manyetik alanı içinde bulunduğunda, Larmor presesyonu yapacak ve bir potansiyel enerjiye sahip olacaktır. Bu enerji aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_z H_0 \quad (1.5)$$

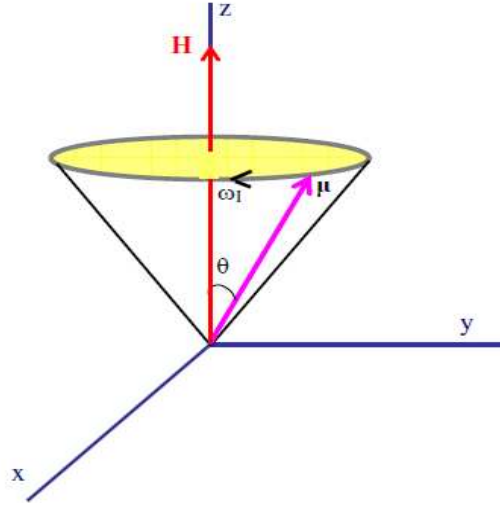
Manyetik momentin sabit alan doğrultusundaki bileşeni ise

$$\mu_z = \mu \cos\theta = \gamma_I I \cos\theta = \gamma_I m_I \hbar \quad (1.6)$$

şeklindedir. Burada θ , $\boldsymbol{\mu}$ ile \mathbf{H} arasındaki açıdır. Kuantum mekaniğine göre, θ öyle değerler alabilir ki, alan yönündeki çekirdek spini bileşenleri $m_I \hbar$ değerini alırlar. $m_I = -I, -I+1, \dots, +I$ olmak üzere, $2I+1$ tane değer alır. Bu durumda manyetik yönelme enerjileri için de Denklem 1.5 kullanılarak

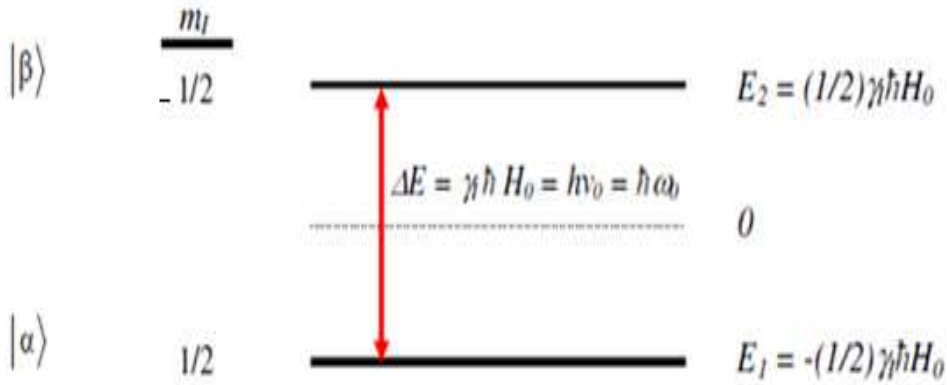
$$E = -\gamma_I m_I \hbar H_0 \quad (1.7)$$

denklemini elde edilir.



Şekil 1.3. Manyetik moment ile manyetik alanın etkileşmesi

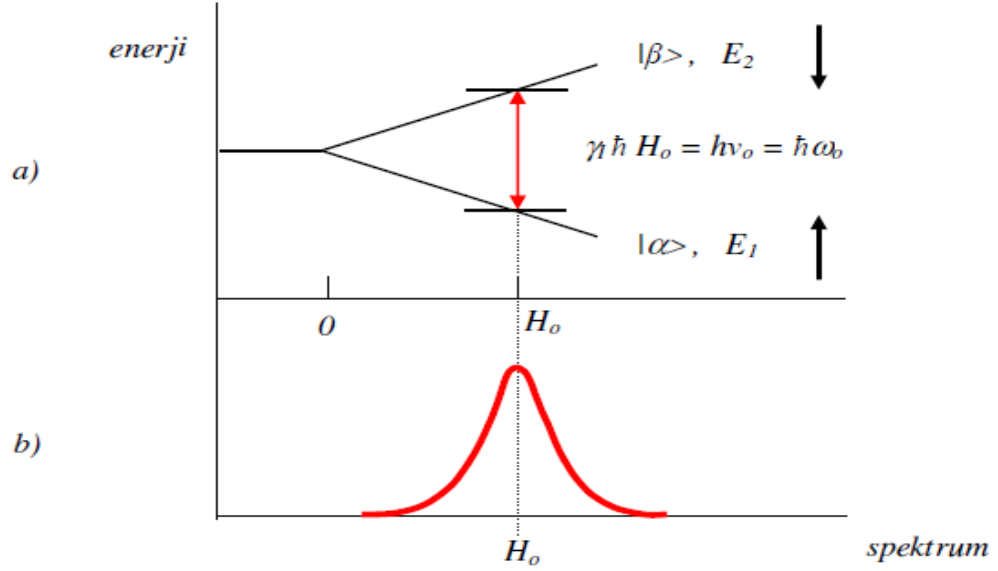
Spini $\frac{1}{2}$ olan bir çekirdek için, $\mathbf{H} = H_0\mathbf{k}$ sabit manyetik alanında m_I 'nin alabileceği değerler $\pm\frac{1}{2}$ dir. Dolayısıyla Şekil 1.3.'te gösterilen mümkün iki Zeeman enerjisi Şekil 1.4.'teki gibi olacaktır.



Şekil 1.4. $I = \frac{1}{2}$ olan çekirdekler için bir dış manyetik alanda Zeeman enerji düzeyleri

Enerji seviyeleri arasındaki spin sayısı farkı Boltzmann dağılımına göre düzenlenmiştir. Alt enerji (E_1) seviyesindeki spin sayısı, üst enerji (E_2) seviyesindeki spin sayısından daha fazladır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki fark, sabit manyetik alan şiddeti ile doğru orantılıdır. Bu duruma karşılık gelen değişim eğrileri Şekil 1.5a. ve Şekil 1.5b.'de gösterilmiştir. İki enerji düzeyi arasındaki spin geçişlerini sağlamak için, sistem üzerine, sabit $H_0\mathbf{k}$ alanına dik olan (x-y) düzlemi içinde dönen bir manyetik alan uygulanmalıdır. Pratikte böyle bir alan, çekirdekleri içeren örnek üzerine sarılan ve bir

RF kaynağı ile beslenen bir bobinin ürettiği çizgisel polarize manyetik alanın zıt yönde dönen iki bileşeninden biri, bu dönen alana karşılık gelir. Bu alana RF alanı denir.



Şekil 1.5.a) Manyetik alana bağlı olarak enerjinin değişimi
b) Manyetik alana bağlı olarak spektrum

RF alanının ω frekansının Bohr rezonans koşulunu sağlaması halinde $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine geçişler olacaktır.

$$\omega_0 = \gamma_1 H_0 \quad (1.8)$$

Bu iki enerji düzeyindeki spinlerin sayıları Boltzmann dağılımına uyar. Buna göre, $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spinlerin sayısı $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin sayısından fazla olduğundan RF alanından enerji soğurulması gerçekleşebilir.

1.1.3. Çekirdek Manyetik Durulması

1.1.3.1. Soğurulan Enerji

Rezonans olayının gözlemlendiği sistemin bir yalıtık sistem olduğunu varsayalım. Bir manyetik sistemin yalıtık olması demek, manyetik spinlerin içinde bulunduğu yapının diğer elemanları ile etkileşmemesi demektir. Bir manyetik sistemde manyetik rezonansı oluşturan manyetik spinlerin dışındaki bu yapıya örgü adı verilir ve bunlar katı, sıvı ya da gaz olabilir. Ayrıca manyetik sistemin spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir

1.GİRİŞ

sistem bir dış manyetik alan içine yerleştirildiği zaman, spinler Boltzmann dağılımındaki enerji yönelimine sadık kalırlar.

Şiddeti H_0 ile gösterilen manyetik alanla aynı yönde yönelme $|\alpha\rangle$ düzeyi, ters yönde yönelme ise $|\beta\rangle$ düzeyi olarak adlandırılınsın. Ayrıca, $|\alpha\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_α ve spin sayısı N_α olsun. Benzer şekilde, $|\beta\rangle$ düzeyine karşı gelen enerji E_β ve spin sayısı N_β olmak üzere manyetik sistemde ısıl denge kurulduğu zaman, spinlerin sayısı Maxwell-Boltzmann yasası ile belirlenir.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{(E_\beta - E_\alpha)/kT} = e^{\Delta E/kT} \quad (1.9)$$

Burada k Boltzmann sabiti, T Kelvin biriminde sıcaklık ve ΔE iki enerji düzeyi arasındaki farktır. Bu ifadeyi yaklaşık olarak aşağıdaki gibi yazabiliriz ve normal sıcaklıklarda $\Delta E \ll kT$ olduğu için iki düzey arasındaki spin farkı çok küçüktür.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad (1.10)$$

Şimdi ise sisteme, sistemin doğal frekansı ile uyum içinde olabilecek frekansa sahip bir dış etken uygulayalım. Bu dış etken NMR'da RF alanıdır. Dış etken $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında, olasılıkları $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ olan geçişler oluşturur. Böylece $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeylerindeki spin sayılarında,

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} \quad (1.11a)$$

$$\frac{dN_\beta}{dt} = N_\alpha P_{\alpha\beta} - N_\beta P_{\beta\alpha} \quad (1.11b)$$

Bağıntıları ile gerçekleşen değişimler olacaktır. Bu bağıntılara spin değişim hareketleri denir. Buna göre bir dt süresi içinde $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi, bu düzeye gelen spin sayısı ile bu düzeyden giden spin sayısı farkına eşit olacaktır. Sistemdeki toplam spin sayısı, $N = N_\alpha + N_\beta$ ve düzeyler arasındaki spin farkı, $n = N_\alpha - N_\beta$ ise

$$N_\alpha = (N+n)/2 \quad (1.12)$$

$$N_{\beta} = (N-n)/2$$

şeklindedir. Öte yandan $P_{\alpha\beta}$ ve $P_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları dış etkene karşı gelen enerji hamiltonyeninin matris elemanlarına bağlı olduğu için kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak,

$$P = P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} \quad (1.13)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 1.12 ve Denklem 1.13, Denklem 1.11a'da kullanılırsa, $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişimi aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn \quad (1.14)$$

Böyle bir diferansiyel denklemin çözümü ise Denklem 1.15'teki gibi olur:

$$n = n(0)e^{-2Pt} \quad (1.15)$$

Burada $n(0)$, $t=0$ ' da $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasındaki spin farkıdır. Öte yandan, geçiş olasılığı P olan bir tek spinin dış etkenden soğuracağı enerji $P\Delta E$ 'dir. $|\alpha\rangle$ düzeyinde N_{α} tane spin olduğuna göre bu düzeydeki tüm spinler $N_{\alpha}P\Delta E$ kadar enerji soğururlar. O halde dış etkenden net olarak soğurulan enerjideki değişim ya da birim zamanda soğurulan net enerji aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= N_{\alpha}P\Delta E - N_{\beta}P\Delta E \\ &= P\Delta E(N_{\alpha} - N_{\beta}) \\ &= \Delta EPn \end{aligned} \quad (1.16)$$

Ya da Denklem 1.15 kullanılarak enerji seviyelerindeki değişimi

$$\frac{dE}{dt} = \Delta EPn(0)e^{-2Pt} \quad (1.17)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Soğurulan enerjinin zamana göre değişimi düzeyler arasındaki spin sayısı farkına bağlıdır. Denklem 1.17'den de görüldüğü gibi bu bağlılık üstel fonksiyon şeklindedir. Yani başlangıçta düzeyler arasındaki spin farkı $n(0)$ olan bir sisteme dış etken uygulandığı zaman bu fark zamanla sifira gider. Buna bağlı olarak soğurulan enerjideki değişimde sifira gider. Yani, bir süre sonra manyetik sistem dış etkenden net bir enerji soğurmaz ve böylece rezonans olayı durur. Bu durumda manyetik rezonansa spin sisteminin dış etkenden net bir enerji soğurması için düzeyler arasındaki spin farkının sifir olmaması gerekir. Bu durum spin-örgü etkileşmesi denen bir olayla gerçekleşir (Apaydın 1996).

1.1.3.2. Spin Örgü Durulması

Denklem 1.16'ya göre zamanla n spin sayısı farkının sifira gitmesi demek, dN_{α}/dt 'nin sifir olması, yani $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişmemesi demektir. $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin sayısının değişmesi $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin bu düzeye geçmelerine bağlıdır. $|\beta\rangle$ düzeyindeki spinlerin $|\alpha\rangle$ düzeyine geçmelerinin tek yolu, enerjilerini herhangi bir şekilde başka bir sisteme aktarmalarıdır. Bu ise spin sisteminin örgü ile etkileşmesini gerektirir. Spin sisteminin bu şekilde örgü sistemine enerji aktarması olayına spin-örgü etkileşmesi adı verilir.

Spin-örgü etkileşmesi, sistemin sıcaklığı göz önüne alınarak açıklanabilir. Spin sistemi başlangıçta örgü ile ortak bir T_0 sıcaklığında ısıl dengede olsun. Spin sistemi, dış etkenden enerji soğurduğu zaman sıcaklığı artacaktır. Yalıtık olduğu için de bir süre sonra $T \gg T_0$ olacak şekilde yeni bir sıcaklığa ulaşacaktır. Böylece spin sistemi ile örgü arasındaki ısıl denge bozulur. Isıl dengenin kurulmasının tek yolu, spin sisteminin enerjisini örgüye aktararak yeniden ısıl dengeye ulaşmasıdır. Bunun için de örgü ile etkileşmesi gerekir.

Böylece spin-örgü etkileşmesi sonucu $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ düzeyleri arasında başka tür geçişler oluşur. $|\alpha\rangle$ düzeyinden $|\beta\rangle$ düzeyine spinlerin geçiş olasılığını $W_{\alpha\beta}$ ve ters yöndekini de $W_{\beta\alpha}$ ile gösterirsek, düzeyler arasındaki spin değişim denklemleri Denklem 1.11a ve Denklem 1.11b'ye benzer şekilde aşağıda verilen Denklem 1.18a ve Denklem 1.18b'deki gibi yazılır.

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = N_{\beta}W_{\beta\alpha} - N_{\alpha}W_{\alpha\beta} \quad (1.18a)$$

$$\frac{dN_{\beta}}{dt} = N_{\alpha}W_{\alpha\beta} - N_{\beta}W_{\beta\alpha} \quad (1.18b)$$

Burada toplam spin sayısı $N=N_{\alpha}+N_{\beta}$ ve düzeyler arasındaki spin farkı $n= N_{\alpha}-N_{\beta}$ tanımlarını kullanarak

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = \frac{N-n}{2} W_{\beta\alpha} - \frac{N+n}{2} W_{\alpha\beta} \quad (1.19)$$

gibi yazılabilir. Bu denklemler üzerinde bazı matematiksel işlemler yapıldıktan sonra

$$\frac{dn}{dt} = (W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}) \left[N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}} - n \right] \quad (1.20)$$

elde edilir. Burada,

$$W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha} = \frac{1}{T_1} \quad (1.21)$$

ve

$$N \frac{W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}}{W_{\alpha\beta} + W_{\beta\alpha}} = n_o \quad (1.22)$$

olarak tanımlanırsa,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} \quad (1.23)$$

şeklindeki ifade elde edilir ve bu denklemin çözümünden de

$$n = n_o \left(1 - e^{-t/T_1} \right) \quad (1.24)$$

1.GİRİŞ

elde edilir. $W_{\alpha\beta}$ ve $W_{\beta\alpha}$ geçiş olasılıkları (1/s) biriminde olduğu için T_1 (s) biriminde, yani zamanı gösteren bir niceliktir ve sistemin yeniden ısı dengeye ulaşması için gerekli sürenin ölçüsüdür. T_1 'e spin- örgü durulma zamanı denir. Denklem 1.23'e göre T_1 ne denli büyük ise düzeylerdeki spin sayısındaki değişme o denli az olur. Başka bir deyişle, T_1 'in büyük olduğu durumlarda spin-örgü etkileşmesi yavaş olur. O halde, manyetik rezonans olayının gerçekleşmesinde önemli rol oynayan düzeyler arasındaki spin farkı Denklem 1.18 ve Denklem 1.23'ün toplamı olacaktır:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o - n}{T_1} - 2Pn_o \quad (1.25)$$

Kararlı duruma ulaşıldığı zaman $\frac{dn}{dt} = 0$ olacağı için $|\alpha\rangle$ düzeyindeki spin fazlalığı

$$n = \frac{n_o}{1 + 2PT_1} \quad (1.26)$$

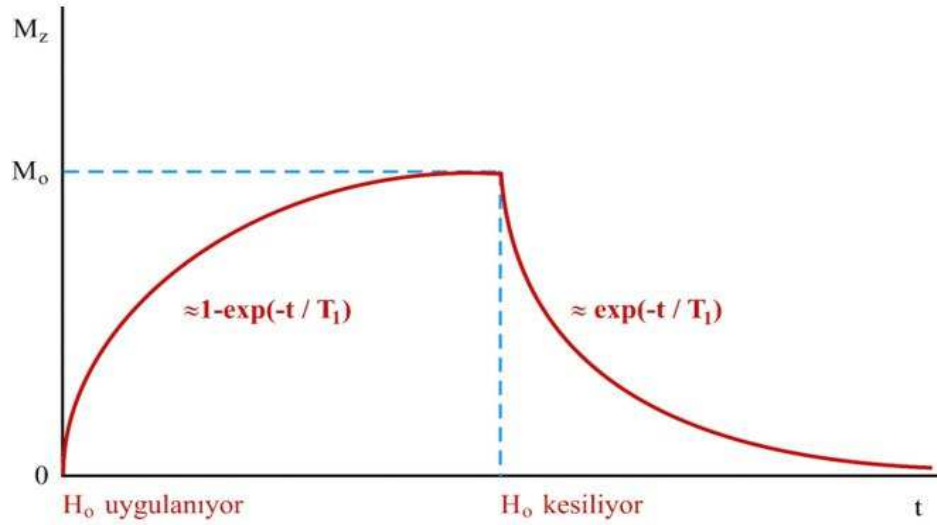
gibi olur. Burada $2PT_1 \ll 1$ olduğu sürece RF alanından enerji soğurulması, sıcaklık dengesi durumlarındaki nüfusları fazla bozmamaktadır. Enerji soğurulma hızı ise

$$\frac{dE}{dt} = \Delta E \frac{P}{1 + 2PT_1} \quad (1.27)$$

ile verilir. P değeri yeterince büyük, yani $P \approx 1/2T_1$ olunca güç düşer ve bu etki "doyma" olarak adlandırılır. Örneğe z-yönünde bir sabit manyetik alan uygulanması ile z-yönünde kazandığı M_z mıknatıslanması zamanla

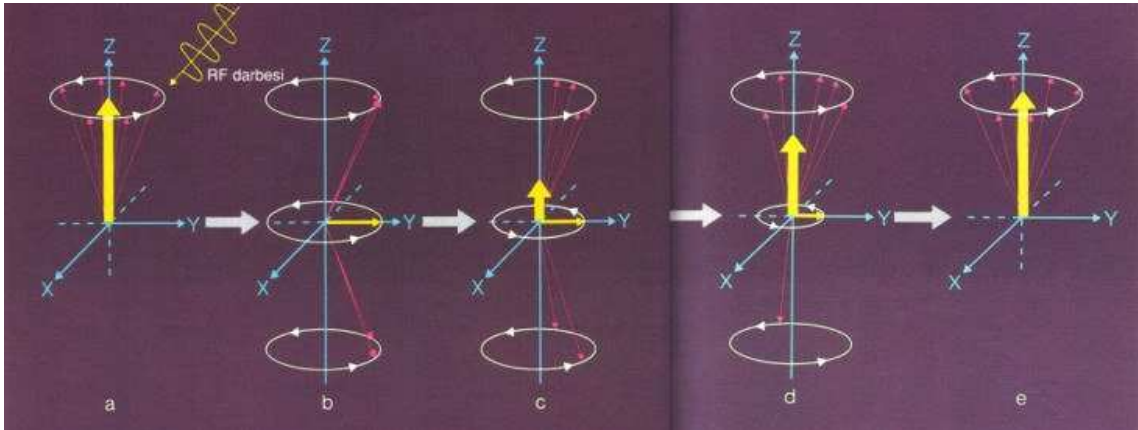
$$M_z = M_o \left\{ 1 - \exp\left(-t/T_1\right) \right\} \quad (1.28)$$

gibi değişir. Burada M_o ısı denge durumundaki mıknatıslanmadır. Denklem 1.28'den T_1 durulma zamanının, mıknatıslanmanın $(1-1/e)$ değerine yükselmesi veya $1/e$ değerine alçalması için geçen zaman olarak da tanımlanabilir. Bu durum Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Zamanın fonksiyonu olarak mıknatıslanma

M_z'nin kurulmasında geçen süreçlere açıklık getirilecek olursa; Şekil 1.7a.'da RF alanının uygulanma anının hemen öncesi, Şekil 1.7b.'de 90°'lik bir RF alanı uygulandıktan hemen sonra z-yönündeki mıknatıslanma vektörü sıfır oluyor. Şekil 1.7c, d, ve e'de RF alanı kesildikten sonra z-yönündeki mıknatıslanma gittikçe artacak ve eski büyüklüğüne ulaşacaktır.



Şekil 1.7. M_z düşey mıknatıslanmasının kurulması

Sıvılarda spin sisteminin RF alanından soğurduğu fazla enerji örgü tarafından alınır ve bu enerji Brown molekül hareketlerine dönüşür. Genellikle örgü sistemi ısı haznesi gibi düşünülür ve bu nedenle örgünün her zaman ısıl denge durumunda olduğu varsayılır (Apaydın 1996, Peköz 2005).

1.1.3.3. Spin-Spin Durulması

Schiff bazlarıyla ilgili yukarıdaki kısımlarda anlatılanlarda sadece çekirdek spinleri ile örgü arasındaki etkileşmeler dikkate alındı. Fakat genel durumlarda örnekteki spinlerin kendi aralarında etkileşmelerini de göz önünde bulundurmak gerekir. Normal koşullarda her çekirdeğin küçük bir manyetik dipolü bulunduğundan, her çekirdek çifti arasında manyetik dipol-dipol etkileşmesi var olacaktır. Klasik görüş açısından bakıldığında; bir çekirdek kendisini sadece uygulanan H_0 sabit alanı içinde değil, ayrıca komşu çekirdek mıknatısları tarafından oluşturulan küçük bir H_{yerel} alanı içinde bulur. Bu yerel alanın yönü komşu çekirdeklerin örgü içerisindeki bağlı yerlerine ve onların m_I manyetik kuantum sayılarına bağlı olarak çekirdekten çekirdeğe değişecektir. Eğer en yakın komşunun uzaklığı r ise tipik bir çekirdeğin sabit alana ya eklenen ya da çıkarılan bir yerel manyetik alanı vardır ve bu alan $H_{yerel} = \mu / r^3$ mertebesindedir. Böylece r 'nin artmasıyla alan hızlı olarak azalır. Bu nedenle en yakın komşular yerel manyetik alana katkıda bulunabilirler. Dolayısıyla çekirdeklerin gördüğü toplam manyetik alan her çekirdek için aynı olmayacak, bir çekirdekten diğerine fark edecek ve aralarındaki etkileşmenin zayıf kabul edildiği spinler için ön görülen Denklem 1.8'deki rezonans koşulu bozulacaktır. Bunun yerine enerji düzeyleri $\gamma_I \hbar H_{yerel}$ mertebesindeki bir değerle genişleyecektir. Eğer sabit ν_0 frekanslı RF alanı ve buna dik sabit manyetik alan varsa, rezonans H_{yerel} ile ilişkili olarak dağılıma uğrayacaktır. Aynı şekilde Larmor presesyon frekansında da bir dağılım meydana gelecektir:

$$\Delta\omega_o = \gamma_I H_{yerel} \quad (1.29)$$

Eğer iki spin $\delta\omega_o$ kadar (δ faz farkı) fark eden presesyon frekanslarına sahip iseler ve $t = 0$ anında aynı fazda presesyon yapıyorlarsa $\approx 1/\delta\omega_o$ kadar bir sürede fazları değişecektir. Sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninde bir azalma olacaktır. T_2 , bu azalmanın karakteristik zamanıdır. Spinler arası etkileşmelerden kaynaklandığı için “*spin-spin durulma zamanı*” ya da yukarıda bahsedilen, sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşeninin sönümünden dolayı “*enine durulma zamanı*” adını alır. Burada $T_2 \approx 1/\delta\omega_o$ dır.

Yukarıda tanımlanan T_2 zamanı çizgi genişliğinin bir ölçüsü olarak alınabilir. Belirsizlik bağıntısına göre bir durumun enerjisindeki belirsizlik ömrün kısalmasıyla büyür, yani; yarı çizgi genişliği \approx enerjideki belirsizlik $\approx 1/T_2$ 'dir.

Sabit manyetik alan içerisindeki homojensizlik de çekirdeklerin ayrı presesyon frekanslarına sahip olmalarına yol açacaktır. Dolayısıyla çekirdekler fazdan çabuk ayrılacaklardır ve T_2 azalacaktır. Ayrıca viskozluk enine durulmada önemli rol oynar. Sıvı halde aynı presesyon frekansına sahip olmaları beklenen çekirdekler genel olarak nükleer manyetik dipol-dipol etkileşmesi ve komşu moleküllerin meydana getirdiği diamanyetik ekranlama sebebiyle, özdeş bir çevreye sahip olamayacaklardır. Böylece bir atomun çekirdeği bir moleküle komşu iken, diğer çekirdekler farklı molekül çevreleriyle komşu olacaklardır. Böyle çekirdekler genel olarak farklı manyetik alanların etkisinde kalacaklardır ve fazdan ayrılacaklardır. Bu etki, moleküllerin bir diğerine göre yavaş hareket ettiği viskoz sıvılarda önemlidir (Apaydın 1996).

1.1.4. Bloch Denklemleri

Bir μ manyetik momenti, bir H dış manyetik alanına yerleştirildiğinde hareket denklemleri aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma \mu \times H \quad (1.30)$$

Denklem 1.30 spin açısal momentumunun zamanla değişimini vermektedir ($\mu = \gamma I$). H 'nin zamana bağlı olup olmadığına bakılmaksızın geçerli olan bu ifade, herhangi bir anda μ 'deki değişimlerin hem kendisine, hem de H 'ye dik olduğunu belirtmektedir. Yalıtık makroskopik bir sistem birçok μ manyetik momenti içerdiğinde, mıknatıslanma için Denklem 1.30'a benzer olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times H \quad (1.31)$$

Yukarıdaki kısımlarda da belirtildiği üzere mıknatıslanma vektörünün z-doğrultusundaki (sabit alan doğrultusu) bileşeninin ısı denge durumundaki değerine ulaşması, spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Oysa

1.GİRİŞ

z-doğrultusundaki mıknatıslanma bileşeni M_z , taban enerji düzeyindeki spin fazlalığı ile orantılıdır. Bu nedenle M_z 'nin zamana göre değişimi için aşağıdaki denklem yazılır.

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.32)$$

Öte yandan, sabit alana dik düzlemdeki mıknatıslanma bileşenleri, sabit alandaki homojensizlik nedeni ile farklı dönme hareketinden ötürü (fazdan ayrılma), zamanla sifıra yaklaşacaktır. Böylece,

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (1.33)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (1.34)$$

denklemleri yazılabilir. O halde yalıtık olmayan bir spin sistemini niteleyen hareket denklemi, yalıtık spinler için yazılan Denklem 1.31 ile, durulma süreçlerini içeren Denklem 1.33 ve Denklem 1.34'ün toplamı şeklindedir. Yani xyz-laboratuar sisteminde yalıtık olmayan bir spin sisteminin hareket denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{k} \quad (1.35)$$

Burada \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} kartezyen koordinat sisteminde birim vektörlerdir. Bu denklemin laboratuar sistemindeki bileşenleri Denklem 1.36a, b ve c'deki gibi elde edilebilir.

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.36a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.36b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.36c)$$

Bu eşitlikler “*Bloch Denklemleri*” adını alırlar. Burada \mathbf{H} , spin sisteminin gördüğü toplam manyetik alandır ve sabit dış manyetik alan ile dairesel ya da çizgisel olarak

kutuplanmış \mathbf{H}_1 alanının toplamından oluşmaktadır. Yani bu denklemlerdeki manyetik alan değişkendir (Apaydın 1996).

1.1.5. Durulma Mekanizmaları

Değişen manyetik alanlarda, durulmaya neden olan etkileşmeler bir örnekteki dipol-dipol, kuadropol, spin rotasyon, skaler ve kimyasal kayma anizotropisi etkileşmeleridir. Çoğu çekirdek için, farklı durulma mekanizmaları aynı anda kullanılabilir. Bu gibi durumlarda her bir mekanizma, toplam durulma oranına eşit katkı sağlar (Bakhmutov 2004).

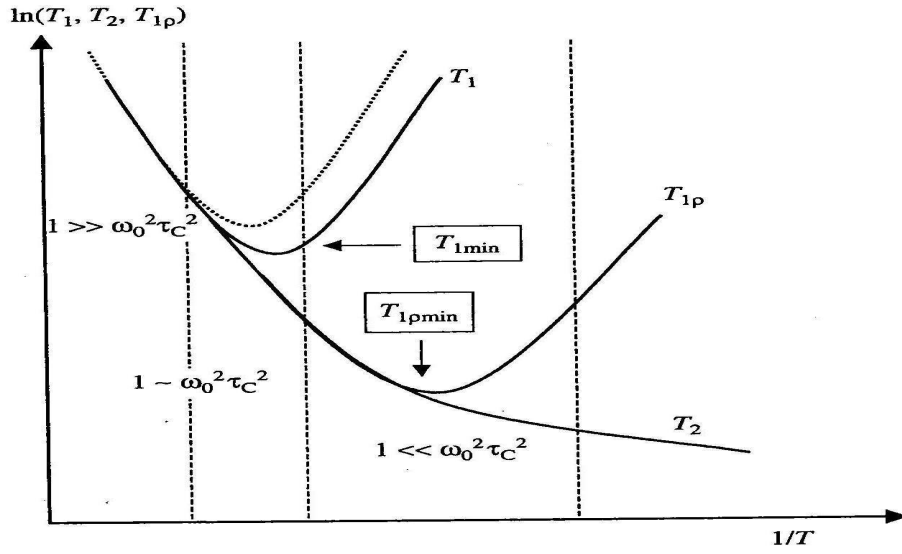
1.1.5.1. Dipol-dipol (Dipolar) Etkileşme

Dipolar etkileşme iki çekirdek spini arasındaki iç uzay (eksen) etkileşmeleridir. Dipolar etkileşme aynı molekülde yer alan çekirdekler için daha etkili bir mekanizmadır. Dipolar etkileşmenin (çiftlenmenin) zamana bağlılığı, etkileşen spinler arasındaki r vektörünün değişiminden kaynaklanır. μ_1 ve μ_2 spinlerin manyetik dipol momentleri olmak üzere;

$$\mathcal{H}_{DD} = \mu_1 \mu_2 / r^3 \quad (1.37)$$

hamiltonyeni ile verilir. Dipolar etkileşme, moleküller arası ve molekül içi olmak üzere iki türdür. Moleküller arası dipol-dipol etkileşme mekanizması çekirdeğin manyetik dipollerinin birbirini etkilemelerinden kaynaklanır. Örneğin, komşu moleküllerin çekirdekle etkileşimi moleküller arası dipol-dipol etkileşimidir. Molekül içi dipol-dipol etkileşme mekanizması, aynı molekül içindeki çekirdeklerin etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Zhang 2001). Dipolar etkileşmede, durulma genelde moleküllerin bağıl öteleme hareketi sonucu oluşur (Dong 1999).

Aynı zamanda sıcaklık değişimi de dipolar etkileşmede etkin bir mekanizmadır. Dipolar etkileşmede, T_1 ve T_2 durulma zamanlarının sıcaklığa bağlılığı ve Larmor frekansına göre hızlı, orta ve düşük moleküler hareket türleri Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. ω_0 Larmor frekansında logaritmik koordinatlarda dipolar $T_{1\rho}$, T_1 ve T_2 durulma zamanlarının sıcaklığa bağlılığı kesikli T_1 eğrisi ω_0 'dan daha yüksek bir larmor frekansına eşittir. $\omega_0^2\tau_c^2 \ll 1$, $\omega_0^2\tau_c^2 \approx 1$ ve $\omega_0^2\tau_c^2 \gg 1$ bölgeleri NMR'ın frekans skalasında hızlı, orta ve düşük moleküler hareketlere eşittir.

Şekil 1.8 de gösterilen T_1 grafiğinin sağ ve sol kanatlarıyla $\omega_0^2\tau_c^2 \ll 1$ (hızlı hareket bölgesi veya aşırı daralma durumu olarak bilinir) ve $\omega_0^2\tau_c^2 \gg 1$ (yavaş moleküler hareket bölgesi olarak bilinir) sonuçta bu şartlar altında denklem aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{T_1} (dış) = \frac{2 \gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left[\frac{\tau_c}{1+\omega_H^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+\omega_H^2\tau_c^2} \right] \quad (1.38)$$

$$\frac{1}{T_1} (iç) = \frac{2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left[3\tau_c \frac{5\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right] \quad (1.39)$$

$$\frac{1}{T_2} (H \dots H) = \frac{3}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega_H^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+\omega_H^2\tau_c^2} \right] \quad (1.40)$$

T_1 ve T_2 zamanları $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ aralığında benzerdir. Rastgele modülasyon için mümkün mekanizmalar; bireysel moleküllerin bağıl ötelenme difüzyonu, çözücü-çözünen komplekslerinin dönme çalkantısı (tumbling), karışık ötelenme veya dönme difüzyonudur (Dong 1999, Bakhmutov 2004).

1.1.5.2. Skaler Etkileşme

Bu çiftlenme, çekirdeğin koordinatlarında elektron dalga fonksiyonu kaybolmuyorsa, bir elektron ve bir çekirdek spini arasında oluşur. Skaler çiftlenme her

şeyden önce alıcı çekirdek ve çiftlenmemiş elektronun, her ikisinin de kimyasal çevrelerini yansıtır. Bilinen en iyi örnek, bir paramanyetik iyon, moleküle veya çiftlenmemiş elektron spinine sahip serbest radikale ait bir çekirdeğinkidir. Her iki spin çeşidi arasında zamana bağlı olarak değişen bir değme çiftlenmesi ya da skaler bir çiftlenme bulunuyorsa aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\mathcal{H}_{SI}^{Sk} = AI \cdot S \quad (1.41)$$

Hamiltonyen etkileşimi $I=1/2$ ve $S \gg 1/2$ spinleri arasında spin-spin skaler çiftlenimi için skaler çiftlenme tensörü J 'yi içerir. Hamiltonyen etkileşiminin zamana bağlılığı iki şekilde ortaya çıkabilir:

- i) I çekirdeğinin skaler durulma zamana bağlı S veya zamana bağlı J 'den ortaya çıkabilir (birinci çeşit skaler durulma),
- ii) S çekirdeğinin durulma zamanı $T_I(s)$, I/J ile karşılaştırılabilir.

Skaler durulma ilgi zamanı τ_s $T_I(s)$ 'ye eşittir ve I çekirdeğinin spin-örgü ve spin-spin durulma zamanlarına skaler spin-spin katkıları,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2 J^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_S}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_S^2} \quad (1.42)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{4\pi^2 J^2}{3} S(S+1) \left[\tau_S + \frac{\tau_S}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_S^2} \right] \quad (1.43)$$

denklemleri ile verilir (Dong 1999).

1.1.5.3. Kuadropolar Etkileşme

Kuadropolar etkileşme, elektrik alanın gradyenti eq_{zz} ile çekirdek manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşur. Kuadropol etkileşmenin, spin örgü ve spin-spin durulma zamanları;

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{3}{100} \pi^2 (2I+3) (I^2(2I-1))^{-1} \left(e^2 q_{zz} \frac{Q}{h} \right)^2 (1 + \eta^2/3) \times \left[\left(\frac{2\tau_C}{1+\omega_Q^2 \tau_C^2} \right) + \left(\frac{8\tau_C}{1+4\omega_Q^2 \tau_C^2} \right) \right] \quad (1.44)$$

$$\frac{1}{T_2(Q)} = \frac{3}{200} \pi^2 (2I + 3) (I^2 (2I - 1))^{-1} \left(e^2 q_{zz} \frac{Q}{h} \right)^2 (1 + \eta^2/3) \times \left[6\tau_c + \left(\frac{10\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2} \right) + \left(\frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_Q^2 \tau_c^2} \right) \right] \quad (1.45)$$

denklemleri ile verilir. Burada, η , Elektrik alan gradyentinin asimetric parametresi, $e^2 q_{zz} Q/h$ kuadrapolar moment sabitidir (Bakhmutov 2004).

1.1.5.4. Kimyasal Kayma Anizotropisi Tarafından Durulma

NMR spektrumunda kimyasal kayma, bir dış manyetik alana yerleşen çekirdeğin elektron perdelemesinin bir ölçüsüdür. Bu durum $H_{lok} = H_0(1-\sigma)$ bağıntısı ile açıklanabilir. Kimyasal kayma anizotropisinden bir çekirdeğin dalgali manyetik alanda rastgele moleküler hareketi spin durulmasına neden olabilir. Bu nedenle kimyasal kayma anizotropisi tarafından durulma oranları;

$$\frac{1}{T_1} (CSA) = \frac{1}{18} \gamma_I^2 B_0^2 (\Delta\sigma)^2 \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \right] \quad (1.46)$$

$$\frac{1}{T_2} (CSA) = \frac{1}{90} \gamma_I^2 B_0^2 (\Delta\sigma)^2 \left[6\tau_c + \frac{6\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \right] \quad (1.47)$$

denklemleri ile verilir.

Modern NMR deneylerinde kullanılan aşırı yüksek manyetik alanlarda bu mekanizma, nispeten düşük $\Delta\sigma$ değerleri ≈ 20 ppm (*Parts Per Million*) ile protonlar için önemli olabilir (Dong 1999).

1.1.5.5. Spin Rotasyon

Spin rotasyon (SR) etkileşmesi, bir molekülün elektron dağılımından kaynaklanan ve moleküler manyetik hareketi tarafından, çekirdekte ortaya çıkan manyetik alan ile çekirdek manyetik momentin etkileşmesidir. Moleküler çarpışmalar manyetik moment dalgalanmasına neden olur. Bu durum çekirdek tarafından hissedilir ve bu manyetik alanlar dalgali olabilir (Zhang 2001). Spin rotasyon durulma oranı aşağıdaki denklemde belirtilmiştir.

$$\frac{1}{T_1^{SR}} = \frac{I^2 C^2}{9\hbar^2} \tau_c \quad (1.48)$$

Bu basit ilişkinin sadece küresel moleküller için geçerli olduğu belirtilmelidir. Denklem 1.48'in incelenmesi, spin rotasyon mekanizmasının tek özelliğini ortaya çıkarır. Böylece $T_I(SR)$ durulma zamanları artan sıcaklıkla azalır. Bu durum, spin rotasyon durulmasının bir sonucudur (Dong 1999, Bakhmutov 2004).

