

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

**CROWN ETER TÜREVLERİNİN NMR T₁ VE T₂
DURULMALARININ SICAKLIĞA BAĞLI
OLARAK İNCELENMESİ**

Nil ERTEKİN BİNBAŞ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
EYLÜL 2008**

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

**CROWN ETER TÜREVLERİNİN NMR T₁ VE T₂
DURULMALARININ SICAKLIĞA BAĞLI
OLARAK İNCELENMESİ**

Nil ERTEKİN BİNBAY

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Ali YILMAZ

FİZİK ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
EYLÜL 2008**

ÖZ

Bu çalışmada 3 ayrı crown eter türevi; 1.ligand (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene); 2.ligand (N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien); 3.ligand (N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene) için, T_1 , spin-örgü durulma zamanları ve T_2 , spin-spin durulma zamanları, sıcaklığa bağlı olarak 20–45 °C aralığında, 5 er °C lik artışlarla ölçülmüştür. Ölçümler Avance Bruker 400 MHz NMR spektrometresi kullanılarak, ^1H çekirdeği için gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada güdülen amaç, incelenen moleküllerin çözelti içerisindeki dinamik davranış biçimlerini ortaya koymak ve bu davranış biçimlerinin sıcaklığa bağlı değişimini açığa çıkarmaktır.

Çalışmada, 1.'ligand için ölçülen T_1 ve T_2 durulma zamanlarının her ikisinin, 20-35 °C aralığında sıcaklıkla arttığını; 35°C den yukarıdaki sıcaklıklarda ise sıcaklık artarken, her iki durulma oranının azaldığı ortaya konulmuştur. Yine bu çalışma kapsamında 2. ve 3. ligandlar için, T_1 durulmasının 20-45 °C aralığında sıcaklık artışı ile artış gösterdiğini, T_2 durulmasının ise artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir.

Bulguların kuramsal analizi: 1.ligand için 20-35 °C sıcaklık aralığında dipolar etkileşmenin durulma sürecinde baskın olduğunu, daha yüksek sıcaklıklarda ise spin rotasyon mekanizmasının baskın olmaya başladığını önermektedir. Verilerin

kuramsal analizi; 2. ve 3. ligandlarla ilgili T_1 durulma zamanı için dipolar etkileşmenin baskın durulma mekanizması olduğunu, T_2 durulma zamanı için ise spin rotasyon mekanizmasının durulma sürecinde baskın olduğunu önermektedir.

ABSTRACT

T_1 spin-lattice relaxation times and T_2 spin-spin relaxation times has been measured for different temperatures varied between 20 °C and 45 °C with 5 °C steps for following three crown ether derivatives; 1.ligand (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene); 2.ligand (N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien); 3.ligand (N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene). Experiments carried out with Avance Bruker 400 Mhz NMR spectrometer for ^1H nucleus.

The aim of this work is to explain dynamical behaviour of these molecules in solution, and also to see how this dynamical behaviour changes with temperature.

It has been observed that, T_1 and T_2 increases continuously with increasing temperature between 20 °C and 35 °C; and both of them starts to decrease above 35 °C for the first ligand. It has also been observed that T_1 increase with increasing temperature while T_2 decrease continuously for second and third ligands.

The analysis of the experimental data suggests that, dipolar interaction is the dominant mechanism for the T_1 and T_2 relaxations for temperatures between 20 °C and 35 °C; and spin rotation becomes dominant mechanism above 35 °C for the first ligand. The analysis of the experimental data also suggests that, dipolar interaction is

the main mechanism for T_1 relaxation and spin rotation is the main mechanism for T_2 relaxation for second and third ligands.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli bilgileriyle yolumu aydınlatan, gerek deney gerekse hesap aşamasında mükemmeli yakalamam için özveriyle yanımda olan, bilimsel tecrübesini paylaşarak desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ali YILMAZ'a, üzerinde çalıştığım moleküllerle ilgili tecrübesiyle çalışmamı kolaylaştıran ve deneylerin gerçekleştirilmesi aşamasında katkıda bulunan Yrd. Doç. Dr. M. Zafer KÖYLÜ'ye, incelediğim moleküllere ilişkin Moleküler Dinamik Çalışmalarını Computational Chemistry Laboratuvarında gerçekleştirerek; hesaplamalarımda kullandığım boyutları tespit eden Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU'na ve Doktora Öğrencisi Nevin ARSLAN'a , hesap aşamasından yazım işlemlerine kadar verdiği yoğun destek ve eylemsizlik momenti hesabında önerdiği simidi yöntemi için eşim Veysel BİNBAŞ'a, tez çalışmamı gerçekleştirmek için kendisine ait zamanları kullanmama anlayış gösteren 18 aylık kızım İlkyaz Nehir'e; akademik gelişimimi her zaman ilgiyle takip edip, sürekli teşvik eden, 5 mart 2008'de aramızdan ayrılan ama hala manevi desteğini içimde hissettiğim sevgili babama, teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (DÜBAP) tarafından 2008-71-86 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
KAYNAKLAR.....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.2. NMR TEORİSİ.....	7
2.2.1. Yalıtılmış Spinlerin Hareketi, Rezonans.....	7
2.2.2. Spinler Topluluğunun Davranışı.....	9
2.2.3. RF Pulsu.....	10
2.2.3.1. 90° pulsu.....	11
2.2.3.1. 180° pulsu.....	11
2.2.4. Durulma.....	11
2.2.5. Durulmanın Makroskopik Açıdan İncelenmesi, Bloch Denklemleri.....	12
2.2.6. Durulmanın Mikroskopik Açıdan İncelenmesi, Durulma Mekanizmaları....	14
2.2.6.1. Dipol - Dipol etkileşmesi.....	14
2.2.6.2. Kimyasal kayma anizotropisi.....	16
2.2.6.3. Paramagnetik etkileşme.....	17
2.2.6.4. Spin Rotasyon etkileşmesi.....	19

2.2.6.5. Kuadropol etkileşmesi.....	20
2.2.6.6. Skaler etkileşme.....	21
2.2.7. Spektral Yoğunluk ve Otokorelasyon Fonksiyonu.....	22
ŞEKİLLER.....	24
KAYNAKLAR.....	28
3. MATERYAL VE METOT.....	30
3.1. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI.....	30
3.2. SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARININ (T_1) ÖLÇÜLMESİ.....	31
3.3. SPİN-SPİN DURULMA ZAMANLARININ (T_2) ÖLÇÜLMESİ.....	31
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER.....	32
KAYNAKLAR.....	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
4.1 BULGULAR.....	50
4.2 TARTIŞMA.....	52
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER	56
KAYNAKLAR.....	86
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	88

ÇİZELGELER

Çizelge 4.1a 1.Ligand'a ait piklerin T_1 durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.1b 1.Ligand'a ait piklerin T_2 durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.2a 2. Ligand'a ait piklerin T_1 durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.2b 2.Ligand'a ait piklerin T_2 durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.3a 3.Ligand'a ait piklerin T_1 durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.3b 3.Ligand'a ait piklerin T_2 durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.4 (N,N' -Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-

dibenzosiklooktadeka-2,11-dien) nin oda sıcaklığındaki her bir grubuna ait $1/T_1$, τ değerleri ve hesaplanan A değerleri.

Çizelge 4.5 ligand 1. (N,N' -Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene) nin kullanılan gruplarına ait, değişik sıcaklıklardaki hesaplanan τ değerleri

Çizelge 4.6 2.Ligand'a ait piklerin τ ilgi zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.7 3.Ligand'a ait piklerin τ ilgi zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

ŞEKİLLER

Şekil 2.1 Dipol ve miknatisın etraflarında kurdukları magnetik alan çizgileri

Şekil 2.2 Huni ve ters huni üzerinde dönen spinler

Şekil 2.3 Dış magnetik alana paralel ve anti paralel yönelen spinlerin enerjileri

Şekil 2.4 Dış alan yokken rastgele yönelen spinler

Şekil 2.5 Denge durumunda enerji seviyelerindeki spin dağılımı.

Şekil 2.6 RF pulsunun etkisi

Şekil 2.7 90^0 pulsu

Şekil 2.8 180^0 pulsu

Şekil 2.9 90^0 pulsu sonrasında durulma zamanları

Şekil 3.1 Ligand 1. pik2 20°C T_1

Şekil 3.2 Ligand 1. pik2 20°C T_2

Şekil 3.3 Ligand 1. pik2 25°C T_1

Şekil 3.4 Ligand 1. pik2 25°C T_2

Şekil 3.5 Ligand 1. pik2 30°C T_1

Şekil 3.6 Ligand 1. pik2 30°C T_2

Şekil 3.7 Ligand 1. pik2 35°C T_1

Şekil 3.8 Ligand 1. pik2 35°C T_2

Şekil 3.9 Ligand 1. pik2 40°C T_1

Şekil 3.10 Ligand 1. pik2 40°C T_2

Şekil 3.11 Ligand 2. pik5 20°C T_1

Şekil 3.12 Ligand 2. pik5 20°C T_2

Şekil 3.13 Ligand 2. pik5 25°C T_1

Şekil 3.14 Ligand 2. pik5 25°C T_2

Şekil 3.15 Ligand 2. pik5 30 °C T_1

Şekil 3.16 Ligand 2. pik5 30 °C T_2

Şekil 3.17 Ligand 2. pik5 35 °C T_1

Şekil 3.18 Ligand 2. pik5 35 °C T_2

Şekil 3.19 Ligand 2. pik5 40 °C T_1

Şekil 3.20 Ligand 2. pik5 40 °C T_2

Şekil 3.21 Ligand 2. pik5 45 °C T_1

Şekil 3.22 Ligand 2. pik5 45 °C T_2

Şekil 3.23 Ligand 3. pik1 20 °C T_1

Şekil 3.24 Ligand 3. pik1 20 °C T_2

Şekil 3.25 Ligand 3. pik1 25 °C T_1

Şekil 3.26 Ligand 3. pik1 25 °C T_2

Şekil 3.27 Ligand 3. pik1 30 °C T_1

Şekil 3.28 Ligand 3. pik1 30 °C T_2

Şekil 3.29 Ligand 3. pik1 35 °C T_1

Şekil 3.30 Ligand 3. pik1 35 °C T_2

Şekil 3.31 Ligand 3. pik1 40 °C T_1

Şekil 3.32 Ligand 3. pik1 40 °C T_2

Şekil 3.33 Ligand 3. pik1 45 °C T_1

Şekil 3.34 Ligand 3. pik1 45 °C T_2

Şekil 4.1 1. Ligand'ın oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

Şekil 4.2 1.Ligand pik1 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.3 1.Ligand pik1 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.4 1.Ligand pik2 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

- Şekil 4.5** 1.Ligand pik2 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.6** 1.Ligand pik3 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.7** 1.Ligand pik3 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.8** 1.Ligand pik4 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.9** 1.Ligand pik4 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.10** 1.Ligand pik5 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.11** 1.Ligand pik5 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.12** 2. Ligand'ın oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu(CDCl_3).
- Şekil 4.13** 2.Ligand pik1 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.14** 2.Ligand pik1 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.15** 2.Ligand pik2 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.16** 2.Ligand pik2 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.17** 2.Ligand pik3 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.18** 2.Ligand pik3 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.20** 2.Ligand pik4 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.21** 2.Ligand pik5 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.22** 2.Ligand pik5 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.23** 3. Ligand'ın oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).
- Şekil 4.24** 3.Ligand pik1 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.25** 3.Ligand pik1 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.26** 3.Ligand pik2 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.27** 3.Ligand pik2 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.28** 3.Ligand pik3 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi
- Şekil 4.29** 3.Ligand pik3 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.30 3.Ligand pik4 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.31 3.Ligand pik4 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.32 3.Ligand pik5 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.33 3.Ligand pik5 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.34 3.Ligand pik6 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.35 3.Ligand pik6 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.36 3.Ligand pik7 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.37 3.Ligand pik7 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.38 3.Ligand pik8 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.39 3.Ligand pik8 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.40 3.Ligand pik9 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.41 3.Ligand pik9 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.42 3.Ligand pik10 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.43 3.Ligand pik10 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

Şekil4.44 N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-

dibenzosiklooktadeka-2,11-dien

Şekil 4.45 N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene

Şekil 4.46 2. ligand'a ait bir molekülün çözelti içerisindeki minimum enerjiye karşılık gelen konformasyonu.

Şekil 4.47 3. ligand'a ait bir molekülün çözelti içerisindeki minimum enerjiye karşılık gelen konformasyonu

1.GİRİŞ

Crown eterler (taç eterler) 1967 yılında Pedersen tarafından keşfedilen halkalı yapıya sahip poliyeterlerdir.^{1,2} Pedersen crown eterlerle ilgili çalışmalarıyla 1987 yılında kimya dalında Nobel ödülünü almıştır. Crown eterlerin önemi keşiflerinden günümüze giderek artmış ve günümüzde çeşitli kimya dallarında, metalürjide, atomik endüstri de ve ilaç endüstrisinde geniş bir uygulama alanı bulan kimyasal bileşikler olmuşlardır. Ayrıca crown eter kompleksleri moleküler yapı tayini sürecinde model olarak ele alınmaktadır.³ Tipik olarak bu serbest makro halkalar, solüsyon içerisinde oldukça esnek bir geometriye sahip olup, kendilerine bağlanacak misafir atomlar ya da moleküller için konformasyonlarını optimum şekilde adapte edebilmektedirler.³ Crown eterleri ifade ederken kullanılan ilk sayı, halkaya ait atom sayısını, ikinci sayı da, bu atomlardan kaçının oksijen atomu olduğunu gösterir. Örneğin 18-Crown-6 halkasında 18 atom vardır ve bunlardan 6 tanesi oksijen atomudur.

Çözeltilerdeki moleküllere ilişkin dinamik mekanizmaların anlaşılması yolunda NMR durulma zamanlarının (T_1 spin-örgü ve T_2 spin-spin) kullanılması vazgeçilmez ve oldukça sıklıkla kullanılan bir yöntem olagelmıştır.^{4,5,6,7,8,9,10}

Bu çalışmada çözelti içinde bulunan üç ayrı ligand; (1.ligand; (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene), 2.ligand; (N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien),

3.ligand; (N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene)) için, T_1 spin-örgü durulma zamanları ve T_2 spin-spin durulma zamanları, sıcaklığa bağlı olarak 20–45 °C aralığında 5 er derecelik artışlarla ölçülmüştür.