1.1.5.6. Paramanyetik Etkileşme

Paramanyetik etkileşme dipolar karakterdedir. Benzer spinlerin dipolar etkileşmesi yoluyla meydana gelen durulmadan çok şiddetlidir. Protonun durulmasına yol açan yerel alan dalgalanması iki türlü meydana gelebilir:

- i) Elektronun protonu ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun kompleksteki yaşam süresi τ_M ilgi zamanını karakterize eder.
- ii) Elektron spinin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde bir değişen alan kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{IM} 'dir.

Wasylishen'e (1990) göre, Solomon-Bloembergen tarafından türetilen denklem hem dipolar hem de skaler terim içermektedir. Ancak paramanyetik prob kullanıldığı zaman sadece dipolar terime ihtiyaç duyulur. O halde paramanyetik iyonlarda dipolar etkileşme denklemi, bağlı ligantın spin-örgü (T_{IM}) durulma zamanı için aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{T_{IM}^{DD}} = \frac{1}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_N^2 g_e^2 \mu_B^2}{r^6} \left(\frac{3\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right) \quad (1.49)$$

Bu denklemde r , elektron-proton arasındaki uzaklık ω_H ve ω_S çekirdek ve elektronun Larmor frekansları ve τ_c moleküler hareketi belirleyen ilgi zamanıdır. Manyetik alan değeri 14.1 T durumunda $\omega_S = 2,483 \times 10^{12} \text{ rad.s}^{-1}$ ve etkileşen terim $\omega_S^2 \tau_c^2$ çok küçük olduğundan dolayı ihmal edilir ve denklem aşağıdaki şekle indirgenir (Gaggelli 2003).

$$\frac{1}{T_{IM}^{DD}} = \frac{1}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_N^2 g_e^2 \mu_B^2}{r^6} \left(\frac{3\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} \right) \quad (1.50)$$

1.GİRİŞ

Bu denklemde, γ_H çekirdeğin jromanyetik oranı, g_e elektronun lande çarpanı, μ_β çekirdeğin Bohr magnetonu, r gözlenen çekirdekle paramanyetik iyon arasındaki uzaklık, ω_H gözlenen çekirdeğin Larmor frekansı, τ_c çekirdek spini I ve elektron spini S arasındaki dipol-dipol etkileşmeyi modüle eden ve moleküler hareketi belirleyen ilgi zamanıdır (Xiaotang ve Harold 1997).

Burada τ_c ; τ_E , τ_R ve τ_M 'i ifade eder ve aralarındaki bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_E} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_M} \quad (1.51)$$

Burada, τ_E , elektron spin ilgi zamanı, τ_R , moleküler rotasyonel ilgi zamanı ve τ_M , kimyasal değiş-tokuş ilgi zamanıdır. τ_R ve τ_E 'nin dipolar durulmaya katkısı çok küçük olduğundan dolayı ihmal edilir (Bloembergen 1947, Solomon 1955, Dong 1999, Bakhmutov 2004).

1.1.6. Serbest Enerji

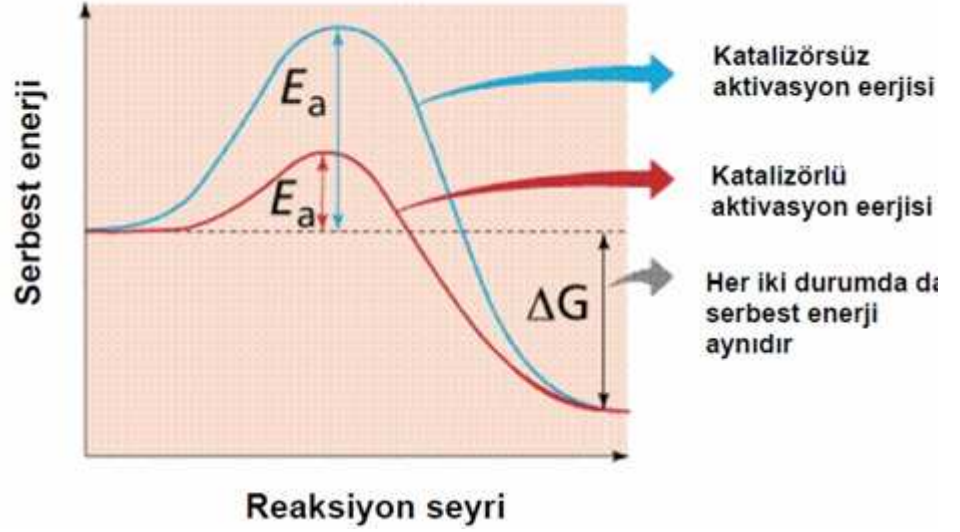
Serbest enerji sistemin, iş yapabilmek için kullanılabilir enerjisidir. Serbest enerji değişimi ΔG sembolü ile ifade edilir. Sistemin serbest enerjisindeki değişimi, yapılan işi ifade eder. Bu iş kimyasal iş veya kimyasal enerji şeklinde olabilir. Kimyasal denge probleminin çözülmesinde ise Gibbs serbest enerji metodları kullanılır.

Enerjinin açığa çıktığı reaksiyonlar kendiliğinden olan reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlara egzotermik reaksiyonlar adı verilir ve negatif (-) olarak gösterilir. Enerji gerektiren reaksiyonlar ise endotermik olarak tanımlanır ve pozitif (+) olarak gösterilir.

1.1.7. Aktivasyon Enerjisi

Arrhenius denklemiyle ifade edilen aktivasyon enerjisi, reaksiyonun, ürünlerini oluşturması için sahip olması gereken minimum kinetik enerjiyi ifade eder. Bir reaksiyonda aktivasyon enerjisini azaltan kimyasallar vardır. Bunlara katalizör denir. Katalizörler aktivasyon enerjisini azaltmada ve reaksiyon hızını artırmada önemli rol

oyunlar. Bir reaksiyonda katalizör varlığında ve katalizör olmadığı durumlardaki aktivasyon enerjisinin grafiği Şekil 1.9'da verilmiştir. Grafiğe göre herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmesinde katalizör kullanıldığı durumdaki serbest enerji miktarı her zaman, katalizör kullanılmadığı durumdaki serbest enerji miktarından daha küçüktür. ΔG değerinin ise her iki durumda da aynı kaldığı görülmektedir.



Şekil 1.9. Katalizör varlığında ve yokluğunda aktivasyon enerjisinin değişimi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Schiff bazlarla ilgili günümüzde yapılan bilimsel çalışmalar incelendiğinde, daha çok Schiff bazların ligant ve metal kompleksleri ile ilgili konularda aktif olarak çalışıldığı görülmektedir. Dolayısıyla, bu bazların spin-örgü etkileşmelerinin manyetik özellikleri ve bunların sıcaklıkla değişimlerinin incelenmesi güncel bir problemi ortaya koymaktadır. Bu problemin çözümü yönündeki çalışmalar, gün geçtikçe bilim adamlarının dikkatini daha fazla çekmektedir. Konuyla ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilecektir.

Bu çalışmada kullandığımız $As(H_2L_{(1)})$ ligantını Temel ve arkadaşları sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Literatürde, 1.2-diaminetan ve salisaldehid bileşenlerinden elde edilmiş olan Ti(IV), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) karışık ligantlı Schiff baz kompleksleri sentezlenmiş olup spektral analizleri yapılmıştır. Bu kompleksler, elemental analizleri, molar iletkenlikleri, magnetik ölçümleri, 1H NMR, UV-Vis ve IR spektrumuyla karakterize edilmişlerdir. Daha sonra, Ti(IV), Ni(II) ve Cu(II) karışık ligantlı Schiff baz komplekslerinin mantara karşı olan *Fusarium oxysporium* ssp. *melonis* ve *alternaria* sp. üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada her kompleks için patojen mantar üzerine olan anti-mantar etkisi gözlenmiştir. Mantarın büyümesinin engelleyen bu kompleksler, 66.7 $\mu g/ml$ konsantrasyonundaki Ni(II) kompleksi ve 133.3 $\mu g/ml$ konsantrasyonundaki Cu(II) ve Ti(IV) kompleksleridir. Çalışmada varılan sonuca göre karışık ligantlı Schiff baz kompleksleri salisaldehid ve 1.2-diaminmetan'dan elde edilmişlerdir. Komplekslerin spektrumları ve manyetik momentleri elde edilmiş olup, yorumlanmıştır. Schiff baz kompleksleri mantarsı özellikte oldukları bilindiği için, *Fusarium oxysporium* ssp. *melonis* ve *alternaria* sp. karşı bazı izole kompleksler test edilmiştir. Daha önce yapılmış olan bazı çalışmalara göre bu test organizmalarının kavun, domates ve patates büyümeleri üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın temel amacı ise bazı Schiff baz komplekslerinin patojenik mantar bitkisi üzerine olan negatif etkileri belirlemektir (Temel 2004).

Bizim çalıştığımız ligantlara benzeyen, Temel ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, 1.4-diaminbütan ve salisaldehid, N, N'-bis (salisiden)-1.4-diaminbütan (LH_2) bileşenlerinden elde edilmiş olan Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

iyonlu N_2O_2 Schiff baz kompleksleri hazırlanarak elemental analiz, molar iletkenlik, spektral (IR, NMR, Vis., UV) analizleri ve manyetik moment ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. Kararlılık sabitleri ise kondüktometrik yöntemle ölçülmüştür. Ayrıca $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ ve $AgNO_3$ tuzları ve %80 konsantrasyonundaki dioksan-su ligantı ve saf metanol komplekslerinin kararlılık sabitleri kondüktans ölçüm yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu iyon guruplarının sabitlerinin mıknatısiyetleri katyon çözücü durumlarına ve kompleksleşmiş katyonlarına bağlıdır. Komplekslerin hareket kabiliyetleri ise bağımsız olup kısmen çözücü etkilerine bağlıdır. Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile Schiff baz komplekslerinin, *Bacillus subtilis*'in rec^- ve rec^+ zincirlerine karşı anti bakteriyel etkileri incelenmiştir (Temel 2001).

Simetrik olmayan tetradentate Schiff baz ligant türevlerinin Ni(II) ve Co(II) ile kompleksleşmesinin sentezi, tanımlama ve termodinamik çalışmalar IR, 1H NMR, UV-Vis ve kütle spektrometresiyle incelenmiştir. 1H NMR incelemesinde, Ni(II) komplekslerinin $CDCl_3$ ve $DMSO-d_6$ çözücülerinde diamanyetik davranış sergilediği görülmüştür. Metal iyonları bağlanmış ve protonlandırılmış OH (ve NH veya SH) gruplarında, OH ve amin protonlarının komplekste kaybolduğu sonucuna varılmıştır. Serbest ve bağlı ligant spektrumlarının karşılaştırılmasından, Azomethin ve aromatik proton rezonanslarının, Ni komplekslerinde yukarı alana kaydığı görülmüştür (Asadi 2010).

Asadi tarafından yapılan başka bir çalışmada ise simetrik diamino dört dişli Schiff bazları ve Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini infrared, elektronik, kütle ve 1H NMR spektrumunda çalışılmıştır. Bu çalışmada ise, ligantlarda gözlemlenen kimyasal kaymanın, komplekslerde gözlenmediği sonucuna varılmıştır. Bu durum oksijen atomlarının metal iyonlarına bağlandığını doğrulamaktadır. Ayrıca her iki çalışmada da, Schiff baz ligantlarına metal tuz ilave edilmeye başlanmasından itibaren $-CH=N$ protonu singlet (iki farklı pik) olarak görülmüştür. Bu durumda protonların aynı manyetik çevreden etkilendiği belirtilmiştir. Kompleksin oluşum denge sabitleri arasında $Co > Ni > Zn$ ve serbest enerjileri ΔG arasında ise; $Zn > Ni > Co$ olduğu belirtilmiştir (Asadi 2011).

Bu tez çalışmasında ise Schiff baz metal kompleksin, OH molekülünün protonunun komplekste kaybolduğu ve -CH=N molekülünün protonu ise singlet bir pik olarak ortaya çıktığı gözlemlendi.

Ligant, paramanyetik ve diamanyetik metal içeren komplekslerin dinamik özelliğini belirlemek için ölçülen, ^1H ve ^{13}C NMR'ında spin-örgü ve spin-spin durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı çalışmalarına literatürde ulaşabildiğimiz kadarıyla geniş bir yer verilmektedir. Bizde bu çalışmamızda, ^1H NMR'ın da ligant ve komplekslerin dinamik özelliklerini inceledik.

Ligantın paramanyetik ve diamanyetik metal içeren komplekslerinin dinamik özelliklerini belirlemek için ölçülen, spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanlarının sıcaklığa bağlı çalışmalarına günümüzde geniş bir yer verilmektedir. Abragam ve Pound'un Spin-örgü durulma zamanı (T_1), metodunu spin-spin durulma zamanı T_2 için genişletilmiştir. Etkileşen benzer spin çiftlerinde gösterilen saf bir dipol-dipol etkileşimi için yapılan veya paramanyetik çözeltinin çekirdeği için belirgin hesaplamalarla, aşırı daralma durumunda T_1 durulma zamanının tamamen T_2 durulma zamanına eşit olduğu belirtilmiştir (Solomon 1955).

Spin-örgü durulma zamanları ölçümlerinden, molekülün hareketini modüle eden dönme hareketi, izotropik sıvılarda molekül içi dipol-dipol etkileşimleri için geliştirilmiştir. Öteleme hareketinde modüler dipol-dipol etkileşimleri ile spin durulmasına neden olabileceği belirtilmiştir. Yine iki farklı molekül, dönme nedeniyle durulma oranı $1/T_1$ olduğu gibi, dönen bir çift çekirdek spini için, hareket türünü belirleyen, farklı ilgi zamanı ve farklı spektral yoğunluk olduğu belirtilmiştir (Dong 1999).

Farklı ligantlarda yapılan çalışmalarda, düşük konsantrasyonlarda Ni(II) ve Co(II) iyonları içeren metanolün hidroksil ve metil protonlarının durulma zamanları $+80^\circ\text{C}$ ile -80°C aralığında incelenmiştir. Paramanyetik iyon değişkenlerinden dolayı durulma zamanı yüksek sıcaklıkta çalışılmıştır. Metanol piklerinin kimyasal kaymasının uygun bir sıcaklığa bağlılığına ek olarak, Bu bağlılığın paramanyetik iyonlar koordinasyon küresinin ve hacimsel (bulk) metanol arasında, metanol moleküllerinin kimyasal değişimi açısından nicel olarak yorumlanabilir olduğu belirtilmiştir. Metanol

2. KAYNAK ÖZETLERİ

molekülünün bütününde değiş tokuş sürecinin baskın olmasından dolayı, proton transferinin göreceli olarak önemli olmadığı belirtilmiş ve oran değişimleri Ni(II) ve Co(II) iyonları için ΔS (sistemin entropi değişimi) ve ΔH (sistemin entalpi değişimi) için karakterize edilmiştir. Koordinasyon küresindeki bir metanolün molekülü ve paramanyetik iyon arasında aşırı ince yapı etkileşmesi Ni(II) ve Co(II) iyonlarının CH_3 ve OH protonları için belirlenmiştir (Luz 1963).

Paramanyetik metal iyonlarının sulu çözeltilerindeki su protonlarının nükleer manyetik rezonansı, metalin e^- spini ile aşırı ince etkileşmesi (A.I.S) tarafından kaydırıldığı belirtilmiştir. Bu kaymalar 0°C ve 100°C arasında Cr^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} çözeltileri için ölçülmüştür. Suyun hızlı değiş-tokuşundan dolayı oluşan ortalama kayma Co^{+2} , Cu^{+2} ve Mn^{+2} için çözücü yüzeyinin iç ve dış kısmında olmuştur. A'yı (dipolar etkileşme sabiti) hesaplamak için değiş-tokuş kinetik parametreleri göz önünde bulundurulmuştur. Cr^{+3} ve Fe^{+3} çözeltilerinin sıcaklığa bağlı proton kaymalarından kabuk ve bulk (hacim) çözünme arasında proton değiş-tokuşu için ΔE aktivasyon enerjisini ve birinci dereceden hız sabitini belirlemişler. Pozitif olarak ölçülen A değerlerinden; suyun oksijeniyle sadece π bağı oluşturarak meydana gelen etkileşmenin d elektronlarından ileri geldiği belirtilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla kaymanın arttığı gösterilmiştir (Luz 1965).

^1H NMR rezonansında, kolin ile AcChor düşük sıcaklıkta çalışılmıştır. İncelenmiş olan piklerin, sıcaklığa bağlı olarak çizgi genişliğinin artması gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla eğimde azalma olduğu belirtilmiştir. Buradanda de $t_b > T_{2b}$ olduğu gösterilmiştir. Çünkü, t_b kompleksin bozunma süresi ve $1/k_{\text{diss}}$ 'e eşit olduğu gözlenmiştir (Miller 1979).

Nötr PH'da (PLP) piridoksal fosfata bağlanan Co(II) iyonunun NMR spektrometresiyle ^{13}C , ^1H , ^{31}P ölçümleri yapılmıştır. PLP'nin fosfor ve protonlarının spin örgü durulma zamanları Co(II) iyonunun varlığında ve yokluğunda ölçülmüştür. PLP'nin fosfatına metal iyonu Co(II)'ın bağlanmasıyla fosfor rezonansında durulma artışı ve kayma olduğu görülmüştür (Tenkasi 1980).

NMR'da dokusal peptidler içeren çözelti ile Cu(II) iyonlu komplekslerinde yeni çalışmalar geliştirmişlerdir. NMR'da durulma zamanları ve kimyasal kaymada

paramanyetik metal iyonlarının etkileri teorisine genel bir bakış verdirmişlerdir. Paramanyetik durulma oranlarını belirlemede ligandın serbest ve metal bağlı formları arasındaki değiş-tokuş oranının etkisine özellikle dikkat etmişlerdir (Gaggelli 2003).

^1H NMR çizgi genişlemesi ve kayma etkilerini DMF, methanol ve su da Schiff bazlar için incelemişler. Sistemlerin hiçbiri ^1H NMR çizgi genişliği ve kayması üzerine kimyasal değiş-tokuş etkileri göstermemiştir. Gözlemler nitel olarak iç küre dipolar ve skaler, dış küre ise dipolar durulma mekanizmalarının toplamıyla gösterilmiştir. Gözlenebilir kaymalar sadece Co(trans) için asetonitrilde ve CuCR^+ için DMF'de bulmuşlardır (Rusnak 1971).

İnosin türevlerinin çekirdeklerini ^1H ve ^{13}C NMR'ın da enine durulma zamanına ilişkin bağıl dipolar ve skaler katkıları incelenmiştir. Karbon çekirdeği, proton çekirdeği ve metal iyon arasındaki mesafe T_1 ölçümlerinden tahmin edilmeyebilir. Çünkü durulmada dipolar etkileşme katkıları, sadece etkilenmiş çekirdekler ve paramanyetik iyon arasında olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda ligantın eşleşmemiş spin yoğunluğunun önemli bir katkı oluşturduğu ve bu katkıda iki varsayım da gösterilmiştir. 1. Varsayım; Paramanyetik iyon bağlarının varlığında enine durulma zamanı $T_{2p}^{-1} = npxT_{2M}^{-1}$ olduğu, ikinci varsayım ise; paramanyetik iyonda bağlanmış ligantın çekirdekleri için enine durulma zamanının sadece dipolar terim tarafından verildiği belirtilmiştir. Uygun bir test için T_{1p}/T_{2p} oranının, sadece dipolar etkileşmeye dayalı olduğunu ve $\tau_c=10^{-9}$ ilgi zamanının, tüm molekülün takla modülünü ifade ettiği ortaya konmuştur (Maskos 1981).

Konuyla ilgili diğer bir çalışmada ise, boyuna durulma oranlarını, Zn-karboksipeptidaz varlığında glisil-L-trosin protonları için ölçmüşlerdir. Seçici olmayan durulma oranlarının tersine, seçici durulma oranının enzimin bulunmasında duyarlı olduğunu bulmuşlardır. Seçici ve seçici olmayan boyuna durulma oranında, bağlı ve serbest ilgi zamanlarını hesaplamışlardır. Durulma mekanizmasının dipolar etkileşme dışında diğer mekanizmalar için ihmal edilebilir olduğu belirtilmiştir (Valensi 1981).

Ölçülen, spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanlarının T_1/T_2 oranlarını, literatür çalışmalarında, 400 MHz NMR spektrometresi ile 300 K'de dibenzo diaza 18-crown-6 eter ve türevlerindeki bazı piklerin spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma

2. KAYNAK ÖZETLERİ

zamanları ölçülmüştür. Dipolar etkileşmelere ait kullanılan durulma formüllerinin oranından ilgi zamanı τ için bir denklem türetilmiştir. İlgi zamanı $1/T_1=R_1$ ve $1/T_2=R_2$ olarak gösterilerek R_1/R_2 oranını, τ değerleri 0.2 ns ile 0.7 ns kullanarak elde edilmiştir. Molekülün farklı bölgelerindeki piklere ait, moleküler tumbling'in (takla hareketi) tüm grupların durulma mekanizmasında yaklaşık aynı değerlerinden dolayı, sorumlu olabileceği ileri sürülmüştür (Yılmaz 2006).

Konuyla ilgili diğer bir çalışmada ise; homojen olmayan manyetik alanlarda proton durulmasının genelleştirilmiş teorisi açıklanmıştır. Durulmanın üç asimtotik bölgesini en kısa karakteristik zaman skalasına bağlı olarak belirlemişler. Nümerik simülasyonlardan, T_1/T_2 oranı, eko uzay bağımlılığı gibi bölgelerde durulma özellikleri zaman skalasıyla belirlenir (Anand 2007).

DECPMG puls dizisi, örneğin manyetik alan gücünün bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü zaman T_1/T_2 oranı gözenek yüzeyi üzerinde moleküllerin kalma zamanlarını tahmin etmek için kullanılabilirliği belirtilmiştir. T_1/T_2 oranı gözeneklerde farklı sıvılar için yüzey etkileşiminin göreceli güçlerin sonucu olarak kullanılabilirliğini ve bu metodun durulma zamanlarının geniş bir aralığına dayalı olduğu ortaya konmuştur (Mitchell 2009).

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Aşağıda verilmiş olan Schiff baz türevleri Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümü Araştırma laboratuvarında özenle sentezlenmiş olup (Temel 2001, 2004), bu tez çalışmasında materyal olarak kullanıldı.

1. N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-diamino etan ($As(H_2L_{(1)})$)
2. N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-diamino propan ($Proas(H_2L_{(2)})$)
3. N,N'-Bis(salisiliden)-1,7-diamino heptan ($Heptaas(H_2L_{(3)})$)
4. N,N'-Bis(salisiliden)-1,8-diamino oktan ($Oktaas(H_2L_{(4)})$)
5. N,N'-Bis(salisiliden)-1,9-diamino nonan ($Nonaas(H_2L_{(5)})$)

3.1.1. Örneklerin Hazırlanması

Yukarıda verilen ligantların moleküler hareketini ve etkileşim türünü belirlemek amacıyla sıcaklığa bağlı T_1 ve T_2 ölçümleri için her bir liganttan 10 mg alınarak, 1 ml DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde ayrı ayrı çözdürülerek beş farklı çözelti oluşturuldu. Bu ligantlar 5mm'lik NMR tüplerine bırakılarak ağızları kapatıldı.

Kompleksleşme ölçümleri için ayrı ayrı 10 μ l (10^{-3} M) Ni(II), Zn(II) ve Co(II) iyon çözeltileri ile 80 μ l (10^{-3} M) N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-diamino etan, N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-diamino propan, N,N'-Bis(salisiliden)-1,7-diamino heptan, N,N'-Bis(salisiliden)-1,8-diamino oktan ve N,N'-Bis(salisiliden)-1,9-diamino nonan Schiff baz çözeltileri alınarak 5 mm'lik NMR tüplerine bırakıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Spin- Örgü Durulma Zamanlarının (T_1) Ölçülmesi

Spin-Örgü durulma zamanlarının ölçümleri, 400 MHz AVANCE BRUKER FT-NMR spektrometresinde Geri Dönüşüm (Inversion Recovery) Tekniği kullanılarak (180- τ -180) puls adımları ile gerçekleştirildi. τ gecikme zamanları (delay time) 40 ms, 80 ms, 160 ms, 240 ms, 360 ms, 500 ms, 750 ms, 1,5 s, 2,5 s, 3 s, 4 s, 6 s, 8 s ve 10 s arasında seçildi. Ligantların, T_1 ölçümleri 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 °C aralıklarında ölçüldü.

Sıcaklık değişimlerinde, örneklerin sıcaklıklarının kararlı hale gelmesi için 15 dakika beklenildi. Bu durumda her bir pike ait manyetizasyon bozunumunun üstel bir şekilde değiştiği gözlemlendi (Bkz Ek-1).

3.2.2. Spin – Spin Durulma Zamanlarının (T_2) Ölçülmesi

Bu ölçümler, 400 MHz AVANCE BRUKER FT-NMR spektrometresinde CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) puls tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. τ gecikme zamanları (delay time) 40 ms, 80 ms, 160 ms, 240 ms, 360 ms, 500 ms, 750 ms, 1 s, 1,5 s, 2,5 s, 3 s ve 4 s arasında seçildi. T_2 ölçümleri de 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 °C sıcaklıklarında ölçüldü ve örneklerin sıcaklıklarının kararlı hale gelmesi için 15 dakika beklenildi. Her bir pike ait manyetizasyon bozunumunun üstel bir şekilde değişmediği gözlemlendi (Bkz Ek-2).

3.2.3. Kompleks Yapının T_{1M} ölçümleri

Kompleksleşme ölçümleri, bağlanma tespit edilen pikler için 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklar da T_{1M} durulma zamanları ölçülerek yapıldı. τ gecikme zamanları (delay time) 100 ms, 200 ms, 400 ms, 600 ms, 800 ms, 1 s, 1,2 s, 1,6 s, 2 s, 3 s, 5 s ve 8 s arasında seçildi ve sıcaklık değişimlerinde 15 dakika beklenildi. Manyetizasyon bozunumunun üstel şekilde değiştiği gözlemlendi.

3.2.4. Sıcaklığa Bağlı Değişimlerde T_1 ve T_2 Durulma Zamanına Bağlı Olarak Aktivasyon Enerjisinin Bulunması

Günümüzde bir tepkimenin aktivasyon enerjisini hesaplamaya yönelik deneysel verilerle uyum gösterebilen kuramsal bir eşitlik henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle tepkimelerin aktivasyon enerjisi sadece deneysel çalışmalarla bulunabilir (Saçak 2004).

Çalışma ile ilgili yapılan hesaplamalarda benzer spinlerin dipolar etkileşmesi için kullanılan aşağıdaki denklemlerin logaritması alınarak elde edilişi gösterilmiştir.

$$\tau_c = \tau_o \exp(E_a/RT) \quad (3.1)$$

Denklem 3.1 ile verilen Arrhenius eşitliğinde, E_a , moleküler hareket için aktivasyon enerjisi; R, gaz sabiti ve T ise sıcaklığı karakterize etmektedir. $\omega_H^2 \tau_c^2 \ll 1$ olduğu aşırı daralma durumunda ise hesaplamalar aşağıda verilen denklemlerle sağlanır.

$$\frac{1}{T_1} = A \exp(E_a/RT) \quad (3.2)$$

$$\ln T_1 = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{T_2} = A \exp(E_a/RT) \quad (3.4)$$

$$\ln T_2 = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.5)$$

T_1 ve T_2 durulma zamanlarındaki A sabiti aynı olup değeri ise $A = \frac{15}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_o$ ile belirlenir. Proton-proton arasındaki yaklaşık r mesafeleri Angström (Å) değerlerinde olup bu değerler $r_{OH}=3 \text{ Å}$ (Scheiner 1991), $r_{CH}=2,18 \text{ Å}$ (Khan 1991), $r_{CH_2}=1.79 \text{ Å}$ (Ang 1974) $r_{aromatik}=2.54 \text{ Å}$ (Hwang 2002) olarak alınmıştır.

$1/T$ ye karşı çizilen $\ln T_1$ ve $\ln T_2$ grafiklerinden, $\ln T_1$ ve $\ln T_2$ 'nin $1/T$ 'ye doğrusal olarak bağlı olduğu ve aynı zamanda azalan eğime sahip olduğu görüldü.

3.2.5. Paramanyetik İyonlarda Sıcaklığa Bağlı Değişimlerde T_I Durulma Zamanına Bağlı Olarak Aktivasyon Enerjisinin Bulunması

Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi ile ilgili aşağıda verilen hesaplamalarda Solomon-Bloembergen tarafından türetilen paramanyetik iyonlarda dipolar etkileşme için kullanılan denklemin logaritmik yöntemle elde edilişi gösterilmektedir.

$$\tau_c = \tau_o \exp(E_a/RT) \quad (3.6)$$

$\omega_H^2 \tau_c^2 \ll 1$ olduğu aşırı daralma durumunda denklem aşağıdaki şekle indirgenebilir.

$$\frac{1}{\tau_{1M}} = A \exp(E_a/RT) \quad (3.7)$$

$$\ln T_{1M} = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.8)$$

Burada A, $A = \frac{3}{10} \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right) \frac{Y_N E_a^2 \mu_B^2}{r^6} \tau_o$ ifadesiyle belirlenir. r mesafesi ise yaklaşık olarak bağlanan pikler için; $r_{OH...M} = 1.98 \text{ \AA}$ (Marino 1973), $r_{CH...M} = 2.45 \text{ \AA}$ (Valensin 1982), olarak alınmıştır. $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln T_{1M}$ grafiğinden, $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ 'ye doğrusal olarak bağlı olduğu ve azalan bir eğime sahip olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda her bir pik için hesaplanan τ_c ilgi zamanı oranı, aynı zamanda Urry'e (1980) göre, $\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_M}$ eşitliğinde görüldüğü gibi kimyasal değiş-tokuş ilgi zamanı $1/\tau_M$ 'e eşittir. Daha önce yapılan çalışmalarda, kimyasal değiş-tokuş ilgi zamanı $1/\tau_M$ ile ΔG serbest enerji arasındaki bağıntı aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir (Marino 1973, Sandström 1982).

$$\frac{1}{\tau_M} = \frac{kT}{h} \left(e^{-\Delta G/RT} \right) \quad (3.9)$$

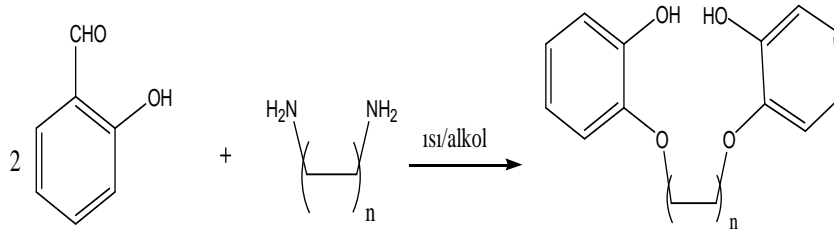
Burada, k boltzmann sabiti ($k: 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T sıcaklık ve h ise Planck sabitidir. Hesaplanan $1/\tau_M$ değeri ve diğer sabitler yerine yazılarak oluşan komplekslerin K_f denge oluşum sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan K_f değerlerini aşağıdaki denklemde yerine yazarak, kompleks bileşenlerin serbest enerji (ΔG) değerleri hesaplanmıştır.

$$\Delta G = -RT \ln K_f \quad (3.10)$$

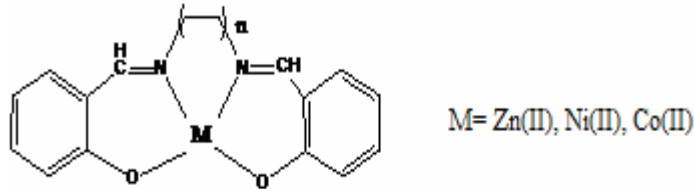
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Schiff Baz Ligantının Sentezi ve Bulguları

Schiff baz ligantlarının sentezi için öncelikle 0,2 mol Salisilaldehit 40 ml’de etanolde çözülür ve 2 boyunlu bir balona alınır. Daha sonra 0,1 mol 1,2-diamino etan, 1,3-diamino propan, 1,7-diamino heptan, 1,8-diamino oktan ve 1,9-diamino nonan etanolde çözülüp denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımı ile damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra 100 °C’de 30 dakika kadar reaksiyona devam edilir. Daha sonra oluşan sarı renkli çöken ürün vakumda süzülüp saf su ve etanol ile yıkanır ve sıcak etanol ile kristallendirilir.



Şekil 4.1. Schiff baz ligantlarının sentezi



Şekil 4.2. Schiff baz ligantlarından kompleks oluşumu

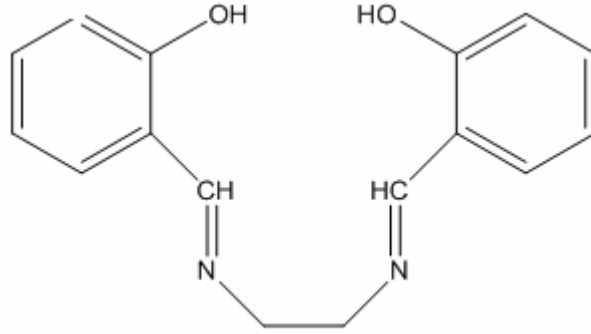
Saf Schiff baz ligantlarının proton ihtiva eden halkalarında mevcut olan Aromatik, OH, N=CH ve CH₂ gruplarının protonları ile ligantların kompleks halindeki OH ve N=CH gruplarının protonları incelendi.

4.1.1. N,N'-Bis (salisiliden) -1.2-Diamino Etan Ligantı Bulguları Ve Tartışma

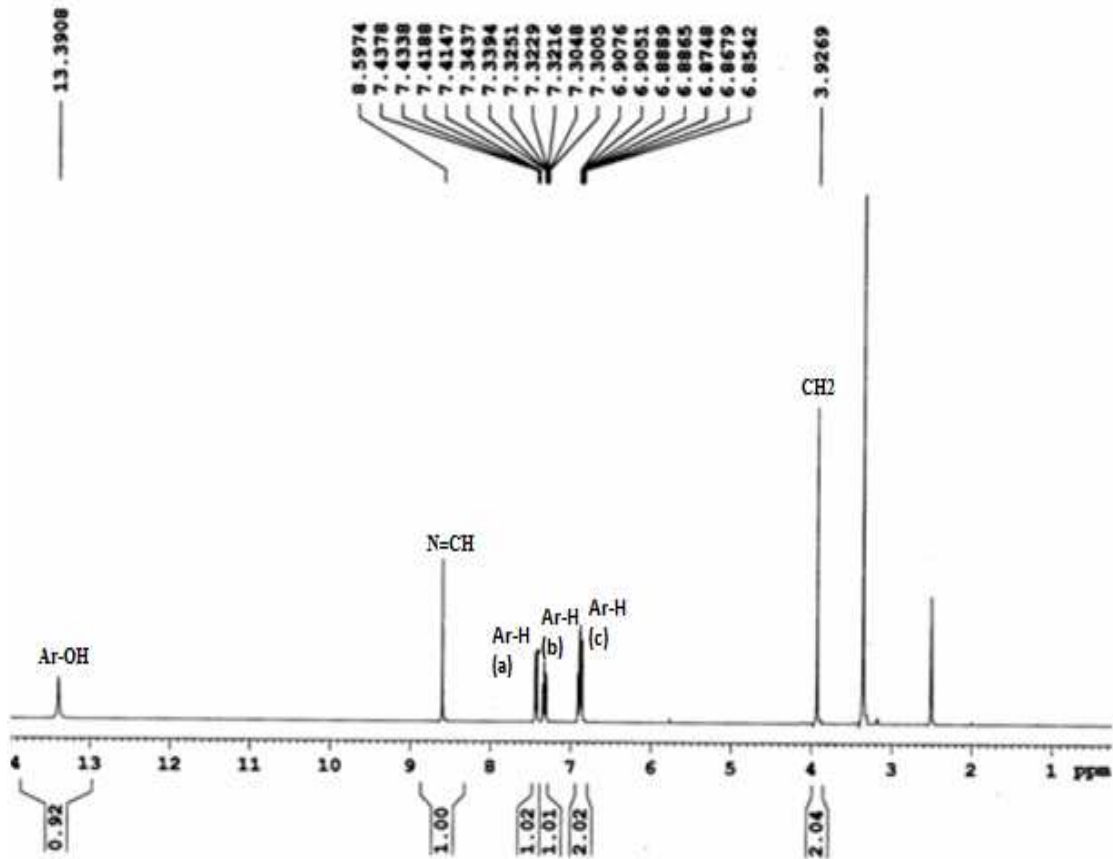
“N,N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan” As(H₂L₍₁₎) ligantının açık formülü Şekil 4.3.’te ve ¹H NMR spektrumu ise Şekil 4.4.’te görülmektedir. Bu ligantın kimyasal formülü C₁₆H₁₆N₂O₂, Moleküler ağırlığı ise 268,31g/mol’dür. Şekil 4.4’te ki spektrumda

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen, spin-örgü durulma zamanı (T_1) değerleri Çizelge 4.1.'de gösterildi.



Şekil 4.3.. As(H₂L₍₁₎) ligantının açık formülü



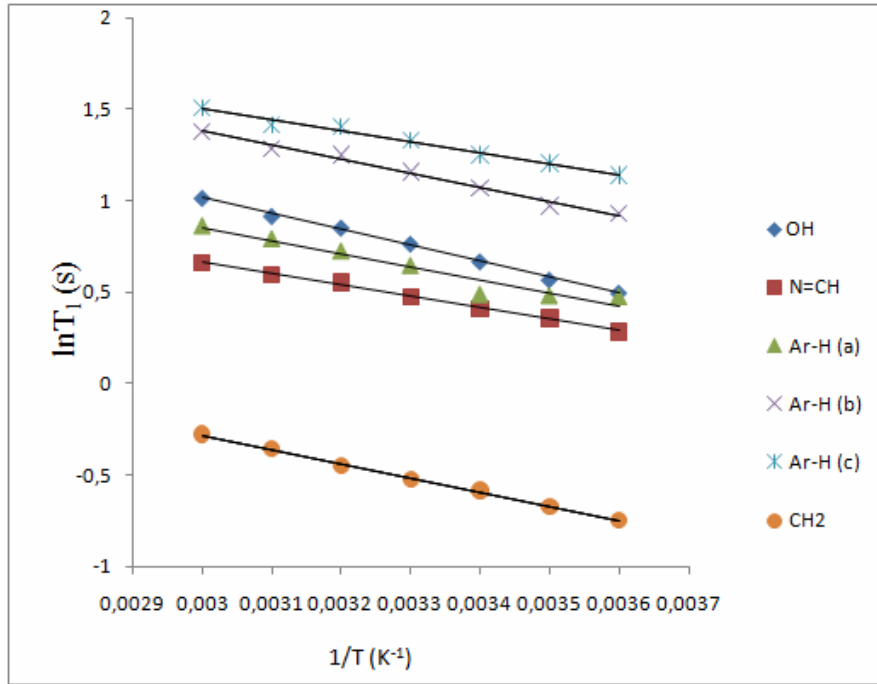
Şekil 4.4. As(H₂L₍₁₎) ligantının ¹H NMR spektrumu

¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 13.39(bs, 2H; Ar-OH), 8.60(s, 2H; N=CH), 7.44-7.30(m, 4H; Ar-H), 6.91-6.85(m, 4H; Ar-H), 3.92(s, 4H; N-CH₂)

Çizelge 4.1. As(H₂L₍₁₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|-----------------|
| 328 | 3,871 | 2,935 | 3,640 | 4,499 | 4,507 | 1,078 |
| 323 | 2,759 | 1,938 | 2,368 | 3,968 | 4,127 | 0,747 |
| 318 | 2,500 | 1,810 | 2,206 | 3,601 | 4,066 | 0,687 |
| 313 | 2,346 | 1,798 | 2,061 | 3,497 | 3,786 | 0,648 |
| 308 | 2,148 | 1,606 | 1,906 | 3,187 | 3,493 | 0,6016 |
| 303 | 1,951 | 1,509 | 1,627 | 2,919 | 3,339 | 0,5645 |
| 298 | 1,766 | 1,429 | 1,615 | 2,644 | 3,122 | 0,5164 |
| 293 | 1,643 | 1,328 | 1,605 | 2,528 | — | 0,4747 |

Çizelge 4.1.'deki verilerden yararlanılarak hesaplanan $\ln T_1$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.5.'te gösterildi.