T_1 ve T_2 durulma zamanlarının, 1.ligand, için 35 °C ye kadar sıcaklıkla arttığı, 35 °C den yukarı sıcaklıklarda ise her iki durulmanın sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Bulguların kuramsal analizi, 1.ligand için durulma mekanizmalarının 20–35 °C aralığında dipolar etkileşmeden; daha yukarı sıcaklıklarda ise spin rotasyondan kaynaklandığını önermiştir. Aynı analiz, 2. ve 3. ligand için ise, 1.ligand' dan farklı olarak T_1 durulma zamanlarının 20–45 °C aralığında sıcaklıkla arttığı ve buradaki baskın mekanizmanın dipolar etkileşme olduğunu; T_2 durulma zamanlarının ise aynı sıcaklık aralığında giderek azaldığı ve baskın mekanizmanın spin rotasyonu olduğunu ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

1. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 29, 7017.
2. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 29, 2495.
3. Buchanan, G. W. ; Moghimi, A. ; Ratcliffe, C. I. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1437-1446
4. Marshall, A.G. ; Schmidt, P. G. ; Sykes, B. D. *Effect of Internal Rotation on Nuclear Magnetic Relaxation Times for Macromolecules, Biochemistry* **1972**, 11, 21.
5. Hubbard, P. S. *Theory of Nuclear Magnetic Relaxation by Spin-Rotational Interactions in Liquids, Physical Review*, **1963**, 131
6. Echegoyen, L. Y. ; Martinez-Diaz, L. M. V. ; Mendoze J. D. ; Torres T. J. *Org. Chem.*, **1991** 56, 4193
7. Echegoyen, L. ; Kaifer, A. ; Durst, H. ; Schultz, R. A. ; Dishong, D. M. ; Deepa, M. G. ; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* , **1984**, 106, 5100
8. Kaifer, A. ; Durst, H. ; Echegoyen, L. ; Dishong, D. M. ; Deepa, M. G. ; Gokel, G. W. *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 3195
9. Lehn, J. M. ; Kintzinger, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3313
10. Popov, A. I. *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 101

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1) 1963 yılında Hubbard, sıvı içerisindeki spin $\frac{1}{2}$ çekirdeklerin durulma sürecine spin-rotasyon etkileşmesinin katkısını hesaplayarak; sonuçları, moleküller arası ve molekül içi dipol – dipol etkileşmelerinden kaynaklanan katkılarla karşılaştırdı. Spin – rotasyon etkileşmesinden ileri gelen katkının sıcaklığa bağlı değişiminin oldukça farklı olduğunu ortaya koydu.¹

2) 1964 yılında Green ve Powles benzen ve çeşitli benzen türevlerindeki ^1H ve ^{19}F çekirdekleri için spin – örgü durulma zamanlarını (T_1) ölçtüler. Sonuçların, moleküler yeniden yönelimden (reoryantasyondan) büyük oranda bağımsız olduğunu ve spin rotasyon ile izah olunabileceğini açıkladılar.²

3) Smith ve Powles, 1966 yılında ağır su içinde çözülmüş su ve ağır ammonia içeren bir seri çözelti için 20.8 Mc/s de proton spin-örgü durulma zamanlarını, erime noktasından başlayıp, sıvı-buhar kritik sıcaklığına varan bir sıcaklık aralığında ölçerek analiz ettiler.³ Bu çalışmada spin-örgü durulma zamanına doğrudan dipolar etkileşmenin katkısını ayırt ettiler. Sonuç olarak kritik sıcaklıkta $\tau_{sr} \ll \tau_d$ olduğunu buldular.³

4) 1988 de Billeter ve ark. halkalı yapıya sahip moleküller için, düşük enerji şekillenmelerini elde etmek üzere yeni bir algoritma geliştirdiler. Metotlarını

ionophore 18-crown-6 'ya uyguladılar ve yeni yaklaşımın daha önceki teorik ve deneysel çalışmalarda elde edilen şekillenmeler elde edebildiği gibi, henüz gözlenmemiş düşük enerji şekillenmeleri de kestirebildiğini gösterdiler.⁴

5) Edwards ve ark. 1990 yılında hazırladıkları (Na⁻) anyonu içeren NaK, NaRb ve NaCs çözeltileri için ²³Na NMR spin-örgü (T_{1n}) ve spin-spin (T_{2n}) durulma zamanlarını sıcaklığın ve katyon konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak ölçtüler. T_{1n} ve T_{2n} arasındaki eşitsizliğin detaylarını irdeleyen bilim adamları hazırladıkları bu 12-crown-4 tipindeki çözeltiler için (Na⁻) anyonunun ömrünün iki adımlı bir sürece bağlı belirlendiğini buldular.⁵

6) Sokol ve ark., 1993 yılında, 15-crown-5 içeren THF içerisindeki mavi potasyum çözeltilesindeki potasyum anyonları ve bileşik halindeki potasyum katyonlarından kaynaklanan ³⁹K rezonans sinyallerini geniş bir sıcaklık aralığında ölçtüler. İki tip potasyum iyonu için de spin-örgü (T₁) ve spin-spin (T₂) durulma zamanlarını ölçerek rapor ettiler.⁶

7) Buchanan ve ark. 1996 yılında crown eterlerin katı ve sıvı içerisindeki dinamik davranışlarını araştırdılar. Dinamik özellikleri araştırmak için iki ayrı d₄ türevi hazırlayıp sıcaklığa bağlı olarak ²H durulmasını incelediler. DSC (differential scanning caligometry) aracılığıyla 277 K de bir faz geçişi olduğunu gösterdiler.⁷

8) 1999 yılında Murty ve ark. dimethyl ammonium (DMA) hexabromo selenate için 439-77 K sıcaklık aralığında ¹H spin - örgü durulma zamanlarını ölçtüler.⁸ 222 K

üzerindeki sıcaklıklarda spin – rotasyon mekanizmasının, gözlenen T_1 davranışı üzerindeki baskın mekanizma olduğunu gösterdiler. T_1 in 222 K – 154 K arasındaki davranışı DMA ‘nın burgusal salınımları (torsiyonel osilasyonları) tarafından belirlenirken; 154 K’ nın altındaki sıcaklıklarda ise durulmanın methyl grubunun dinamiği tarafından belirlendiğini gösterdiler.⁸

9) 2006 yılında Yılmaz ve ark. dibenzo diaza 18-crown-6 eter türevinin spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanlarını 300 K de ölçtüler.⁹ Etkin ilgi zamanı τ nun hesabı için yeni bir denklem türettiler. Molekülün bir bütün olarak gerçekleştirdiği takla hareketinin, bütün grupların durulmasından sorumlu bir mekanizma olabileceğini gösterdiler.⁹

10) Taylor ve ark. 2007 yılında üre için Proton NMR spin-örgü durulma zamanlarını (T_1) sıcaklığa bağlı olarak ölçtüler. Sonuç olarak, daha önce değişik magnetik rezonans teknikleri kullanılarak elde edilmiş olup, literatürde 38-65 kJ/mol olarak yer alan aktivasyon enerjisi için 46.3 ± 4.7 kJ/mol değerini hesapladılar.¹⁰

2.2 NMR TEORİSİ

2.2.1. Yalıtılmış Spinlerin Hareketi, Rezonans¹¹

Temel kuramın incelenmesine, bir \vec{H} dış magnetik alanı içinde bir spinin hareketini klasik olarak tanımlamakla başlıyoruz. \vec{H} , $\vec{\mu}$ magnetik momenti üzerine $\vec{\mu} \times \vec{H}$ kadar bir tork etki ettirecektir.¹³ Eğer yataklara oturtulmuş ve isteğine göre dönebilen herhangi bir adi çubuk mıknatıs bir magnetik alan uygularsak mıknatıs \vec{H} boyunca yönelmeye çalışır. \vec{H} zamana göre sabit ve yataklar sürtünmesiz olursa mıknatıs denge durumu etrafında titreşimler yapar. Eğer yataklar sürtünmeli olursa mıknatıs yataklara enerji vereceğinden titreşimler söner ve en sonunda \vec{H} boyunca yönelir.¹⁴

Mıknatıs aynı zamanda bir açısal momentuma da sahip olduğu zaman durum değişiktir ve o zaman bir jiroskop gibi davranır. Yatakların sürtünmesiz olması halinde moment \vec{H} ile sabit açı yaparak (\vec{H} 'nin zamana göre sabit olması koşuluyla) \vec{H} etrafında presesyon hareketi yapar. Enerjinin, potansiyel ve kinetik enerji arasında ileri geri gidip gelmesi olmaz. Mıknatısın hareket denklemi, torku \vec{J} açısal momentumundaki değişikliğe eşitleyerek bulunur.¹³ Bunun için önce açısal momentum \vec{J} ile magnetik moment $\vec{\mu}$ arasındaki ilişkiyi kuralım. Bir akım halkasının magnetik momenti $\vec{\mu} = iA$ şeklinde verilir. Buradan yola çıkılarak:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.1)$$

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

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{H}) \quad (2.2)$$

elde ederiz.¹⁴

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

Dış magnetik alan içerisine bırakılan bir magnetik dipol momenti $\vec{\mu}$ olan bir miknatisin ve aynı $\vec{\mu}$ magnetik momentine sahip I spinli bir çekirdeğin davranışları tamamen aynıdır. Çünkü dış magnetik alanla etkileşme bakımından etkin olan parametre her ikisinde de $\vec{\mu}$ magnetik momentidir. Bu momente sahip parçacık ve miknatis çevrelerinde tamamen aynı alanı kurarlar (şekil 2.1).

Çekirdek spin değeri I olan bir atom bir dış H manyetik alanına konulduğunda, spin alan etrafında ya bir yönde ya da diğer yönde döner. Dönme hızı z-yönündeki alan şiddeti ile orantılıdır. $\omega_0 = \gamma \vec{H}$ dir. Burada ω_0 Larmor frekansı olarak adlandırılır ve rezonans frekansına karşılık gelir.

Yukarı tarafta dönüş (huni üzerinde) yapan spinin enerjisi az, alt tarafta dönüş (ters huni üzerinde) yapan spinin enerjisi ise daha fazladır (şekil 2.2). Bu durum enerji diyagramında şekil 2.3 de ki gibi gösterilebilir.

Bu diyagramdaki E_1 , enerjisi az olan spini yani huni yüzeyinde dönen spini göstermektedir. Diyagramdaki E_2 ise enerjisi fazla olan spini yani ters huni yüzeyinde dönen spini göstermektedir. Huni üzerinde dönen spinlerin H_0 'a paralel bileşenleri de ya yukarı ya da aşağı yönlü olur.

2.2.2. Spinler Topluluğunun Davranışı¹¹

Bir dış magnetik alan uygulanmamış iken bir NMR örneğindeki her bir spin rastgele yönelmiştir ve dolayısıyla kurulan net alan sıfırdır (şekil 2.4).

Ancak z ekseni yönünde bir H_0 dış magnetik alanı uygulanmaya başladığı andan itibaren, spinler artık rastgele değil, bahsedilen şekilde, alana paralel ya da anti paralel yönelmiş huni yüzeylerini süpürecek şekilde $w_0 = \gamma \bar{H}$ hızıyla presesyon hareketi yapmaya başlarlar. Bu sırada spinler, $\Delta E = E_2 - E_1$ enerji farkıyla ayrılmış iki seviyeyi Boltzmann kuralına uyacak şekilde doldururlar. Buna göre, N_1 ve N_2 sırasıyla E_1 ve E_2 seviyesinde bulunan spin sayısını göstermek üzere

$$N_1 = C e^{-E_1 / KT} \quad (2.3)$$

$$N_2 = C e^{-E_2 / KT} \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Görülmektedir ki düşük enerji seviyesinde daha fazla spin bulunacaktır.

İşte uygulanan belli bir H_0 dış magnetik alan değeri için spin sisteminin içinde bulunduğu bu duruma ısı denge ya da Boltzmann dengesi denir. Denge durumunda iki enerji seviyesine yerleşen spinler arasındaki bu küçük nüfus farkı z eksenini boyunca yönelmiş bir M_0 denge durumu mıknatıslanmasına yol açar. Bu durum şekil 2.5 te görülmektedir.¹¹

Örnek bu pozisyondayken xy düzleminde her an için xy bileşenleri her yöne yönelmiş rasgele spin momentleri bulunacağından bu düzlemdeki net mıknatıslanma sıfırdır. Bu da denge durumunun xy düzlemindeki görüntüsüdür.

2.2.3. RF Pulsu¹¹

RF pulsu örneğe ait her bir spinin rezonans (Larmor) frekanslarını da kapsayan, enerji taşıyan geniş bir dalga paketidir. Örneğe z eksenine dik olacak şekilde (genellikle x eksenini yönünde) uygulanır. 90° lik bir RF pulsu, iki ayrı enerji seviyesine Boltzmann dengesi ile dağılmış bulunan spinler için geçiş olasılığını eşitleyerek denge durumunu bozar ve alt enerji seviyesindeki nüfus fazlalığının giderek azalmasına yol açar. Bu durumda, RF pulsu uygulanmadan önce z eksenini boyunca kurulmuş olan M_0 denge durumu mıknatıslanmasının da giderek azalmasına yol açar. Dönen sistemden bakıldığında durum x eksenini boyunca uygulanan RF

pulsunun, mıknatıslanmayı y eksenine yatacak şekilde hareket ettirmesi gibi düşünülebilir (şekil 2.6).

2.2.3.1. 90° pulsu¹¹

Alt ve üst seviyedeki spin sayısını eşitlemeye yarayan bir süre uygulanan enerjidir. Bu süre sonunda M mıknatıslanması da y-yönüne döner. Yani pulsun uygulandığı süre Mıknatıslanmayı 90 derece çevirir (şekil 2.7).

2.2.3.2 180° pulsu¹¹

Alt seviyede fazla spinlerin tümünü üst seviyeye geçiren puls olmaktadır. Bu işlem sonunda M mıknatıslanması H_0 'a zıt paralel olur (şekil 2.8).

2.2.4 Durulma¹¹

Rf pulsu uygulanması ile y yönüne yatırılan M_0 mıknatıslanmasının, puls kesildikten sonra, z eksenine doğrultusunda giderek artmak suretiyle, denge durumundaki değeri olan M_0 'a ulaşması sürecine spin-örgü durulma zamanı denir ve T_1 süresi ile karakterize edilir. y yönüne yatırılan mıknatıslanmanın giderek azalmak suretiyle sıfıra inme süresine spin-spin durulma zamanı denir ve T_2 süresi ile karakterize edilir.

90^0 pulsü kesildikten sonra kendi haline bırakılan bir örneğe ilişkin durulma zamanları şekil 2.9 da gösterilmiştir.

2.2.5. Durulmanın Makroskopik Açından İncelenmesi, Bloch Denklemleri

y yönüne yatırılan mıknatıslanma vektörünün z doğrultusundaki bileşeninin ısı denge durumundaki M_0 değerine doğru artması, spin sistemi ile örgü sisteminin etkileşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu artış,

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.5)$$

denklemleri yoluyla ifade edilebilir. Bu bağıntıya göre herhangi bir açı kadar M_0 denge durumundan uzaklaşan M_z , ısı denge durumundaki değeri olan M_0 'a üstel fonksiyonla yaklaşır. Öte yandan çeşitli nedenlerle H_0 'da meydana gelen farklılaşmalar M mıknatıslanmasının bir çok alt bileşene açılmasına yol açar. 90^0 puls uygulanmasından sonra, M 'nin alt bileşenleri defaze olarak M_x ve M_y 'nin sifıra gitmesine yol açar. Bu olgu,

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

H alanı ve çevre ile etkileşme sonucu ortaya çıkan mıknatıslanma değişimleri

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.7)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.8)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2.9)$$

olarak elde edilir.¹² Bu denklemlere Bloch Denklemleri denir. Burada \vec{H} magnetik alanı, sistemin toplam olarak gördüğü magnetik alandır ve değişmez dış magnetik alan ile dairesel ya da çizgisel olarak kutuplanmış RF ya da $\vec{H}_{\text{çevre}}$ alanının toplamından oluşmaktadır. Yani Bloch denklemlerindeki magnetik alan değişken bir alandır.

2.2.6. Durulmanın Mikroskopik Açıdan İncelenmesi, Durulma Mekanizmaları^{11,12}

Gözlem altındaki bir çekirdeğin görmekte olduğu manyetik alanın rasgele şekilde dalgalanmasına yol açabilecek her süreç, durulmaya da yol açabilir. Çekirdeğin görmekte olduğu rastgele değişebilen bir alanın kaynağı şunlar olabilir; başka bir çekirdeğin manyetik momenti, elektronların manyetik momenti, moleküler akımların sebep olduğu manyetik alanlar, molekül rotasyonunun yol açtığı akımların kurduğu alanlar, elektrik kuadrapol momentinin kurduğu alan gradienti.

Durulmaya yol açan en belirgin etkileşme türlerine, ilerleyen bölümlerde değinilmiştir.

2.2.6.1. Dipol - Dipol etkileşmesi^{11,12}

Örneğe ait spinlerden, gözlem altındaki çekirdek dışındakilerin hepsi, gözlem altındaki çekirdeğin bulunduğu yerde bir manyetik alan oluşturur. Çekirdekler aynı molekülde veya farklı moleküllerde yer alabilirler.

Birbirlerinden r kadar uzakta bulunan iki spinin dipolar etkileşmesi, μ_1 ve μ_2 spinlerin manyetik dipol momentleri olmak üzere

$$H_{dd} \propto \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 / r^3$$

hamiltonyeni ile verilir.

Dipolar durulma, molekül içi (intra moleküler) ve komşu moleküller arası (inter moleküller) terimlere ayrıştırılarak incelenebilir;

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{intra}} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{inter}}$$

şeklinde yazılabilir.

$I_1=I_2=I$ gibi eşit magnetik momente sahip 2 spinli bir sistem için

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{intra}} = \frac{2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left(\frac{\tau_r}{1+w^2\tau_r^2} + \frac{4\tau_r}{1+4w^2\tau_r^2} \right)$$

ve

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{inter}} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left(3\tau_r + \frac{5\tau_r}{1+w^2\tau_r^2} + \frac{2\tau_r}{1+4w^2\tau_r^2} \right)$$

şeklinde verilir.¹²

Aşırı daralma ($w^2\tau_r^2 \ll 1$) limiti altında

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{intra}} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{inter}} = \frac{2\gamma^4 I(I+1)}{r^6} \tau_r$$

yazılabilir.¹²

Benzer olmayan çekirdekler için (I_1 e ait jromagnetik oran γ_1 ve I_2 ye ait jromagnetik oran da γ_2) I_1 in durulmasına I_2 nin dipolar katkısı (aşırı daralma durumunda)

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{int ra}}^{\text{benzer - olmayan}} = \frac{3\gamma_1^2 \gamma_2^2 \hbar^2 I_2 (I_2 + 1)}{r^6} \tau_r$$

şeklinde yazılabilir¹². Dipolar etkileşmenin şiddeti, çekirdekler arasındaki mesafenin 6. kuvveti ile ters orantılı olduğu için, bu çeşit etkileşmenin gerçekleşebilmesi için çekirdekler birbirlerine oldukça yakın olmalıdır. Bu etkileşme türünü modüle eden hareketler takla hareketleri ve yer değiştirmeler olmaktadır.

2.2.6.2. Kimyasal kayma anizotropisi^{11,12}

Bu durulma mekanizması dış magnetik alanın (H_0) uygulanmış olmasını gerektiren tek durulma mekanizmasıdır.¹² Uygulanan dış alan, moleküldeki akımların tercihli bir yön almasına yol açar. Küresel moleküllerde bu tip akımların kurduğu alanlar z yönündedir ve durulmaya katkı yapmaz. Küresel olmayan moleküllerde bu akımlar xy düzleminde bir alan kurar ve bu alan zamana bağlı olursa, kimyasal kayma anizotropisi durulmaya katkıda bulunur.¹¹ Aşırı daralma

($\omega^2 \tau_r^2 \ll 1$) limiti altında, kimyasal kayma anizotropisinden kaynaklanan durulma için,

$$\left(\frac{1}{T_1} \right) = (2/15) \gamma^2 H_0^2 (\Delta\sigma)^2 \tau_c$$

$$\left(\frac{1}{T_2} \right) = (7/45) \gamma^2 H_0^2 (\Delta\sigma)^2 \tau_c$$

ifadeleri yazılabilir.¹² Burada $\Delta\sigma$ molekülün simetri eksenine dik ve paralel perdeleme sabitleri arasındaki farkı ifade etmektedir.

2.2.6.3. Paramagnetik etkileşme^{11,12}

Elektronun magnetik dipol momentinin, çekirdeğin magnetik dipol momentinden 1000 kat daha büyük olması dolayısıyla; elektron ile çekirdek arasındaki dipol-dipol etkileşmesi baskın bir durulma mekanizması olmaktadır. Elektronun dipol momentini, protondan 1000 kat daha şiddetlidir. Elektronla proton arasındaki dipolar etkileşim, bu nedenle oldukça şiddetlidir. Bu etkileşim çeşitli hareketlerle zamana bağlı kılınabilmektedir. Bu nedenle durulmaya çok etkin olarak katkıda bulunurlar.¹¹

2 tip elektron-çekirdek etkileşmesi vardır:

- (1) Elektronla çekirdek arasındaki mesafeye göre değişim gösteren dipolar etkileşme;
- (2) Çekirdekteki elektron spin yoğunluğuna bağlı olan kontak etkileşmesi.

Dipolar etkileşmenin yol açtığı durulmalar;

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{15} \frac{S(S+1)\gamma^2 g^2 \beta^2}{r^6} \left(\frac{3\tau_c}{1+w_I^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1+w_s^2 \tau_c^2} \right) + \frac{2}{3} \frac{S(S+1)A^2}{\hbar^2} \left(\frac{\tau_c}{1+w_s^2 \tau_c^2} \right)$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{1}{15} \frac{S(S+1)\gamma^2 g^2 \beta^2}{r^6} \left(4\tau_c + \frac{3\tau_c}{1+w_I^2 \tau_c^2} + \frac{13\tau_c}{1+w_s^2 \tau_c^2} \right) + \frac{1}{3} \frac{S(S+1)A^2}{\hbar^2} \left(\tau_e + \frac{\tau_e}{1+w_s^2 \tau_e^2} \right)$$

şeklinde verilir.¹² Burada S elektronun spin kuantum sayısı, g elektronik g faktörü, β Bohr magnetonu, w_I ve w_s (=657 w_I) sırasıyla çekirdek spini ve elektron spini için larmor açısal frekansları, r iyon-çekirdek mesafesi, A hiper ince bağlanma sabiti, τ_c ve τ_e ise sırasıyla dipolar ve skaler etkileşmeler için ilgi zamanlarıdır. Bu denklemlerdeki ilk terim dipolar etkileşmenin durulma sürecine katkısını; ikinci terim ise skaler etkileşmenin durulma sürecine katkısını ifade etmektedir.

2.2.6.4 Spin Rotasyon etkileşmesi

Bir molekülün belli bir eksen etrafındaki dönmeleri, bazı akımlara yol açar. Bu akımların x-y düzleminde kurduğu alanların yol açtığı durulma türüne spin rotasyon etkileşmesi denir.

Molekülün dönme hareketleri, moleküldeki yüklerin bir akıma dönüşmesine yol açar. Yük hareketinin bir de j açısal momentumu vardır. Bu yük hareketi yani akım, gözlem altındaki spinin bulunduğu yerde bir alan kurar ve söz konusu alan ile Γ 'nın etkileşimi spin rotasyon Hamiltonienini verir. Bu Hamiltonien moleküler çarpımlar üzerinden zamana bağlı olur. İlgili Hamiltonienin yol açtığı durulma zamanları

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \frac{kc^2 I}{\hbar^2} (T) \frac{\tau}{(1 + w^2 \tau^2)}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \frac{kc^2 I}{\hbar^2} (T) \left[\tau + \frac{\tau}{1 + w^2 \tau^2} \right]$$

olur.¹¹

Spin rotasyonu mekanizmasının, diğer durulma mekanizmalarına göre önemli bir farkı, artan sıcaklıkla beraber etkileşmenin de daha baskın hale gelmeye başlanmasıdır. Yani sıcaklıkla beraber değişim göz önüne alındığında, diğer mekanizmalar ile spin rotasyon mekanizması birbirlerinin tersi davranış sergilerler. Sıcaklık arttıkça diğer mekanizmalar durulma zamanlarını arttırma eğilimindeyken, spin rotasyon mekanizması durulma zamanlarını azaltma eğilimindedir.

2.2.6.5. Kuadropol etkileşmesi^{11,12}

Kuadropol etkileşme, çekirdeğin çevresindeki elektronik yapının çekirdekte oluşturduğu elektronik alan gradienti ile çekirdek manyetik momentinin etkileşmesi sonucu oluşur.¹¹ Kuadropolar etkileşmenin durulma zamanlarına katkısı, aşırı daralma durumunda

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{2I + 3}{I^2 (2I - 1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \tau_r$$

olarak verilir.¹² Burada $\frac{e^2 q Q}{\hbar}$ kuadropol bağlanma sabiti, η ise asimetri parametresidir.

2.2.6.6. Skaler etkileşme

Skaler spin-spin bağlanması söz konusu olduğunda, bağlanan spinlerden biri çok hızlı bir durulmaya sahipse, bu durumda bu hızlı değişim öbür çekirdeğin durulmasına katkıda bulunur. Bu süreç iki yolla işleyebilir:

- (1) Bağlanılan çekirdeğin kimyasal değiş tokuşu, ki buna “birinci çeşit skaler durulma” denir;
- (2) Bağlanılan çekirdeğin hızlı T_1 durulması gerçekleştirilmesi; ki buna da “ikinci çeşit skaler durulma” denir.

Birinci çeşit skaler durulma, mesela protonlar hızla değiş tokuş yapan hidroksil protonlarına bağlandığında gerçekleşir.

Skaler durulma etkileşmesi gösteren iki çekirdeğin spinleri I_1 ve I_2 olsun. Bu durumda hızlı durulma gösteren I_2 spinin I_1 in durulmasına skaler etkileşmeden kaynaklanan katkısı

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2 J^2 I_2 (I_2 + 1)}{3} \frac{(T_2)_2}{1 + (w_1 - w_2)^2 (T_2)_2^2}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{4\pi^2 J^2 I_2 (I_2 + 1)}{3} \left((T_1)_2 + \frac{(T_2)_2}{1 + (w_1 - w_2)^2 (T_2)_2^2} \right)$$

şeklinde verilir. Burada $(T_1)_2$ ve $(T_2)_2$ sırasıyla I_2 çekirdeğine ait spin-örgü ve spin-spin durulma zamanlarıdır. w_1 ve w_2 de sırasıyla I_1 ve I_2 çekirdeklerinin açılal presesyon frekanslarıdır.

2.2.7. Spektral Yoğunluk ve Otokorelasyon Fonksiyonu^{11,12}

NMR durulma zamanları ve çizgi genişliği ölçümleri, moleküler hareketler hakkında bilgi verir. Bu moleküler hareketler, alışıldığı üzere ilgi fonksiyonu ve ilgi zamanı terimleri kullanılarak tanımlanır.¹² Moleküler hareketleri irdeleyebilmek için bu kavramların üzerinde durulması gerekmektedir.