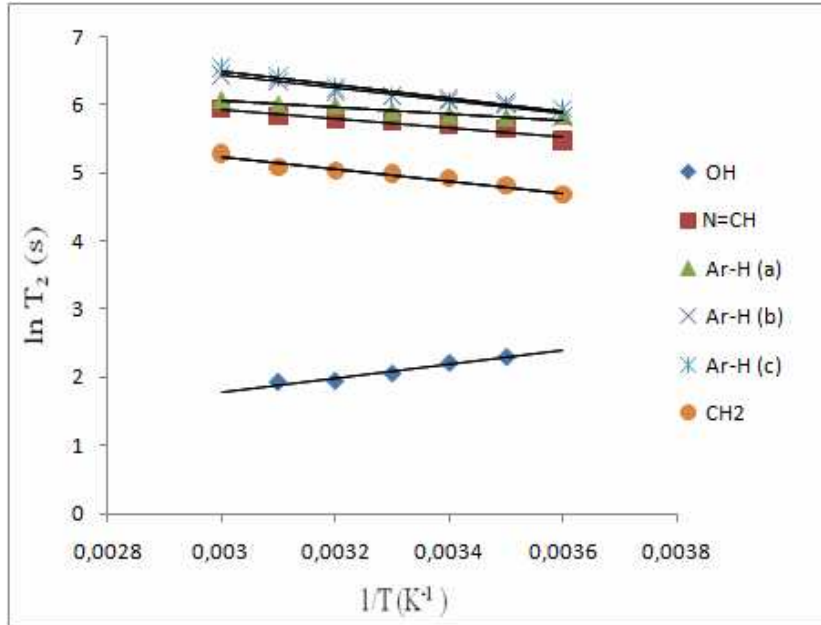
**Şekil 4.5.** As(H₂L₍₁₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Spin-spin durulma zamanı (T_2) değerleri Çizelge 4.2.'de ve bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak elde edilen $\ln T_2$ 'nin, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.6.'da gösterildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.2. As(H₂L₍₁₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T₂ durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ |
|------|-------|------|---------|---------|---------|-----------------|
| 323 | 6,899 | 344 | 405 | 575 | 614 | 172 |
| 318 | 7,02 | 351 | 398 | — | 519 | 153 |
| 313 | 7,83 | 347 | 436 | 460 | 461 | 148,9 |
| 308 | 9,149 | 324 | 389 | 445 | 428 | 139 |
| 303 | 10,05 | 317 | 366 | 421 | 404 | 123 |
| 298 | 40 | 237 | 341 | 339 | 385 | 108 |
| 293 | 13,1 | 274 | 366 | 424 | 409 | 109 |



Şekil 4.6. As(H₂L₍₁₎) ligantında gözlenen piklerin lnT₂'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi

Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanları değerleri arttığı için benzer spinler de dipol-dipol etkileşiminin baskın olduğu (Kirby 1996) varsayımına dayalı durulma mekanizmaları hesabından ve dipol-dipol etkileşmesinin meydana geldiği aşırı daralma bölgesi ($\omega^2\tau_c^2 \ll 1$) dikkate alınarak, Solomon-Bloembergen denklemlerinin elde edildiği bilinmektedir. Bu denklemlerde $\ln T_1$ ve $\ln T_2$ 'nin $1/T$ 'ye göre doğrusal ilişki vermeyeceği açıktır. Fakat aşırı daralma bölgesi ($\omega^2\tau_c^2 \ll 1$) dikkate alınarak $\ln T_1$ 'e karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edilmektedir. Bu doğruların eğimi $-E_d/R$ ifadesini verir ve grafiklere ait eğim verileri Çizelge 4.3.'te gösterildiği gibi bulundu.

Çizelge 4.3. As(H₂L₍₁₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_1 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln 1/A$ | R^2 |
|-----------------|---------------------------------------|--------------|---------------|---------------|
| OH | $\ln T_1 = 3,6239 - 869,48 \cdot 1/T$ | -869,48 | 3,6239 | $R^2 = 0,997$ |
| N=CH | $\ln T_1 = 2,5378 - 624,67 \cdot 1/T$ | -624,67 | 2,5378 | $R^2 = 0,996$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_1 = 3,0261 - 723,90 \cdot 1/T$ | -723,90 | 3,0261 | $R^2 = 0,939$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_1 = 3,6839 - 768,22 \cdot 1/T$ | -768,22 | 3,6839 | $R^2 = 0,988$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_1 = 3,2983 - 598,97 \cdot 1/T$ | -598,97 | 3,2983 | $R^2 = 0,987$ |
| CH ₂ | $\ln T_1 = 2,0533 - 778,23 \cdot 1/T$ | -778,23 | 2,0533 | $R^2 = 0,998$ |

Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_2$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında OH protonu dışında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Ancak OH protonunda artan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bunun nedeni OH protonunun molekül içerisinde yer değiştirmesi olabilir. Bu doğruların eğimi $-E_a/R$ ve OH protonunda E_a/R ifadesini vermektedir. Bu doğruların eğim verileri ise Çizelge 4.4.'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. As(H₂L₍₁₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_2 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln 1/A$ | R^2 |
|-----------------|-------------------------------------|--------------|---------------|---------------|
| OH | $\ln T_2 = -1,226 + 1005 \cdot 1/T$ | 1005 | -1,226 | $R^2 = 0,952$ |
| N=CH | $\ln T_2 = 7,987 - 682,8 \cdot 1/T$ | -682,8 | 7,987 | $R^2 = 0,944$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_2 = 7,400 - 450 \cdot 1/T$ | -450 | 7,400 | $R^2 = 0,912$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_2 = 9,205 - 925 \cdot 1/T$ | -925 | 9,205 | $R^2 = 0,952$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_2 = 9,478 - 996,4 \cdot 1/T$ | -996,4 | 9,478 | $R^2 = 0,954$ |
| CH ₂ | $\ln T_2 = 7,908 - 889,2 \cdot 1/T$ | -889,2 | 7,908 | $R^2 = 0,954$ |

Bu çizelgelerden elde edilen aktivasyon enerjileri (E_a) ve $\tau_c = \tau_o \exp(E_a/RT)$ denklemini kullanarak kesişim noktası olan n değerlerinden hesaplanan ilgi zamanları (τ_o , τ_c) değerleri T_1 için Çizelge 4.5.'te ve T_2 için de Çizelge 4.6.'da sunuldu.

Çizelge 4.5. As(H₂L₍₁₎) ligantının 20 °C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H (a) | Ar-H (a) | Ar-H (a) | CH ₂ |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E_a (kcal/mol) | 1,725 | 1,239 | 1,436 | 1,524 | 1,188 | 1,544 |
| τ_o (s) | $2,28 \times 10^{-11}$ | $0,99 \times 10^{-11}$ | $1,51 \times 10^{-11}$ | $0,78 \times 10^{-11}$ | $1,13 \times 10^{-11}$ | $0,48 \times 10^{-11}$ |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

| | | | | | | |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| τ_c (s) | $4,45 \times 10^{-10}$ | $0,84 \times 10^{-10}$ | $1,78 \times 10^{-10}$ | $1,08 \times 10^{-10}$ | $0,87 \times 10^{-10}$ | $0,68 \times 10^{-10}$ |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|

Çizelge 4.6. As(H₂L₍₁₎) ligantının 20 °C’de T₂ ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H (a) | Ar-H (a) | Ar-H (a) | CH ₂ |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E _a (kcal/mol) | 1,994 | 1,355 | 0,893 | 1,836 | 1,977 | 1,764 |
| τ _o (s) | $2,9 \times 10^{-9}$ | $4,26 \times 10^{-11}$ | $1,9 \times 10^{-10}$ | $3,1 \times 10^{-11}$ | $2,4 \times 10^{-11}$ | $1,4 \times 10^{-11}$ |
| τ _c (s) | $0,91 \times 10^{-9}$ | $4,3 \times 10^{-10}$ | $8,8 \times 10^{-10}$ | $7,2 \times 10^{-10}$ | $7,2 \times 10^{-10}$ | $2,9 \times 10^{-10}$ |

‘N,N’-Bis(salisiliden)-1,2-diamino etan’’ ligantının farklı sıcaklıklarda ölçülen 1/T₁=R₁ ve 1/T₂=R₂ durulma zamanlarının 20 °C’deki oranından her bir pik için hesaplanan τ_c ilgi zamanı değerleri ve R=R₁/R₂ oranları, Çizelge 4.7.’de gösterildi. R₁/R₂ oranı ile ilgili teorik detaylar Ek-3’de verildi.

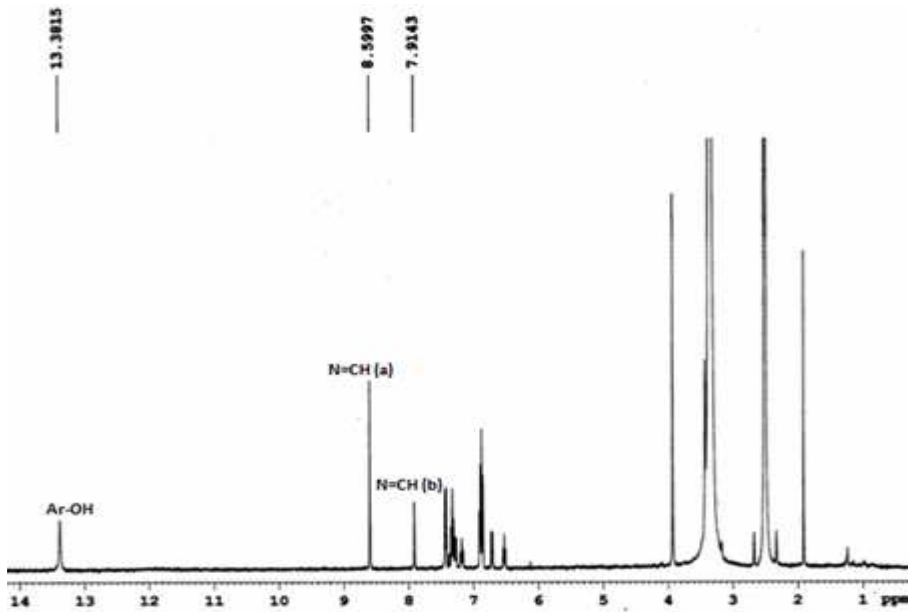
Çizelge 4.7. As(H₂L₍₁₎) ligantında 20 °C’ de gözlenen piklerin 1/T₁ ve 1/T₂ oranlarının R ve τ_c değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H (a) | Ar-H (a) | Ar-H (a) | CH ₂ |
|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1/T ₁ (s ⁻¹) | 0,6086 | 0,753 | 0,6230 | 0,395 | 0,320 | 2,107 |
| 1/T ₂ (s ⁻¹) | 76,335 | 3,65 | 2,732 | 2,358 | 2,444 | 9,174 |
| R | 0,00398 | 0,103 | 0,114 | 0,08386 | 0,0655 | 0,1148 |
| τ _c (s) | $5,11 \times 10^{-9}$ | $8,12 \times 10^{-10}$ | $7,507 \times 10^{-10}$ | $9,423 \times 10^{-10}$ | $11,1 \times 10^{-10}$ | $7,467 \times 10^{-10}$ |

Tez çalışması kapsamında elde edilen Ligantlardaki OH ve N=CH grubunun protonları moleküler arası dipol-dipol etkileşmesinden etkilenirken, aromatik halka ve CH₂ grubunun protonları ise molekül içi dipol-dipol etkileşmesinden etkilenmektedir. Gottshalk’a (2001) göre, ¹H NMR durulma zamanları molekül içi ve moleküler arası dipol-dipol etkileşimi tarafından tetiklenmektedir. Bu bulgulardan hareketle, sıcaklığın artmasıyla durulma zamanları değerleri arttığı için dipol-dipol etkileşme mekanizması daha baskındır. Bu mekanizma nedeni ile durulma olayı aşırı daralma koşulunda meydana gelir. Ancak OH protonu sıcaklığın artmasıyla T₂ ölçümlerinde azaldığı için, etkileşme mekanizması spin rotasyon olarak görülür. Fakat OH protonunun ligantta hem oynak molekül olarak gösterilmesi hem de hesaplamalarda ilgi zamanı τ_c=10⁻⁹ s değerinde çıkması nedeniyle spin rotasyon mekanizması olduğu söylenemez. Hareketi modüle eden τ_c, dipolar etkileşmeye dayalı olan ilgi zamanıdır (Rusnak, 1976) ve Debye teorisinden

ortaya çıkan karakteristik zaman ile yakından ilişkilidir (Bloembergen). Dipolar mekanizmada durulma zamanı çizgi aralığı için en iyi ilgi zamanı 10^{-7} - 10^{-11} s'dir (Lambert 2003). Bu aralıkta ligant veya kompleks moleküler takla hareketi yapar. Crown eter durulma zamanı çalışmalarında da $\tau_c=10^{-9}$ s olarak hesaplanmış ve baskın olan hareketin moleküler takla hareketi olduğu belirtilmiştir (Yılmaz 2006). Çalışmamızda T_1 ölçümlerinde ve T_2 ölçümlerindeki OH protonu hariç, tüm moleküller için ilgi zamanı değerleri $\tau_c=10^{-10}$ s olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden yararlanılarak tüm moleküllerin moleküler takla hareketi yaptığı söylenebilir. Teorik olarak, $R_1=1/T_1$ ve $R_2=1/T_2$ rölaksasyon oranından hesapladığımız τ_c değerleri de deneysel hesaplamalarımızı doğrulamaktadır. Materyal kısmında belirtilen proton-proton arasındaki mesafeleri, R_1/R_2 oranı kullanılarak bu değerlere yakın değerler elde edildi. Çünkü R_1/R_2 oranı, sadece dipolar etkileşmeye dayalıdır (Maskos 1981). Farklı sıcaklıklarda ölçülen R_1/R_2 oranları, durulma denklemlerinde bilinmeyen proton-proton arasındaki mesafeyi (Bakmutov 2004), gözenek yüzeyi üzerindeki moleküllerin kalma zamanlarını tahmin etmede (Anand 2007) ve eko uzay bağımlılığı gibi durulma bölgelerinin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilir (Mitchell 2009).

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan’’ ligantından 80 μ l (mikro litre) ve Ni(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşan kompleksin ($NiL_{(1)}$) 1H NMR spektrumu Şekil 4.7.’de gösterildi. Bu spektrumda OH ve N=CH pikleri için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} (paramanyetik iyonlar için spin-örgü durulma zamanları) değerleri Çizelge 4.8.’de sunuldu.



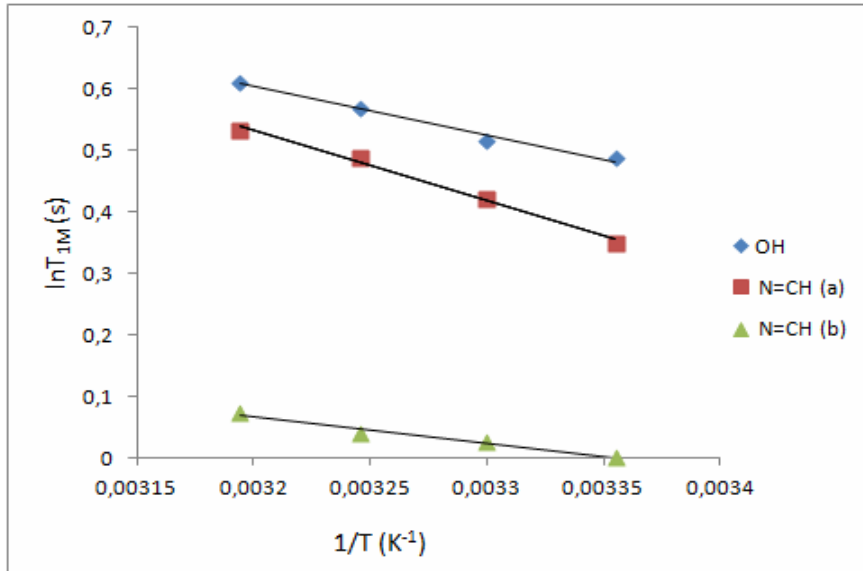
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 4.7 NiL₍₁₎ kompleksinin ¹H NMR spektrumu

Çizelge 4.8. NiL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri

| T (K) | OH | N=CH (a) | N=CH (b) |
|-------|-------|----------|----------|
| 313 | 1,839 | 1,072 | 1,077 |
| 308 | 1,766 | 1,627 | 1,043 |
| 303 | 1,674 | 1,523 | 1,026 |
| 298 | 1,629 | 1,419 | 1,002 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{1M}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.8.'de gösterildi. Paramanyetik prob kullanıldığı zaman, sadece dipolar terime ihtiyaç duyulduğundan ve durulma zamanlarının sıcaklıkla artması, benzer olmayan spinlerde dipol-dipol etkileşim mekanizması varsayımına dayalı aşırı daralma bölgesi ($\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$) dikkate alınarak durulma mekanizmaları hesabından, Solomon-Bloembergen tarafından türetilen paramanyetik iyonlarda dipolar etkileşme denklemleri elde edilir. Bu denklemlerde $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ 'ye göre doğrusal ilişki vermeyeceği açıktır. Ancak aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_{1M}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki vardır. Bu doğruların eğimi, $-E_a/R$ ifadesini verir.



Şekil4.8. NiL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Hesaplama yapmak için kullanılan bu teorik açıklamalar, genel bir açıklama olup, bu tez çalışmasındaki diğer oluşan kompleks yapılar için de geçerlidir. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.9.'da gösterildi.

Çizelge 4.9. NiL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------|------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 3,088 - 776,7*1/T$ | -776,7 | 3,088 | $R^2 = 0,9848$ |
| N=CH(a) | $\ln T_{1M} = 4,1798 - 1140,1*1/T$ | -1140,1 | 4,179 | $R^2 = 0,9928$ |
| N=CH(b) | $\ln T_{1M} = 1,4546 - 433,3*1/T$ | -433,3 | 1,454 | $R^2 = 0,9816$ |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak, (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri hesaplandı. Bulunan ilgi zamanı değerinden $1/\tau_c = 1/\tau_M$ eşitliği kullanılarak $1/\tau_M$ (kimyasal değiş-tokuş ilgi zamanı oranı) hesaplandı. Bu değer kullanılarak da ΔG_f (serbest enerji) ve K_f (oluşum denge sabiti) değerleri bulundu ve Çizelge 4.10.'da gösterildi.

Çizelge 4.10. NiL₍₁₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

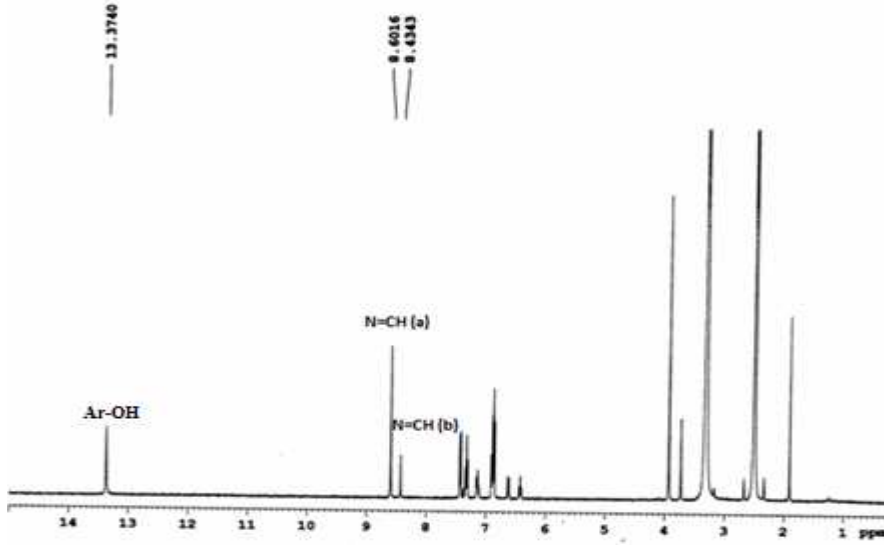
| | OH | N=CH (a) | N=CH (b) |
|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 1,541 | 2,262 | 0,86 |
| τ_o (s) | $3,73 \times 10^{-9}$ | $4,5 \times 10^{-9}$ | $6,86 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $5,1 \times 10^{-8}$ | $2,1 \times 10^{-7}$ | $2,93 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,96 \times 10^7$ | $4,76 \times 10^6$ | $3,41 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,490 | 8,327 | 8,526 |
| K_f (L/Mol) | 316×10^3 | 130×10^4 | 181×10^4 |

N,N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan ligantın Ni(II) kompleks yapısının paramanyetik iyonlar için spin-örgü durulma zamanı T_{1M} 'in sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlendi. Bu değişimin komplekste hızlı bir değiş-tokuşa neden olduğu söylenebilir. Marino ve çalışma arkadaşlarına (1973) göre durulma oranı, yavaş değiş-tokuş işleminde sıcaklığın artması ile arttığı için tüm molekülün moleküler takla hareketi yaptığı belirtilmiştir. Hızlı değiş tokuş hareketi, hem $1/\tau_M$ değerinin 10^4 'ten büyük çıkmasından dolayı Bain (1999), hem de sıcaklığın artmasıyla durulma oranları azaldığı için söz konusudur. Bu çalışmamızda $1/\tau_M$ değerini $10^6 - 10^7$ aralığında hesaplandı. Hızlı değiş-tokuş durumunda tüm molekülün moleküler takla hareketi yaptığı söylenebilir. Kompleksin 1H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH piki iki farklı yerde görüldü. Yeni, pikin oluşması kompleksleşmenin olduğunun işaretidir. Ligantın ve kompleksin 1H NMR

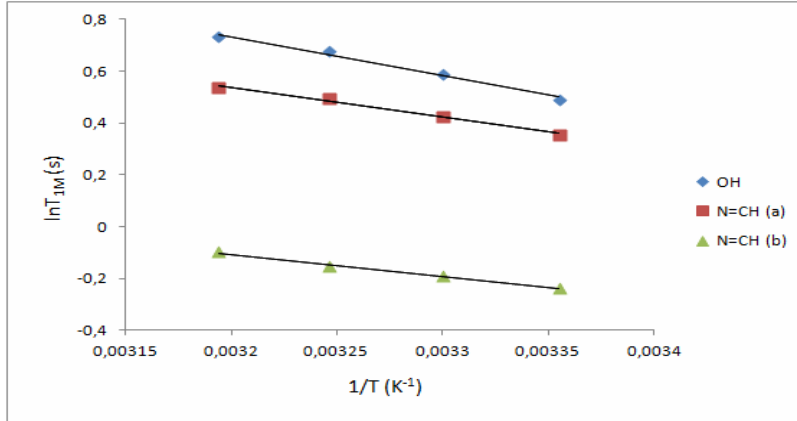
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

spektrumlarına bakıldığında N=CH(b) piki için, oluşan kompleksleşmenin piki olduğunu söyleyebiliriz. Ni(II) iyonunun etrafında elektron yoğunluğu arttığı için yeni oluşan pikin yukarı alana kaydığını belirtebiliriz. Kumari'ye (2009) ve Asadi'ye (2010) göre ise, N=CH pikinin singlet olarak görülmesinin nedeni bütün bu protonlar için manyetik çevrenin aynı olduğu ve bu kompleks yapıda düzlemsel bir ligantın olduğu belirtilmiştir. Raman'a (2010) göre de metal komplekslerin güçlü bağlanma türünün aromatik fenil zincir vasıtasıyla π - π etkileşmesinden olabileceği belirtilmiştir. Diamanyetik özellik gösteren kompleks yapının NMR spektrumu alındığına göre, kullanılan iyonların Schiff baz ligantı ile oluşan kompleks yapılarının diamanyetik özellik gösterdiği söylenebilir. Gehad (2005) ve Asadi'ye (2011) göre, ^1H NMR spektrumunda Ni(II) kompleksleri Schiff baz ligantında diamanyetik özellik göstermektedir. Bloombergen'e göre (1947), paramanyetik prob kullanılarak yapılan bir çalışmada, oda sıcaklığında en ideal ilgi zamanı aralığı $10^{-6} - 10^{-8}$ s olduğu belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında hareketi belirleyen τ_c ilgi zamanı ligantın kompleks yapısında incelenen protonlarında $10^{-7} - 10^{-8}$ s aralığında heaplandı. Kompleks yapıda gözlenen protonların hareketleri arasındaki ilişki; OH>N=CH(a)>N=CH(b)'dir. Bunun fiziksel anlamı, OH protonu daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuş işlemi hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasındaki ilişki ise N=CH(a)>OH>N=CH(b) şeklinde olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda N=CH(a) protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında; N=CH(b)>N=CH(a)>OH ilişkisi vardır. ΔG negatif (-) değerli olmasından dolayı reaksiyon kendiliğinden oluşmaktadır. Bu durumda kompleksleşmenin piki olan N=CH(b)'nin protonunun daha çok etkilendiği görülmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH(b)>N=CH(a)>OH'dır. Kompleksleşme oluşumu N=CH(b) protonunda daha fazla olmaktadır.

‘N, N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan’’ ligantından 80 μl ve Zn(II) iyonundan 10 μl alınarak oluşan kompleksin ($\text{ZnL}_{(1)}$) ^1H NMR spektrumu Şekil 4.9.'da gösterildi. Ligantın Ni(II) iyonu ile kompleks yapısında geçen ve daha önce verilmiş olan hesaplama yöntemi, burada da geçerlidir. Ölçülen T_{1M} değerleri Çizelge 4.11.'de gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak bulunan $\ln T_{1M}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.10.'da gösterildi. Bu komplekste de, $\ln T_{1M}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi ve eğim verileri Çizelge 4.12.'de gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden, kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f (serbest enerji), K_f (oluşum denge sabiti) ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.13.'de gösterildi.

Şekil 4.9. ZnL₍₁₎ kompleksinin ¹H NMR spektrumuÇizelge 4.11. ZnL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri

| T(K) | OH | N=CH (a) | N=CH (b) |
|------|-------|----------|----------|
| 313 | 2,097 | 1,707 | 0,907 |
| 308 | 1,965 | 1,643 | 0,858 |
| 303 | 1,802 | 1,528 | 0,826 |
| 298 | 1,635 | 1,426 | 0,788 |

Şekil 4.10. ZnL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimiÇizelge 4.12. ZnL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------|--|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 5,5485 - 1504,9 \cdot 1/T$ | -1504,9 | 5,5485 | $R^2 = 0,9895$ |
| N=CH(a) | $\ln T_{1M} = 4,1904 - 1141,8 \cdot 1/T$ | -1141,8 | 4,1904 | $R^2 = 0,9865$ |
| N=CH(b) | $\ln T_{1M} = 2,6313 - 885,7 \cdot 1/T$ | -885,7 | 2,6313 | $R^2 = 0,9936$ |

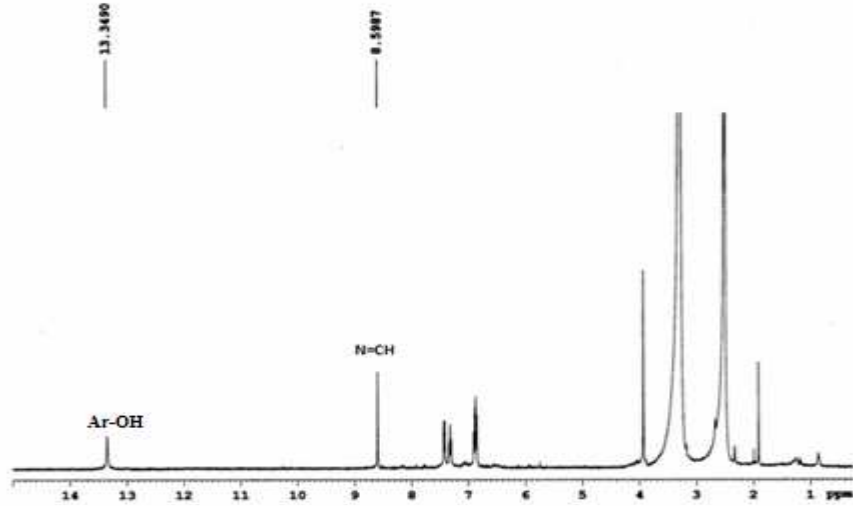
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.13. ZnL₁ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH (a) | N=CH (b) |
|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,99 | 2,264 | 1,76 |
| τ_o (s) | $3,19 \times 10^{-10}$ | $2,21 \times 10^{-9}$ | $2,12 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $4,98 \times 10^{-8}$ | $1,02 \times 10^{-7}$ | $4,12 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,008 \times 10^7$ | $9,80 \times 10^6$ | $2,43 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,477 | 8,315 | 8,728 |
| K_f (L/mol) | $309,13 \times 10^3$ | $127,25 \times 10^4$ | $255,7 \times 10^4$ |

Elde edilen kompleksin T_{IM} durulma zamanı değerleri, sıcaklığın artmasıyla arttığı için baskın olan etkileşme dipol-dipol etkileşmesidir. Bu komplekste de hızlı değiş-tokuş olayı söz konusudur. Kompleksin 1H NMR spektrumuna bakıldığında N=CH pikinin iki ayrı yerde görüldüğü, ancak ligantın Zn(II) kompleksinin Ni(II) kompleksine göre piklerin birbirine daha yakın olduğu görüldü. Bunun nedeni olarak iyonların kimyasal özelliklerinin farklı olması ve Ni(II) iyonunun Zn(II) iyonuna göre daha güçlü bağlandığı söylenebilir. Hesaplarımızın sonucuda bu bağlanmayı desteklemektedir. Ancak, hesaplarımıza göre N=CH(b) protonunun Zn(II) iyonunda daha güçlü bir kompleks yapı oluşturduğu görüldü. Kompleks yapıda protonların hareketleri arasındaki ilişki; OH>N=CH(a)>N=CH(b)'dir. Bunun fiziksel anlamı, OH protonu daha hızlı hareket etmekte ve ligantın iyon değiş-tokuş işlemi hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında ise OH>N=CH(a)>N=CH(b) ilişkisi bulunmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında ise N=CH(b)>N=CH(a)>OH ilişkisi vardır. Bu durumda, kompleksleşmede N=CH(b) protonunun daha çok etkilendiği görülmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH(b)>N=CH(a)>OH'dır. Kompleks yapılanma işlemi N=CH(b) protonunda daha fazla olmaktadır. Bu kompleks yapı içinde, kompleksin moleküler takla hareketi yaptığını söyleyebiliriz.

'N, N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan'' ligantından 80 μ l ve Co(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşan kompleksin (CoL₍₁₎) 1H NMR spektrumu Şekil 4.11.'de gösterildi. Daha önce ligantın Ni(II) iyonu ile kompleks yapısında kullanılan hesaplama yöntemi burada da geçerlidir.

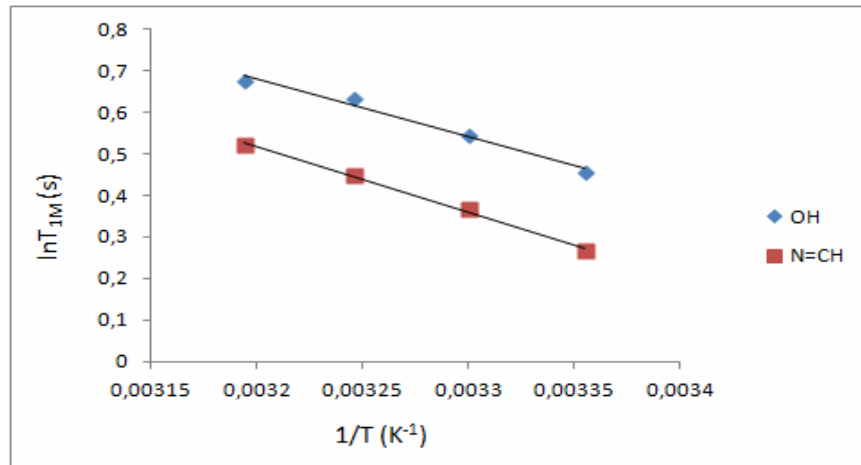


Şekil 4.11. $CoL_{(1)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu

Ölçülen T_{IM} değerleri Çizelge 4.14.'de verildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.12.'de gösterildi. Bu kompleks yapıda da $\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.15.'de gösterildi.

Çizelge 4.14. $CoL_{(1)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T (K) | OH | N=CH |
|-------|-------|-------|
| 313 | 1,969 | 1,682 |
| 308 | 1,884 | 1,568 |
| 303 | 1,723 | 1,431 |
| 298 | 1,571 | 1,303 |



Şekil 4.12. $CoL_{(1)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.15. CoL₍₁₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 5,1786 - 1405,4*1/T$ | -1405,4 | 5,1786 | $R^2 = 0,983$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 5,5806 - 1582,4*1/T$ | -1582,4 | 5,5806 | $R^2 = 0,9948$ |

Bu çizelgedeki verilerden hareketle kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f (serbest enerji), K_f (oluşum denge sabiti) ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.16.'da görülmektedir.

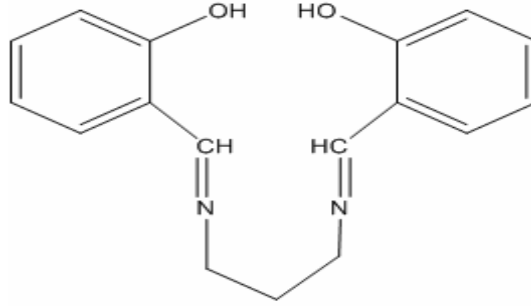
Çizelge 4.16. CoL₍₁₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,79 | 3,14 |
| τ_o (s) | $4,62 \times 10^{-10}$ | $1,11 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $5,16 \times 10^{-8}$ | $2,24 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,94 \times 10^7$ | $4,46 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,493 | 8,369 |
| K_f (L/mol) | $320,3 \times 10^3$ | 139×10^4 |

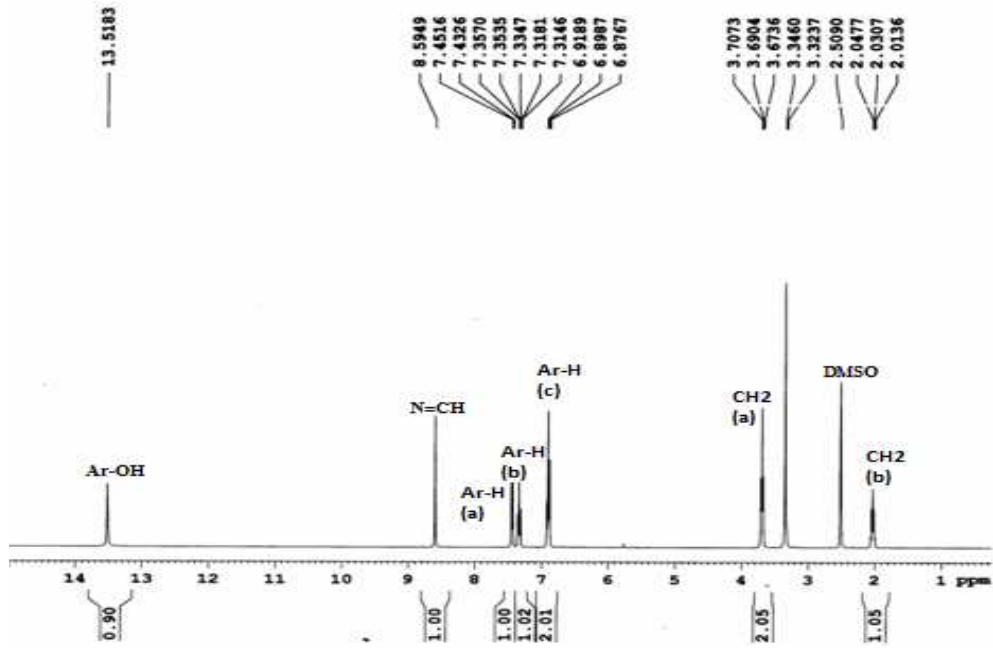
Önceki kompleks yapıdaki moleküllerde olduğu gibi burada da dipolar etkileşme mekanizması baskın olarak gözlemlendi. Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH pikinin Ni(II) ve Zn(II) komplekslerindeki gibi yeni piki görülmedi. Fakat, N=CH pikinin Co(II) ile kompleksleşmesi sonucu şiddetinin azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni olarak bu protonlar için manyetik çevrenin benzer olmadığını ve pikin şiddetinin azalması nedeniyle kompleksleşmenin olduğunu söyleyebiliriz. OH pikinde şiddetinde diğer kompleks yapıdaki piklere göre azaldığı görüldü. Bunun muhtemel nedeni ise, Co(II) iyonunun diğer iyonlara göre ligantta daha güçlü bir kompleks yapı oluşturmasıdır ve yapmış olduğumuz hesaplamalarında bunu desteklediği belirlendi. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki ise OH>N=CH'dır. Demek oluyor ki, OH protonu daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuş işlemi bu protonda hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında büyüklük sırası N=CH>OH şeklinde olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda N=CH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında N=CH>OH ilişkisi vardır. Bu durumda N=CH protonunun daha çok etkilendiği görülmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki N=CH>OH'dır. Kompleks yapı oluşumu N=CH protonunda daha fazla olmaktadır.

4.1.2. N, N'-Bis(salisiliden)-1.3-Diamino Propan Ligantı Bulguları Ve Tartışma

“N, N'-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan” Proas(H₂L₍₂₎) ligantının açık formülü Şekil 4.13.’te ve ¹H NMR spektrumu ise Şekil 4.14.’te gösterildiği gibidir. Ligantın kimyasal formülü C₁₇H₁₈N₂O₂, moleküler ağırlığı ise 282,34 g/mol’dür. Bu spektrumda yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T₁ değerleri Çizelge 4.17.’de gösterildi.