NMR T_1 durulmasının, çevrenin rezonansa uğrayan spin üzerine uyguladığı yerel alandan ileri geldiği belirtilmişti. Durulmalara yol açan $H_1(t)$ nin ardı ardına moleküler çarpışmalar yüzünden rastgele değiştiği de belirtilmişti. Su molekülleri durumunda 1 saniyedeki Brownian çarpışma sayısı 10^{12} adet olmaktadır. Her bir çarpışmanın iki anı arasındaki $H(t_i)H(t_i+\tau_i)$ çarpımlarını düşünüp ve bunların ortalamasını alırsak

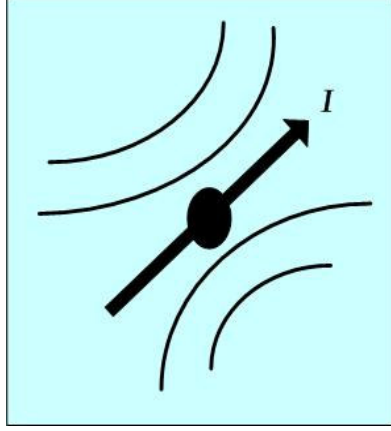
$$\sum_{i=1}^{10^{12}} \frac{H(t_i)H(t_i + \tau_i)}{10^{12}} = \overline{H(t)H(t + \tau)}$$

şeklinde bir ortalama buluruz. Buradaki $\overline{H(t)H(t + \tau)} = G(\tau)$ oto-ilgi fonksiyonu olarak adlandırılır. τ , iki çarpışma esnasında oluşan H 'lerin birbirine bağlandığı bir anı göstermektedir ve ilgi zamanı adını alır. Brownian hareketler için $G(\tau) = G_0 e^{-t/\tau}$ şeklindedir. $G(\tau)$ 'nun Fourier dönüşümü ise spektral yoğunluk adını alır ve

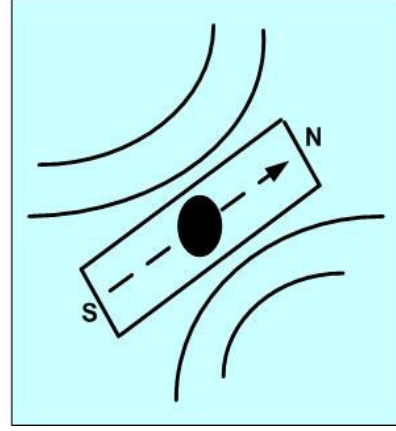
$$J_{mn}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{mn}(\tau) e^{-iw\tau} d\tau$$

şeklindedir.

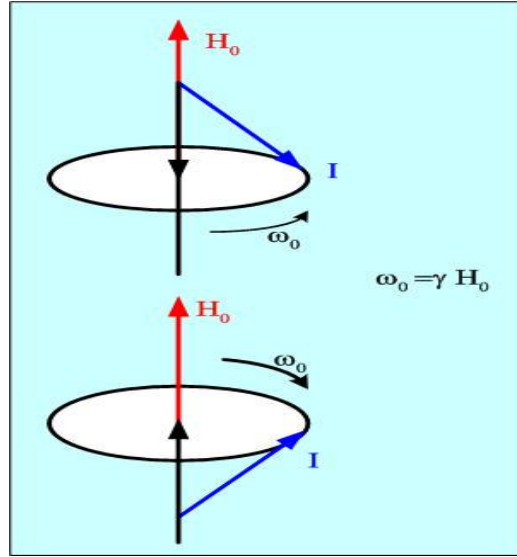
ŞEKİLLER



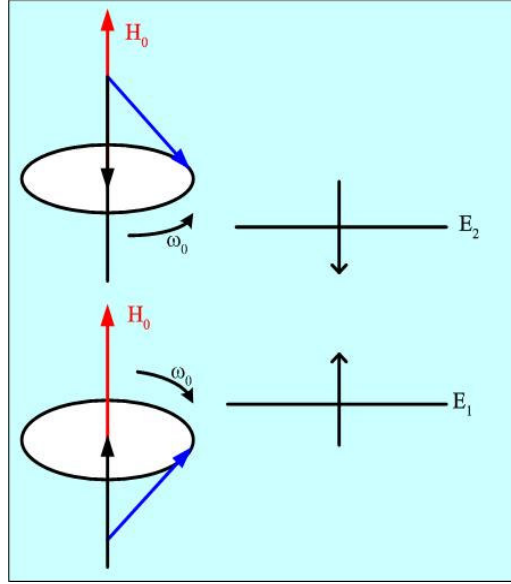
Şekil 2.1 Dipol ve etrafında kurduğu magnetik alan çizgileri



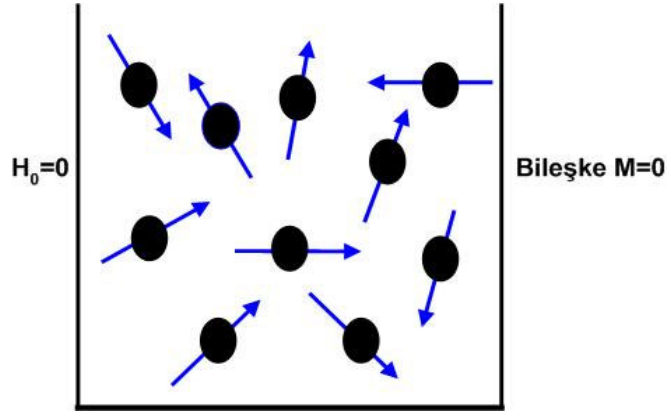
Dipolun yerine bir mıknatıs koyarsak aynı yerel alanı kurar¹¹



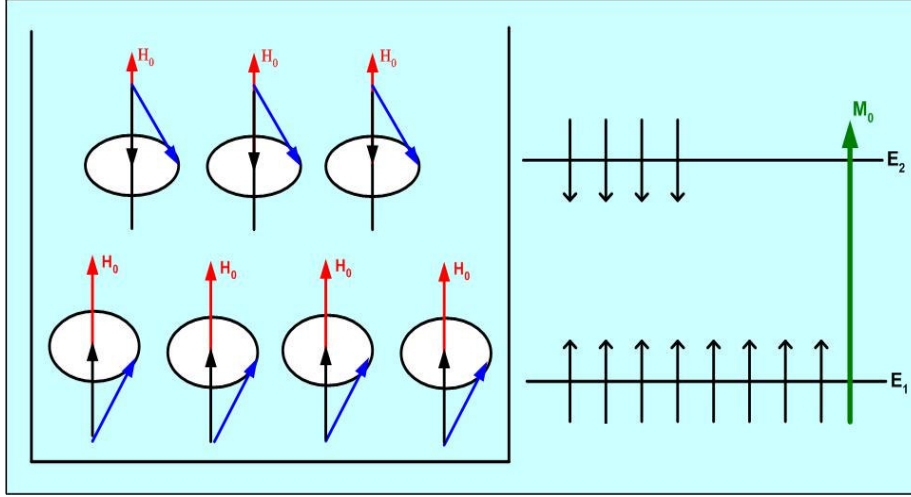
Şekil 2.2 Huni ve ters huni üzerinde dönen spinler.¹¹



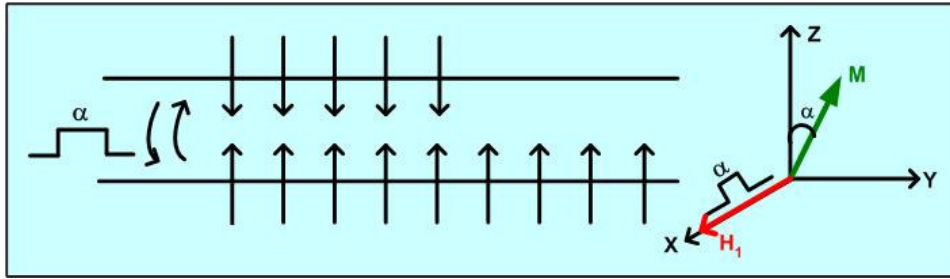
Şekil 2.3 Dış magnetik alana paralel ve anti paralel yönelen spinlerin enerjileri¹¹



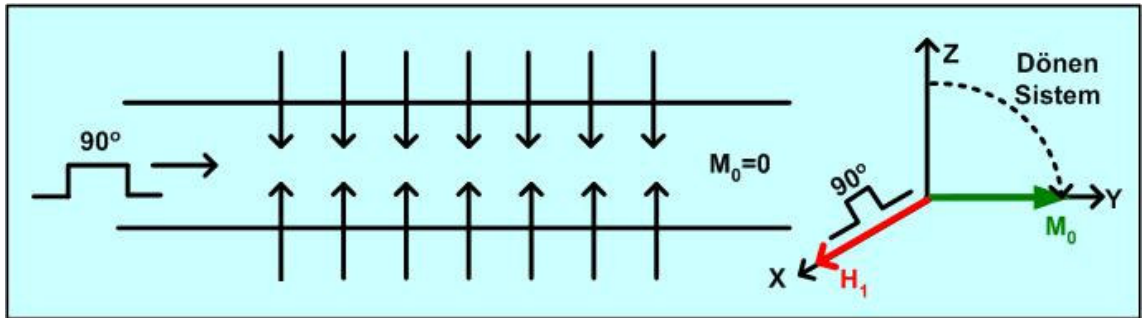
Şekil 2.4 Dış alan yokken rastgele yönelen spinler.¹¹



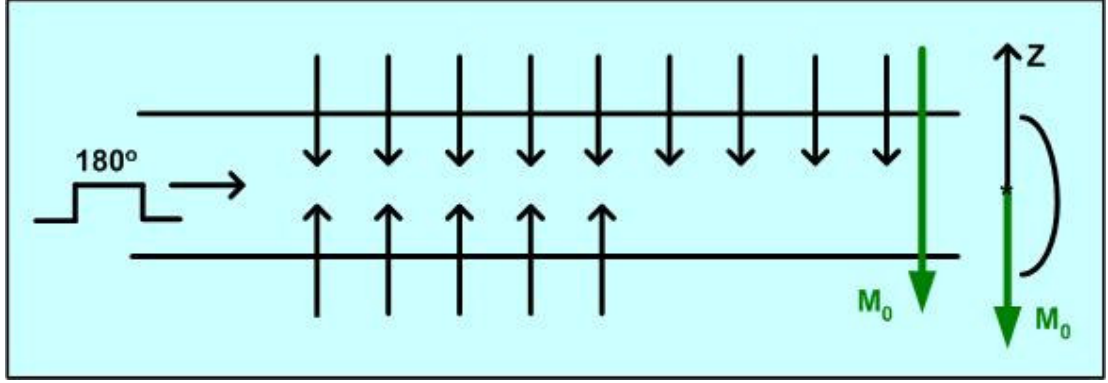
Şekil 2.5 Denge durumunda enerji seviyelerindeki spin dağılımı.



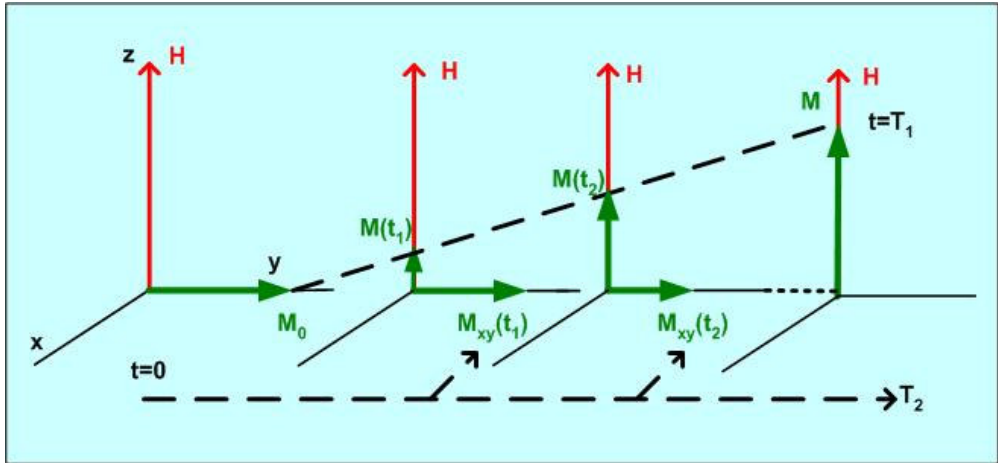
Şekil 2.6 RF pulsunun etkisi, mıknatıslanma y eksenine doğru döner.¹¹



Şekil 2.7 90° pulsu, mıknatıslanmayı y eksenine yatırır.¹¹



Şekil 2.8 180° pulsu, mıknatıslanmayı $-z$ yönüne yatırır.¹¹



Şekil 2.9 90° pulsu sonrasında durulma zamanları¹¹

KAYNAKLAR

1. Hubbard, P. S. *Theory of Nuclear Magnetic Relaxation by Spin-Rotational Interactions in Liquids*, *Physical Review*, **1963**, 131
2. Green, D. K. ; Powles, J. G. *Nuclear spin-lattice relaxation, including the spin-rotation interaction, in liquid benzene and several benzene derivatives up to the critical temperature*, *Proc. Phys. Soc.*, **1965**, 85, 87-102
3. Smith, D. W. G. ; Powles, J. G. *Proton spin-lattice relaxation in liquid water and liquid ammonia*, **1966**, 451-463
4. Billeter, M. ; Howard, A. E. ; Kuntz, I. D.; Kollman, P. A. *A New Technique To Calculate Low-Energy Conformations of Cyclic Molecules Utilizing the Ellipsoid Algorithm and Molecular Dynamics: Application to 18-Crown-6*, *J. Am. Chem. Soc.* , **1988**, 110, 8385-8391
5. Edwards, P. ; Ellaboudy, A. ; Holton D. ; Pyper, N. C. *The chemical dynamics of Na - in liquid 12-crown-4 solutions deduced from ^{23}Na nuclear spin relaxation rates*, *Molecular Physics*, **1990**, 69, 209-227
6. Sokol, M. ; Grobelny, J. ; Grobelny, Z. ; Stolarzewicz, A. *Relaxation study of potassium anions and cations in tetrahydrofuran containing 15-crown-5 by ^{39}K NMR*, *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, 97, 763-766
7. Buchanan, G. W. ; Moghimi, A. ; Ratcliffe, C. I. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1437-1446
8. Murthy, B.V.S. ; Ramesh, K. P. ; Ramakrishna, J. *NMR Study of Molecular Dynamics and Phase Transitions in Dimethyl Ammonium Hexabromo Selenate $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{SeBr}_6$* , *J. Phys. Chem. of Solids*. **2000**, 61, 961-968

9. Yılmaz, A. ; Köylü, M. Z. ; Budak, H. *Estimation of τ value in proton NMR relaxation times of dibenzo diaza 18-crown-6 ether derivative in solution* , *Chemical Physics Letters*, **2006**, 427, 346-349
10. Taylor, R. E. ; Bacher, A. D. ; Dybowski, C. *¹H NMR Relaxation in Urea*, *Journal of Molecular Structure*, **2007**, 846, 147-152
11. Yılmaz, A. ; Zeydan, S. *NMR Ders Notları*, **2007**, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır (yayınlanmamış)
12. James, T. L. *Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry*, Academic Pres, NewYork, **1975**
13. SLICHTER, C.P. *Principles of Magnetik Resonance*, New York, U.S.A., **1996**
14. APAYDIN, F. *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi, ANKARA, **1996**

3.MATERYAL VE METOT

3.1 ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada kullanılan ligandlar, Kimya bölümünde sentezlenmiş¹ ve hazırlanması daha önceki bir çalışma da kullanılan yöntemle yapılmıştır.² Deney de kullandığımız ligandlar;

1. Ligand: (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene)
2. Ligand: (N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11- dien)
3. Ligand: (N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene) türevleri olmaktadır.

Bu crown eter türevlerin her birinden 10 mg alınarak, 10 ml CDCl₃ içerisinde çözülmüştür. Ortamdaki iyonlardan kurtulmak için 5mm'lik NMR tüplerine konulan ligandların, vakumlanarak ağızları kapatılmıştır.

Daha sonra her bir ligand için 20, 25, 30, 35, 40, 45 °C sıcaklıklarında T₁ ve T₂ ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin sonuçları her bir ligandın seçilen bir piki için şekil 3.1- şekil 3.34 arasında verilmiştir.

3.2. SPİN-ÖRGÜ DURULMA ZAMANLARININ (T_1) ÖLÇÜLMESİ

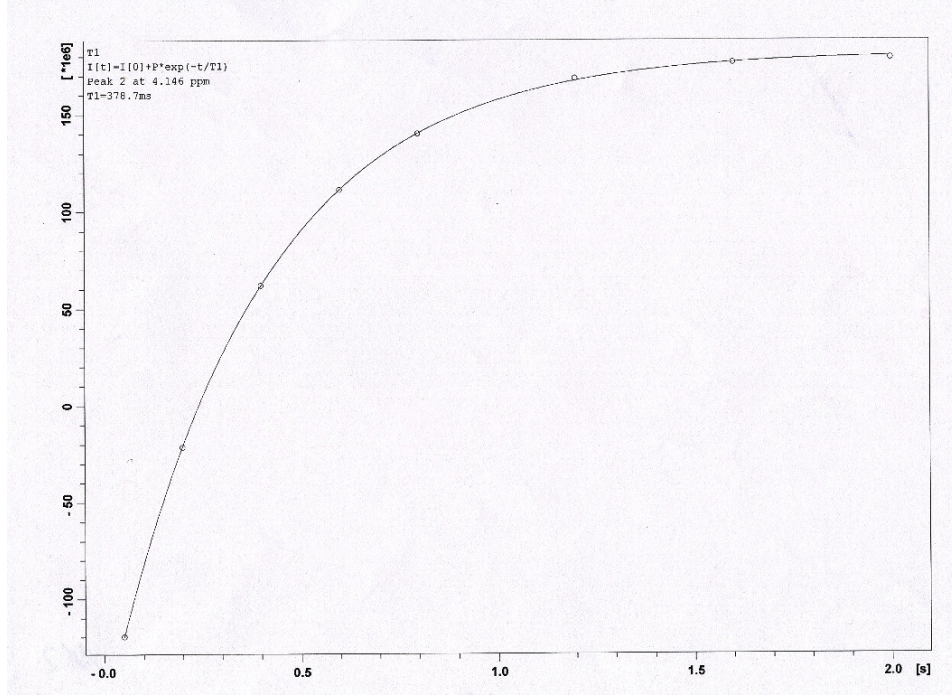
Ölçümler 400 MHz AVANCE BRUKER NMR spektrometresi ile yapılmıştır. Ölçümlerde 5 mm'lik NMR tüpleri kullanılmıştır. Ölçümler Geri Dönüşüm (Inversion Recovery) tekniği kullanılarak ($180-\tau-90$) puls adımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerdeki gecikme zamanları (delay times, τ), spektrumdaki her bir pike uygun olacak şekilde seçilmiştir. Gecikme zamanları 0.01-14 sn arasında değiştirilmiştir.

Çalışma sıcaklığa bağlı olarak yapıldığından, ölçümler sırasında örneğin sıcaklığının kararlı hale gelmesi için her bir sıcaklık değişiminden sonra 15 dakika beklenmiştir.

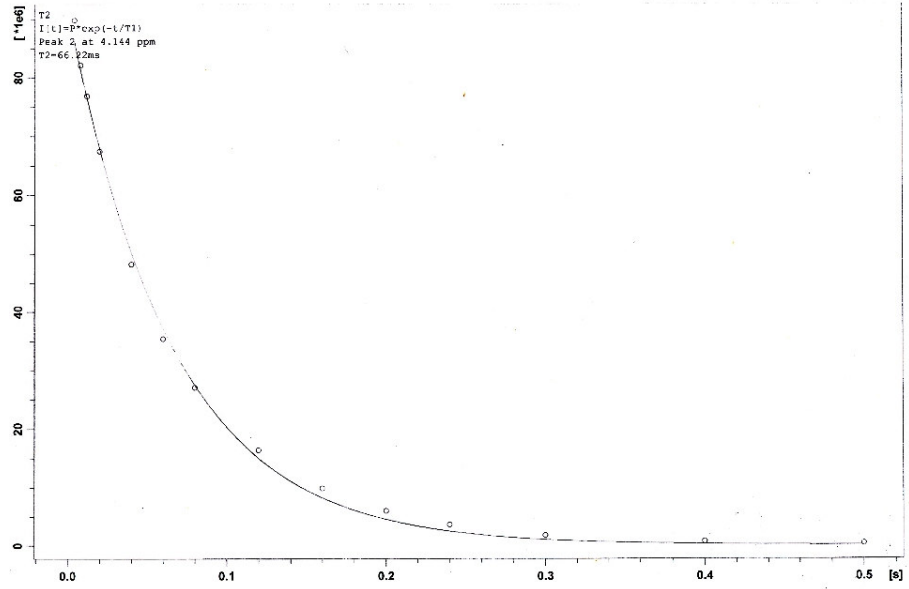
3.3. SPİN-SPİN DURULMA ZAMANLARININ (T_2) ÖLÇÜLMESİ

Ölçümler 400 MHz AVANCE BRUKER NMR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 5 mm'lik NMR tüpleri kullanılmıştır. Ölçümler CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) puls tekniğiyle yapılmıştır. Gecikme zamanları 0.001-5 sn arasında değiştirilmiştir. T_2 ölçümlerinde, T_1 ölçümlerinde olduğu gibi sıcaklık değişimlerinde 15 dakika beklenmiştir.