Şekil:4.13. Proas(H₂L₍₂₎) ligantının açık formülü



Şekil 4.14. Proas(H₂L₍₂₎) ligantının ¹H NMR Spektrumu

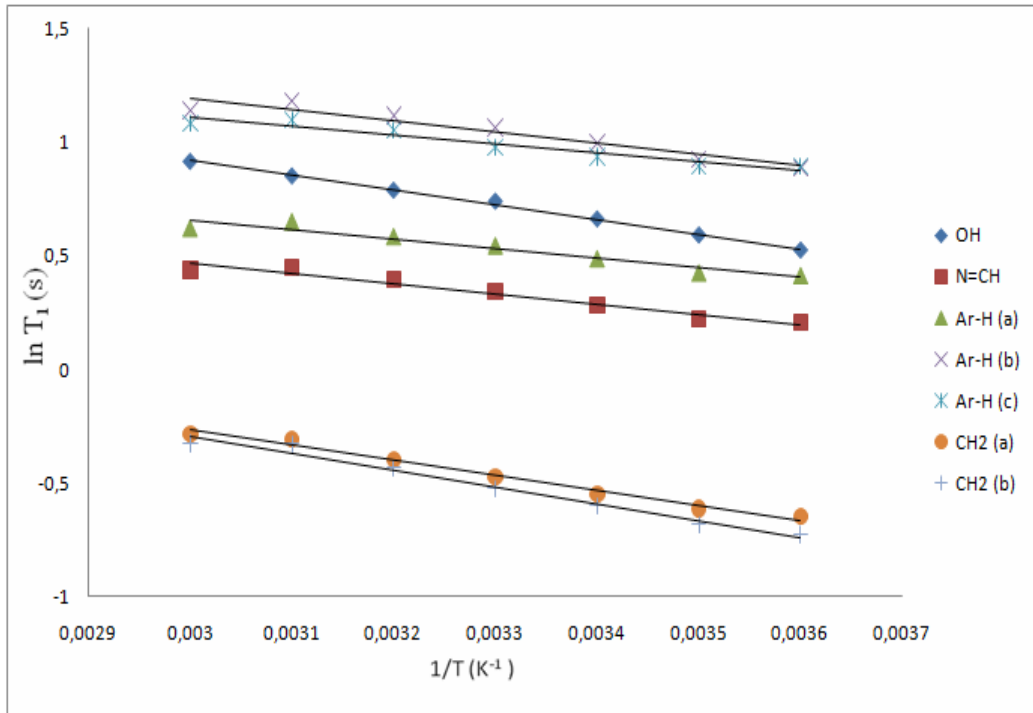
¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 13.51(bs, 2H; Ar-OH), 8.59(s, 2H; N=CH), 7.45-7.31(m, 4H; Ar-H), 6.92-6.88(m, 4H; Ar-H), 3.69(t, 4H, J=6.74Hz; N-CH₂), 2.03(t, 2H, J=6.74Hz; CH₂-CH₂-CH₂)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.17. Proas(H₂L₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|
| 323 | 2,498 | 1,547 | 1,856 | 3,124 | 2,952 | 0,754 | 0,722 |
| 318 | 2,344 | 1,569 | 1,910 | 3,250 | 2,998 | 0,737 | 0,721 |
| 313 | 2,201 | 1,488 | 1,791 | 3,055 | 2,859 | 0,674 | 0,649 |
| 308 | 2,097 | 1,411 | 1,722 | 2,898 | 2,659 | 0,6252 | 0,592 |
| 303 | 1,940 | 1,326 | 1,627 | 2,704 | 2,545 | 0,577 | 0,649 |
| 298 | 1,807 | 1,246 | 1,530 | 2,513 | 2,448 | 0,543 | 0,505 |
| 293 | 1,691 | 1,228 | 1,513 | 2,426 | 2,444 | 0,524 | 0,484 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_1$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.15.'te gösterilmiştir.

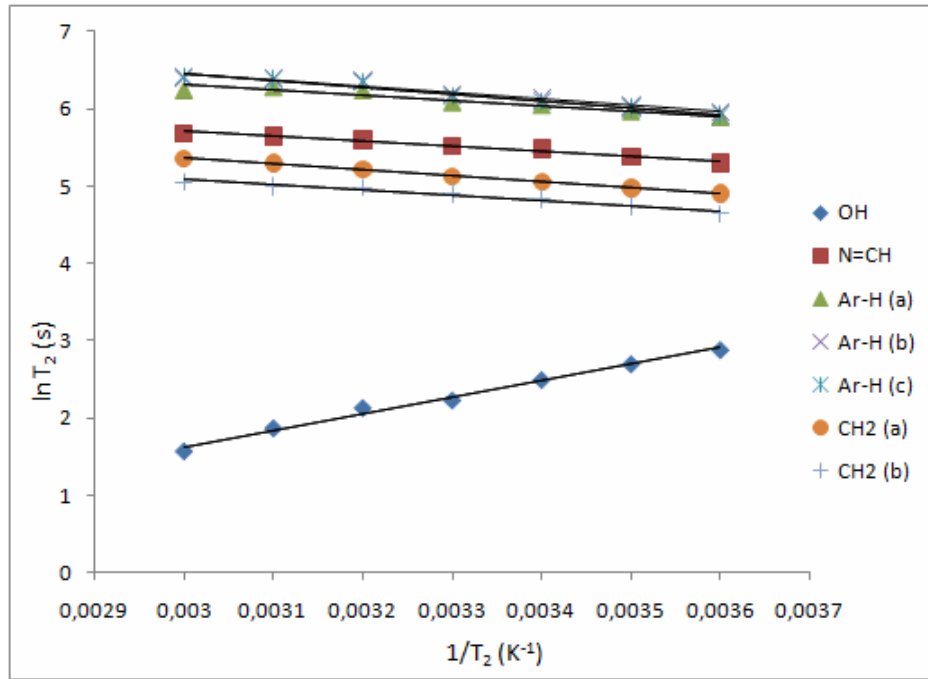


Şekil 4.15. Proas(H₂L₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

T_2 değerleri Çizelge 4.18.'de ve bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_2$ 'nin, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.16.'da görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanı arttığından diğer ligantlardaki etkileşme mekanizması durumu burada da geçerlidir. Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_1$ 'e karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edilir. Bu doğruların eğimi $-E_a/R$ ifadesini verir. Eğimlere ait veriler Çizelge 4.19.'da görülmektedir.

Çizelge 4.18. Proas(H₂L₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T₂ durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|
| 320 | 6,507 | 282,3 | 539 | 600 | 592 | 200 | 148,2 |
| 315 | 8,45 | 273 | 517 | 583 | 576 | 185 | 146 |
| 310 | 10,21 | 252,1 | 441,7 | 491 | 476 | 167 | 135 |
| 305 | 12,14 | 241,3 | 421,2 | 460 | 450 | 156 | 126 |
| 300 | 14,98 | 218,5 | 388 | 421 | 410 | 145 | 115 |
| 295 | 17,87 | 201,2 | 358,2 | 386 | 374 | 135 | 104 |
| 293 | 19,06 | 202,5 | 359,6 | 405,1 | 434,2 | 126,4 | 53,24 |

**Şekil 4.16.** Proas(H₂L₍₂₎) ligantında gözlenen piklerin lnT₂'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi**Çizelge 4.19.** Proas(H₂L₍₂₎) ligantının E_a ve τ_o, τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan lnT₁'in 1/T sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_1 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|---------------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| OH | $\ln T_1 = 2,8668 - 648,97 \cdot 1/T$ | -648,97 | 2,8668 | $R^2 = 0,997$ |
| N=CH | $\ln T_1 = 1,8294 - 453,24 \cdot 1/T$ | -453,24 | 1,8294 | $R^2 = 0,952$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_1 = 1,8897 - 411,68 \cdot 1/T$ | -411,68 | 1,8897 | $R^2 = 0,934$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_1 = 2,6871 - 498,22 \cdot 1/T$ | -498,22 | 2,6871 | $R^2 = 0,924$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_1 = 2,2728 - 388,65 \cdot 1/T$ | -388,65 | 2,2728 | $R^2 = 0,931$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_1 = 1,7243 - 663,59 \cdot 1/T$ | -663,59 | 1,7243 | $R^2 = 0,985$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_1 = 1,9338 - 742,61 \cdot 1/T$ | -742,61 | 1,9338 | $R^2 = 0,978$ |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_2$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında OH protonu hariç azalan eğimli doğrusal bir ilişki, OH protonunda ise artan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bunun nedeni OH protonunun molekül içerisinde yerdeğiştirmesi olabilir. Bu doğruların eğimleri ile ilgili veriler Çizelge 4.20.'dedir. Bu çizelgeden elde edilen aktivasyon enerjileri (E_a) ilgi zamanları (τ_o, τ_c) değerleri T_1 için Çizelge 4.21.'de ve T_2 için Çizelge 4.22.'de sunuldu.

Çizelge 4.20. Proas($H_2L_{(2)}$) ligantının E_a ve τ_o, τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_2 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|-------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| OH | $\ln T_2 = -4,740 + 2124*1/T$ | 2124 | -4,740 | $R^2 = 0,990$ |
| N=CH | $\ln T_2 = 7,614 - 636,4*1/T$ | -636,4 | 7,614 | $R^2 = 0,977$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_2 = 8,363 - 685*1/T$ | -685 | 8,363 | $R^2 = 0,917$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_2 = 9,205 - 925*1/T$ | -814,2 | 8,895 | $R^2 = 0,955$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_2 = 8,895 - 814,2*1/T$ | -889,2 | 9,126 | $R^2 = 0,967$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_2 = 9,126 - 889,2*1/T$ | -764,6 | 7,653 | $R^2 = 0,995$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_2 = 7,081 - 667,1*1/T$ | -667,1 | 7,081 | $R^2 = 0,961$ |

Çizelge 4.21. Proas($H_2L_{(2)}$) ligantının 20°C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E_a (kcal/mol) | 1,288 | 0,899 | 0,817 | 0,988 | 0,771 | 1,317 | 1,474 |
| τ_o (s) | $4,78 \times 10^{-11}$ | $1,99 \times 10^{-11}$ | $4,7 \times 10^{-11}$ | $1,8 \times 10^{-11}$ | $3,14 \times 10^{-11}$ | $0,64 \times 10^{-11}$ | $0,54 \times 10^{-11}$ |
| τ_c (s) | $4,55 \times 10^{-10}$ | $0,93 \times 10^{-10}$ | $1,9 \times 10^{-10}$ | $1,02 \times 10^{-10}$ | $1,16 \times 10^{-10}$ | $0,61 \times 10^{-10}$ | $0,67 \times 10^{-10}$ |

Çizelge 4.22. Proas($H_2L_{(2)}$) ligantının 20 °C'de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 4,215 | 1,263 | 1,359 | 1,616 | 1,764 | 1,517 | 1,324 |
| τ_o (s) | $9,2 \times 10^{-8}$ | $6,2 \times 10^{-11}$ | $7,3 \times 10^{-11}$ | $4,3 \times 10^{-11}$ | $3,4 \times 10^{-11}$ | $1,8 \times 10^{-11}$ | $3,2 \times 10^{-11}$ |
| τ_c (s) | $0,65 \times 10^{-10}$ | $5,4 \times 10^{-10}$ | $7,4 \times 10^{-10}$ | $6,8 \times 10^{-10}$ | 7×10^{-10} | $2,4 \times 10^{-10}$ | $3,1 \times 10^{-10}$ |

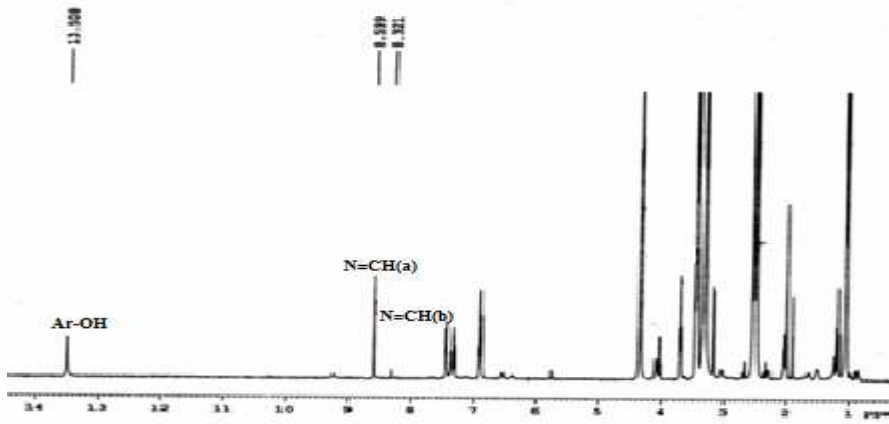
'N, N'-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan'' ligantının farklı sıcaklıklarda ölçülen $1/T_1=R_1$ ve $1/T_2=R_2$ durulma zamanlarının 20 °C'deki oranından, her bir pik için hesaplanan τ_c ilgi zamanı değerleri ve $R=R_1/R_2$ oranları, Çizelge 4.23.'de sıralandı.

Çizelge 4.23. Proas(H₂L₍₂₎) ligantında 20 °C’de gözlenen piklerin 1/T₁ ve 1/T₂ oranlarının R ve τ_c değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1/T ₁ (s ⁻¹) | 0,591 | 0,814 | 0,660 | 0,412 | 0,409 | 1,908 | 2,066 |
| 1/T ₂ (s ⁻¹) | 52,46 | 4,938 | 2,780 | 2,468 | 2,303 | 7,911 | 18,78 |
| R | 0,00563 | 0,0824 | 0,1188 | 0,0835 | 0,0888 | 0,1206 | 0,055 |
| τ _c (s) | 42,8x10 ⁻¹⁰ | 9,54x10 ⁻¹⁰ | 7,264x10 ⁻¹⁰ | 9,45x10 ⁻¹⁰ | 9,05x10 ⁻¹⁰ | 7,18x10 ⁻¹⁰ | 12,4x10 ⁻¹⁰ |

Bu ligantın sıcaklığa bağlı çalışmasında da OH ve N=CH grubu moleküller arası dipol-dipol etkileşmesinden etkilenirken, aromatik halka ve CH₂ grubu ise molekül içi dipol-dipol etkileşmesinden etkilenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanları arttığı için dipol-dipol etkileşme mekanizması daha baskındır. Bu mekanizma nedeni ile durulma olayı aşırı daralma koşulunda meydana gelir. Ancak OH protonu sıcaklığın artmasıyla T₂ ölçümlerinde azaldığı için, etkileşme mekanizması spin rotasyon olarak görülür. Ancak kesin olarak OH protonu için spin-rotasyon mekanizması daha baskındır denilemez. Çünkü, OH protonunun molekül içerisinde yer değiştirmesi bu duruma neden olabilir. Hesaplamalarda hareket türünü belirleyen ilgi zamanı değeri ligantın tüm moleküllerinde τ_c=10⁻¹⁰ s değerinde çıktığı görülmüştür. Teorik olarak, R₁/R₂ oranını kullanarak da hesapladığımız ilgi zamanı değerleri de τ_c=10⁻¹⁰ s aynı çıkmıştır. O halde ligantın moleküler takla hareketi yaptığı söylenebilir. İlgi zamanı değerleri ise hem T₁ hesaplarında hem de T₂ hesaplarında τ_c=10⁻¹⁰ s mertebesinde çıktığı için, aşırı daralma durumunda T₁=T₂ ifadesi doğrulanmış olur.

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan’’ ligantından 80 µl ve Ni(II) iyonundan 10 µl alınarak oluşan kompleksin (NiL₍₂₎) ¹H NMR spektrumu Şekil 4.17.’dedir.

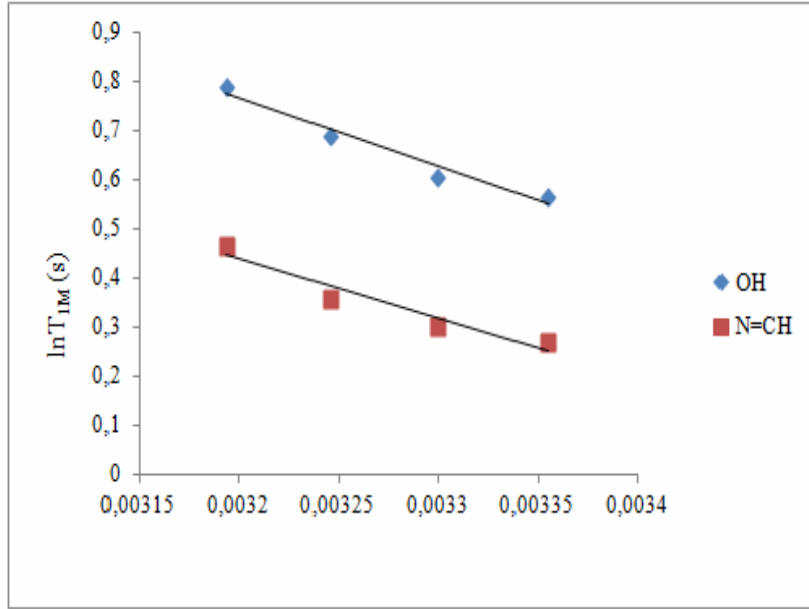
**Şekil 4.17.** NiL₍₂₎ kompleksinin ¹H NMR spektrumu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gözlenen pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{IM} değerleri Çizelge 4.24.'te görülmektedir. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.18.'de çizildi.

Çizelge 4.24. NiL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T(K) | OH | N=CH |
|------|-------|-------|
| 313 | 2,202 | 1,597 |
| 308 | 1,994 | 1,429 |
| 303 | 1,833 | 1,356 |
| 298 | 1,766 | 1,314 |



Şekil.4.18. NiL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

$\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.25.'tedir. Bu çizelgedeki verilerden kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.26.'da gösterildi.

Çizelge 4.25. NiL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{IM} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{IM} = 5,2132 - 1389,8 * 1/T$ | -1389,4 | 5,2132 | $R^2 = 0,9615$ |
| N=CH | $\ln T_{IM} = 4,2764 - 1199,4 * 1/T$ | -1199,4 | 5,2764 | $R^2 = 0,9244$ |

Çizelge 4.26. NiL₍₂₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

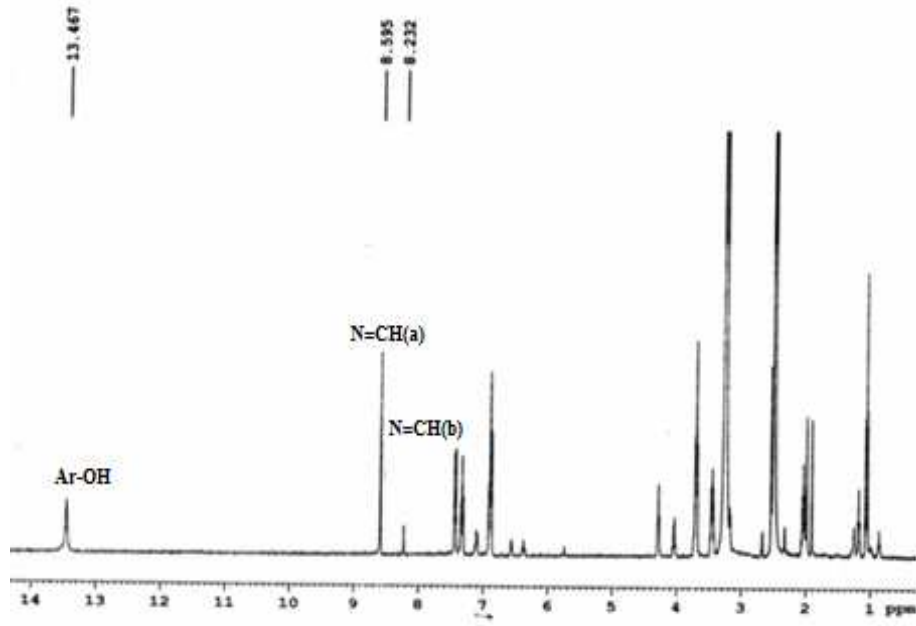
| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,75 | 2,38 |
| τ_o (s) | $4,46 \times 10^{-10}$ | $4,09 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $4,7 \times 10^{-8}$ | $2,3 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,13 \times 10^7$ | $4,39 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,443 | 8,377 |
| K_f (L/mol) | $291,7 \times 10^3$ | $141,5 \times 10^4$ |

Diğer ligantın kompleks molekülündeki baskın olan mekanizma burada da geçerlidir. Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH pikinin iki farklı yerde görüldüğü, ancak ligantın N=CH(b) ile belirtilen pikin durulma zamanı ölçülemedi. Bunun nedeni olarak pikin şiddetinin azalması olup ve böylece sinyal alınamaması olabilir. Çünkü durulmaya neden olan molekülün hareketidir. Bunun fiziksel anlamı, protonun durulmaya neden olabilecek herhangi bir etkileşim türü hareketini yapmaması olabilir. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki OH>N=CH ve aktivasyon enerjileri arasında ise OH>N=CH ilişkisi bulunmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasındaki ilişki N=CH>OH ve oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH>OH'dır. Komplek oluşumu ise N=CH protonunda daha güçlü olmaktadır.

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan’’ ligantından 80 µl ve Zn(II) iyonundan 10 µl alınarak oluşan kompleksin (ZnL₍₂₎) ¹H NMR spektrumu Şekil 4.19.’da gösterildi. Gözlenen pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerleri Çizelge 4.27.’de verildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{1M}$ ’in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.20.’de verilen grafiktedir.

$\ln T_{1M}$ ’ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğimleri Çizelge 4.28.’de gösterilen son verilerdir. Bu çizelgedeki verilerden kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.29.’da sunuldu.

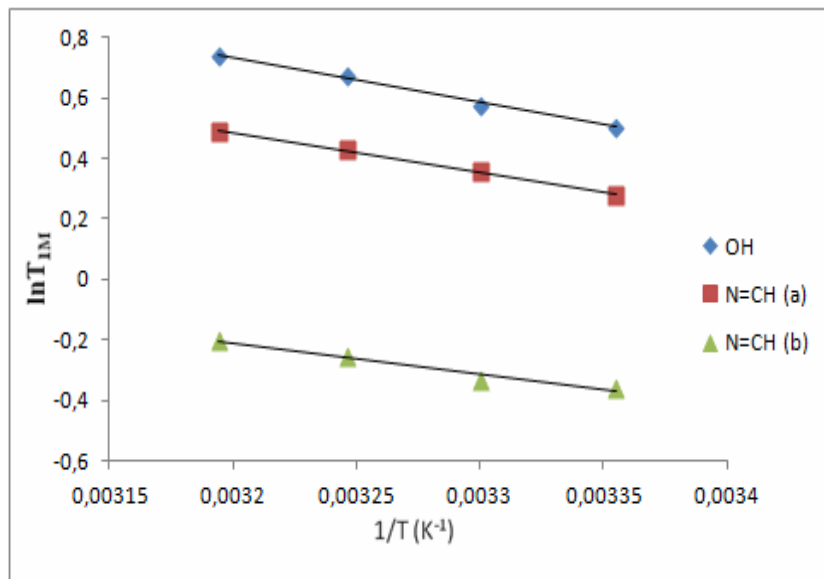
4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.19. ZnL_2 kompleksinin 1H NMR spektrumu

Çizelge 4.27. ZnL_2 kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri

| T (K) | OH | N=CH (a) | N=CH (b) |
|-------|-------|----------|----------|
| 313 | 2,089 | 1,630 | 0,817 |
| 308 | 1,960 | 1,536 | 0,774 |
| 303 | 1,783 | 1,433 | 0,720 |
| 298 | 1,656 | 1,320 | 0,700 |



Şekil 4.20. ZnL_2 kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.28 ZnL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------|-----------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 5,445 - 1472,9*1/T$ | -1472,9 | 5,445 | $R^2 = 0,9956$ |
| N=CH(a) | $\ln T_{1M} = 4,672 - 1308,4*1/T$ | -1308,4 | 4,672 | $R^2 = 0,9964$ |
| N=CH(b) | $\ln T_{1M} = 2,984 - 999,03*1/T$ | -999,03 | 2,984 | $R^2 = 0,9701$ |

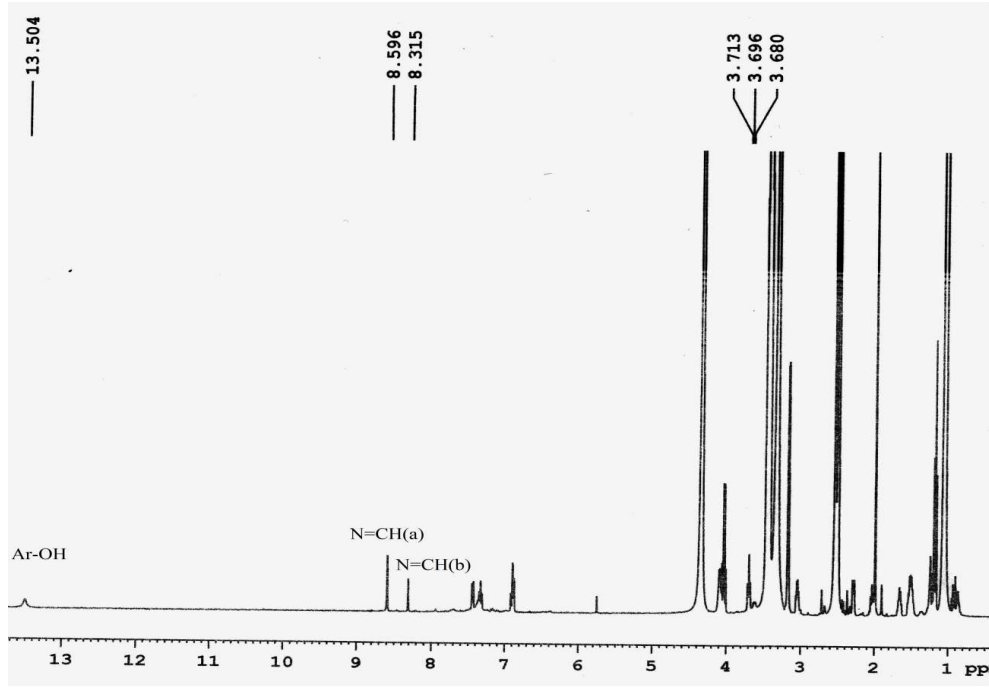
Çizelge 4.29 ZnL₍₂₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH (a) | N=CH (b) |
|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,92 | 2,59 | 1,98 |
| τ_o (s) | $3,54 \times 10^{-10}$ | $2,75 \times 10^{-9}$ | $1,49 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $4,89 \times 10^{-8}$ | $2,19 \times 10^{-7}$ | $4,24 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,04 \times 10^7$ | $4,56 \times 10^6$ | $2,35 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,467 | 8,353 | 8,744 |
| K_f (L/mol) | $303,5 \times 10^3$ | $135,9 \times 10^4$ | $263,2 \times 10^4$ |

Bu kompleks yapıda da baskın olan mekanizma, dipol-dipol etkileşme mekanizmasıdır. Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH piki iki farklı yerde görüldü. Bu ligantın Ni(II) iyonlu yapısında da pikin iki farklı yerde olduğu belirlendi. Fakat durulma zamanı değeri ölçülememişti. Zn(II) iyonunda ise durulma zamanı ölçülebildi. Zn(II) iyonundaki pik şiddetinin Ni(II) iyonundaki pikin şiddetinden daha büyük olduğu ve ligant haline göre ise pikin şiddetinin azaldığı görüldü. O halde pikin şiddeti protonların hareketlerini etkiler ve dolayısıyla durulma zamanlarının ölçülmesini sağlar. Kompleks yapıdaki protonların hareketleri arasındaki ilişki OH>N=CH(a)>N=CH(b)'dir. Bunun fiziksel anlamı OH protonu kompleks oluşmasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuş işlemi daha hızlı olmaktadır. Daha önceden OH protonun oynak bir molekül olduğu belirtilmişti ve bu özelliğinden dolayı muhtemelen daha hızlı hareket etmiş olabilir. Aktivasyon enerjileri arasında OH>N=CH(a)>N=CH(b) olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında N=CH(b)>N=CH(a)>OH ilişkisi vardır. Bu durumda N=CH(b) kompleks oluşumunda oluşan yeni pik daha fazla etkilenmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH(b)>N=CH(a)>OH'dır. Kompleksleşme oluşumu N=CH(b) protonunda daha fazla olmaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan’’ ligantından 80 μ l ve Co(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşan kompleksin (CoL₍₂₎) ¹H NMR spektrumu Şekil 4.21.’de gösterildi. Gözlenen pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{IM} değerleri Çizelge 4.30.’dadır.

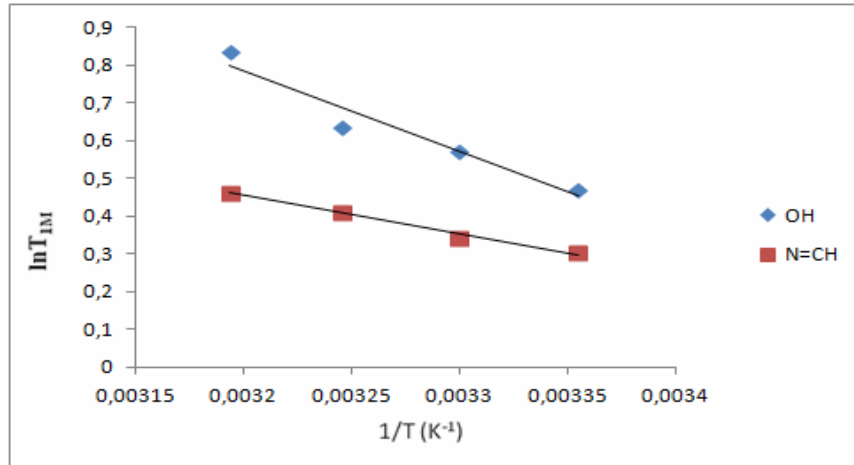


Şekil 4.21. CoL₍₂₎ kompleksinin ¹H NMR spektrumu

Çizelge 4.30. CoL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T(K) | OH | N=CH | CH ₂ |
|------|-------|-------|-----------------|
| 313 | 2,305 | 1,588 | 0,846 |
| 308 | 1,886 | 1,509 | 0,579 |
| 303 | 1,768 | 1,405 | 0,565 |
| 298 | 1,601 | 1,355 | 0,540 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.22.’de gösterildi. $\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim hesaplarına ait veriler ise Çizelge 4.31.’de gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden kompleksleşme halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.32.’de gösterilmektedir.



Şekil 4.22. CoL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.31. CoL₍₂₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{IM} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|---|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{IM} = 7,654 - 2146,5 \cdot 1/T$ | -2146,5 | 7,654 | $R^2 = 0,9376$ |
| N=CH | $\ln T_{IM} = 3,712 - 1018,3 \cdot 1/T$ | -1018,3 | 3,7129 | $R^2 = 0,9849$ |

Çizelge 4.32. CoL₍₂₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

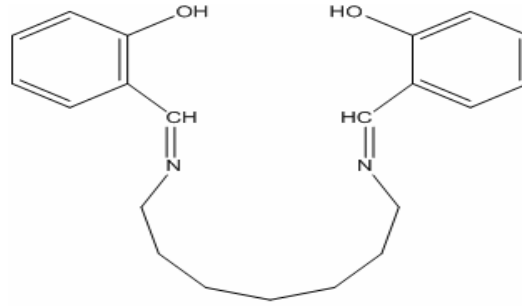
| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 4,26 | 2,02 |
| τ_o (s) | $3,91 \times 10^{-11}$ | $7,18 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $5,24 \times 10^{-8}$ | $2,17 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,9 \times 10^7$ | $4,6 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,506 | 8,348 |
| K_f (L/mol) | $325,3 \times 10^3$ | $134,7 \times 10^4$ |

Önceki kompleks moleküllerde olduğu gibi burada da dipolar etkileşme mekanizması baskın olarak gözlemlendi. Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH pikinin Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının kompleks bileşenlerindeki gibi iki farklı yerde görülmedi. Bunun nedeni olarak Co(II) iyonunun diğer iyonlara göre manyetik çevresinin farklı olduğunu söyleyebiliriz. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki OH>N=CH'dir. Bunun anlamı OH protonu daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuş değişimi hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında ise OH>N=CH olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında N=CH>OH ilişkisi vardır. Bu durumda N=CH protonu reaksiyonda daha fazla etkilenmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH>OH'dir. Kompleşme oluşumu N=CH protonunda daha fazla olmaktadır.

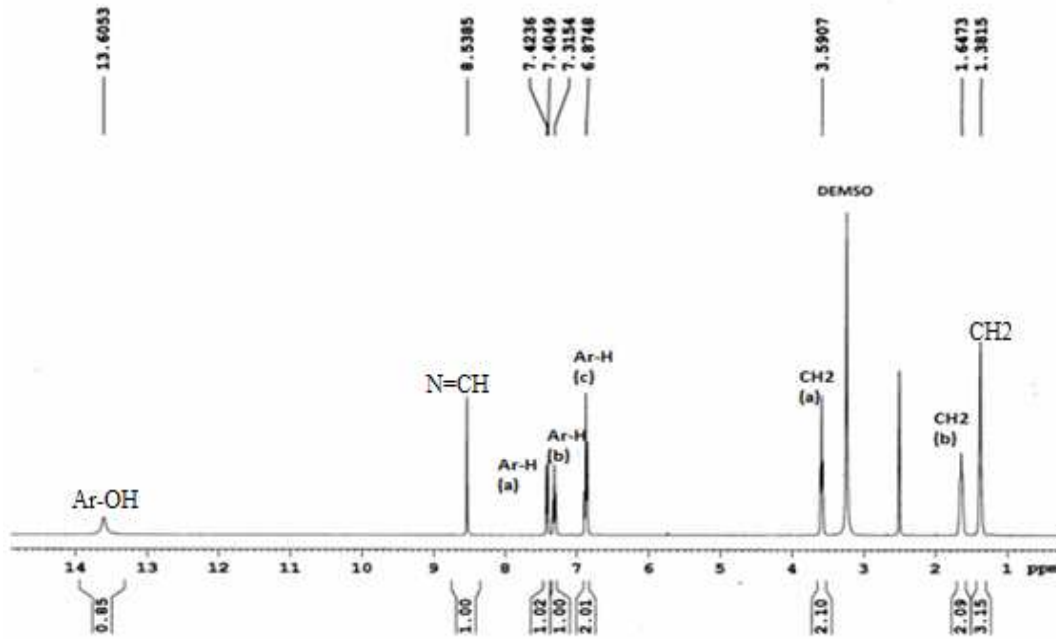
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.3. N, N'-Bis(salisiliden)-1,7-Diamino Heptan Ligantı Bulguları Ve Tartışma

“N, N'-Bis (salisiliden)-1,7-diamino heptan” Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının açık formülü Şekil 4.23.'te ve ¹H NMR spektrumu ise Şekil 4.24.'teki gibidir. Bu spektrumda yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T₁ değerleri Çizelge 4.33.'te görülmektedir. Ligantın kimyasal formülü C₂₁H₂₆N₂O₂, Moleküler ağırlığı ise 338,44g/mol'dür.



Şekil 4.23. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının açık formülü



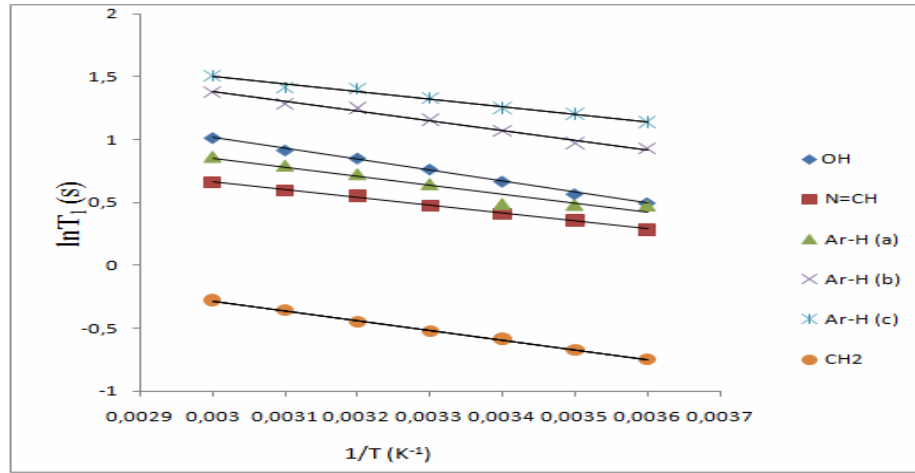
Şekil 4.24. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının ¹H NMR spektrumu

¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 13.61(bs, 2H; Ar-OH), 8.54(s, 2H; N=CH), 7.42-7.32(m, 4H; Ar-H), 6.89-6.85(m, 4H; Ar-H), 3.57(t, 4H, J=6.24Hz; N-CH₂), 1.31(p, 4H, J=6.24Hz; N-CH₂-CH₂), 1.4-1.25(m, 6H; diğer CH₂'lar)

Çizelge 4.33. Heptaas($H_2L_{(3)}$) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri

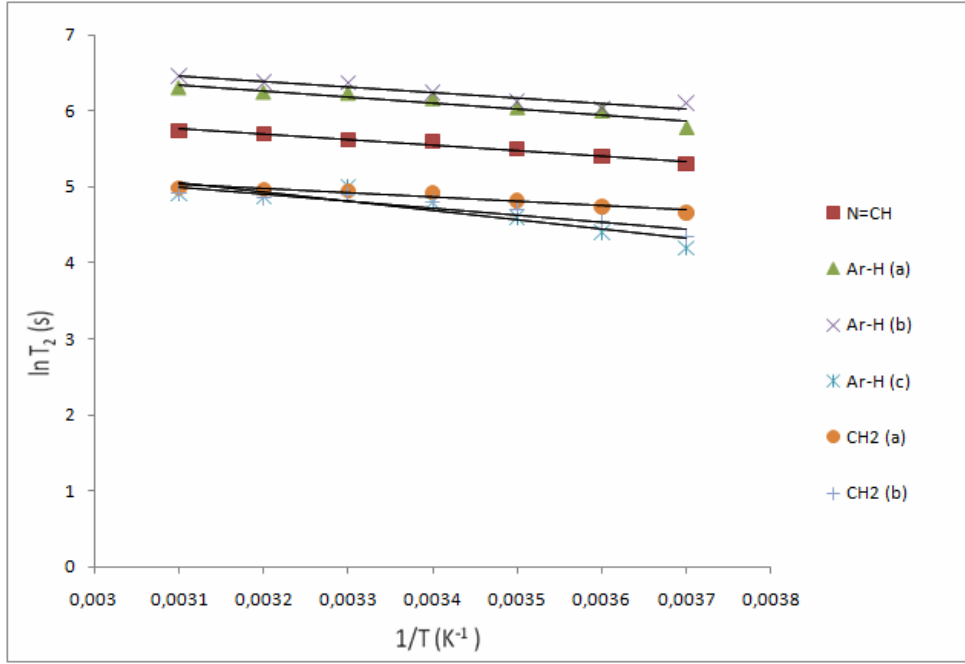
| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|
| 320 | 2,806 | 1,883 | 2,214 | 3,756 | 0,818 | 0,807 | 0,803 |
| 315 | 2,401 | 1,719 | 2,105 | 3,558 | 0,728 | 0,736 | 0,733 |
| 310 | 2,171 | 1,507 | 1,847 | 3,124 | 0,671 | 0,665 | 0,569 |
| 305 | 2,087 | 1,443 | 1,775 | 2,937 | 0,628 | 0,623 | 0,621 |
| 300 | 1,947 | 1,353 | 1,693 | 2,611 | 0,5854 | 0,581 | 0,581 |
| 295 | 1,786 | 1,276 | 1,584 | 2,509 | 0,544 | 0,534 | 0,537 |
| 293 | 1,611 | 1,229 | 1,486 | 2,474 | 0,517 | 0,488 | 0,497 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_1$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.25.'tedir. Ölçülen T_2 değerleri ise Çizelge 4.34'te ve bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_2$ 'nin, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi ise Şekil 4.26.'da gösterildi.