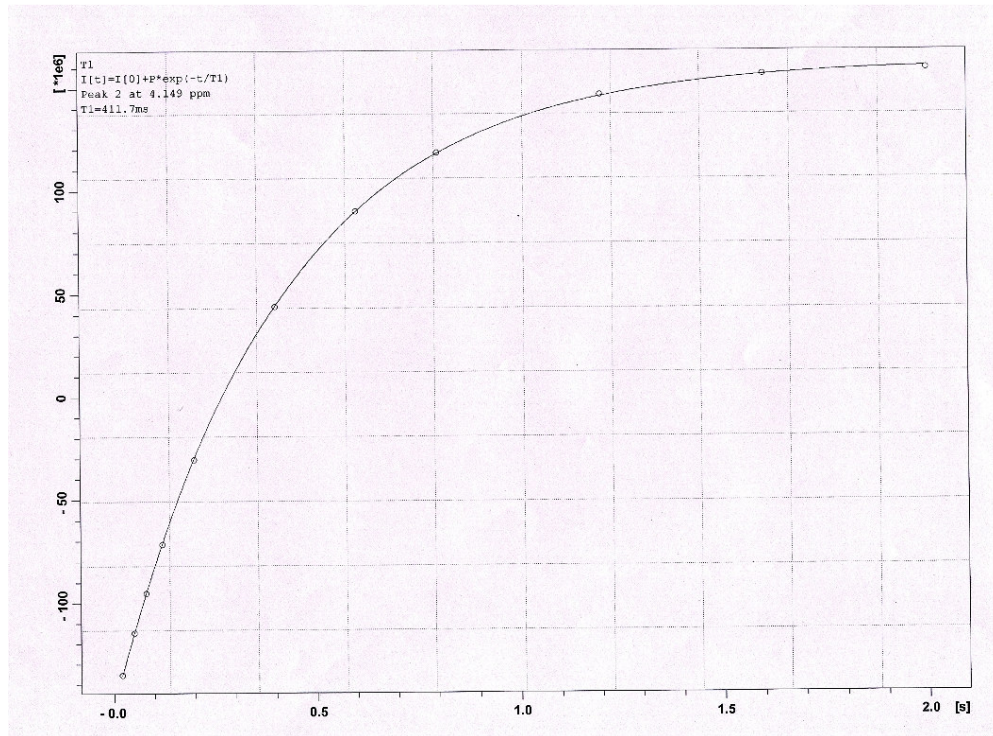
ÇİZELGE VE ŞEKİLLER



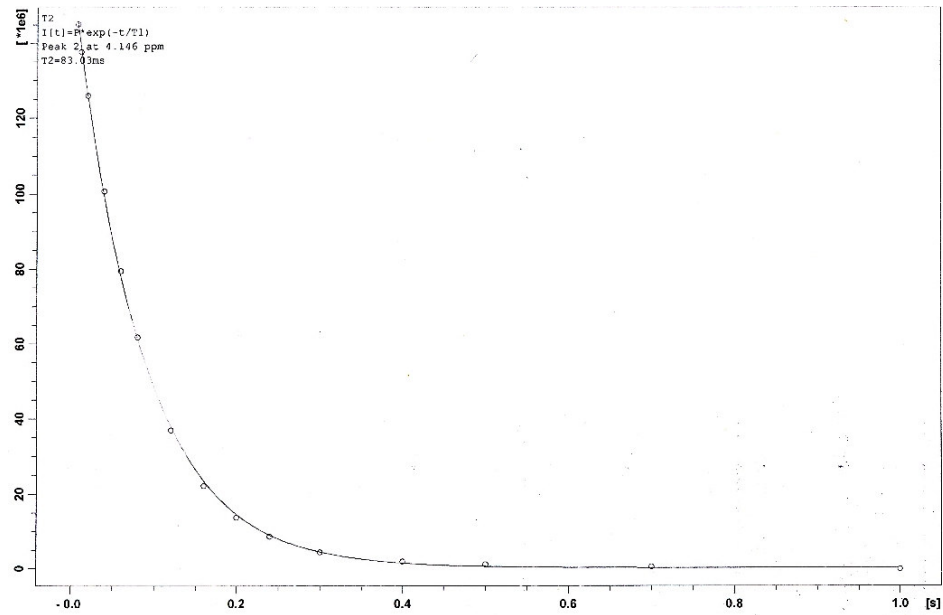
Şekil 3.1 Ligand 1. pik2 20 °C T₁



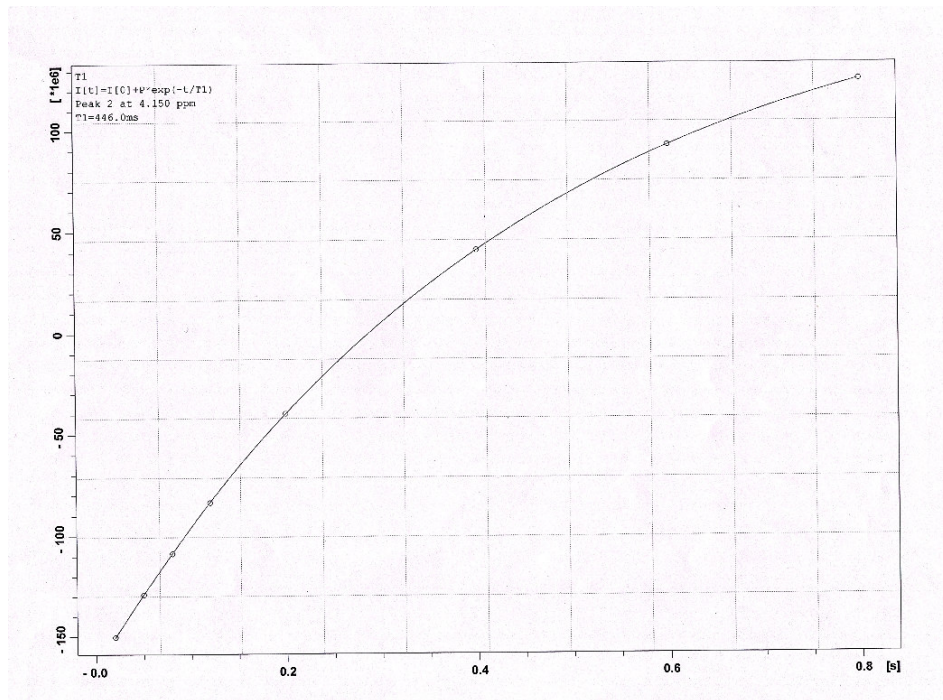
Şekil 3.2 Ligand 1. pik2 20 °C T₂



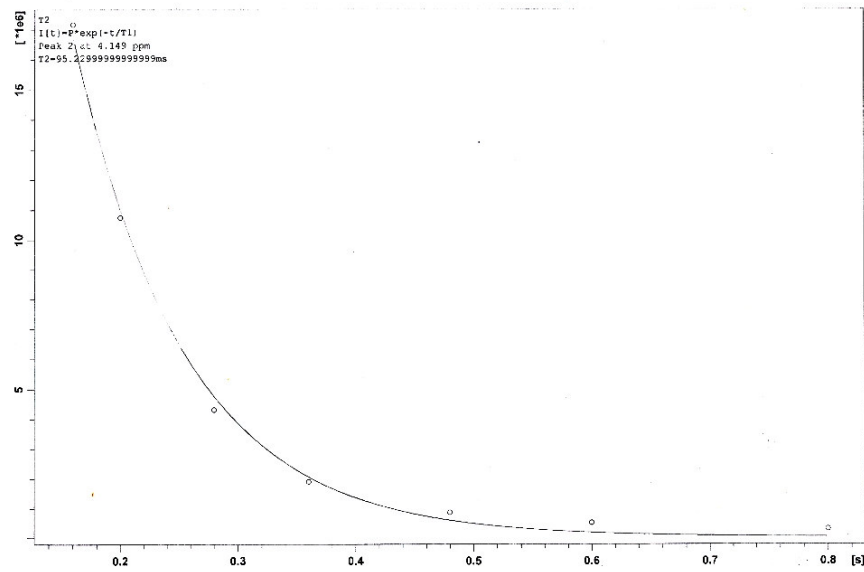
Şekil 3.3 Ligand 1. pik2 25 °C T_1



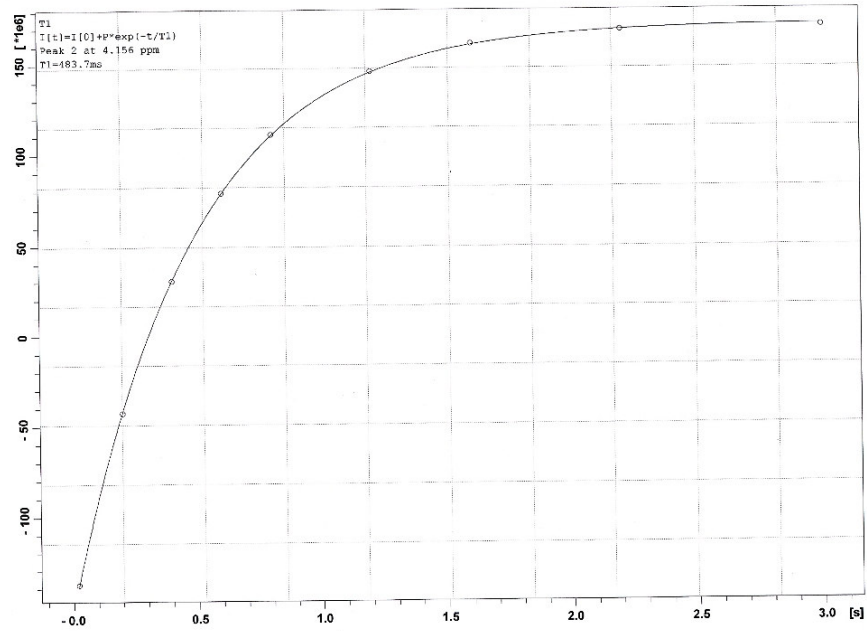
Şekil 3.4 Ligand 1. pik2 25 °C T_2



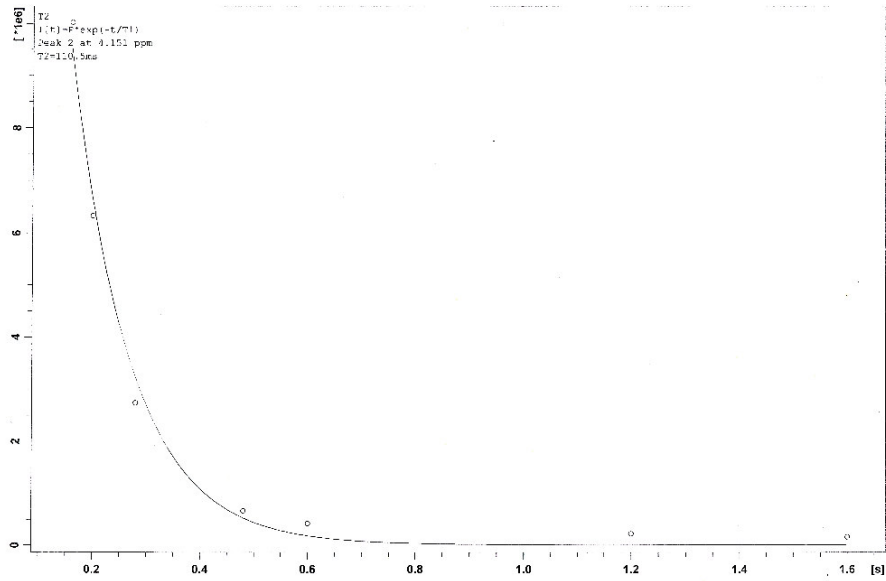
Şekil 3.5 Ligand 1. pik2 30 °C T_1



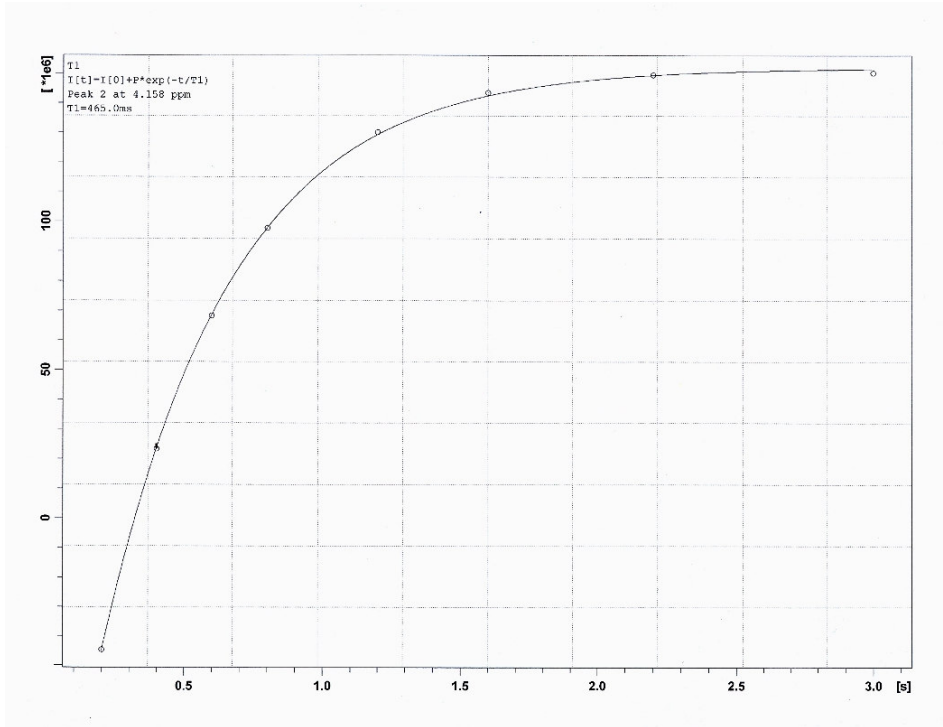
Şekil 3.6 Ligand 1. pik2 30 °C T_2



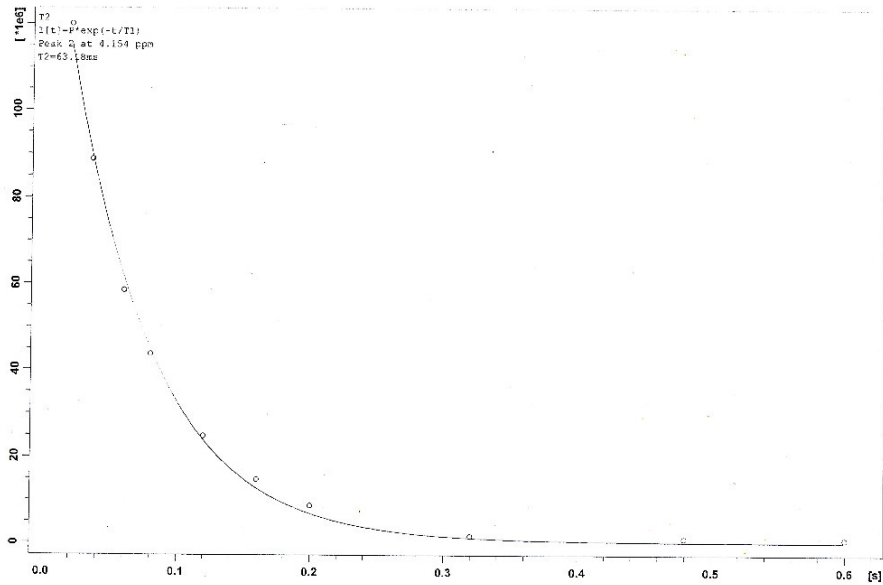
Şekil 3.7 Ligand 1. pik2 35 °C T_1