**Şekil 4.25.** Heptaas($H_2L_{(3)}$) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi**Çizelge 4.34** Heptaas($H_2L_{(3)}$) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|
| 323 | — | 322, | 591 | 591 | 109 | 134 | 127 |
| 318 | 3,6 | 302 | 586 | 586 | 156 | 154 | 146 |
| 313 | — | 283 | 511 | 511 | 130 | 139 | 128 |
| 308 | — | 260 | 457 | 457 | 103 | 124 | 110,4 |
| 303 | 9,93 | 232,9 | 410,4 | 417,3 | 87 | 115,8 | 98,7 |
| 298 | 11,6 | 180,5 | 234,1 | 224,6 | 63,36 | 106,4 | 80,14 |
| 293 | 15,48 | 221 | 322 | 467 | 67,43 | 66,94 | 77,96 |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.26. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanı arttığından dolayı, diğer ligantların teorisiyle aynıdır. Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_1$ 'e karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri ise Çizelge 4.35.'te gösterildi. Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_2$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında OH protonu hariç azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri ise Çizelge 4.36.'da gösterildi. Bu çizelgelerden elde edilen aktivasyon enerjileri (E_a), ilgi zamanları (τ_o , τ_c) değerleri, T_1 için Çizelge 4.37.'de ve T_2 için ise Çizelge 4.38.'de gösterildi.

Çizelge 4.35. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_1 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|---------------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| OH | $\ln T_1 = 3,5223 - 844,79 \cdot 1/T$ | -844,79 | 3,5223 | $R^2 = 0,975$ |
| N=CH | $\ln T_1 = 2,7243 - 708,50 \cdot 1/T$ | -708,50 | 2,7243 | $R^2 = 0,964$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_1 = 2,7696 - 661,41 \cdot 1/T$ | -661,41 | 2,7696 | $R^2 = 0,979$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_1 = 3,5959 - 760,91 \cdot 1/T$ | -760,91 | 3,5959 | $R^2 = 0,960$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_1 = 2,0139 - 748,44 \cdot 1/T$ | -748,44 | 2,0139 | $R^2 = 0,987$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_1 = 2,2239 - 816,32 \cdot 1/T$ | -816,32 | 2,2239 | $R^2 = 0,996$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_1 = 2,1086 - 781,27 \cdot 1/T$ | -781,27 | 2,1086 | $R^2 = 0,994$ |

Çizelge 4.36. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının E_a ve τ_o, τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan lnT₂'nin 1/T sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | lnT ₂ = n + m(1/T) | m=-E _a /R | n=ln(1/A) | R ² |
|-----------------|--------------------------------------|----------------------|-----------|------------------------|
| OH | lnT ₂ = 8,028 - 728,5*1/T | -728,5 | 8,028 | R ² = 0,968 |
| N=CH | lnT ₂ = 8,815 - 796,4*1/T | -796,4 | 8,815 | R ² = 0,907 |
| Ar-H (a) | lnT ₂ = 8,707 - 725*1/T | -725 | 8,707 | R ² = 0,903 |
| Ar-H (b) | lnT ₂ = 8,858 - 1228*1/T | -1228 | 8,858 | R ² = 0,818 |
| Ar-H (c) | lnT ₂ = 6,784 - 564,2*1/T | -564,2 | 6,784 | R ² = 0,911 |
| CH ₂ | lnT ₂ = 7,83 + -914,2*1/T | -914,2 | 7,83 | R ² = 0,857 |

Çizelge 4.37. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının 20 °C'de T₁ ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|---------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| E _a (kcal/mol) | 1,676 | 1,406 | 1,312 | 1,510 | 1,485 | 1,620 | 1,550 |
| τ _o (s) | 2,47 x10 ⁻¹¹ | 0,82x10 ⁻¹¹ | 1,9x10 ⁻¹¹ | 0,85x10 ⁻¹¹ | 4,08x10 ⁻¹¹ | 0,41x10 ⁻¹¹ | 0,46 x10 ⁻¹¹ |
| τ _c (s) | 4,4 x10 ⁻¹⁰ | 0,9x10 ⁻¹⁰ | 1,8x10 ⁻¹⁰ | 1,13x10 ⁻¹⁰ | 5,2x10 ⁻¹⁰ | 0,66 x10 ⁻¹⁰ | 0,66x10 ⁻¹⁰ |

Çizelge 4.38. Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantının 20 °C'de T₂ ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o, τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|---------------------------|----|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| E _a (kcal/mol) | — | 1,445 | 1,580 | 1,439 | 2,437 | 1,119 | 1,814 |
| τ _o (s) | — | 4,1 x10 ⁻¹¹ | 4,6 x10 ⁻¹¹ | 5,1x10 ⁻¹¹ | 4,46x10 ⁻¹¹ | 4,35x10 ⁻¹¹ | 1,5x10 ⁻¹¹ |
| τ _c (s) | — | 4,8 x10 ⁻¹⁰ | 6,9x10 ⁻¹⁰ | 6,08 x10 ⁻¹⁰ | 2,9x10 ⁻¹⁰ | 2,95 x10 ⁻¹⁰ | 3,4 x10 ⁻¹⁰ |

'N, N'-Bis (salisiliden)-1.7-diamino heptan'' ligantının farklı sıcaklıklarda ölçülen T₁=R₁ ve T₂=R₂ durulma zamanlarının 20 °C'deki oranından her bir pik için hesaplanan τ_c ilgi zamanı değerleri ve R=R₁/R₂ oranları, Çizelge 4.39.'da gösterildi.

Çizelge 4.39 Heptaas(H₂L₍₃₎) ligantında 20 °C' de gözlenen piklerin 1/T₁ ve 1/T₂ oranlarının R ve τ_c değerleri

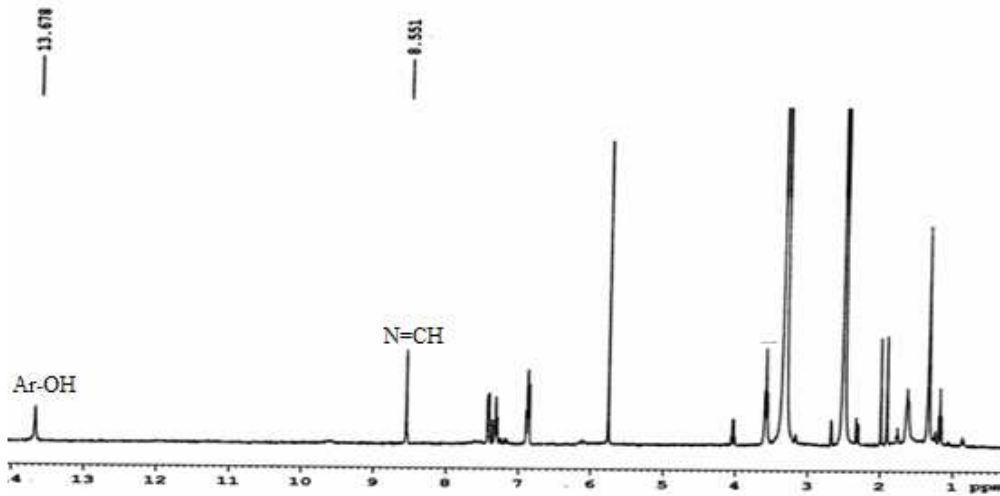
| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) |
|-------------------------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1/T ₁ (s ⁻¹) | 0,620 | 0,813 | 0,672 | 0,404 | 1,934 | 2,057 | 2,004 |
| 1/T ₂ (s ⁻¹) | — | 4,524 | 3,105 | 2,127 | 14,83 | 15,01 | 12,82 |
| R | — | 0,0899 | 0,1083 | 0,0949 | 0,0652 | 0,0685 | 0,0781 |
| τ _c (s) | — | 8,97x10 ⁻¹⁰ | 7,30x10 ⁻¹⁰ | 8,63x10 ⁻¹⁰ | 10,8x10 ⁻¹⁰ | 10,8x10 ⁻¹⁰ | 9,89x10 ⁻¹⁰ |

Bu ligantın da sıcaklığa bağlı çalışmasında OH ve N=CH grubu moleküller arası dipol-dipol etkileşmesinden etkilenmekte olup, aromatik halka ve CH₂ grubu ise molekül içi dipol-dipol etkileşmesinden etkilenmektedir. Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanları arttığı için dipol-dipol etkileşme mekanizması daha baskındır. Bu mekanizma nedeni ile durulma olayı aşırı daralma koşulunda meydana gelir. Ancak OH protonunun T₂ durulma zamanı değerleri ölçülemedi. Çünkü ölçülen sıcaklık aralıklarında sinyalin kaybolduğu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

gözlendi. Sinyalin kaybolmasının nedeni de OH protonunun bazı sıcaklık değerlerinde durulmaya neden olabilecek bir hareketi yapmaması olabilir (örneğin, transyasonel hareket, moleküler takla, spin rotasyon gibi hareketler durulma zamanlarına neden olmaktadır). Hesaplamalarda hareket türünü belirleyen ilgi zamanı değerleri ise, T_2 durulma zamanı ölçümlerindeki OH protonu hariç, ligantın ölçülen diğer moleküllerin de $\tau_c=10^{-10}$ s değerinde çıktı. Teorik olarak R_1/R_2 oranını kullanarak hesapladığımız ilgi zamanı değerleri de ($\tau_c=10^{-10}$ s) aynı çıktı. O halde ligantın moleküler takla hareketi yaptığı söylenebilir. İlgi zamanı değerleri hem T_1 hesaplarında hem de T_2 hesaplarında $\tau_c=10^{-10}$ s değerinde çıktığı için, aşırı daralma durumunda $T_1=T_2$ ifadesi doğrulanmış olur.

Kompleks çalışmasında da ‘‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.7-diamino heptan’’ ligantından 80 μ l ve Ni(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşturulan kompleksin ($\text{NiL}_{(3)}$) ^1H NMR spektrumu ise Şekil 4.27.’de gösterildi. Daha önce ligantın Ni(II) iyonu ile kompleks yapıda geçen hesaplama yöntemi burada da geçerlidir. Ölçülen T_{IM} değerleri Çizelge 4.40.’da sunuldu.

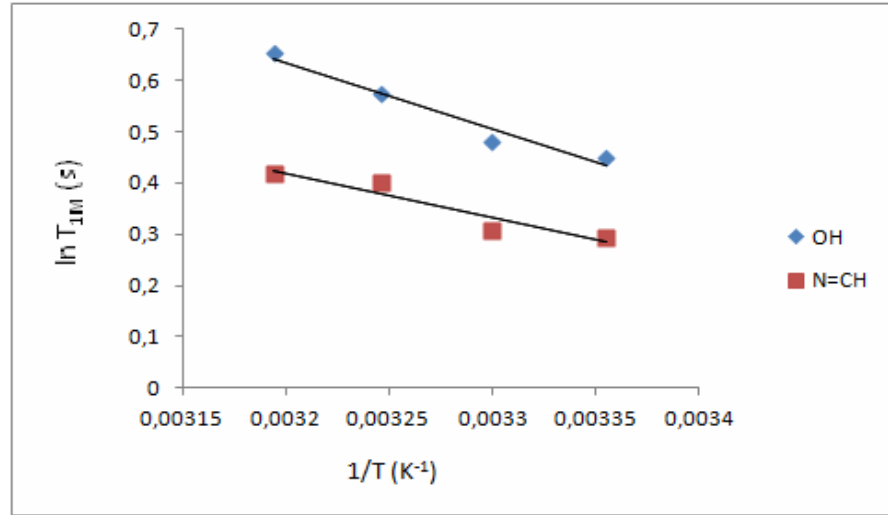


Şekil 4.27. $\text{NiL}_{(3)}$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu

Çizelge 4.40. $\text{NiL}_{(3)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T(K) | OH | N=CH |
|------|-------|-------|
| 313 | 1,924 | 1,518 |
| 308 | 1,817 | 1,493 |
| 303 | 1,617 | 1,360 |
| 298 | 1,567 | 1,340 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{1M}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.28.'de gösterildi. Bu komplekste de $\ln T_{1M}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.41.'de gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f (serbest enerji), K_f (oluşum denge sabiti) ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.42.'de yer almaktadır.



Şekil.4.28. NiL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.41. NiL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 4,8254 - 1309,3 \cdot 1/T$ | -1309,3 | 4,8254 | $R^2 = 0,9643$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 3,2016 - 869,72 \cdot 1/T$ | -869,72 | 3,2016 | $R^2 = 0,9039$ |

Çizelge 4.42. NiL₍₃₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

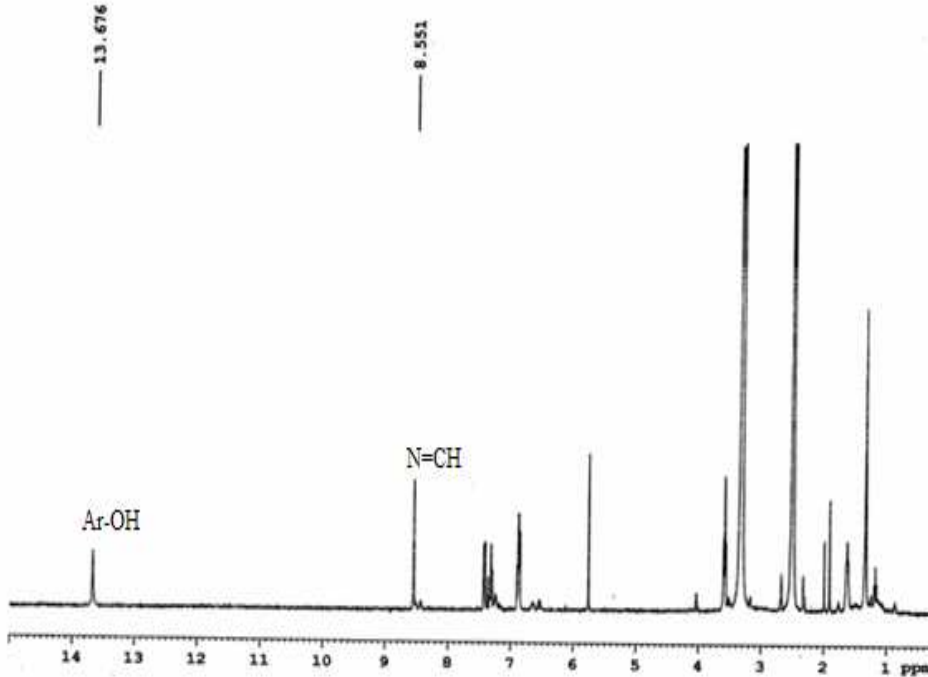
| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,59 | 1,73 |
| τ_o (s) | $6,57 \times 10^{-10}$ | $1,19 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $5,31 \times 10^{-8}$ | $2,2 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,88 \times 10^7$ | $4,54 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,517 | 8,357 |
| K_f (L/mol) | $329,6 \times 10^3$ | 137×10^4 |

Etkileşme mekanizması diğer moleküllerdeki gibi gözlemlendi. Kompleksin 1H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH protonu diğer ligant kompleks birleşmelerindeki gibi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

ikili olarak gözlenmeyip tek bir pik olarak gözlemlendi. Bunun muhtemel nedeni ise, N=CH'taki H protonunun π elektronlarının perdelenmeme bölgesine düşmesi olabilir. Yada, Bu protonun tek bir pik olarak gözlemlenmesi olayı, ligantın kavitesi genişledikçe manyetik çevrenin değişmesi şeklinde de yorumlanabilir. Fakat pikin şiddetinde azalma olduğu görüldü. Pikin şiddetinin azalması da kompleks yapının oluştuğunun işaretidir. Yapılan hesaplamalarda bunu desteklemektedir. Kompleksteki protonların hareketleri arasındaki ilişki ise OH>N=CH şeklindedir. Bunun anlamı ise OH protonu kompleks oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligantın iyon ile değiş-tokuş süreci hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında OH>N=CH olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında da N=CH>OH ilişkisi vardır. Bu durumda N=CH protonu kompleks oluşumu sırasında daha fazla etkilenmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH>OH'dır. Bu durumda kompleks yapı oluşumu N=CH protonunda daha fazla olmaktadır.

'N, N'-Bis (salisiliden)-1.7-diamino heptan'' ligantından 80 μ l ve Zn(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşturulan kompleksin ($ZnL_{(3)}$) 1H NMR spektrumu Şekil 4.29.'da gösterildi. Gözlenen pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerleri Çizelge 4.43.'de verildi.

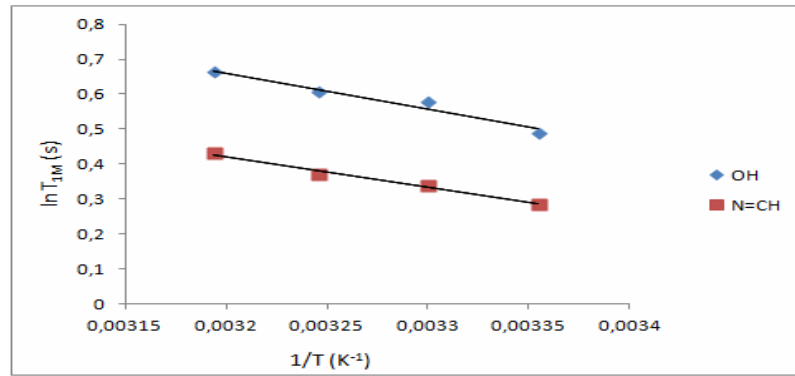


Şekil 4.29. $ZnL_{(3)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu

Çizelge 4.43. ZnL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T (K) | OH | N=CH (a) |
|-------|-------|----------|
| 313 | 1,943 | 1,541 |
| 308 | 1,838 | 1,446 |
| 303 | 1,811 | 1,404 |
| 298 | 1,631 | 1,329 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.30.'da gösterildi. $\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.44.'dedir. Bu çizelgedeki verilerden kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri, Çizelge 4.45.'de sunuldu.

**Şekil 4.30.** ZnL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi**Çizelge 4.44.** ZnL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{IM} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{IM} = 3,9667 - 1032,8 * 1/T$ | -1032,,8 | 3,9667 | $R^2 = 0,9584$ |
| N=CH | $\ln T_{IM} = 3,2402 - 880,95 * 1/T$ | -880,95 | 3,2402 | $R^2 = 0,9812$ |

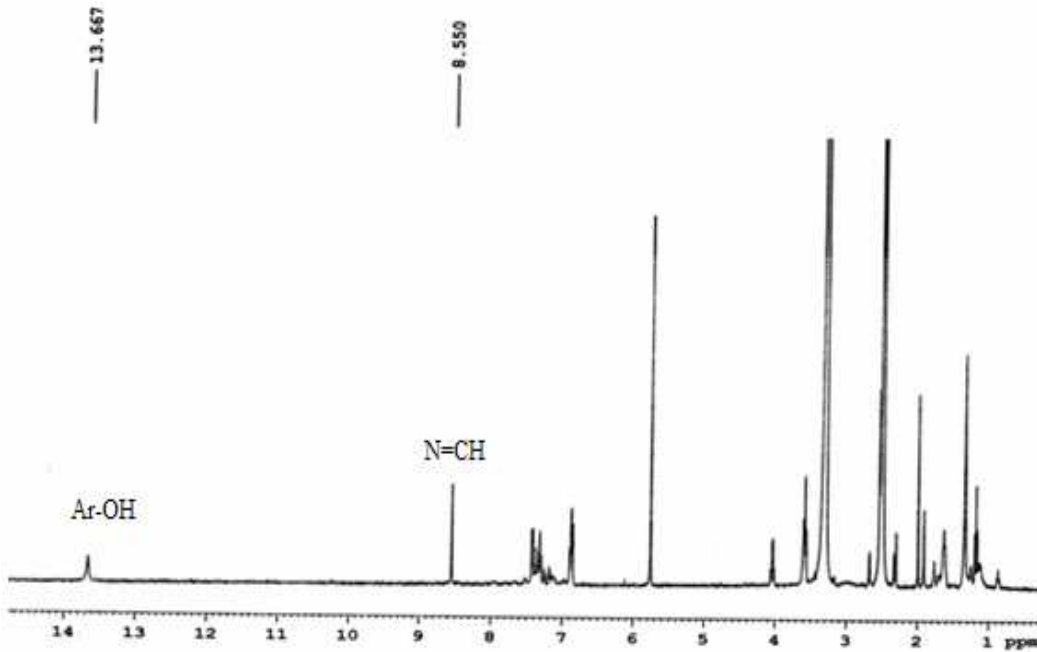
Çizelge 4.45. ZnL₍₃₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,05 | 1,75 |
| τ_o (s) | $1,55 \times 10^{-9}$ | $1,15 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $4,95 \times 10^{-8}$ | $2,2 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,02 \times 10^7$ | $4,54 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,476 | 8,351 |
| K_f (L/mol) | $307,3 \times 10^3$ | $136,6 \times 10^4$ |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Diğer kompleks yapı moleküllerindeki gibi, bu kompleks yapıda da etkin olan mekanizma türünün dipol-dipol etkileşmesi olduğu görüldü. Kompleksin ^1H NMR spektrumuna baktığımızda $\text{N}=\text{CH}$ pikinin $\text{Zn}(\text{II})$ iyonunun diğer iki ligantta da iki farklı yerde olduğu görüldü. Fakat bu ligantın kompleks yapısında tek bir pik olarak görüldü ve pikin şiddetinin azalmasıyla kompleksleşmenin oluştuğunu söyleyebiliriz. Ligantlarımızdaki tek değişken ise CH_2 molekülünün değişmesiydi. Yani ligantlarda CH_2 moleküllerinin sayısı fazlalaştırıldı. CH_2 molekülünün artmasıyla ligantın kavitesi büyüdüğünden dolayı $\text{N}=\text{CH}$ protonlarının bağlanması diğer ligantlara göre daha zayıf olabilir. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ 'dir. Bunun anlamı, OH 'ın protonu kompleksin oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuşu hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ şeklinde bir bağıntı sözkonusudur. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi vardır ve oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ 'dir. Kompleksleşme oluşumu $\text{N}=\text{CH}$ protonunda daha fazla olmaktadır.

'N, N'-Bis (salisiliden)-1.7-diamino heptan' ligantından 80 μl ve $\text{Co}(\text{II})$ iyonundan 10 μl alınarak oluşturulan kompleksin $(\text{CoL}_{(3)})$ ^1H NMR spektrumu Şekil 4.31.'de gösterildi.

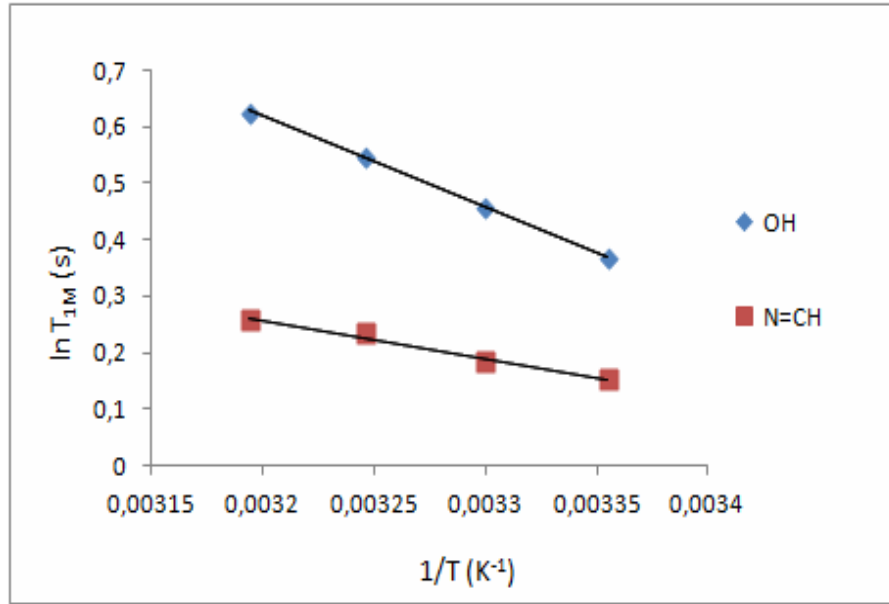


Şekil 4.31. $\text{CoL}_{(3)}$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu

Gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{IM} değerleri Çizelge 4.46.'dadır. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.32.'de gösterildi. $\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişkiye ulaşıldı. Bu doğruların eğimlerinden Çizelge 4.47.'de gösterilen değerler hesaplandı. Bu çizelgedeki verilerden kompleks durumunda kullanılan denklemler yardımıyla hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri, Çizelge 4.48.'de gösterildi.

Çizelge 4.46. CoL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T(K) | OH | N=CH |
|------|-------|-------|
| 313 | 1,869 | 1,296 |
| 308 | 1,730 | 1,263 |
| 303 | 1,581 | 1,203 |
| 298 | 1,444 | 1,167 |



Şekil.4.32. CoL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.47. CoL₍₃₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{IM} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{IM} = 5,7692 - 1609,6 * 1/T$ | -1609,6 | 5,7692 | $R^2 = 0,9994$ |
| N=CH | $\ln T_{IM} = 2,4218 - 676,25 * 1/T$ | -676,25 | 2,4218 | $R^2 = 0,9876$ |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

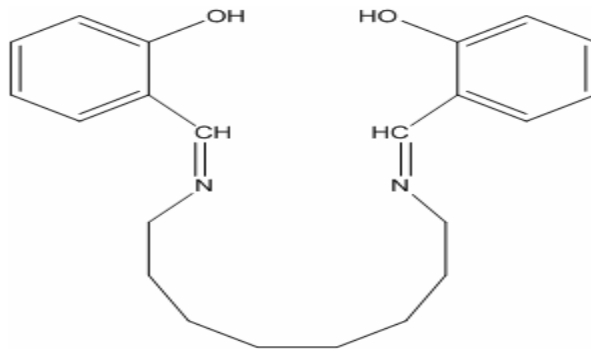
Çizelge 4.48. CoL₍₃₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 3,19 | 1,34 |
| τ_o (s) | $2,55 \times 10^{-10}$ | $2,61 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $5,65 \times 10^{-8}$ | $2,52 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,76 \times 10^7$ | $3,96 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,553 | 8,434 |
| K_f (L/mol) | $350,7 \times 10^3$ | $156,4 \times 10^4$ |

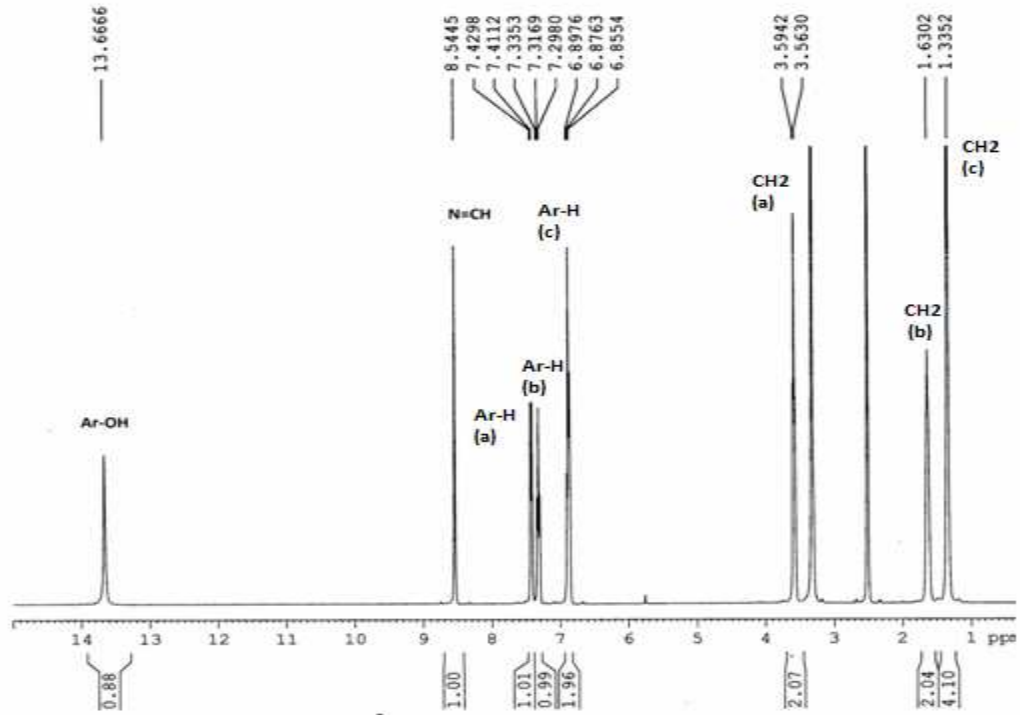
Bu kompleks yapıda da, diğer komplekslerde olduğu gibi baskın olan mekanizma türü dipol-dipol etkileşmesidir. Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH pikini diğer ligantların iyon kompleks yapıları ile karşılaştırıldığında, pikin iki farklı yerde değilde tek bir pik olarak görüldü. Fakat, hem OH hem de N=CH piklerinin şiddetlerinin azalması nedeniyle kompleksleşme oluşmaktadır. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki OH>N=CH'dir. Bunun anlamı ise OH protonu daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuş işlemi daha hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında OH>N=CH şeklinde bir ilişki vardır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında ise N=CH>OH ilişkisi vardır. Bu durumda N=CH protonu kompleks yapının oluşumunda daha fazla etkilenmektedir. Oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki ise N=CH>OH'dir. Kompleks yapı oluşumu N=CH protonunda daha fazla olmaktadır.

4.1.4. N, N'-Bis(salisiliden)-1.8-Diamino Oktan Ligantın Bulguları Ve Tartışma

‘‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.8-diamino oktan’’ Oktaas(H₂L₍₄₎) ligantının açık formülü Şekil 4.33.’de ve ¹H NMR spektrumu ise Şekil 4.34.’de gösterildi. Ligantın kimyasal formülü C₂₂H₂₈N₂O₂, moleküler ağırlığı ise 352,47g/mol’dür.



Şekil 4.33. Oktaas(H₂L₍₄₎) ligantının açık formülü



Şekil 4.34. Oktaas(H₂L₍₄₎) ligantının ¹H NMR spektrumu

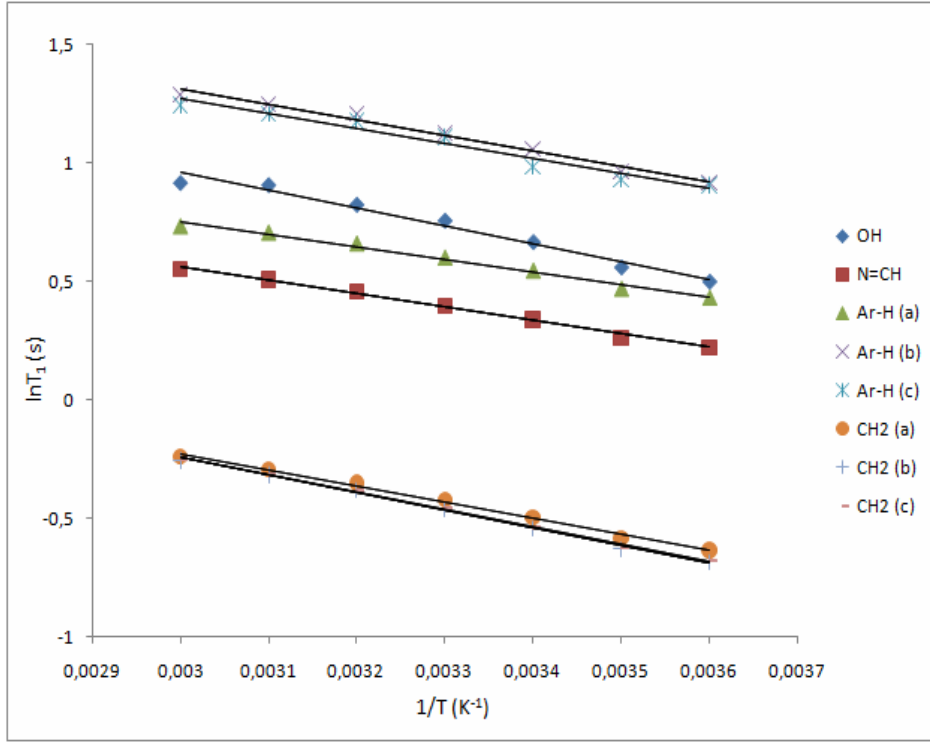
¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 13.67(bs, 2H; Ar-OH), 8.54(s, 2H; N=CH), 7.43-7.30(m, 4H; Ar-H), 6.90-6.86(m, 4H; Ar-H), 3.58(t, 4H, J=6.72Hz; N-CH₂), 1.63(p, 4H, J=6.72Hz; N-CH₂-CH₂), 1.3-1.28(m, 8H, Hz; diğer CH₂'ler)

Bu spektrumda yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_1 değerleri ise Çizelge 4.49.'da gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_1$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.35.'de gösterildi.

Çizelge 4.49. Oktaas(H₂L₍₄₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 323 | 2,499 | 1,733 | 2,079 | 3,637 | 3,469 | 0,7876 | 0,7377 | 0,778 |
| 318 | 2,477 | 1,660 | 2,025 | 3,484 | 3,349 | 0,744 | 0,7286 | 0,7276 |
| 313 | 2,279 | 1,580 | 1,935 | 3,350 | 3,248 | 0,7036 | 0,6812 | 0,6814 |
| 308 | 2,131 | 1,487 | 1,824 | 3,082 | 3,032 | 0,654 | 0,6303 | 0,6327 |
| 303 | 1,947 | 1,404 | 1,727 | 2,879 | 2,682 | 0,608 | 0,5812 | 0,5823 |
| 298 | 1,750 | 1,300 | 1,601 | 2,625 | 2,534 | 0,558 | 0,5315 | 0,5363 |
| 293 | 1,647 | 1,249 | 1,542 | 2,507 | 2,479 | 0,530 | 0,5039 | 0,507 |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

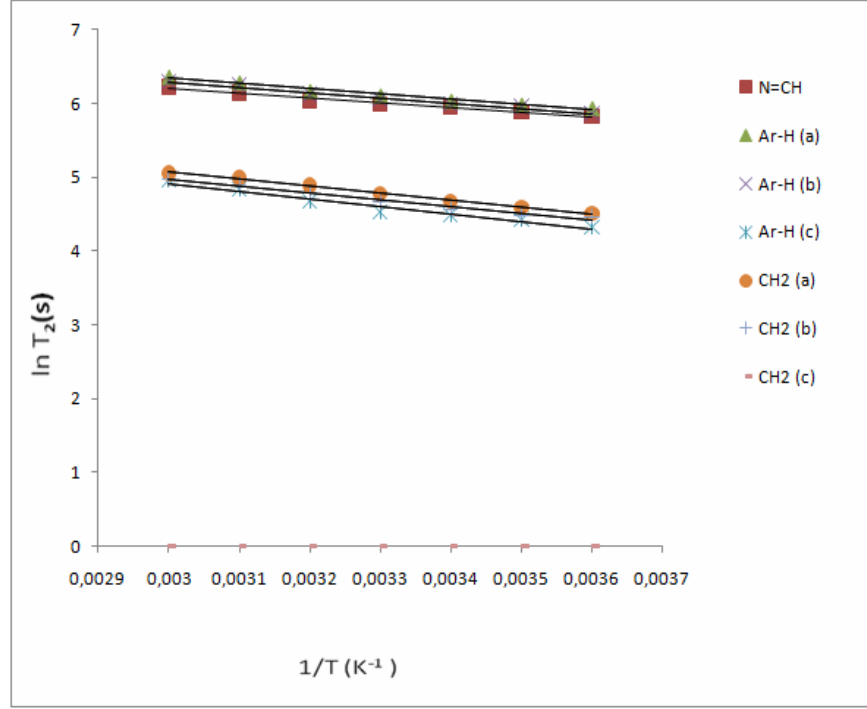


Şekil 4.35. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Ölçülen T_2 değerleri Çizelge 4.50'de ve bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_2$ 'nin, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.36.'da gösterildi. Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanı arttığından dolayı, diğer ligantın teorisiyle aynıdır. Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_1$ 'e karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edilir. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.51.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.50. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------|----|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 323 | — | 322,7 | 504,8 | 578,6 | 543,7 | 143,7 | 156,7 | 145,7 |
| 318 | — | 312,7 | 465 | 534,8 | 513 | 127 | 147,2 | 134,2 |
| 313 | — | 280,6 | 416,2 | 476,3 | 454,1 | 106,5 | 133,1 | 119,3 |
| 308 | — | 257,8 | 397,3 | 448,7 | 423,3 | 93,17 | 119,6 | 105,3 |
| 303 | — | 242,6 | 382,3 | 417,7 | 400,5 | 89,81 | 107,9 | 96,27 |
| 298 | — | 230 | 358 | 395 | 385 | 85,57 | 98,1 | 88,27 |
| 293 | — | 226 | 339 | 377 | 354 | 81,55 | 91,66 | 87,14 |



Şekil 4.36. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.51. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_1 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|---------------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| OH | $\ln T_1 = 3,2113 - 751,12 \cdot 1/T$ | -751,12 | 3,2113 | $R^2 = 0,976$ |
| N=CH | $\ln T_1 = 2,2641 - 567,69 \cdot 1/T$ | -567,69 | 2,2641 | $R^2 = 0,994$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_1 = 2,3369 - 528,57 \cdot 1/T$ | -528,57 | 2,3369 | $R^2 = 0,987$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_1 = 3,2779 - 654,97 \cdot 1/T$ | -654,97 | 3,2779 | $R^2 = 0,985$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_1 = 3,1517 - 627,61 \cdot 1/T$ | -627,61 | 3,1517 | $R^2 = 0,960$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_1 = 1,8184 - 682,05 \cdot 1/T$ | -682,05 | 1,8184 | $R^2 = 0,995$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_1 = 1,9783 - 741,43 \cdot 1/T$ | -741,43 | 1,9783 | $R^2 = 0,996$ |
| CH ₂ (c) | $\ln T_1 = 1,9536 - 732,84 \cdot 1/T$ | -732,84 | 1,9536 | $R^2 = 0,997$ |

Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_2$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında OH protonu hariç azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. OH protonunda ise artan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri ise Çizelge 4.52.'de gösterildi. Bu çizelgelerden elde edilen (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri T_1 için Çizelge 4.53.'te ve T_2 için ise Çizelge 4.54.'te gösterildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.52. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_2 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|-------------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| N=CH | $\ln T_2 = 7,720 - 649,2 \cdot 1/T$ | -649,2 | 7,720 | $R^2 = 0,965$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_2 = 8,118 - 640,7 \cdot 1/T$ | -640,7 | 8,118 | $R^2 = 0,975$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_2 = 8,498 - 720,3 \cdot 1/T$ | -720,3 | 8,498 | $R^2 = 0,981$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_2 = 9,478 - 996,4 \cdot 1/T$ | -708,9 | 8,413 | $R^2 = 0,980$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_2 = 8,047 - 1042 \cdot 1/T$ | -1042 | 8,047 | $R^2 = 0,963$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_2 = 7,901 - 945,3 \cdot 1/T$ | -945,3 | 7,901 | $R^2 = 0,994$ |
| CH ₂ (c) | $\ln T_2 = 7,737 - 924,2 \cdot 1/T$ | -924,2 | 7,737 | $R^2 = 0,973$ |

Çizelge 4.53. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının 20 °C'de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E_a (kcal/mol) | 1,490 | 1,126 | 1,049 | 1,300 | 1,245 | 1,353 | 1,471 | 1,454 |
| τ_o (s) | $3,4 \times 10^{-11}$ | $1,2 \times 10^{-11}$ | $3,01 \times 10^{-11}$ | $0,9 \times 10^{-11}$ | $1,3 \times 10^{-11}$ | $0,61 \times 10^{-11}$ | $0,5 \times 10^{-11}$ | $0,53 \times 10^{-11}$ |
| τ_c (s) | $4,4 \times 10^{-10}$ | $0,87 \times 10^{-10}$ | $1,8 \times 10^{-10}$ | $0,87 \times 10^{-10}$ | $1,12 \times 10^{-10}$ | $6,2 \times 10^{-10}$ | $0,63 \times 10^{-10}$ | $0,64 \times 10^{-10}$ |

Çizelge 4.54. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantının 20 °C'de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------------------|----|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | — | 1,288 | 1,271 | 1,429 | 1,407 | 2,068 | 1,876 | 1,834 |
| τ_o (s) | — | $5,56 \times 10^{-11}$ | $9,3 \times 10^{-11}$ | $6,34 \times 10^{-11}$ | $6,94 \times 10^{-11}$ | $1,2 \times 10^{-11}$ | $1,4 \times 10^{-11}$ | $1,6 \times 10^{-11}$ |
| τ_c (s) | — | $5,06 \times 10^{-10}$ | $8,3 \times 10^{-10}$ | $7,3 \times 10^{-10}$ | $7,7 \times 10^{-10}$ | $4,2 \times 10^{-10}$ | $3,5 \times 10^{-10}$ | $3,7 \times 10^{-10}$ |

'N, N'-Bis (salisiliden)-1.8-diamino oktan'' ligantının farklı sıcaklıklarda ölçülen $T_1=R_1$ ve $T_2=R_2$ durulma zamanlarının 20 °C'deki oranından, her bir pik için hesaplanan τ_c ilgi zamanı değerleri ve $R=R_1/R_2$ oranları ise Çizelge 4.55.'te gösterildi.