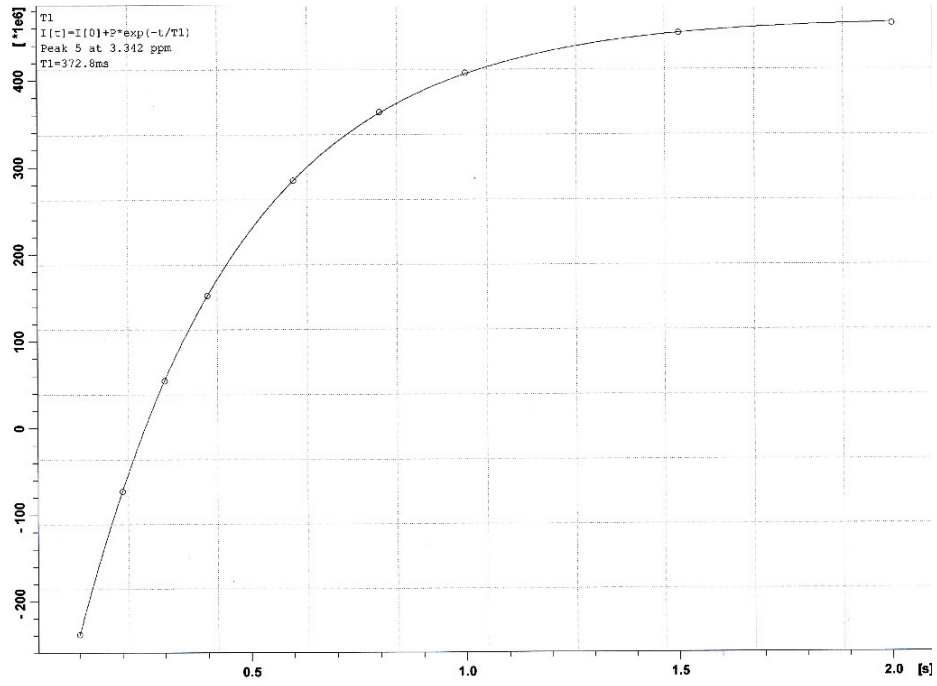
Şekil 3.8 Ligand 1. pik2 35 °C T_2



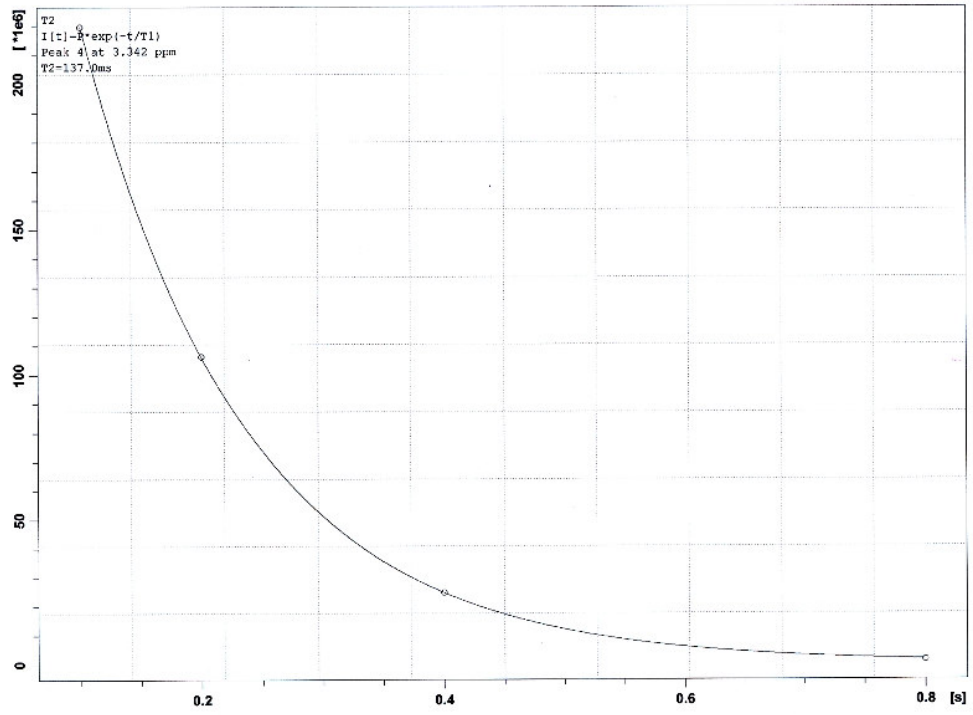
Şekil 3.9 Ligand 1. pik2 40 °C T_1



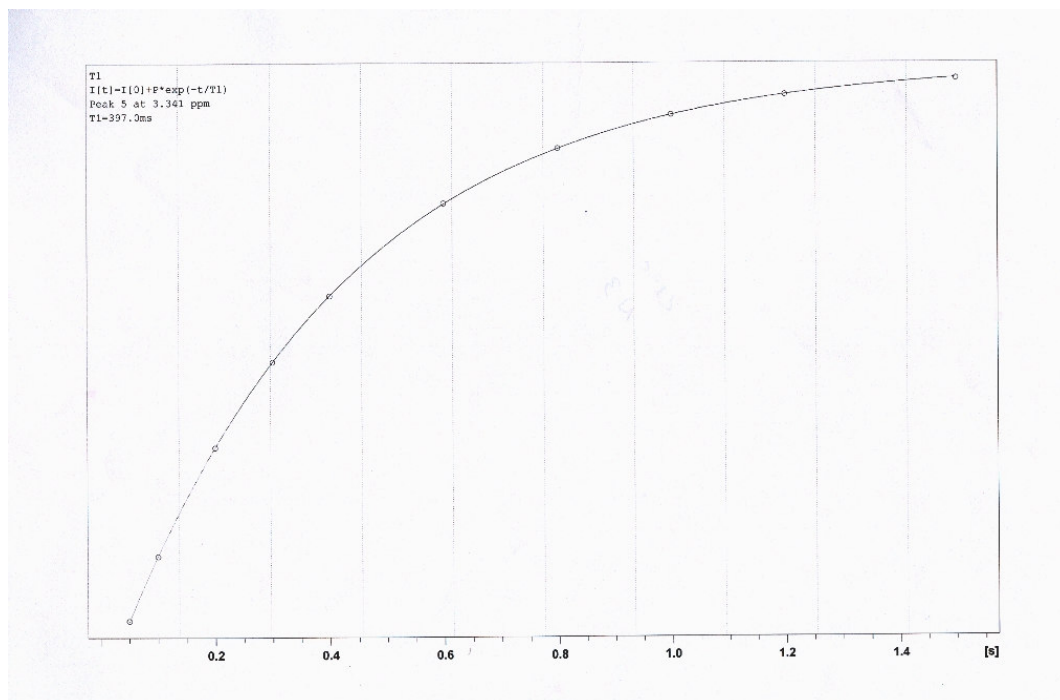
Şekil 3.10 Ligand 1. pik2 40 °C T_2



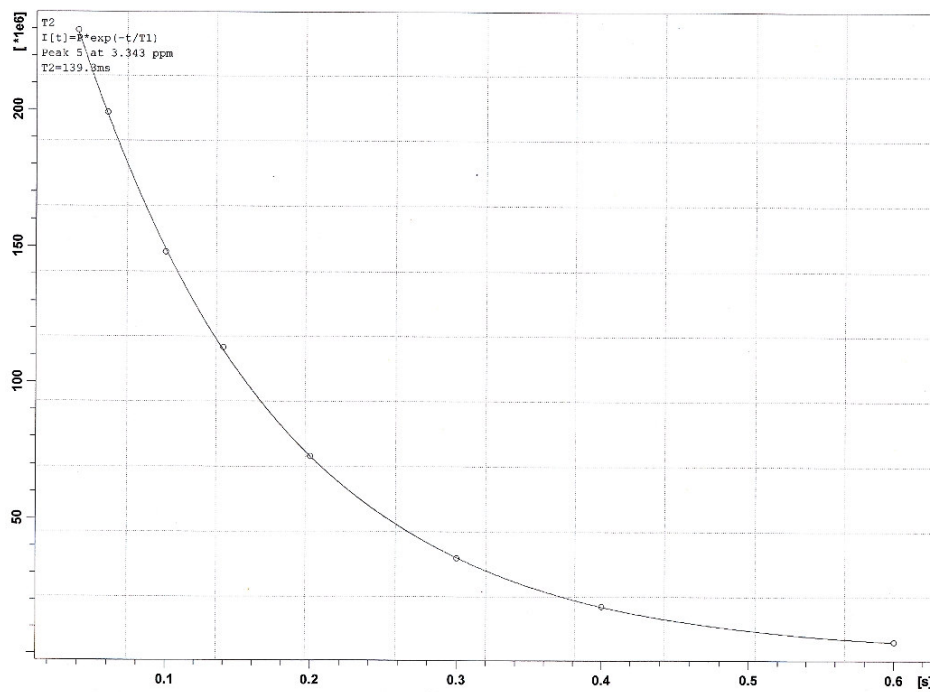
Şekil 3.11 Ligand 2. pik5 20 °C T_1



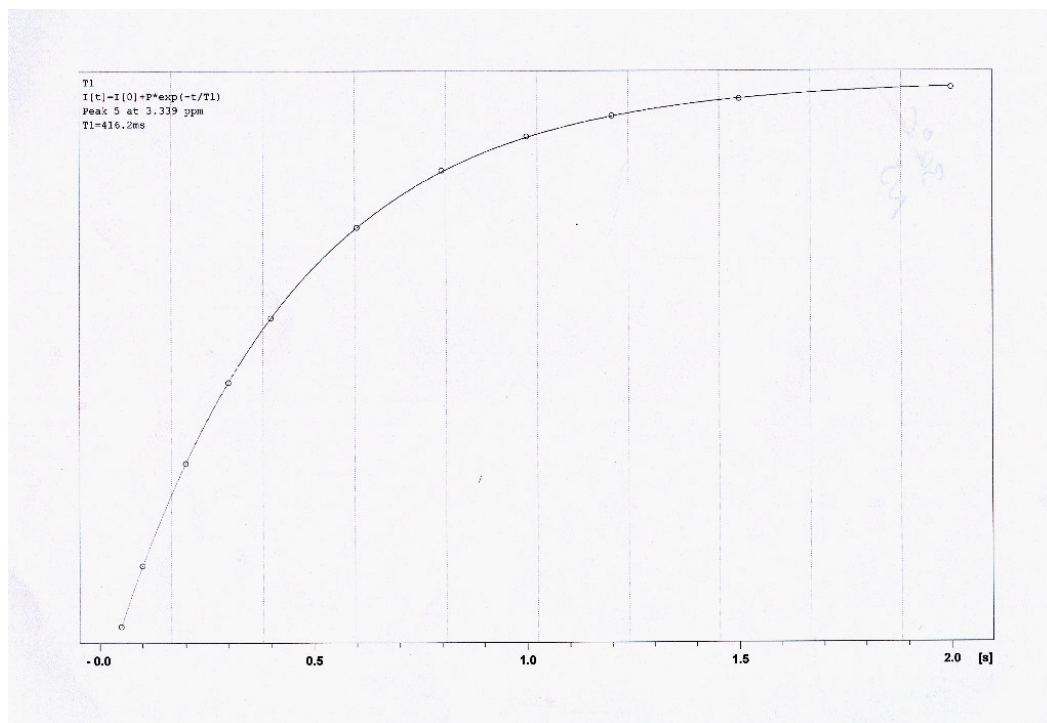
Şekil 3.12 Ligand 2. pik5 20 °C T_2



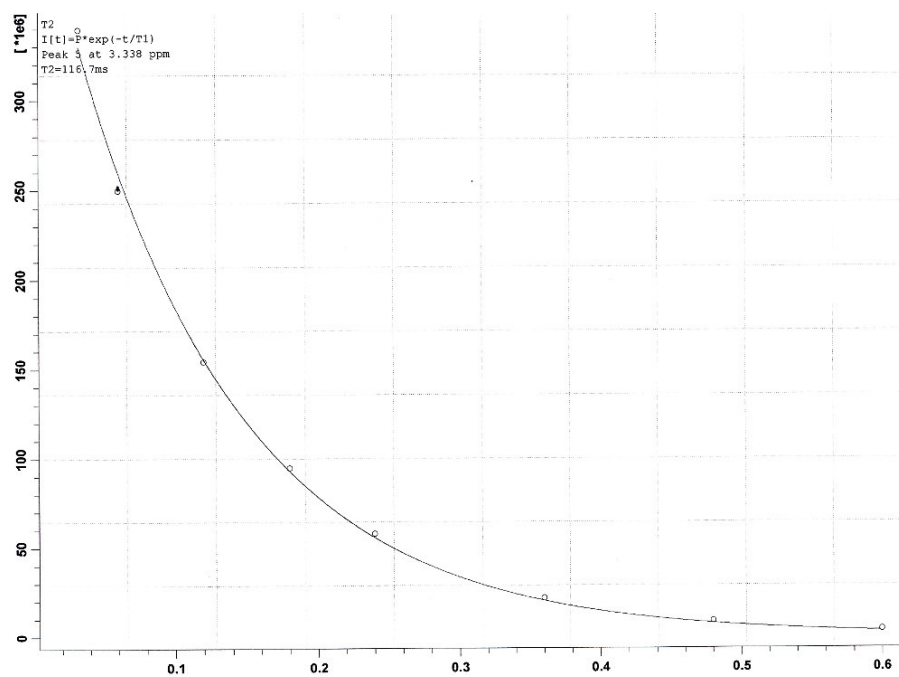
Şekil 3.13 Ligand 2. pik5 25 °C T_1



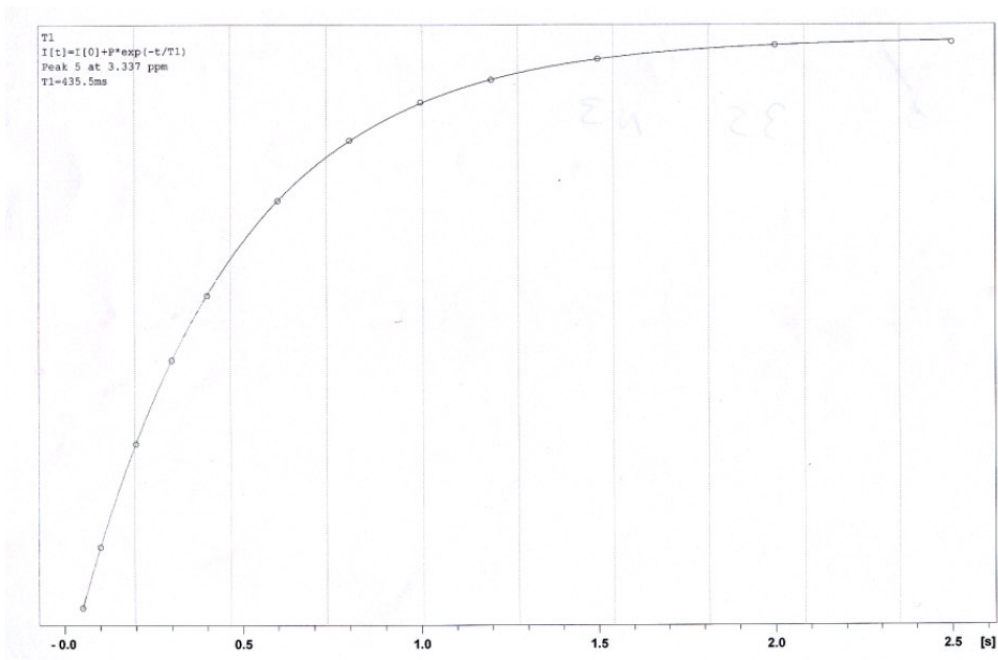
Şekil 3.14 Ligand 2. pik5 25 °C T_2



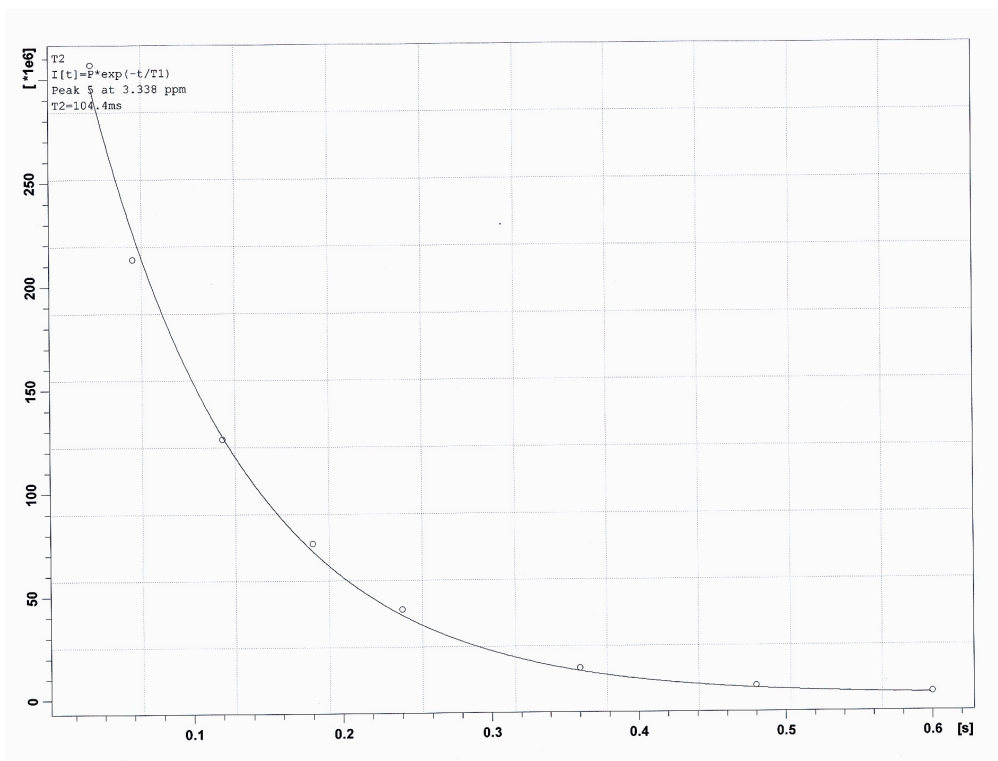