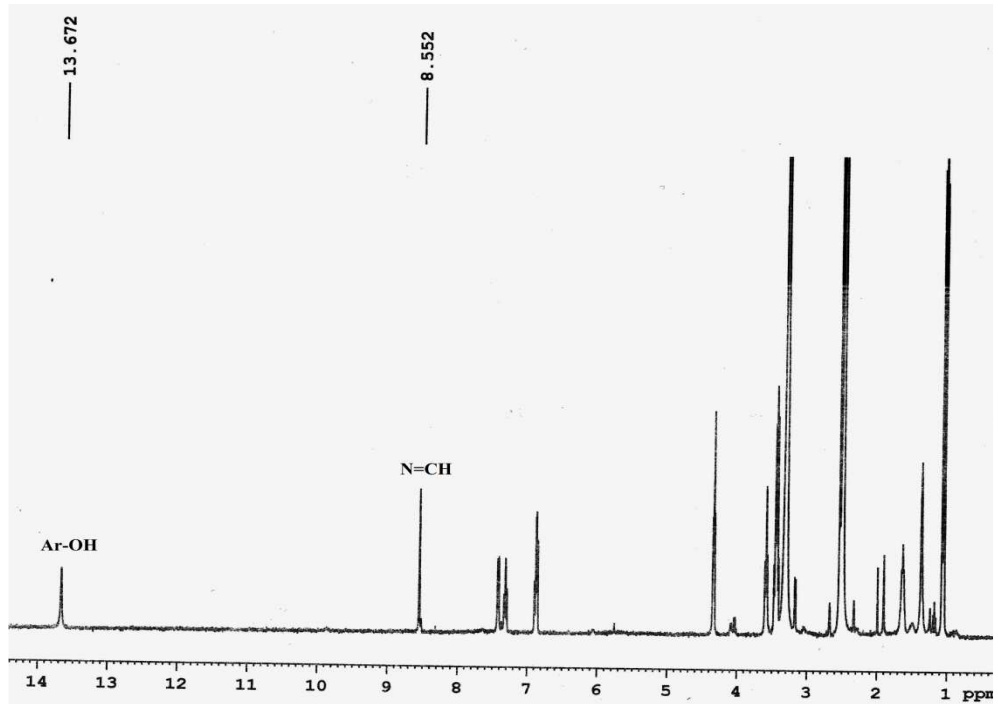
Çizelge 4.55. Oktaas($H_2L_{(4)}$) ligantında 20 °C' de gözlenen piklerin $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|----------------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| $1/T_1$ (s ⁻¹) | 0,607 | 0,800 | 0,648 | 0,398 | 0,403 | 1,886 | 1,984 | 1,972 |
| $1/T_2$ (s ⁻¹) | — | 4,424 | 2,506 | 2,652 | 2,816 | 12,26 | 10,90 | 11,47 |
| R | — | 0,0904 | 0,1099 | 0,0752 | 0,0716 | 0,0769 | 0,0909 | 0,0859 |
| τ_c (s) | — | $8,94 \times 10^{-10}$ | $7,73 \times 10^{-10}$ | $10,2 \times 10^{-10}$ | $10,5 \times 10^{-10}$ | 10×10^{-10} | $8,9 \times 10^{-10}$ | $9,26 \times 10^{-10}$ |

Sıcaklığın artmasıyla beraber durulma zamanları da arttığı için dipol-dipol etkileşme mekanizması daha baskındır. Bu mekanizma nedeni ile durulma olayı aşırı daralma koşulunda meydana gelir. Ancak OH protonunun T_2 durulma zamanı değerleri ölçülemedi. Bunun nedeni olarak, ölçülen sıcaklık aralıklarında sinyalin kaybolmasıdır. Hesaplamalarda hareket türünü belirleyen ilgi zamanı değeri, T_2 durulma zamanı

ölçümlerindeki OH protonu hariç, ligantın ölçülen diğer moleküllerinde $\tau_c=10^{-10}$ s değerinde çıkmıştır. Teorik olarak R_1/R_2 oranını kullanarak da hesapladığımız ilgi zamanı değerleri de ($\tau_c=10^{-10}$ s) aynı çıktı. Fiziksel anlamı ligantın moleküler takla hareketi yaptığını söyleyebiliriz. İlgi zamanı değerleri hem T_1 hesaplarında hem de T_2 hesaplarında 10^{-10} s değerinde çıktığı için, aşırı daralma durumunda $T_1=T_2$ 'dir ifadesi doğrulanmaktadır.

‘‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.8-diamino oktan’’ ligantından 80 μ l ve Ni(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşan kompleksin $(NiL_{(4)})$ 1H NMR spektrumu Şekil 4.37.’de gösterildi. Gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerleri Çizelge 4.56.’da verildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{1M}$ ’in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.37.’de çizildi.

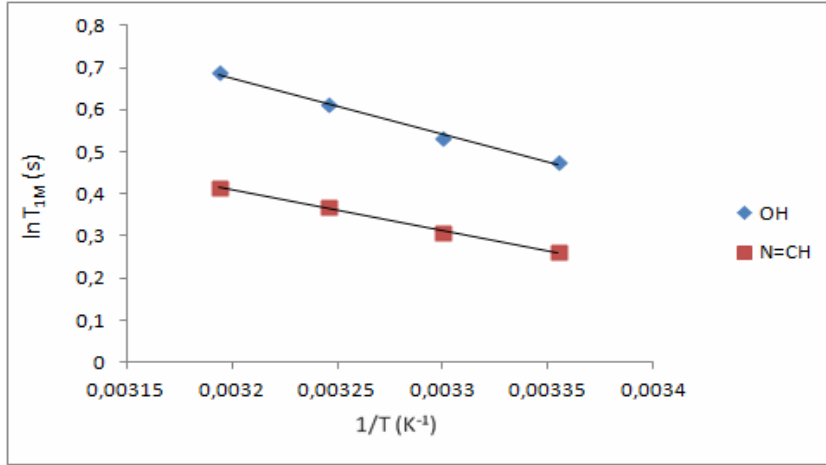


Şekil 4.37. $NiL_{(4)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu

Çizelge 4.56. $NiL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri

| T(K) | OH | N=CH |
|------|-------|-------|
| 313 | 1,990 | 1,515 |
| 308 | 1,845 | 1,444 |
| 303 | 1,704 | 1,358 |
| 298 | 1,61 | 1,300 |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.38. NiL₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

$\ln T_{1M}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.57.'de gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden, kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri, Çizelge 4.58.'de sıralandı.

Çizelge 4.57. NiL₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 4,9357 - 1331,3 * 1/T$ | -1331,3 | 4,9357 | $R^2 = 0,9938$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 3,5167 - 971,07 * 1/T$ | -971,07 | 3,5167 | $R^2 = 0,9959$ |

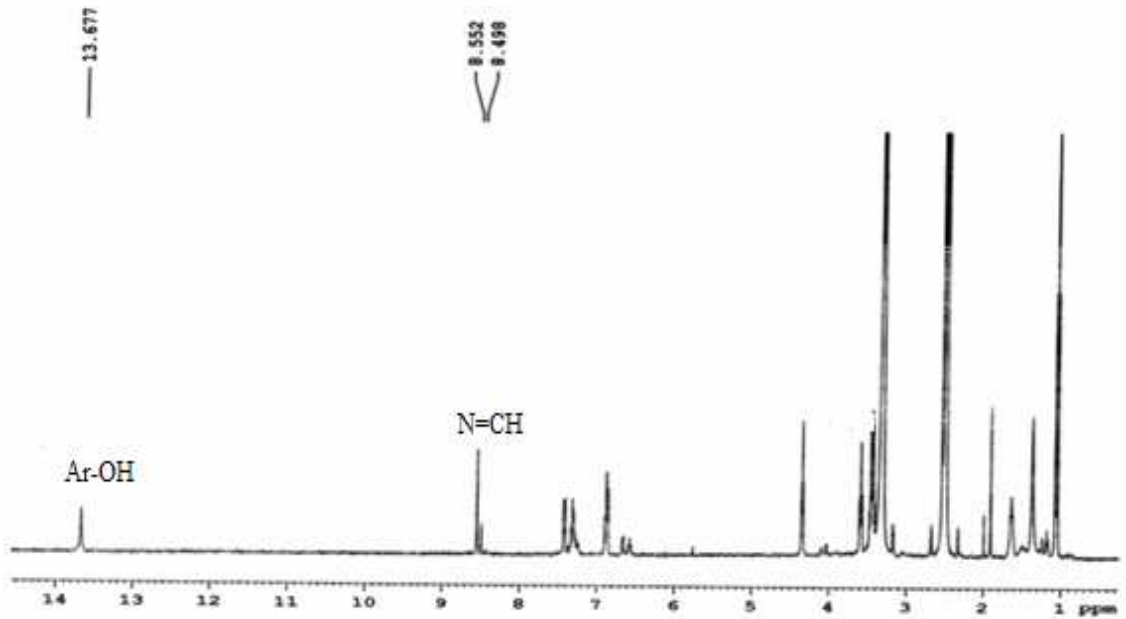
Çizelge 4.58. NiL₍₄₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,64 | 1,93 |
| τ_o (s) | $5,92 \times 10^{-10}$ | $8,76 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $5,12 \times 10^{-8}$ | $2,27 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,95 \times 10^7$ | $4,4 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,488 | 8,375 |
| K_f (L/mol) | $317,8 \times 10^3$ | 141×10^4 |

Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH pikinin bu kompleksde iki farklı yerde olmadığı ve tek bir pik olduğu görüldü. Ancak pikin şiddetinin azaldığı ve yayvanlaştığı gözlemlendi. Ligantlardaki tek değişken CH₂ moleküllerinin sayısıdır. Yani ligantlarda giderek CH₂ moleküllerinin sayısı giderek artmaktadır. CH₂ molekülünün artmasıyla ligantın kavitesi büyüdüğünden dolayı, N=CH protonlarının bağlanması

zayıflamış olabilir. Bu nedenden dolayı pik singlet görülmeyebilir. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ 'dir. Bunun fiziksel anlamı, bu komplekste OH protonu kompleksin oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuşu hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında, $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi ve oluşum denge sabitleri arasında ise $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi vardır. Bu durumda kompleks yapı oluşumunda en fazla $\text{N}=\text{CH}$ protonları etkilenmekte ve kompleksleşmesi daha güçlü olmaktadır.

“N, N'-Bis (salisiliden)-1.8-diamino oktan” ligantından 80 μl ve $\text{Zn}(\text{II})$ iyonundan 10 μl alınarak oluşturulan kompleksin ($\text{ZnL}_{(4)}$) ^1H NMR spektrumu Şekil 4.39.'da verildi. Gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerleri Çizelge 4.59.'da gösterildi.



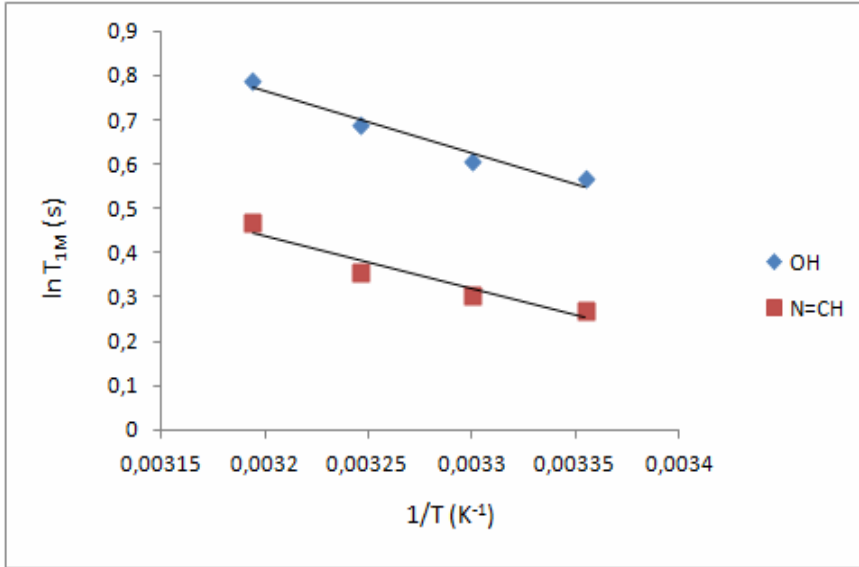
Şekil 4.39. $\text{ZnL}_{(4)}$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu

Çizelge 4.59. $\text{ZnL}_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri

| T(K) | OH | N=CH |
|------|-------|-------|
| 313 | 2,154 | 1,597 |
| 308 | 1,986 | 1,512 |
| 303 | 1,743 | 1,410 |
| 298 | 1,64 | 1,355 |

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.40.'da gösterildi. $\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.60.'da verildi. Bu çizelgedeki verilerden kompleks yapı halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri, Çizelge 4.61.'de gösterildi.



Şekil 4.40. $ZnL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.60 $ZnL_{(4)}$ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

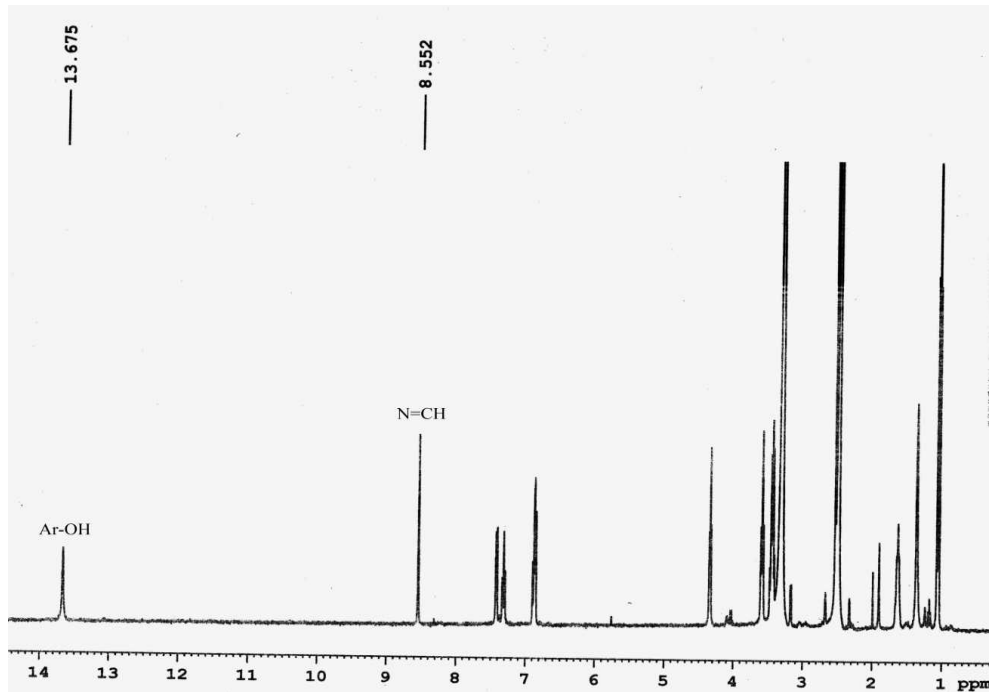
| Pikler | $\ln T_{IM} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|---|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{IM} = 5,213 - 1389,8 \cdot 1/T$ | -1389,3 | 5,213 | $R^2 = 0,9615$ |
| N=CH | $\ln T_{IM} = 4,276 - 1199,4 \cdot 1/T$ | -1199,4 | 4,276 | $R^2 = 0,9244$ |

Çizelge 4.61. $ZnL_{(4)}$ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,76 | 2,37 |
| τ_o (s) | $4,48 \times 10^{-10}$ | $4,09 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $4,73 \times 10^{-8}$ | $2,25 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,11 \times 10^7$ | $4,41 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,446 | 8,363 |
| K_f (L/mol) | 293×10^3 | 139×10^4 |

Kompleksin ^1H NMR spektrumuna baktığımızda $\text{N}=\text{CH}$ pikinin, diğer ligantlara göre, birbirine bitişik ikili pik olarak görüntüledi. Bunun nedeni olarakta, $\text{Zn}(\text{II})$ iyonunun elektron çekici özelliğinden dolayı $\text{N}=\text{CH}$ molekülü π elektronlarının perdelememe bölgesine kayması olabilir. Oluşan diğer pikin durulma zamanı ölçülemedi. Kompleksteki CH_2 sayısının diğer ligantlara göre fazla olması da buna neden olabilir. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ 'dir. Bunun anlamı, OH protonu kompleksin oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuşu hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi ve oluşum denge sabitleri arasında ise $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi olduğu görüldü. Komplekleşme oluşumu $\text{N}=\text{CH}$ protonunda daha fazla olmaktadır.

‘‘ N , N' -Bis (salisiliden)-1.8-diamino oktan’’ ligantından $80 \mu\text{l}$ ve $\text{Co}(\text{II})$ iyonundan $10 \mu\text{l}$ alınarak oluşturulan kompleksin $(\text{CoL}_{(4)})$ ^1H NMR spektrumu Şekil 4.41.'de gösterildi. Bu spektrumda OH ve $\text{N}=\text{CH}$ pikleri için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerleri Çizelge 4.62.'de verildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{1M}$ 'nin, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.42.'de gösterildi.

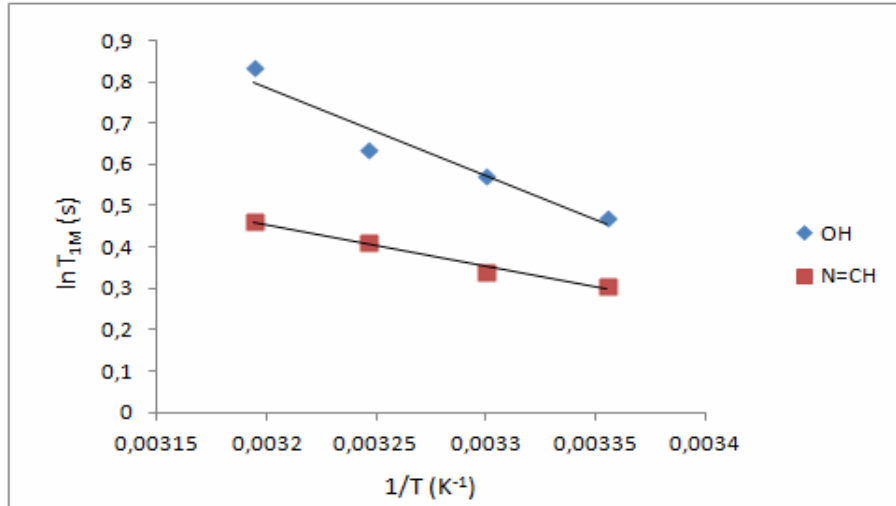


Şekil 4.41. $\text{CoL}_{(4)}$ kompleksinin ^1H NMR spektrumu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.62. CoL₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{1M} değerleri

| T(K) | OH | N=CH |
|------|-------|-------|
| 313 | 2,062 | 1,511 |
| 308 | 1,848 | 1,423 |
| 303 | 1,721 | 1,324 |
| 298 | 1,60 | 1,244 |



Şekil 4.42. CoL₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

$\ln T_{1M}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.63.'te yer verildi. Bu çizelgedeki verilerden kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri ise Çizelge 4.64.'te sunuldu.

Çizelge 4.63. CoL₍₄₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 7,6546 - 2146,5 * 1/T$ | -1609,6 | 5,7692 | $R^2 = 0,9376$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 3,712 - 1018,3 * 1/T$ | -676,25 | 2,4218 | $R^2 = 0,9849$ |

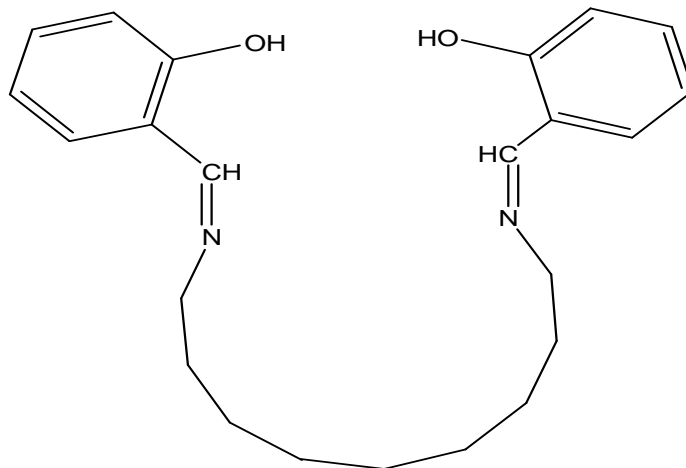
Çizelge 4.64. CoL₍₄₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 4,26 | 2,02 |
| τ_o (s) | $3,9 \times 10^{-11}$ | $7,21 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $5,22 \times 10^{-8}$ | $2,3 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $1,92 \times 10^7$ | $4,59 \times 10^6$ |
| ΔG (kcal/mol) | 7,506 | 9,736 |
| K_f (L/mol) | 324×10^3 | 142×10^4 |

Kompleksin T_{IM} durulma zamanı sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı için, paramanyetik iyonlarda dipolar etkileşim mekanizması baskındır ve bu kompleksde hızlı değiş-tokuş olayı söz konusudur. Kompleksin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında $\text{N}=\text{CH}$ protonu tek bir pik olarak görüldü. $\text{N}=\text{CH}$ ve OH protonlarının piklerinin şiddetinde azalma olduğu görüldü. Piklerin şiddetinin azalması nedeniyle kompleks yapının oluştuğunu söyleyebiliriz. Hesaplarımız sonucuda bu kompleks yapı oluşumunu desteklemektedir. Komplekste moleküllerin hareketini belirleyen ilgi zamanları değerlerine bakıldığında, protonların hareketleri arasındaki ilişki $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ 'dir. Bunun anlamı, OH protonu daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuş işlemi daha hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında ise $\text{OH} > \text{N}=\text{CH}$ olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi ve oluşum denge sabitleri arasında ise $\text{N}=\text{CH} > \text{OH}$ ilişkisi vardır.

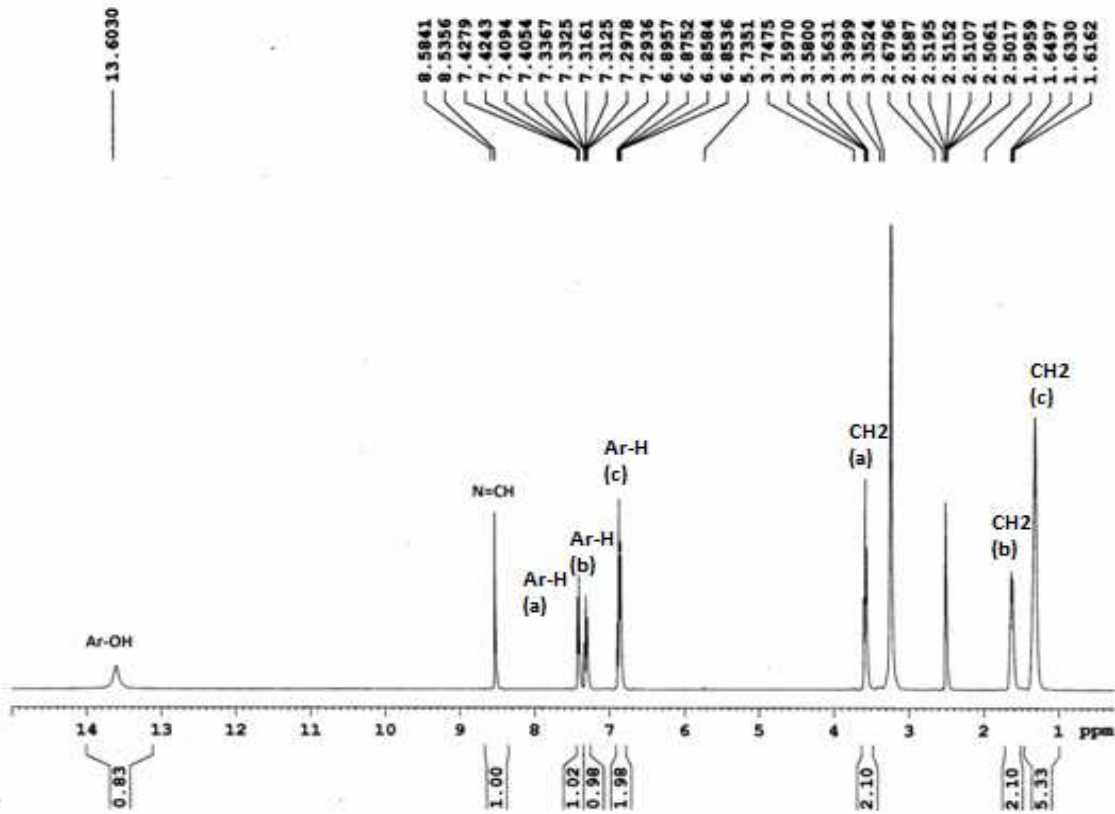
4.1.5. N,N'-Bis(Salisiliden)-1,9-Diamino Nonan Ligantı Bulguları Ve Tartışma

‘N,N’-Bis (salisiliden)-1,9-diamino nonan’ Nonaas($\text{H}_2\text{L}_{(5)}$) ligantının açık formülü Şekil 4.43.’de ve ^1H NMR spektrumu ise Şekil 4.44.’te sunuldu. Lİgantın kimyasal formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, moleküler ağırlığı ise 366,50 g/mol’dür. Bu spektrumda yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_1 değerleri Çizelge 4.65.’tedir. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_1$ ’in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.45.’de yer verildi.



Şekil 4.43. Nonaas($\text{H}_2\text{L}_{(5)}$) ligantının açık formülü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



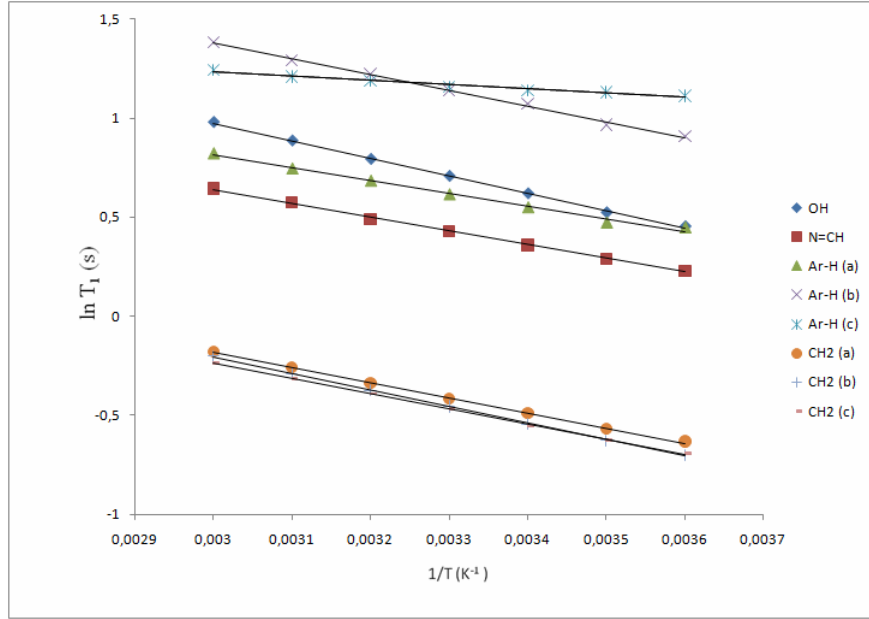
Şekil 4.44. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının ¹H NMR spektrumu

¹H NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 13.60(bs, 2H; Ar-OH), 8.54(s, 2H; N=CH), 7.43-7.29(m, 4H; Ar-H), 6.90-6.85(m, 4H; Ar-H), 3.58(t, 4H, J=6.80Hz; N-CH₂), 2.00(p, 4H, J=6.80Hz; N-CH₂-CH₂), 1.65-1.62(m, 10H; diğer CH₂'ler)

Ölçülen T_2 değerleri ise Çizelge 4.66.'da ve bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_2$ 'nin $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.46.'da gösterildi.

Çizelge 4.65. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_1 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 323 | 2,662 | 1,906 | 2,278 | 3,994 | 3,466 | 0,8373 | 0,8174 | 0,790 |
| 318 | 2,425 | 1,775 | 2,109 | 3,637 | 3,356 | 0,7732 | 0,7493 | 0,731 |
| 313 | 2,210 | 1,631 | 1,984 | 3,393 | 3,277 | 0,713 | 0,6882 | 0,676 |
| 308 | 2,028 | 1,533 | 1,851 | 3,125 | 3,184 | 0,6582 | 0,634 | 0,6251 |
| 303 | 1,858 | 1,433 | 1,734 | 2,923 | 3,122 | 0,612 | 0,580 | 0,5757 |
| 298 | 1,688 | 1,337 | 1,605 | 2,628 | 3,098 | 0,5659 | 0,534 | 0,534 |
| 293 | 1,573 | 1,257 | 1,565 | 2,486 | 3,043 | 0,5312 | 0,4961 | 0,5005 |



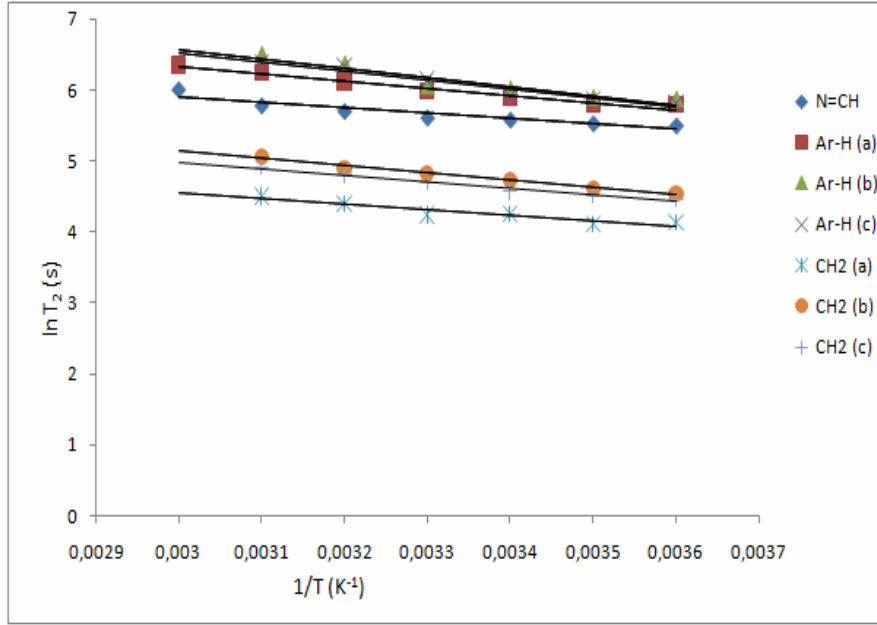
Şekil 4.45. Nonaas(H_2L_5) ligantında gözlenen piklerin $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.66. Nonaas(H_2L_5) ligantında gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_2 durulma zamanı değerleri

| T(K) | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------|----|-------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 323 | — | 437,3 | 576,3 | 660 | 589,9 | 103 | 158,9 | 136,5 |
| 318 | — | 310,4 | 515,7 | 578,5 | 542,5 | 84,19 | 134,4 | 120,7 |
| 313 | — | 284,9 | 452,7 | 426,9 | 429,5 | 84,55 | 125,5 | 110,8 |
| 308 | — | 272,4 | 395,3 | 409,4 | 378,9 | 71,22 | 113,4 | 97,8 |
| 303 | — | 258,2 | 359,3 | 364,4 | 353,4 | 62,8 | 101,4 | 91,9 |
| 298 | — | 251, | 340 | 355 | 335 | 63 | 94,7 | 87,5 |
| 293 | — | 250 | 328 | — | — | — | — | — |

Sıcaklığın artmasıyla durulma zamanı arttığından dolayı, hesaplamalar diğer ligantın teorisiyle aynıdır. Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_1$ 'e karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edilir. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.67.'de gösterilmiştir. Aşırı daralma bölgesi dikkate alınarak $\ln T_2$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında OH protonu hariç azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri Çizelge 4.68.'dedir. Bu çizelgelerden elde edilen aktivasyon enerjileri (E_a), ilgi zamanları (τ_o , τ_c) değerleri, T_1 için Çizelge 4.69.'da ve T_2 için ise Çizelge 4.70.'de gösterildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.46. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantında gözlenen piklerin lnT₂'nin 1/T sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.67. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının E_a ve τ_o, τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan lnT₁'in 1/T sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_1 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|---------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_1 = 3,6273 - 884,41 \cdot 1/T$ | -844,41 | 3,6273 | $R^2 = 0,9762$ |
| N=CH | $\ln T_1 = 2,7229 - 694,65 \cdot 1/T$ | -694,65 | 2,7229 | $R^2 = 0,9871$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_1 = 2,750 - 645,39 \cdot 1/T$ | -645,39 | 2,750 | $R^2 = 0,9943$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_1 = 3,7589 - 793,33 \cdot 1/T$ | -793,33 | 3,7589 | $R^2 = 0,9857$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_1 = 1,8738 - 213,67 \cdot 1/T$ | -213,67 | 1,8738 | $R^2 = 0,9607$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_1 = 2,1126 - 765,04 \cdot 1/T$ | -765,04 | 2,1126 | $R^2 = 0,9957$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_1 = 2,3095 - 838,06 \cdot 1/T$ | -838,06 | 2,3095 | $R^2 = 0,9965$ |
| CH ₂ (c) | $\ln T_1 = 2,0743 - 770,67 \cdot 1/T$ | -770,67 | 2,0743 | $R^2 = 0,9979$ |

Çizelge 4.68. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının E_a ve τ_o, τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan lnT₂'nin 1/T sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_2 = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|---------------------|-------------------------------------|--------------|----------------|---------------|
| N=CH | $\ln T_2 = 8,17 - 757,1 \cdot 1/T$ | -757,1 | 8,17 | $R^2 = 0,881$ |
| Ar-H (a) | $\ln T_2 = 9,341 - 1005 \cdot 1/T$ | -1005 | 9,34 | $R^2 = 0,963$ |
| Ar-H (b) | $\ln T_2 = 10,44 - 1293 \cdot 1/T$ | -1293 | 10,44 | $R^2 = 0,908$ |
| Ar-H (c) | $\ln T_2 = 10,35 - 1278 \cdot 1/T$ | -1278 | 10,35 | $R^2 = 0,933$ |
| CH ₂ (a) | $\ln T_2 = 6,830 - 762,8 \cdot 1/T$ | -762,8 | 6,830 | $R^2 = 0,903$ |
| CH ₂ (b) | $\ln T_2 = 8,168 - 1012 \cdot 1/T$ | -1012 | 8,168 | $R^2 = 0,986$ |
| CH ₂ (c) | $\ln T_2 = 7,764 + 926,5 \cdot 1/T$ | -926,5 | 7,764 | $R^2 = 0,977$ |

Çizelge 4.69. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının 20 °C’de T_1 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E_a (kcal/mol) | 1,755 | 1,378 | 1,281 | 1,574 | 0,424 | 1,518 | 1,663 | 1,529 |
| τ_o (s) | $1,7 \times 10^{-11}$ | $0,82 \times 10^{-11}$ | $1,97 \times 10^{-11}$ | $0,62 \times 10^{-11}$ | $4,7 \times 10^{-11}$ | $0,46 \times 10^{-11}$ | $0,34 \times 10^{-11}$ | $0,46 \times 10^{-11}$ |
| τ_c (s) | $3,4 \times 10^{-10}$ | $0,87 \times 10^{-10}$ | $1,78 \times 10^{-10}$ | $0,91 \times 10^{-10}$ | $0,96 \times 10^{-10}$ | $0,62 \times 10^{-10}$ | $0,59 \times 10^{-10}$ | $0,63 \times 10^{-10}$ |

Çizelge 4.70 Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının 20 °C’de T_2 ölçümlerinden hesaplanan (E_a) ve (τ_o , τ_c) değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|------------------|----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | — | 1,502 | 1,994 | 2,566 | 2,536 | 1,514 | 2,008 | 1,839 |
| τ_o (s) | — | $3,55 \times 10^{-11}$ | $2,75 \times 10^{-11}$ | $9,2 \times 10^{-12}$ | $9,96 \times 10^{-12}$ | $4,15 \times 10^{-11}$ | $1,1 \times 10^{-11}$ | $1,6 \times 10^{-11}$ |
| τ_c (s) | — | $4,67 \times 10^{-10}$ | $8,47 \times 10^{-10}$ | $7,54 \times 10^{-10}$ | $7,7 \times 10^{-10}$ | $5,5 \times 10^{-10}$ | $3,5 \times 10^{-10}$ | $3,8 \times 10^{-10}$ |

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.9-diamino nonan’’ ligantının farklı sıcaklıklarda ölçülen $T_1=R_1$ ve $T_2=R_2$ durulma zamanlarının 20 °C’deki oranından, her bir pik için hesaplanan τ_c ilgi zamanı değerleri ve $R=R_1/R_2$ oranlarına Çizelge 4.71.’de yer verildi.

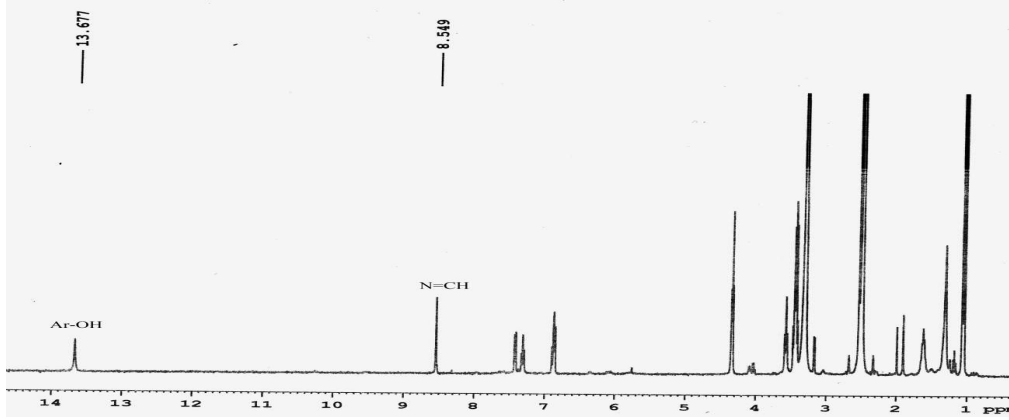
Çizelge 4.71. Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantında 20 °C’ de gözlenen $1/T_1$ ve $1/T_2$ oranlarının R ve τ_c değerleri

| | OH | N=CH | Ar-H(a) | Ar-H(b) | Ar-H(c) | CH ₂ (a) | CH ₂ (b) | CH ₂ (c) |
|----------------------------|-------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $1/T_1$ (s ⁻¹) | 0,635 | 0,747 | 0,623 | 0,380 | 0,322 | 1,767 | 1,872 | 1,872 |
| $1/T_2$ (s ⁻¹) | — | 3,984 | 2,941 | 2,816 | 2,816 | 12,98 | 10,38 | 11,42 |
| R | — | 0,0938 | 0,1059 | 0,0675 | 0,054 | 0,0680 | 0,0901 | 0,0819 |
| τ_c (s) | — | $8,7 \times 10^{-10}$ | $7,95 \times 10^{-10}$ | $10,9 \times 10^{-10}$ | $12,5 \times 10^{-10}$ | $10,8 \times 10^{-10}$ | $8,96 \times 10^{-10}$ | $9,58 \times 10^{-10}$ |

Bu ligantta da diğer ligantlardaki gibi etkin olan mekanizma dipol-dipol’dür. Bu mekanizmadan dolayı durulma olayı aşırı daralma koşulunda meydana gelir. Ancak OH protonunun T_2 durulma zamanı değerleri ölçülemedi. Çünkü ölçülen sıcaklık aralıklarında sinyal çok zayıf olup neredeyse kaybolmaktadır. Sinyalin kaybolmasının nedeni olarak da OH protonunun sıcaklığa bağlı olarak durulmaya neden olabilecek hareketi yapmaması olabilir. Hesaplamalarda hareket türünü belirleyen ilgi zamanı değeri, T_2 durulma zamanı ölçümlerindeki OH protonu hariç, ligantın ölçülen diğer moleküllerinde $\tau_c=10^{-10}$ s değerinde çıkmıştır. Teorik olarak R_1/R_2 oranını kullanarak da hesapladığımız ilgi zamanı değerleri de ($\tau_c=10^{-10}$ s) aynı çıktı. O halde ligantın moleküler takla hareketi yaptığı söylenebilir. İlgi zamanı değerleri, hem T_1 hesaplarında hem de T_2 hesaplarında $\tau_c=10^{-10}$ s değerinde çıktığı için aşırı daralma durumunda $T_1=T_2$ ’dir ifadesi doğrulanmaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.9-diamino nonan’’ ligantından 80 µl ve Ni(II) iyonundan 10 µl alınarak oluşan kompleksin (NiL₍₅₎) ¹H NMR spektrumu Şekil 4.47.’de gösterildi.

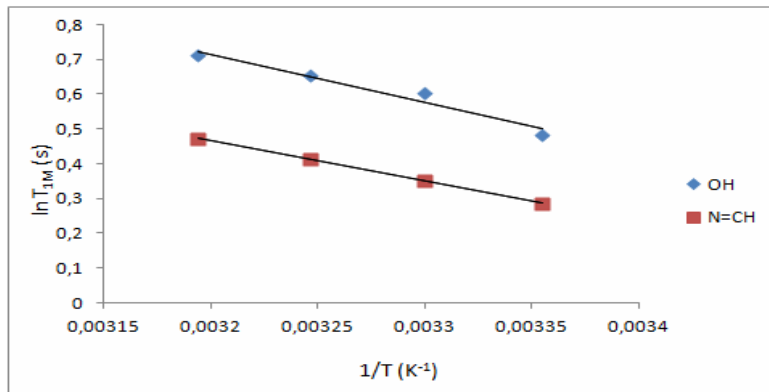


Şekil 4.47. NiL₍₅₎ kompleksinin ¹H NMR spektrumu

Gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{IM} değerleri Çizelge 4.72.’de gösterildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ ’in, $1/T$ sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.48.’dedir. $\ln T_{IM}$ ’ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verilerine ise Çizelge 4.73.’te yer verildi. Bu çizelgedeki verilerden hareketle, ligant halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri Çizelge 4.74.’te gösterildi.

Çizelge 4.72. NiL₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T (K) | OH | N=CH |
|-------|-------|-------|
| 313 | 2,038 | 1,601 |
| 308 | 1,924 | 1,514 |
| 303 | 1,832 | 1,423 |
| 298 | 1,620 | 1,329 |



Şekil 4.48. NiL₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ ’in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.73. NiL₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 5,1191 - 1376,3 * 1/T$ | -1376,3 | 5,1191 | $R^2 = 0,9548$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 4,1545 - 1152,8 * 1/T$ | -1152,8 | 4,1545 | $R^2 = 0,9988$ |

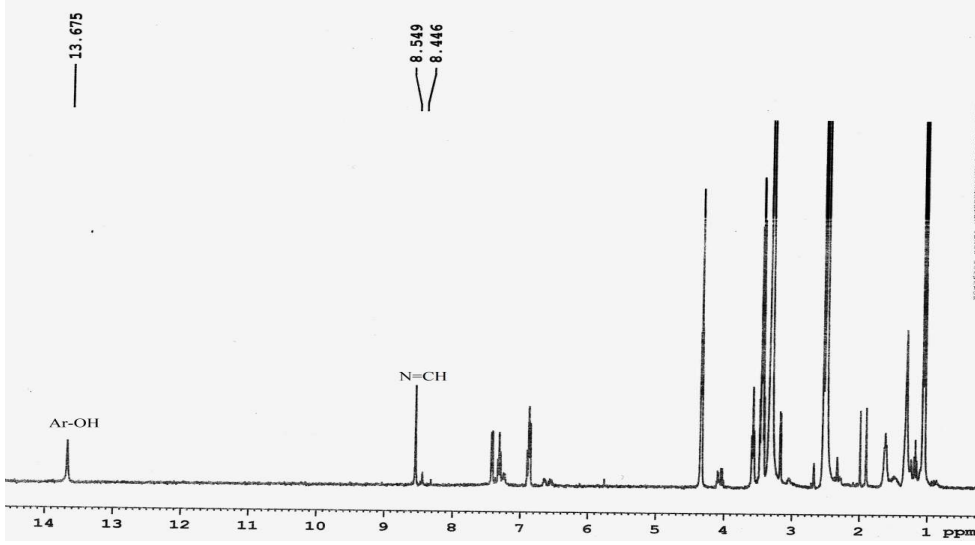
Çizelge 4.74. NiL₍₅₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,73 | 2,28 |
| τ_o (sn) | $4,96 \times 10^{-10}$ | $4,62 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (25 °C) | $4,98 \times 10^{-8}$ | $2,19 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (25 °C) | $2,7 \times 10^7$ | $4,56 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,476 | 8,351 |
| K_f (L/mol) | 309×10^3 | 136×10^4 |

Bu ligantta da diğer ligantlardaki gibi etkin olan etkileşme türü dipol-dipol'dür. Kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH protonu tek bir pik olarak görüldü. Ligantlardaki tek değişken CH₂ molekülünün sayısıdır. Yani ligantlarda CH₂ molekülleri giderek artmaktadır. CH₂ molekülünün artmasıyla ligantın kavitesi büyüdüğünden dolayı, N=CH protonlarının bağlanması zayıflamış olabilir. Bu nedenden dolayı da pik iki ayrı yerde oluşmamış olabilir. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki OH>N=CH'dir. Demek oluyor ki, bu kompleksde OH protonu kompleksin oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuşu hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında, OH>N=CH olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında N=CH>OH ilişkisi ve oluşum denge sabitleri arasında ise N=CH>OH ilişkisi olduğu görüldü.

‘‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.9-diamino oktan’’ ligantından 80 µl ve Zn(II) iyonundan 10 µl alınarak oluşturulan kompleksin (ZnL₍₅₎) ¹H NMR spektrumu Şekil 4.49.’da gösterildi. Bu spektrumda gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerleri Çizelge 4.75.’te sunuldu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

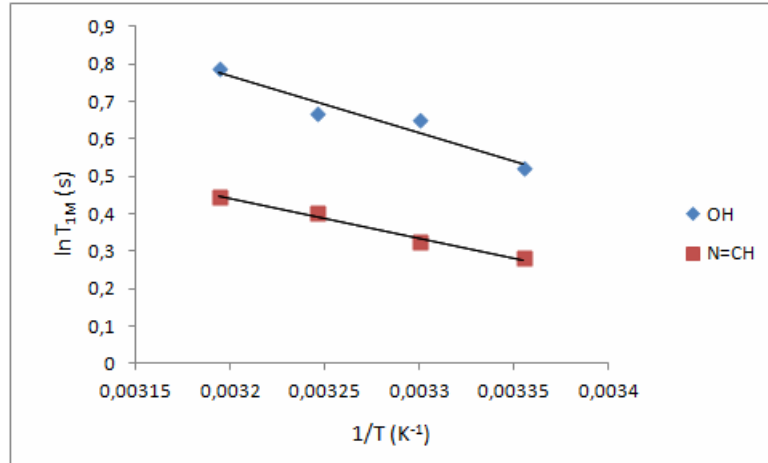


Şekil 4.49. $ZnL_{(5)}$ kompleksinin 1H NMR spektrumu

Çizelge 4.75. $ZnL_{(5)}$ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T (K) | OH | N=CH |
|-------|-------|-------|
| 313 | 2,194 | 1,559 |
| 308 | 1,946 | 1,497 |
| 303 | 1,914 | 1,386 |
| 298 | 1,685 | 1,323 |

Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.50.'dedir. $\ln T_{IM}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verilerine Çizelge 4.76.'da yer verildi. Bu çizelgedeki verilerden hareketle, kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri, Çizelge 4.77.'te gösterildi.



Şekil 4.50. $ZnL_{(5)}$ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.76. $ZnL_{(5)}$ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 5,5831 - 1505,2 \cdot 1/T$ | -1505,2 | 5,5831 | $R^2 = 0,9335$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 3,836 - 1060,7 \cdot 1/T$ | -1060,7 | 3,836 | $R^2 = 0,9866$ |

Çizelge 4.77. $ZnL_{(5)}$ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

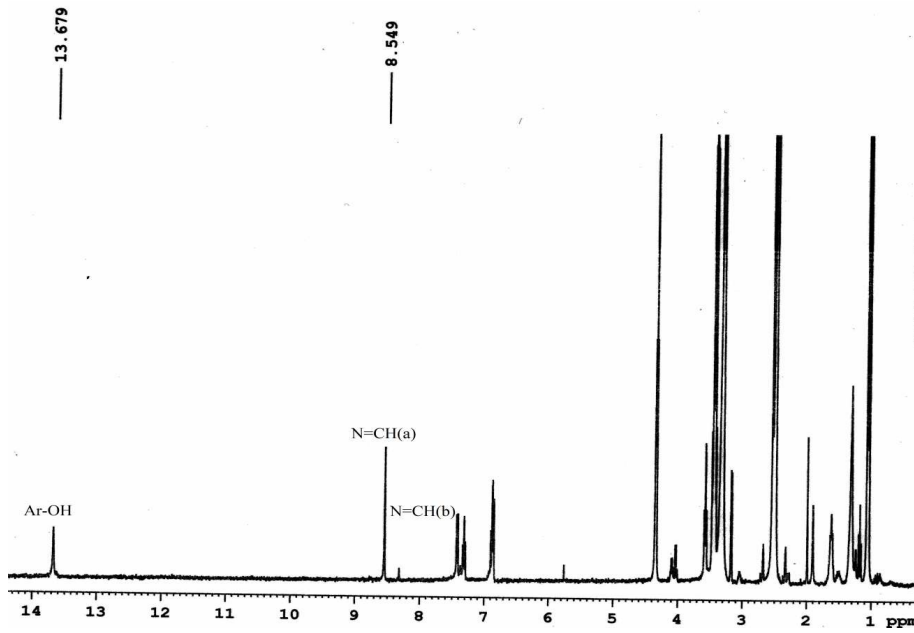
| | OH | N=CH |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,99 | 2,10 |
| τ_o (s) | $3,1 \times 10^{-10}$ | $6,38 \times 10^{-9}$ |
| τ_c (s) | $4,83 \times 10^{-8}$ | $2,11 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,07 \times 10^7$ | $4,76 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,458 | 8,334 |
| K_f (L/mol) | 299×10^3 | 131×10^4 |

Bu ligantta da diğer ligantlardaki gibi etkin olan etkileşme türü dipol-dipol'dür. Kompleksin 1H NMR spektrumuna bakıldığında N=CH pikinin Zn(II) iyonunun diğer ligantlarının kompleks yapısında olduğu gibi iki ayrı yerde görüldü. Fakat iki pik arasındaki uzaklık diğer ligantlara göre birbirine daha yakın ve oluşan pikin şiddetinin diğer komplekslere göre daha az olduğu görüldü. Bunun nedeninin N=CH protonun çevresindeki elektronların yoğunluğu olduğu söylenebilir. Komplekste protonların hareketleri arasındaki ilişki OH>N=CH'dir. Demek oluyor ki, OH protonu kompleksin oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuşu hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında OH>N=CH olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında N=CH>OH ilişkisi ve oluşum denge sabitleri arasında ise N=CH>OH ilişkisi vardır. Komplekleşme oluşumu N=CH protonunda daha fazla olmaktadır.

‘‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.9-diamino oktan’’ ligantından 80 μ l ve Co(II) iyonundan 10 μ l alınarak oluşturulan kompleksin ($CoL_{(5)}$) 1H NMR spektrumu Şekil 4.51.’de gösterildi. Bu spektrumda gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_{1M} değerlerine Çizelge 4.78.’de yer verildi. Bu çizelgedeki verilerden yararlanılarak $\ln T_{1M}$ 'nin, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi Şekil 4.52.’de sunuldu. $\ln T_{1M}$ 'ye karşı $1/T$ değerleri arasında azalan eğimli doğrusal bir ilişki elde edildi. Bu doğruların eğim verileri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

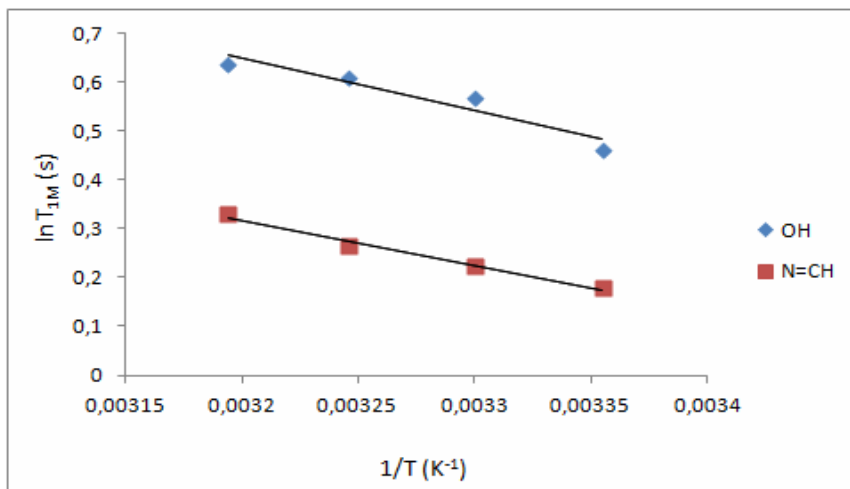
Çizelge 4.79.'dadır. Bu çizelgedeki verilerden kompleks halinde kullanılan denklemlerden hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri Çizelge 4.80.'de yer verildi.



Şekil 4.51. CoL₍₅₎ kompleksinin ¹H NMR spektrumu

Çizelge 4.78. CoL₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin sıcaklığa bağlı T_{IM} değerleri

| T (K) | OH | N=CH |
|-------|-------|-------|
| 313 | 1,892 | 1,392 |
| 308 | 1,843 | 1,305 |
| 303 | 1,777 | 1,250 |
| 298 | 1,585 | 1,197 |



Şekil 4.52. CoL₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin $\ln T_{IM}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi

Çizelge 4.79. CoL₍₅₎ kompleksinde gözlenen piklerin E_a ve τ_o , τ_c değerlerinin hesaplanmasında kullanılan $\ln T_{1M}$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişiminden elde edilen veriler

| Pikler | $\ln T_{1M} = n + m(1/T)$ | $m = -E_a/R$ | $n = \ln(1/A)$ | R^2 |
|--------|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| OH | $\ln T_{1M} = 4,0718 - 1069,7 * 1/T$ | -1069,7 | 4,0718 | $R^2 = 0,9045$ |
| N=CH | $\ln T_{1M} = 3,2682921,95 * 1/T$ | -921,95 | 3,2682 | $R^2 = 0,9864$ |

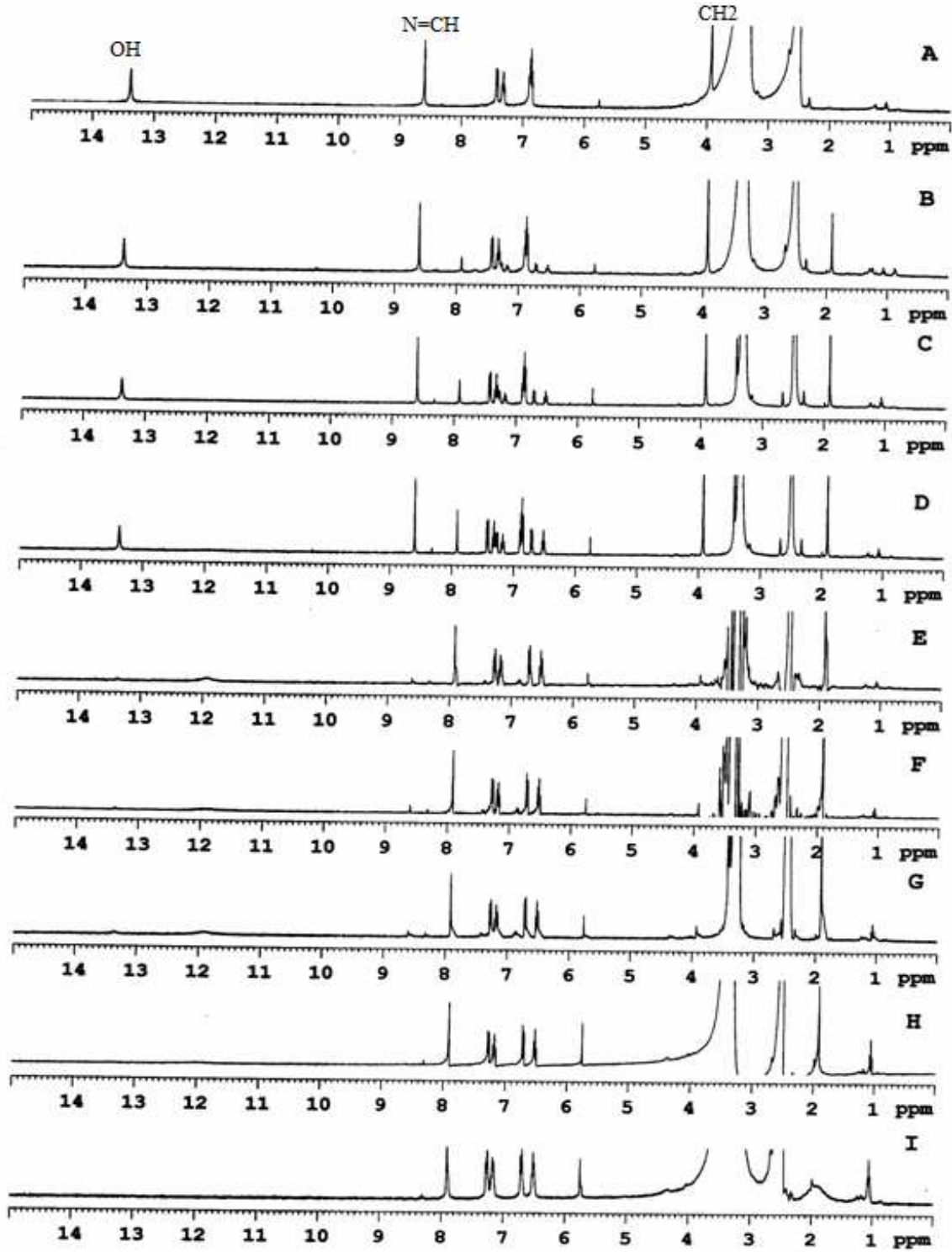
Çizelge 4.80. CoL₍₅₎ kompleksinde hesaplanan (E_a), (τ_o , τ_c), ΔG_f , K_f ve $1/\tau_M$ değerleri

| | OH | N=CH |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_a (kcal/mol) | 2,12 | 1,83 |
| τ_o (s) | $1,39 \times 10^{-9}$ | $1,12 \times 10^{-8}$ |
| τ_c (s) | $4,9 \times 10^{-8}$ | $2,46 \times 10^{-7}$ |
| $1/\tau_M$ (s) | $2,04 \times 10^7$ | $0,4 \times 10^6$ |
| $-\Delta G$ (kcal/mol) | 7,464 | 8,417 |
| K_f (L/mol) | 304×10^3 | 152×10^3 |

Co(II) iyonlu kompleksin ¹H NMR spektrumuna baktığımızda N=CH piki, Zn(II) iyonu ve Ni(II) iyonu ligantlarındaki gibi iki farklı yerde görüldü. Fakat, oluşan ikinci pikin durulma zamanı ölçülemedi. Hem yeni pikin oluşması hem de pik şiddetinin azalmasından dolayı kompleksleşmenin oluştuğunu söyleyebiliriz. Yapmış olduğumuz bağlanma hesaplamalarında kompleks yapının meydana geldiğini doğrulamaktadır. Komplekste protonların hareketlerini belirleyen ilgi zamanları arasındaki ilişki OH>N=CH'dir. Demek oluyor ki, OH protonu kompleksin oluşumu sırasında daha hızlı hareket etmekte ve ligant iyon değiş-tokuşu hızlı olmaktadır. Aktivasyon enerjileri arasında OH>N=CH olmaktadır. Yani reaksiyon oluşumunda OH protonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Serbest enerjileri arasında OH>N=CH ilişkisi ve oluşum denge sabitleri arasında ise OH>N=CH ilişkisi olduğu görüldü.

‘‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan’’ ligantı ile Ni(II) iyonu kullanılarak konak-konuk (Host-Guest) (A: H=80 µl, G=0 µl, B: H=80 µl, G=10 µl, C: H=80 µl, G=20 µl, D: H=80 µl, G=40 µl, E: H= 80 µl, G=80 µl, F: H=80 µl, G=160 µl, G: H=80 µl, G=200 µl, H: H= 80 µl, G=400 µl, I: H=80 µl, G=480 µl) çeşitli oranlarını içeren bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin ¹H NMR spektrumu Şekil.4.53.’de gösterildi.

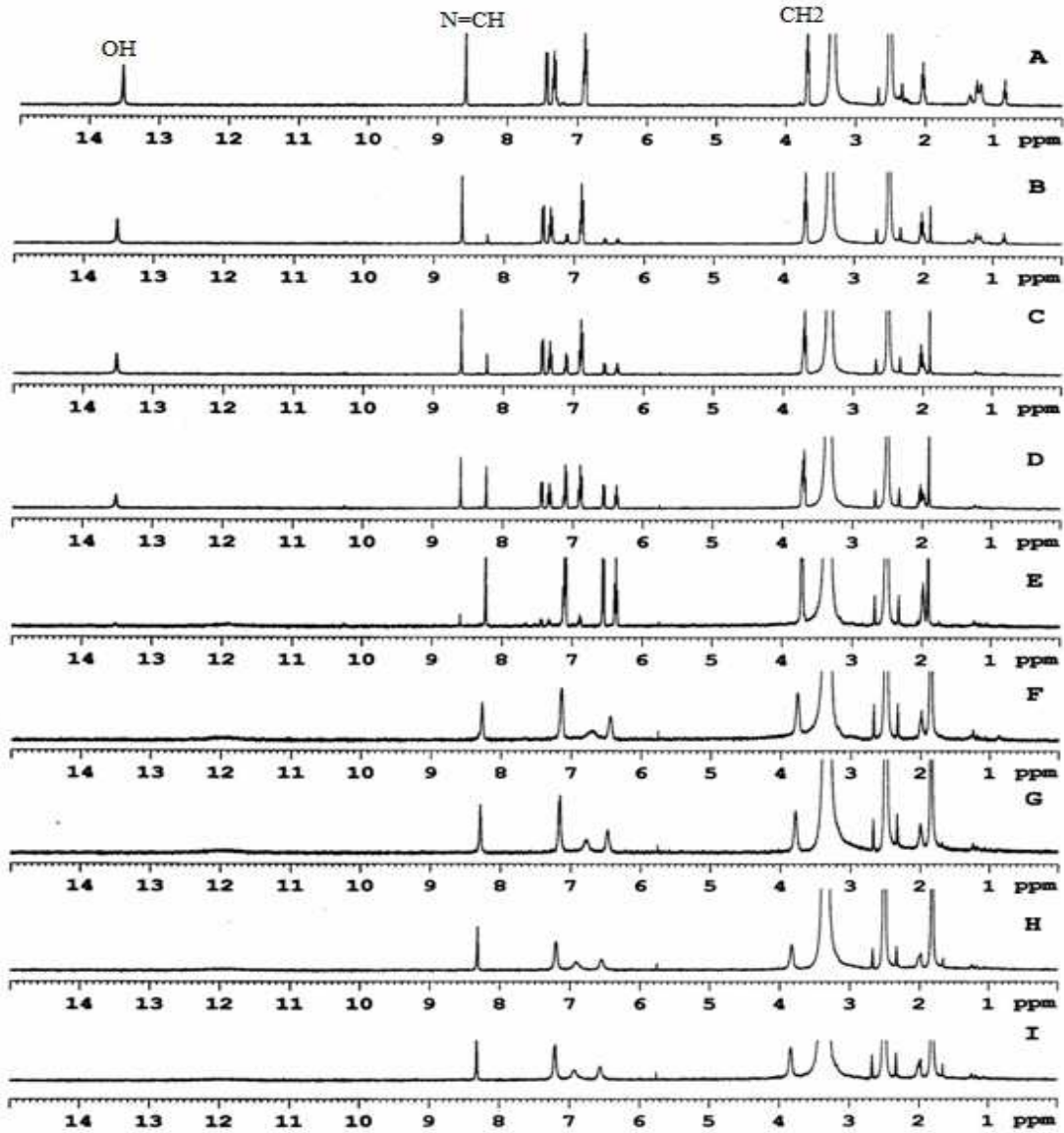
4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.53. Titrasyon yöntemiyle *N,N'*-Bis (salisiliden)-1,2-diamino etan ligantının Ni(II) iyonu ile farklı konsantrasyonlardaki komplekslerinin ^1H NMR spektrumu

(A: H=80 μl , G=0 μl , B: H=80 μl , G=10 μl , C: H=80 μl , G=20 μl , D: H=80 μl , G=40 μl , E: H= 80 μl , G=80 μl , F: H=80 μl , G=160 μl , G: H=80 μl , G=200 μl , H: H= 80 μl , G=400 μl , I: H=80 μl , G=480 μl)

“N, N’-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan” ligantı ile Zn(II) iyonu kullanılarak *konak-konuk* (Host-Guest) Schiff baz etan ligantıyla aynı konsantrasyonlarda (A: H=80 μ l, G=0 μ l, B: H=80 μ l, G=10 μ l, C: H=80 μ l, G=20 μ l, D: H=80 μ l, G=40 μ l, E: H= 80 μ l, G=80 μ l, F: H=80 μ l, G=160 μ l, G: H=80 μ l, G=200 μ l, H: H= 80 μ l, G=400 μ l, I: H=80 μ l, G=480 μ l) çeşitli oranlarını içeren çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin ^1H NMR spektrumu Şekil.4.54.’de gösterildi.

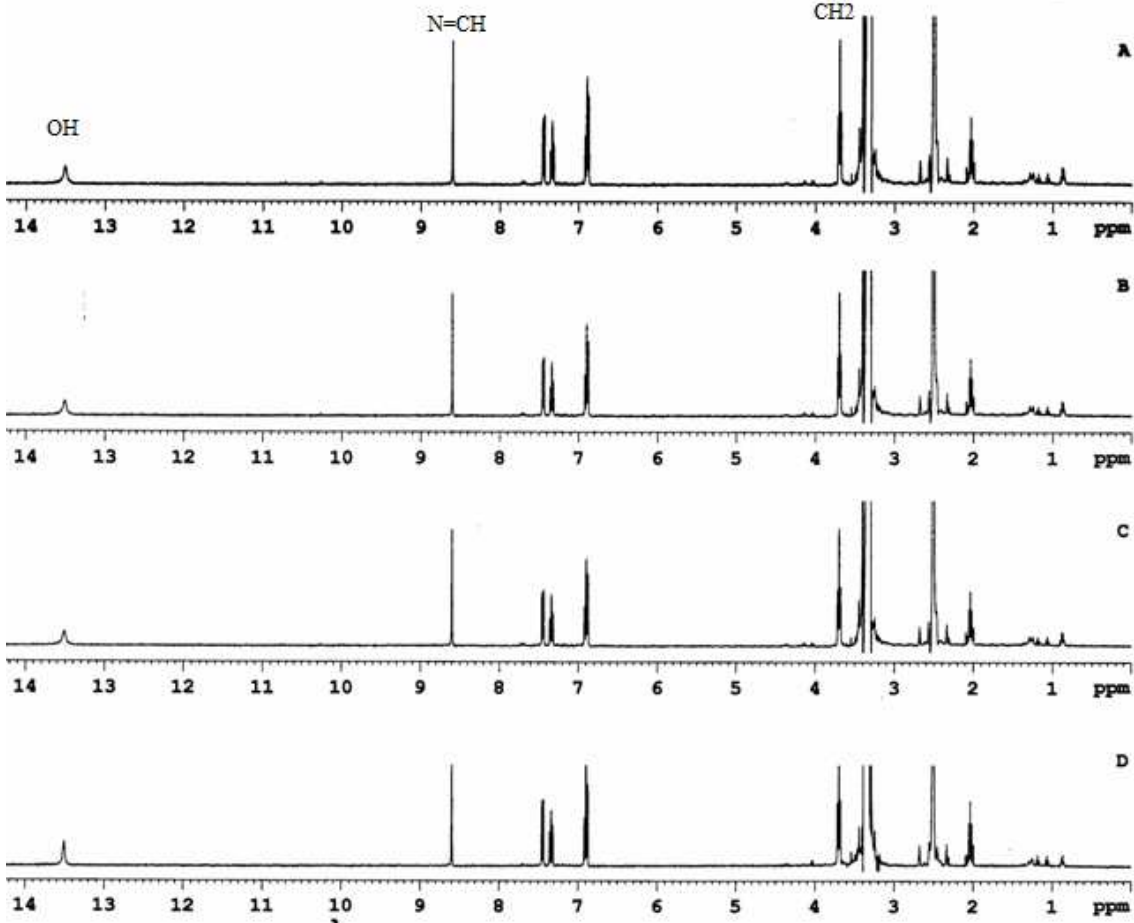


Şekil 4.54. Titrasyon yöntemiyle N, N’-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan ligantının Zn(II) iyonu ile farklı konsantrasyonlardaki komplekslerinin ^1H NMR spektrumu

(A: H=80 μ l, G=0 μ l, B: H=80 μ l, G=10 μ l, C: H=80 μ l, G=20 μ l, D: H=80 μ l, G=40 μ l, E: H= 80 μ l, G=80 μ l, F: H=80 μ l, G=160 μ l, G: H=80 μ l, G=200 μ l, H: H= 80 μ l, G=400 μ l, I: H=80 μ l, G=480 μ l)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

‘N, N’-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan’’ ligantı ile $ZnCl_2$ iyonu kullanılarak dört farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu komplekslerin 1H NMR spektrumu Şekil.4.55’te sunuldu.



Şekil 4.55. Titrasyon yöntemiyle N, N’-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan ligantının $ZnCl_2$ iyonu ile farklı konsantrasyonlardaki komplekslerinin 1H NMR spektrumu

(A: H=80 μ l, G=0 μ l, B: H=80 μ l, G=10 μ l, C: H=80 μ l, G=20 μ l, D: H=80 μ l, G=40 μ l)

N, N’-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan ligantı ile Ni(II) iyonuna, konak-konuk metodunu uygulayarak bir seri çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin 1H NMR’ı alındı. A ile gösterilen spektrum, ligantın saf halidir. B ile gösterilende ise 10 μ l Ni(II) iyonu bulunmaktadır. İki spektrumu karşılaştırdığımızda gözlemlediğimiz değişiklikler OH ve N=CH’in protonlarında olmaktadır. Ligant ile iyonun 1:1 kompleksleşmesi E spektrumunda görülmektedir. E spektrumuna kadar OH’in protonlarının şiddeti gittikçe azalmakta ve 1:1 kompleksleşmesinde kaybolmaktadır. Bunun nedeni olarak iyon ligant arasında kompleksleşme meydana geldiği ve 1:1 durumunda kompleksin doyuma ulaşması

olabilir. OH protonunun komplekste kaybolduğu gözlemlendi. Asadi'ye (2001) göre protonların komplekste kaybolmasını güçlü bağlanmadan kaynaklandığını belirtilmiştir. Bir diğer neden ise, OH'ın oksijeni ile iyonun metali arasındaki elektriksel alan çekim kuvvetinden dolayı iyon miktarı artınca güçlü etkileşme nedeniyle H oksijenden kopup yer değiştirmiştir. Bunun sonucunda da OH piki kaybolmuş olabilir.

Gözlemlediğimiz diğer bir molekül ise N=CH'in protonuna aittir. Bu, protonda singlet olarak görülmekte ve oluşan ikinci pikin şiddeti giderek artmakta ve ilk pikin şiddeti ise azalmaktadır. F ile gösterilen spektruma baktığımızda ilk pik kaybolmakta ve ikinci pikin de şiddeti giderek azalmaktadır. Bunun nedeni yine güçlü kompleksleşme olup bütün bu protonlar için manyetik çevrenin aynı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, piklerin şiddetinin azalması ve iyon miktarı artarken piklerin şiddetinin azalarak kaybolması, ligantın iyon ile kompleksleşmesinin doyuma ulaşmasıdır. Schiff baz ligantının iyon ile reaksiyona girmesiyle yeni bir ürün oluşur ve bu ürün geriye dönük değildir. Yani ileri yönlü bir reaksiyondur. Geriye dönük reaksiyon oluşmaz. Fakat örnek vermek gerekirse, Crown eter ligantları iki yönlü reaksiyonlardır ve bu tür reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler geri dönüşümlüdür (Köylü 2004).

N, N'-Bis (salisiliden)-1.3-diamino propan ligantı ile Zn(II) iyonunun kompleksinin de diğer ligant gibi ¹H NMR spektrumu alındı. Bu ligant için iyon reaksiyon oluşumundaki tek fark, spektruma bakıldığında N=CH protonunda gözlenmektedir. Spektrumda singlet olarak gözlenen pik 1:1 kompleksinde tek pik olarak görünmektedir. Bu ligantın iyon ile kompleksinde ise 1:1 kompleksinde proton sinyali hala singlet olarak görülmektedir. Bunun nedeni iki sonuçla açıklanabilir: Birincisi, bu liganttaki CH₂ protonunun diğer ligantın protonuna göre daha fazla olması ve dolayısıyla ligantın kavitesinin büyük olması nedeniyle reaksiyonun hala doyuma ulaşmaması olabilir. İkincisi ise, Ni(II) iyonunun Zn(II) iyonuna göre azometin grubunu daha fazla etkilemesi olabilir.

N, N'-Bis (salisiliden)-1.2-diamino etan ligantı ile ZnCl₂ iyonu içinde konak-konuk yöntemiyle dört farklı konsantrasyon için reaksiyon oluşturuldu. Oluşturulan ürünlerin ¹H NMR spektrumuna bakıldığında, gözlemlenen pikler arasında herhangi bir değişiklik gözlenmediği ve bunun sonucunda da kompleks yapının oluşmadığı söylenebilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.5. Ligantların Ve Komplekslerin T_I Ölçümlerinin Karşılaştırılması

Çizelge 4.81. Ligantların ve komplekslerin E_a , τ_c , ΔG_f ve K_f değerlerinin OH'ın protonu için karşılaştırılması

| OH | E_a | τ_c | $-\Delta G$ | K_f |
|---|-------|------------------------|-------------|---------------------|
| As(H ₂ L ₍₁₎) | 1,725 | $4,45 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₁₎ | 1,54 | $5,1 \times 10^{-8}$ | 7,490 | 316×10^3 |
| ZnL ₍₁₎ | 2,99 | $4,98 \times 10^{-8}$ | 7,477 | $309,3 \times 10^3$ |
| CoL ₍₁₎ | 2,79 | $5,16 \times 10^{-8}$ | 7,493 | $320,3 \times 10^3$ |
| Proas(H ₂ L ₍₂₎) | 1,288 | $4,55 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₂₎ | 2,75 | $4,7 \times 10^{-8}$ | 7,443 | $291,7 \times 10^3$ |
| ZnL ₍₂₎ | 2,92 | $4,89 \times 10^{-8}$ | 7,467 | $303,5 \times 10^3$ |
| CoL ₍₂₎ | 4,26 | $5,24 \times 10^{-8}$ | 7,56 | $325,3 \times 10^3$ |
| Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) | 1,676 | $4,4 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₃₎ | 2,59 | $5,31 \times 10^{-8}$ | 7,517 | $329,6 \times 10^3$ |
| ZnL ₍₃₎ | 2,05 | $4,95 \times 10^{-8}$ | 7,476 | $307,3 \times 10^3$ |
| CoL ₍₃₎ | 3,19 | $5,65 \times 10^{-8}$ | 7,553 | $350,7 \times 10^3$ |
| Oktaas(H ₂ L ₍₄₎) | 1,490 | $4,4 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₄₎ | 2,64 | $5,12 \times 10^{-8}$ | 7,488 | $317,8 \times 10^3$ |
| ZnL ₍₄₎ | 2,76 | $4,73 \times 10^{-8}$ | 7,446 | 293×10^3 |
| CoL ₍₄₎ | 4,26 | $5,22 \times 10^{-8}$ | 7,506 | 324×10^3 |
| Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) | 1,755 | $3,4 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₅₎ | 2,73 | $4,98 \times 10^{-8}$ | 7,476 | 309×10^3 |
| ZnL ₍₅₎ | 7,99 | $4,83 \times 10^{-8}$ | 7,458 | 299×10^3 |
| CoL ₍₅₎ | 2,12 | $4,9 \times 10^{-8}$ | 7,464 | 304×10^3 |

As(H₂L₍₁₎) ligantı ve farklı iyonlardaki kompleks yapılarını karşılaştırdığımızda OH'ın proton hareketinin yavaşladığı görüldü. Aktivasyon enerjisi, reaksiyonun oluşması için gerekli olan minimum enerji olduğu için, OH'ın protonlarının aktivasyon enerjileri arasında Zn>Co>Ni olması nedeniyle Zn(II) iyonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Kompleks halin moleküler hareketi arasındaki ilişki Zn>Ni>Co'dır. Serbest enerjileri ve oluşum denge sabitleri arasında Co>Ni>Zn olduğu görüldü.

Proas(H₂L₍₂₎) ligantının farklı iyonlardaki kompleksleşmelerinde, OH'ın protonlarının aktivasyon enerjileri arasında Co>Zn>Ni, moleküler hareketi modüle eden ilgi zamanları arasında Ni>Zn>Co ilişkisi bulunmaktadır. Serbest enerjileri ve oluşum denge sabitleri arasındaki ilişkinin Co>Zn>Ni olarak belirlendi.

Heptaas(H₂L₍₃₎) ve Oktaas(H₂L₍₄₎) ligantlarının komplekslerin de OH'ın protonlarının aktivasyon enerjileri arasında Co>Ni>Zn, moleküler hareketi modüle eden ilgi zamanları arasındaki ilişki Zn>Ni>Co'dır. Serbest enerjileri arasında Co>Ni>Zn ve oluşum denge sabitleri arasında ise Co>Ni>Zn büyüklük sıralaması bulunmaktadır.

Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının komplekslerin de, OH'ın protonlarının aktivasyon enerjileri arasında Zn>Ni>Co olduğu görüldü. Moleküler hareketi modüle eden ilgi zamanları arasındaki ilişkinin Zn>Co>Ni, serbest enerjileri arasında Ni>Co>Zn olduğu ve oluşum denge sabitleri arasında ise Ni>Co>Zn olmaktadır.

Çizelge 4.82. Ligantların ve komplekslerin E_a , τ_c , ΔG_f ve K_f değerlerinin N=CH'ın protonu için karşılaştırılması

| N=CH | E_a | τ_c | $-\Delta G$ | K_f |
|---|-------|------------------------|-------------|----------------------|
| As(H ₂ L ₍₁₎) | 1,239 | $0,84 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₁₎ | 2,262 | $2,1 \times 10^{-7}$ | 8,327 | 130×10^4 |
| ZnL ₍₁₎ | 2,264 | $1,02 \times 10^{-7}$ | 8,315 | $127,25 \times 10^4$ |
| CoL ₍₁₎ | 3,14 | $2,24 \times 10^{-7}$ | 8,369 | 139×10^4 |
| Proas(H ₂ L ₍₂₎) | 0,899 | $0,93 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₂₎ | 2,23 | $2,3 \times 10^{-7}$ | 8,377 | $141,5 \times 10^4$ |
| ZnL ₍₂₎ | 2,59 | $2,19 \times 10^{-7}$ | 8,353 | $135,9 \times 10^4$ |
| CoL ₍₂₎ | 2,02 | $2,17 \times 10^{-7}$ | 8,348 | $134,7 \times 10^4$ |
| Heptaas(H ₂ L ₍₃₎) | 1,406 | $0,9 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₃₎ | 2,59 | $5,31 \times 10^{-8}$ | 7,517 | $329,6 \times 10^3$ |
| ZnL ₍₃₎ | 2,05 | $4,95 \times 10^{-8}$ | 7,476 | $307,3 \times 10^3$ |
| CoL ₍₃₎ | 3,19 | $5,65 \times 10^{-8}$ | 7,553 | $350,7 \times 10^3$ |
| Oktaas(H ₂ L ₍₄₎) | 1,126 | $0,87 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₄₎ | 2,64 | $5,12 \times 10^{-8}$ | 7,488 | $317,8 \times 10^3$ |
| ZnL ₍₄₎ | 2,76 | $4,73 \times 10^{-8}$ | 7,446 | 293×10^3 |
| CoL ₍₄₎ | 4,26 | $5,22 \times 10^{-8}$ | 7,506 | 324×10^3 |
| Nonaas(H ₂ L ₍₅₎) | 1,378 | $0,87 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₅₎ | 2,73 | $4,98 \times 10^{-8}$ | 7,476 | 309×10^3 |
| ZnL ₍₅₎ | 7,99 | $4,83 \times 10^{-8}$ | 7,458 | 299×10^3 |
| CoL ₍₅₎ | 2,12 | $4,9 \times 10^{-8}$ | 7,464 | 304×10^3 |
| N=CH(b) | E_a | τ_c | $-\Delta G$ | K_f |
| As(H ₂ L ₍₁₎) | 1,239 | $0,84 \times 10^{-10}$ | - | - |
| NiL ₍₁₎ | 0,86 | $2,93 \times 10^{-7}$ | 8,526 | 181×10^4 |
| ZnL ₍₁₎ | 1,76 | $4,12 \times 10^{-7}$ | 8,728 | $255,7 \times 10^4$ |
| Proas(H ₂ L ₍₂₎) | 0,899 | $0,93 \times 10^{-10}$ | - | - |
| ZnL ₍₂₎ | 1,98 | $3,75 \times 10^{-6}$ | 8,744 | $263,2 \times 10^4$ |

As(H₂L₍₁₎) ligantının ve farklı iyonlardaki kompleks yapılarını karşılaştırdığımızda N=CH'ın protonlarının aktivasyon enerjileri arasında Co>Zn>Ni ve N=CH(b) protonunda ise Zn>Ni olarak belirlendi. Moleküler hareketi belirleyen ilgi zamanları arasındaki ilişki ise Zn>Ni>Co ve N=CH(b) protonunda ise Ni>Zn şeklindedir. Serbest enerjileri ve oluşum denge sabitleri arasında Co>Ni>Zn ve N=CH(b) protonunda ise Zn>Ni olduğu görüldü.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Proas(H₂L₍₂₎) ligantının kompleks yapılarında N=CH(a) protonunda aktivasyon enerjileri arasında Co> Zn>Ni ve N=CH(b) protonunda ise Zn>Ni olduğu görüldü. Moleküler hareketi belirleyen ilgi zamanları arasında Zn>Ni>Co ve N=CH(b) protonunda ise Ni>Zn durumu meydana gelmektedir. Serbest enerjileri ve oluşum denge sabitleri arasında Co>Ni>Zn ve N=CH(b) protonunda ise Zn>Ni durumu sözkonusudur.

Heptaas(H₂L₍₃₎) ve Oktaas(H₂L₍₄₎) ligantlarının kompleks yapılarında, N=CH'in protonu için, aktivasyon enerjileri arasında Zn>Ni>Co ve moleküler hareketi belirleyen ilgi zamanları arasında ise Zn>Ni>Co büyüklük sıralaması görüldü. Serbest enerjileri ve oluşum denge sabitleri arasındaki ilişki Co>Ni>Zn şeklinde olduğu görüldü. N=CH(b) protonunda ise Zn>Ni büyüklüğü mevcuttur.

Nonaas(H₂L₍₅₎) ligantının kompleks yapılarında, N=CH'in protonu için, aktivasyon enerjileri arasında Ni>Zn>Co olduğundan Zn(II) iyonu için daha fazla enerji gerekmektedir. Moleküler hareketi belirleyen ilgi zamanları arasındaki ilişki Zn>Co>Ni şeklindedir. Serbest enerjileri arasında Ni>Zn>Co ve oluşum denge sabitleri arasında ise Co>Ni>Zn büyüklük sıralaması sözkonusudur.

Ni(II) iyonlu kompleks yapıların OH'in protonları için oluşum denge sabitlerinin karşılaştırmasını yaparsak, Heptaas(H₂L₍₃₎)> Oktaas(H₂L₍₄₎)> As(H₂L₍₁₎)> Nonaas(H₂L₍₅₎)> Proas(H₂L₍₂₎) şeklinde ve N=CH'in protonlarındaki ilişki ise; Heptaas(H₂L₍₃₎)> Oktaas(H₂L₍₄₎)> Nonaas(H₂L₍₅₎)> Proas(H₂L₍₂₎)> As(H₂L₍₁₎) olmaktadır. Birinci ve ikinci ligantlar N=CH piki iki farklı yerde görülmüştü.

Zn(II) iyonlu kompleks yapıları OH'in protonları için oluşum denge sabitlerinin karşılaştırmasını yaparsak, As(H₂L₍₁₎)> Heptaas(H₂L₍₃₎)> Proas(H₂L₍₂₎)> Nonaas(H₂L₍₅₎)> Oktaas(H₂L₍₄₎) olduğu ve N=CH'in protonlarında ise; Heptaas(H₂L₍₃₎)> Nonaas(H₂L₍₅₎)> Oktaas(H₂L₍₄₎)> Proas(H₂L₍₂₎)> As(H₂L₍₁₎) durumu sözkonusudur. Birinci ve ikinci ligantlar da N=CH piki iki farklı yerde görünmüştü.

Co(II) iyonlu kompleks yapıları OH'in protonları için oluşum denge sabitlerinin karşılaştırmasını yaparsak, Heptaas(H₂L₍₃₎)> Proas(H₂L₍₂₎)> As(H₂L₍₁₎)>Oktaas(H₂L₍₄₎)> Nonaas(H₂L₍₅₎) olduğu ve N=CH'in protonlarında ise; Heptaas(H₂L₍₃₎)> Oktaas(H₂L₍₄₎)> Nonaas(H₂L₍₅₎)> As(H₂L₍₁₎)> Proas(H₂L₍₂₎) olarak belirlendi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıcaklığa bağlı durulma zamanları sonuçları

- 1) Sıcaklığın artmasıyla T_1 değerleri arttığı için, spin-örgü etkileşmesinin yavaşladığı anlaşıldı. Bu durumda dipolar etkileşme devreye girmektedir. Ölçümlerimizde sıcaklığın artmasıyla birlikte durulma zamanları arttığı için, moleküllerimizde baskın olan etkileşme türünün dipol-dipol etkileşmesi olduğu belirlendi.
- 2) ^1H NMR durulma zamanları molekül içi ve moleküller arası dipol-dipol etkileşimi tarafından tetiklenmektedir.
- 3) T_1 ve T_2 durulma zamanlarının, dipolar etkileşmeye dayalı spin sistemleri arasındaki enerji değiş-tokuş durumundan etkilendiği belirlendi.
- 4) Tüm molekülün hareketini belirleyen τ_c değerlerinin, OH grubu hariç, benzer gruplarda, hatta bir molekül üzerindeki farklı gruplarda, aynı çıkmasından dolayı durulma mekanizmasında baskın olan hareketin moleküler takla olduğu söylenebilir.
- 5) OH grubunda farklı sonuçlar vermesinin nedeni, bu grubun yapısının oynak olmasından olabilir.

İyon bağlanması sonuçları,

- 1) Kayma ve durulma verilerinin toplu değerlerinden ligant ile iyon etkileşimi arasında, koordine kovalent etkileşimi var demektir.
- 2) Sistemlerde hem $1/\tau_M$ değerinin 10^4 'ten büyük çıkmasından dolayı, hem de sıcaklığın artmasıyla durulma oranları azaldığı için hızlı değiş-tokuş hareketi söz konusudur. Bunun sonucu olarak tüm molekülün moleküler takla hareketi yaptığı belirlendi. Ayrıca hareket türünü belirleyen τ_c değerinin gözlenen moleküller üzerinde 10^{-6} ile 10^{-8} s mertebesi arasında çıktığı sonucuna varıldı.
- 3) Hem paramanyetik problemlerin etkileşme türü özelliğinden hem de sıcaklığın artmasıyla T_1 değerleri arttığı için kompleks yapı çalışmalarında, etkin olan mekanizma dipol-dipol etkileşme mekanizmasıdır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- 4) ^1H NMR incelemesinde Ni(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde Schiff bazlarda diamanyetik özellik sergilemektedir.
- 5) Bağlı metal iyonlar ve protonlandırılmış OH protonlarının kompleksde kaybolduğu gözlemlendi. Protonların kompleksde kaybolması güçlü bağlanmadan ve protonun OH molekülünden ayrılmasından kaynaklanmaktadır.
- 6) Schiff bazlarda $-\text{CH}=\text{N}$ protonu için singletin görülmesi, bütün bu protonlar için manyetik çevrenin aynı olduğunu ve bu komplekslerde düzlemsel bir ligantın varlığını göstermektedir.
- 7) As($\text{H}_2\text{L}_{(1)}$) ligantının OH protonu için, oluşum denge sabitleri arasında $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$ olduğu, $\text{N}=\text{CH}$ protonları arasında ise $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ olduğu belirlendi.
- 8) Proas($\text{H}_2\text{L}_{(2)}$) ligantının OH protonu için, oluşum denge sabitleri arasında $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$ olduğu, $\text{N}=\text{CH}$ protonları arasında $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$ olduğu belirlendi.
- 9) Heptaas($\text{H}_2\text{L}_{(3)}$) ve Oktaas($\text{H}_2\text{L}_{(4)}$) ligantlarının OH ve $\text{N}=\text{CH}$ protonları için oluşum denge sabitleri arasındaki büyüklük sıralaması $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$ şeklindedir.
- 10) Nonaas($\text{H}_2\text{L}_{(5)}$) ligantının OH protonu için, oluşum denge sabitleri arasında $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn}$ olduğu, $\text{N}=\text{CH}$ protonları arasında $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co}$ olduğu gözlemlendi.
- 11) ΔG 'nin negatif değerleri, kompleksleşmenin egzotermik bir reaksiyon olduğu ve egzotermik reaksiyonlarda, kompleksleşme reaksiyonunun eğiliminin soldan sağa doğru olduğu ve reaksiyonun eşzamanlı olarak gerçekleştiği sonucuna varıldı.

Öneriler;

- 1) Çalışılan ligantın iyon kompleks yapısının spin-spin (T_2) durulma zamanının sıcaklığa bağlı ölçülmesi yeni çalışmalara konu edilebilir.
- 2) Çalışılan ligantların, moleküler dinamiğinin ^{13}C NMR ile incelenmesi yapılabilir.
- 3) $1/T_1$ ve $1/T_2$ durulma oranlarının konsantrasyona bağlı ölçümü ve denge sabiti hesaplanmaları farklı ligantlar ve iyonlar için buradaki yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

Anand, V., Hirasaka, G.J. 2008. Paramagnetic Relaxation In Sandstones: Distinguishing T_1 And T_2 Dependence Of Surface Relaxation, Internal Gradients And Dependence On Echo Spacing. *J. Mag. Rezon.*, 190: 68-85

Ang, T.T., Dunell, B. A. 1974. A Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Molecular Motion In Several Addition Complexes of Trimethylamine and Trimethylphosphine. *Can. J. Chem.*, 52: 1840

Asadi, M., Sarvestani, A. H. 2001. Synthesis, Characterization, And Thermodynamics Of Tertiary Phosphine Cobalt (III) Schiff Base Complexes. *Can. J. Chem.*, 79: 1360-1365

Asadi, M., Jamshid, K. A., Kyanfar, A. H. 2007. Thermodynamic Studies Of The Interaction Of Nickel(II) Schiff Base Complexes With Diorganotin (IV) Dichlorides In Non-Aqueous Solvents. *Synthesis And Reactivity In Inorganic, Metal-Organic And Nano-Metal Chem.* 37: 77-83

Asadi, M., Esmail Zadeh, S., Mohammadi, K. 2010. Nickel (II) And Copper (II) Complexes Derived From Nnos Donor Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Characterization, And Thermodynamic Studies. *Phosphorus, Sulfur And Silicon*, 185: 1445-1454

Asadi, M., Sepehrpour, H., Mohammadi, K. 2011. Tetradentate Schiff Base Ligands Of 3,4-Diaminobenzophenone: Synthesis, Characterization And Thermodynamics Of Complex Formation With Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Metal Ions. *J. Serb. Chem. Soc.* 76: 63-74

Bain, A. D. 1999. Chemical Exchange Effects In NMR. *Mag. Rezon. Theory.* 198-207

Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V. 1947. Relaxation Effects In Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.*, 73: 679

Dong, R.Y. 1999. NMR Relaxation Rates. *Mag. Rezon. Theory.* 1568-1574

Gaggelli, E., D'amelio, N., Valensin, D., Valensin, G. 2003. ^1H NMR Studies Of Copper Binding By Histidine-Containing Peptides. *Mag. Rezon. Chem.*, 41: 877-883

Gehad, G.M., Mohamed, M. O., Ahmed, M. H. 2005. Metal Complexes Of Schiff Bases: Preparation, Characterization, And Biological Activity. *Turk J Chem*, 30: 361-382

Gottschalk, M., Dencher, N.A., Halle, B. 2001. Microsecond Exchange of Internal Water Molecules in Bacteriorhodopsin. *J. Mol. Biol.* 311: 605-621

Huwang, H. T., Kim, B. H. 2002. Synthesis And Binding Studies Of Multiple Calix[4]Arenes. *Tetrahedron*. 58: 9019-9028

Khan, M.M.T., Srinivas, D., Kureshy, R. I., Khan, N. H. 1991. Ruthenium(III) Schiff Base Chloro And Carbonyl Complexes: Synthesis, Characterization And EPR Studies. *Polyhedron*. 10: 22, 2559-2565

Kumari, N., Prajapati, R., Dixit, M., Mishra, L. 2009. Selective Binding Of Benzoquinone With A Pt(II)- Cyclophane Constructed On The Skeleton Of N, N'-Bis(Salicylidine)-P-Phenylenediamine: Synthesis And Spectroscopic Studies. *Indian J. Chem.* 48: 1644-1651

Luz, Z., Meiboom, S. 1963. Proton Relaxation In Dilute Solutions Of Cobalt(II) And Nickel(II) Ions In Methanol Exchange Of The Solvation Sphere. *J. Chem. Phys.*, 40: 2686

Luz, Z., Shulman, R. G. 1965. Proton Magnetic Resonance Shifts In Aqueous Of Paramagnetic Metal Ions. *J. Chem. Phys.*, 43: 3750

Marino, M.C., Shirley, C., Angel, M.R. 1973. Nuclear Magnetic Resonance Of Aspartate Transaminase. A ¹⁹F And ¹H Investigation Of The Binding Of Dicarboxylic Acids To Various Forms Of Each Isoenzyme. *J. Bio. Chem.*, 248: 2153-2160

Maskos, K. 1981. The Interaction Of Metal Ions With Nucleic Acids. NMR Study Of The Copper(II) Interaction With Inosine Derivatives. *Acta Biochimica Polonica*, 28: 317

Miller, J., Witzemann, V., Quast, U., Raftery, M. A. 1979. Proton Magnetic Resonance Studies Of Cholinergic Ligand Binding To The Acetylcholine Receptor In its Membrane Environment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76: 3580-3584

Mitchell, J., Hürlimann, H.D., Fordham, E.J. 2009. A Rapid Measurement Of T₁/T₂: DECPMG Sequence. *J. Mag. Rezon.*, 200: 198-206

Monasterio, O. 2001. Rate Constant Determined By Nuclear Magnetic Resonance. *Methods*. 24: 97-103

Murthy, B.V.S., Ramesh, K.P., Ramakrishna, J. 2000. NMR Study Of Molecular Dynamics And Phase Transitions In Dimethyl Ammonium Hexabromo Selenate. *J. Phys. Chem. of Solids*. 61: 961-968

Raman, N., Sobha, S. 2010. Synthesis, Characterization, DNA Interaction And Antimicrobial Screening Of Isatin-Based Polypyridyl Mixed Ligand Cu (II) And Zn (II) Complexes. *J. Serb. Chem. Soc.* 75: 773-778

Rusnak, L.L., Jordan, R.B. 1971. Solvent Proton Nuclear Magnetic Resonance Study Of Two Quadridentate Schiff Base Complexes Of Nickel (II) In Water And N,N-Dimethylformamide. *Inorg. Chem.*, 10: 2686

Rusnak, L. L., Jordan, R.B. 1976. Solvent Proton Line Broadening Study Of Schiff Base Complexes Of Cobalt(II) And Copper(II). *Inorg. Chem.*, 15: 709

Scheiner, S., Xiaofeng D. 1991. Effect Of Intermolecular Orientation Upon Proton Transfer Within A Polarizable Medium. *Biophys. Soc.* 60: 874-883

Solomon, I. 1955. Relaxation Processes In A System Of Two Spins. *Phys. Rev.*, 99: 559

Temel, H., Çakır, Ü., Otludil B., Uğraş, H. İ. 2001. Synthesis, Spectral And Biological Studies Of Mn(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes With A Tetradentate Schiff Base Ligand. Complexation Studies And The Determination Of Stability Constants. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31:, 1323-1337

Temel, H., Taşkin, T., Şekerci, M. 2004. Spectral and Antifungal Studies of Transition Metal Complexes of *N,N'*-Ethylenebis(salicylideneimine). *Rus. J. Inorg. Chem.*, 49: 3, 347–351.

Tenkasi, S. V., Terrence J. S. 1980. Interaction Of Divalent Metal Ions With Pyridoxal Phosphate. I. Nuclear Magnetic Resonance Studies Of Cobalt (II) Binding, *Can. J. Chem.*, 58: 1118

Urry, D. W., Venkatachalam, C.M., Spisni, A., Lauger, P., Khaled, M. A. 1980. Rate Theory Calculation Of Gramicidin Single-Channel Currents Using NMR Derived Rate Constants. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 77: 2028-2032

Wasylishen, R.E., Kwak, J.C.T., Gao, Z., Verpoorte, E., Macdonald, J.B., Dickson, R.M. 1990. NMR Studies Of Hydrocarbons Solubilized In Aqueous Micellar Solutions. *Can. J. Chem.* 69: 822

Xiatong, W., Harold, M.G. 1997. A Nuclear Paramagnetic Relaxation Study Of The Interaction Of The Cyclopentanedione Substrate With Chloroperoxidase. *Biochim. Et Biophys. Acta* 1339: 88–96

Valensin, G., Kushnir, T., Navon, G. 1982. Selective And Nonselective Proton Spin-Lattice Relaxation Studies Of Enzyme-Substrate Interactions. *J. Mag. Rezon.*, 46: 23-29

Yılmaz, A., Köylü, M.Z., Budak, H. 2006. Relaxation Times Of Dibenzo Diaza 18-Crown-6 Ether Derivative In Solution. *Chem. Phys. Let.*, 427: 346-349

Zhang, Y., Hirasaki, G., Kobayaski, R. 2001. Relaxation Time And Self Diffusion Measurements Of Pure Ethane And Propane. 2 St Annual Progress Report of Fluid –Rock Characterization and Interactions in NMR Well Logging.

(Kitap)

Bakmutov, V.I. 2004. Practical NMR relaxation for chemists.

Lambert, J.B., Mazzola, E.P. 2003. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. P. 132

Sandström, J. 1982. Dynamic NMR Spectroscopy. P. 94

Saçak, M. 2004. Kimyasal Kinetik. Gazi Kitabevi, s.43

Apaydın, F. 1996. Nükleer Manyetik Rezonans, Beytepe, Ankara

(Tez)

Kirby, W. C. 1996. Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation Studies of Simple Cobalt Complexes. Master of Science. Canada. s.28

Peköz, A. 2005. Serbest Kökçelerin Flüorlu Çözeltilerinde Dinamik Nükleer Polarizasyon. Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi, s. 4-10, 14-23, 45, 49, 60.

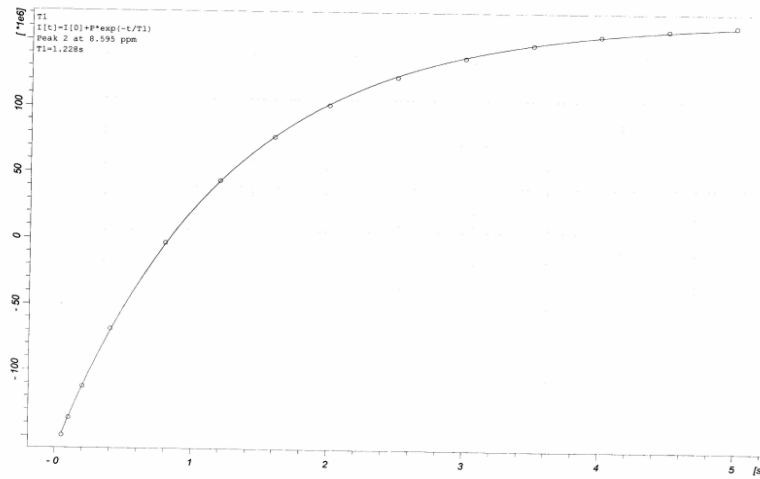
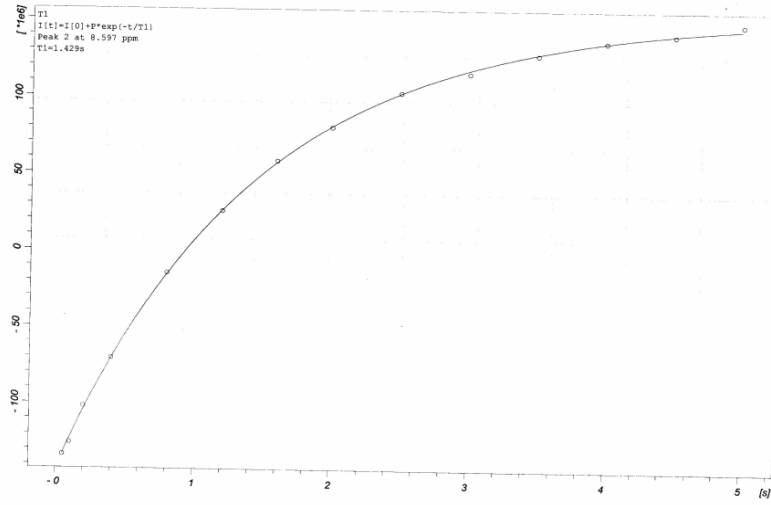
Kazancı, A. 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, s.1

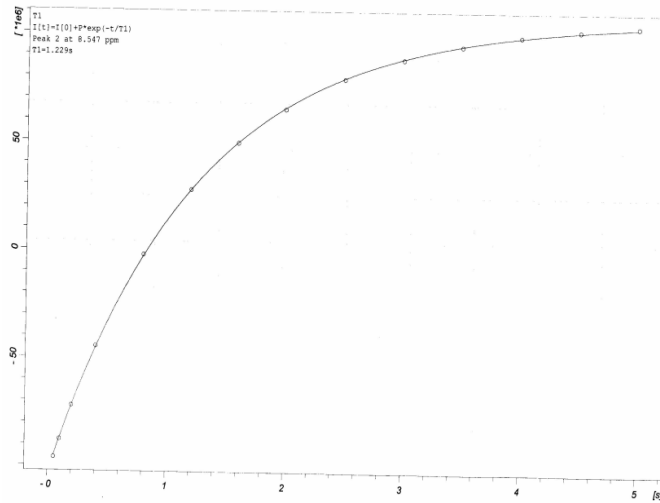
Köylü, Z. 2004. Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin İyon Varlığında Ve Yokluğunda NMR T₁ Durulma Zamani İle İncelenmesi. Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle Üniversitesi, s.54

EKLER

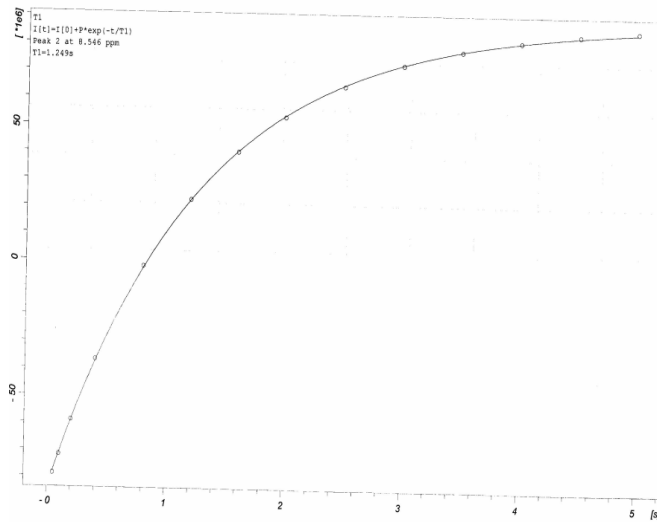
EK-1

Materyal ve metot bölümünde anlatılan spin-örgü durulma zamanı T_1 'in ölçülen eksponansiyel grafikleri aşağıdaki (Şekil. Ek. 1.1-5) gibidir.

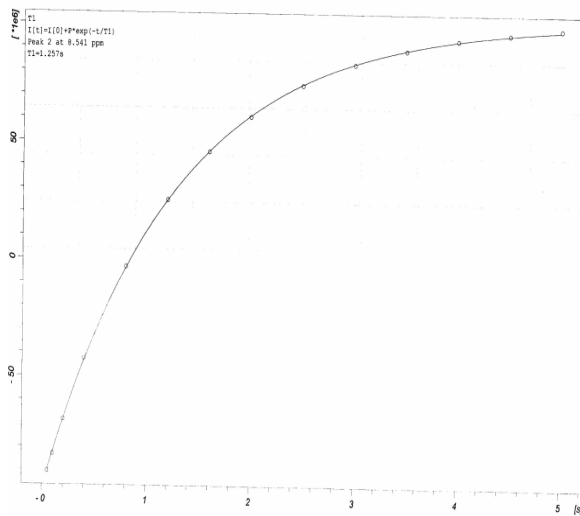




Şekil.Ek 1.3. Heptaas($H_2L(3)$) 20 °C pik N=CH



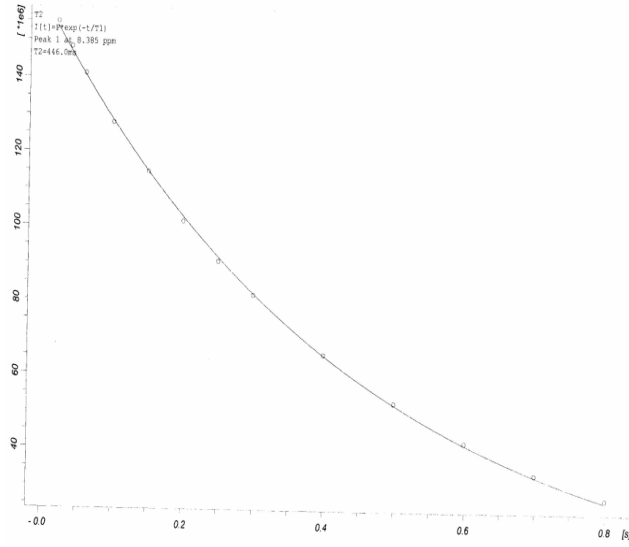
Şekil.Ek 1.4. Oktaas($H_2L(4)$) 20 °C pik N=CH



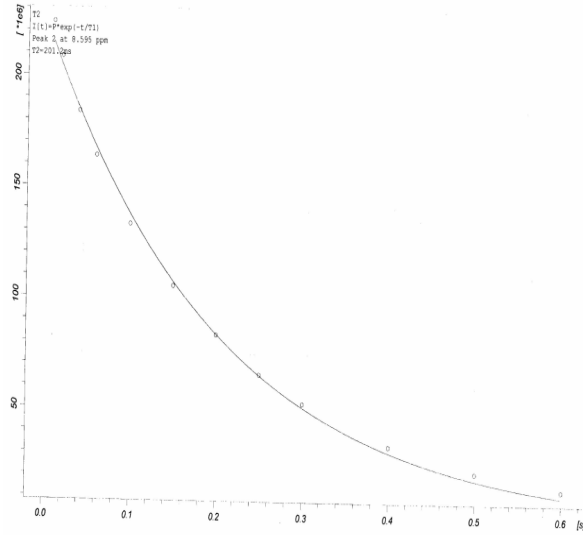
Şekil.Ek 1.5. Nonaas($H_2L(5)$)20 °C pik N=CH

EK-2

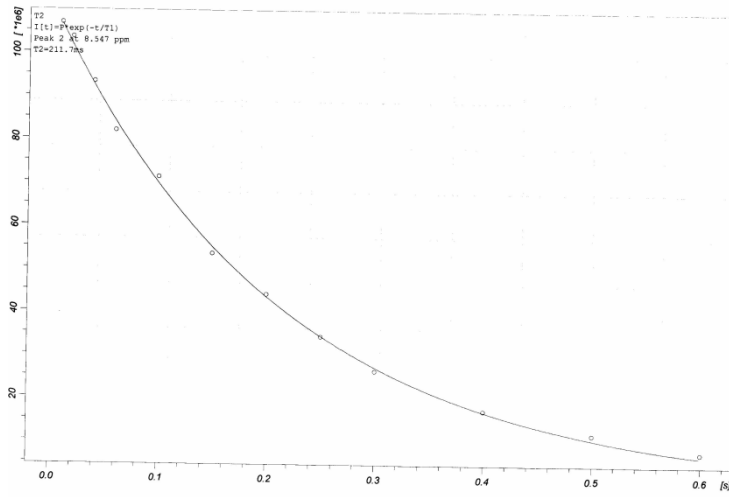
Materyal ve metot bölümünde anlatılan spin-örgü durulma zamanı T_2 'in ölçülen eksponansiyel olmayan grafikleri aşağıda (Şekil. Ek. 2.1-4) verilmiştir:



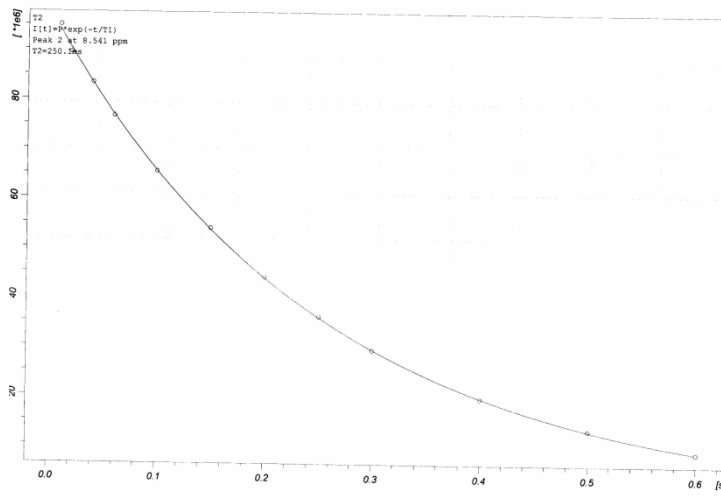
Şekil.Ek 2.1. As(H₂L₍₁₎) 20 °C pik N=CH



Şekil.Ek 2.2. Proas(H₂L₍₂₎) 20 °C pik N=CH



Şekil Ek 2.3. Heptaas(H₂L₍₃₎) 20 °C pik N=CH



Şekil Ek 2.4. Oktaas(H₂L₍₄₎) 20 °C pik N=CH

EK-3

R_1/R_2 Oranı

Temelde spin-spin ve spin-örgü durulma mekanizmalarının orjinleri çok farklı olmasına rağmen, hızlı moleküler hareketlerde ($\omega^2\tau_c^2 \ll 1$) T_1 ve T_2 zamanları denktir. Bununla birlikte $T_1=T_2$ eşitliği, nanosaniye ve milisaniye arasında tipik olarak τ_c değerleri ile daha yavaş moleküler hareketlerde ($\omega^2\tau_c^2 \gg 1$) bozulur. Bu koşullar altında farklı sıcaklıklarda ölçülen $R_1=1/T_1$ ve $R_2=1/T_2$ durulma oranları, durulma denklemlerinde bilinmeyen tüm parametreleri vermek için hesaplanabilir. Örneğin kuadropolar çekirdeğin durulma oranları aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{T_1(Q)} = \frac{3}{100} \pi^2 (2I + 3) (I^2 (2I - 1))^{-1} (e^2 q_{zz} Q/h)^2 (1 + \eta^2/3) \times \left[\left(\frac{2\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2} \right) + \left(\frac{8\tau_c}{1 + 4\omega_Q^2 \tau_c^2} \right) \right]$$

(1.1)

$$\frac{1}{T_2(Q)} = \frac{3}{200} \pi^2 (2I + 3) (I^2 (2I - 1))^{-1} (e^2 q_{zz} Q/h)^2 (1 + \eta^2/3) \times \left[6\tau_c + \left(\frac{10\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2} \right) + \left(\frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_Q^2 \tau_c^2} \right) \right]$$

(1.2)

$\omega\tau_c > 1$ olduğu açıktır. T_2 , T_1 'den daha kısadır. Daha sonra Denklem 1.1.ve Denklem 1.2'nin kombinasyonu aşağıdaki denkleme dönüşür.

$$\frac{R_1(Q)}{2R_2(Q)} = \left[\left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2} \right) + \left(\frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_Q^2 \tau_c^2} \right) \right] / \left[3\tau_c + \left(\frac{5\tau_c}{1 + \omega_Q^2 \tau_c^2} \right) + \left(\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_Q^2 \tau_c^2} \right) \right]$$

(1.3)

O halde ifade yeniden yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\omega_Q^4 \tau_c^4 + [3,0833 - 0,667(2R_2^Q/R_1^Q)] \omega_Q^2 \tau_c^2 - 0,4167(2R_2^Q/R_1^Q) + 0,8333 = 0$$

(1.4)

Denklem 1.4 ilgi zamanının hesaplanmasına olanak sağlar. Aynı zamanda $R_2 > R_1$ ' den Denklem 1.4'ün çözümü bir tek pozitif τ_c değeridir. O zaman $\eta=0$ varsayımı ile bu değer Denklem 1.1 aracılığıyla $e^2 q_{zz} Q/h$ sabitlerinin hesaplanması için kullanılabilir.

Proton-proton dipol-dipol etkileşmeleri için uygulanan bu varsayımlar aşağıdaki bağıntıya öncülük eder.

$$\frac{R_1}{R_2} = \left[\frac{2}{(1+\omega_H^2 \tau_c^2)} + \frac{6}{(1+4\omega_H^2 \tau_c^2)} \right] / \left[3 + \frac{5}{(1+\omega_H^2 \tau_c^2)} + \frac{2}{(1+4\omega_H^2 \tau_c^2)} \right] \quad (1.5)$$

Bu denklem τ_c değerlerini elde etmek için tekrarlanarak çözülebilir. Daha sonra H – H mesafelerinin hesaplanmasını sağlar. Benzer ifadeler heteronükleer dipol-dipol etkileşmeleri için türetilir (Bakhmutov 2004, Yılmaz 2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Arzu EKİNCİ
Doğum Yeri :Diyarbakır / Çermik
Doğum Tarihi : 23.10.1980
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : ingilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü - 2002
Yüksek lisans : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik A.B.D. -2006