Şekil 3.15 Ligand 2. pik5 30 °C T_1



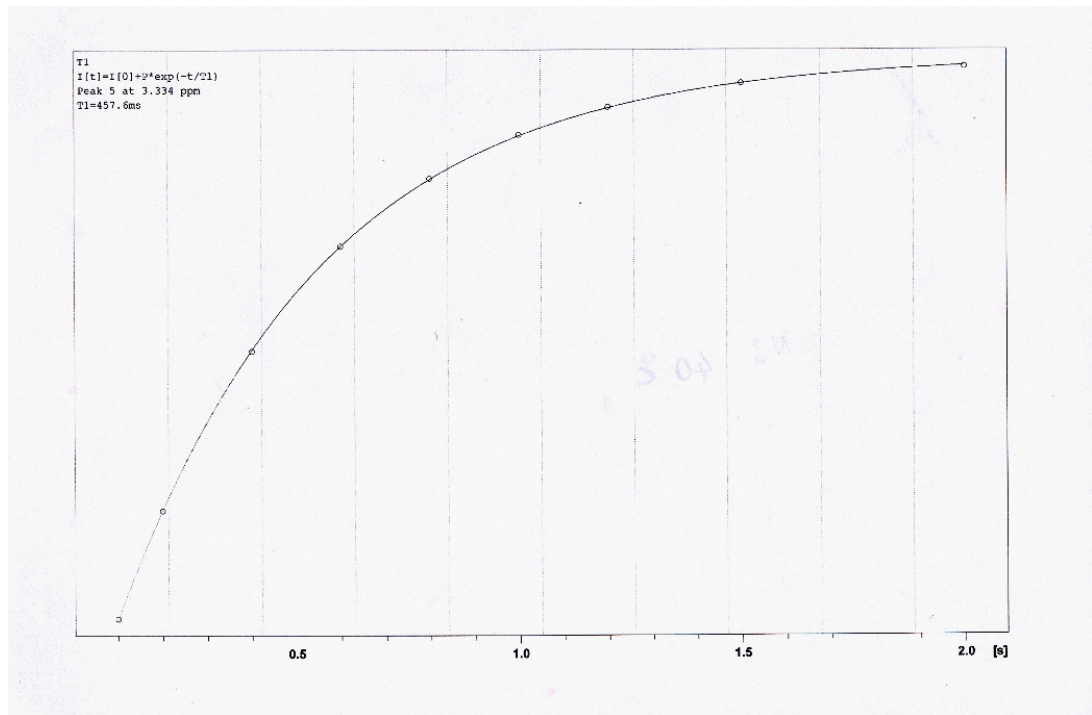
Şekil 3.16 Ligand 2. pik5 30 °C T_2



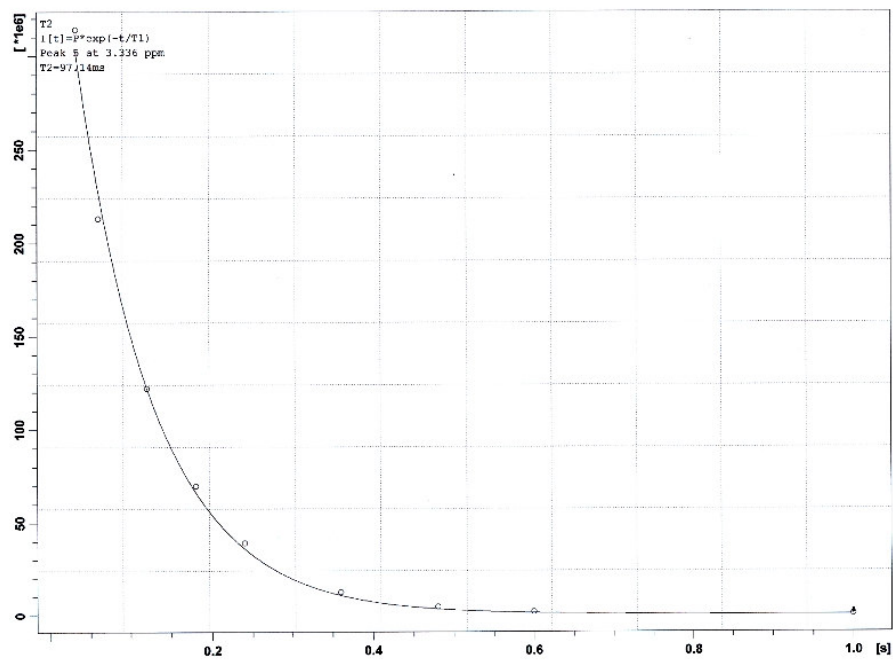
Şekil 3.17 Ligand 2. pik5 35 °C T_1



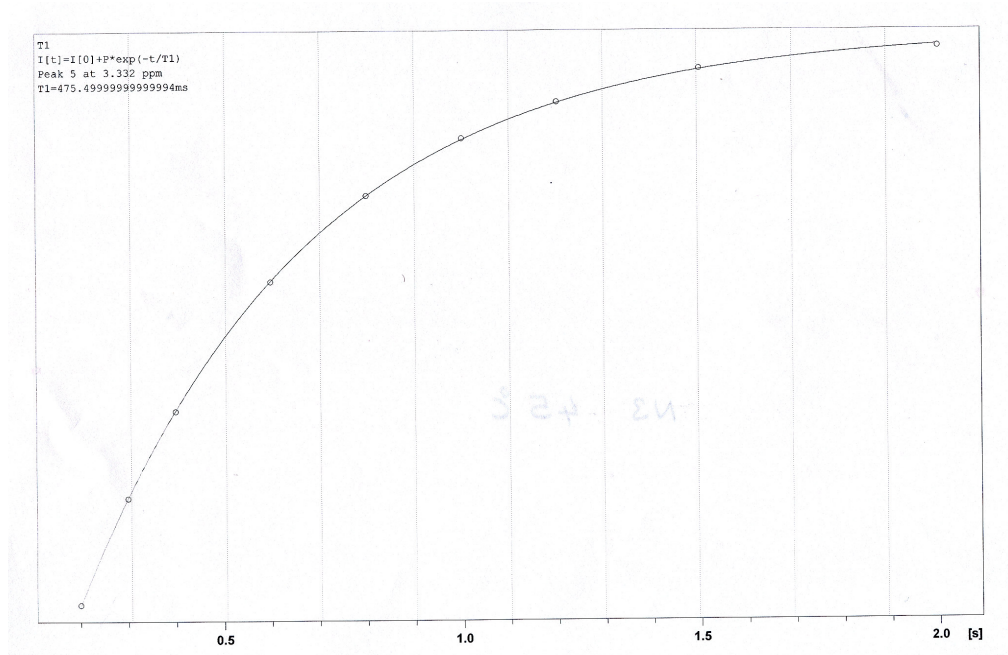
Şekil 3.18 Ligand 2. pik5 35 °C T_2



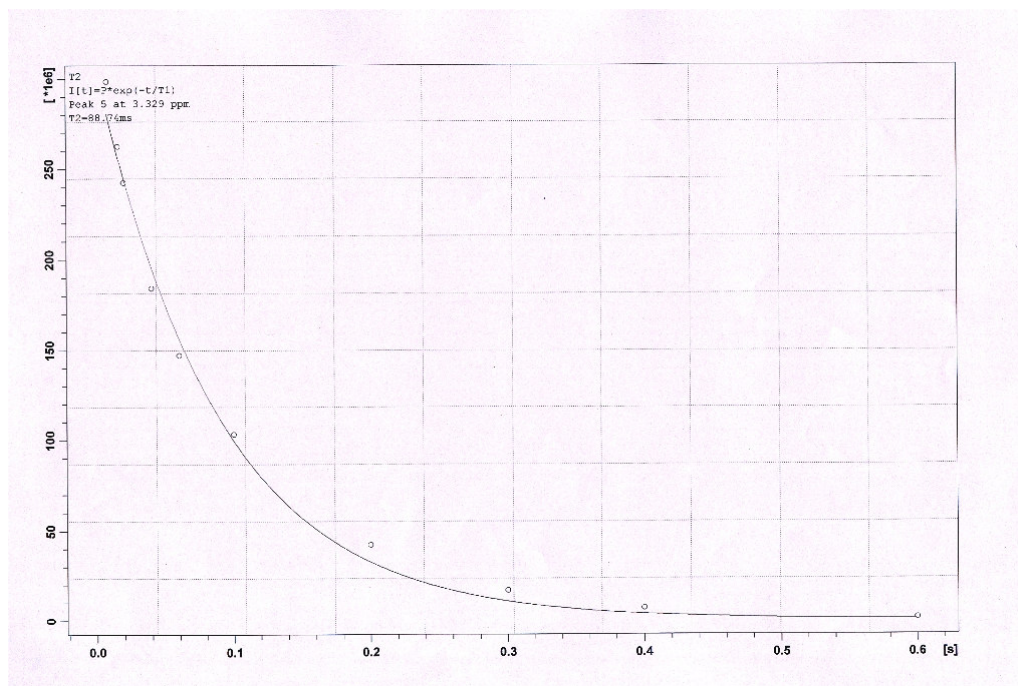
Şekil 3.19 Ligand 2. pik5 40 °C T_1



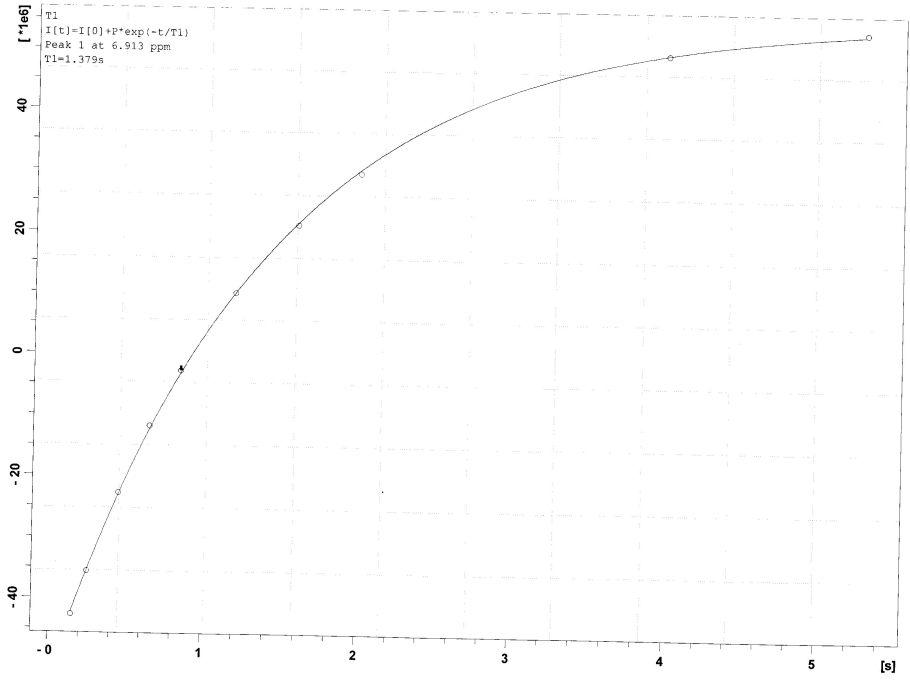
Şekil 3.20 Ligand 2. pik5 40 °C T_2



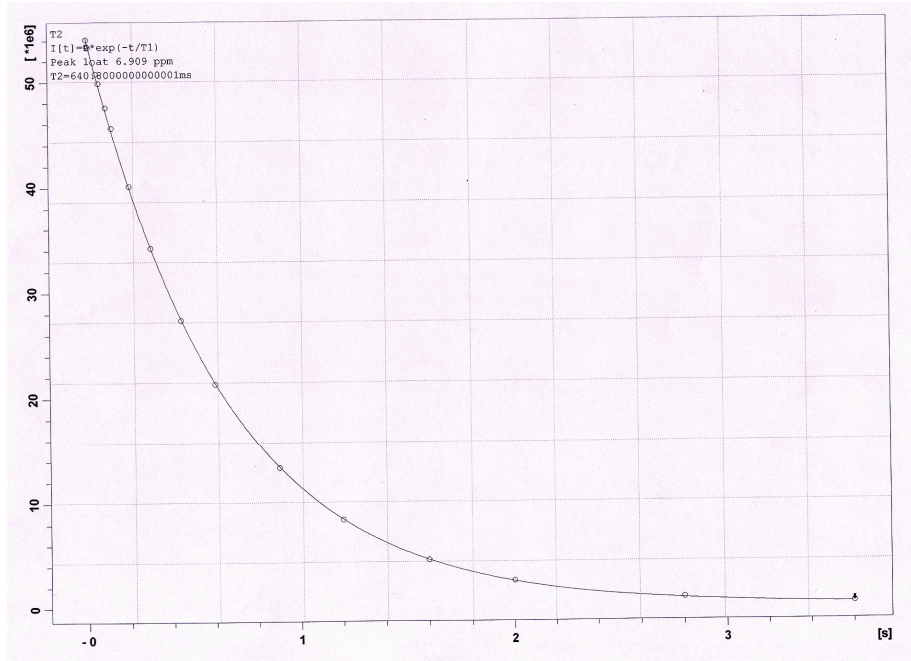
Şekil 3.21 Ligand 2. pik5 45 °C T_1



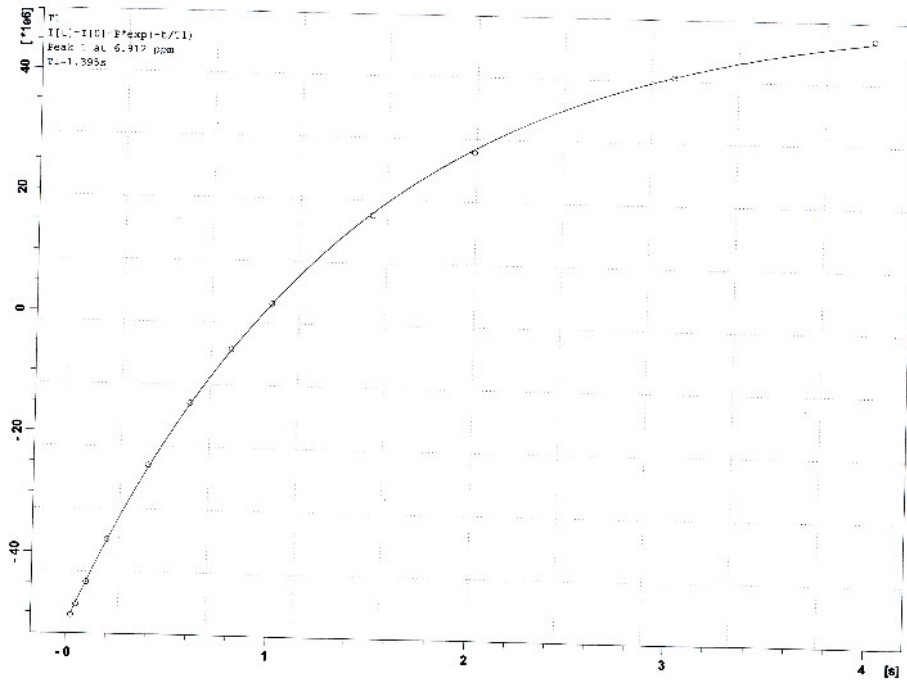
Şekil 3.22 Ligand 2. pik5 45 °C T_2



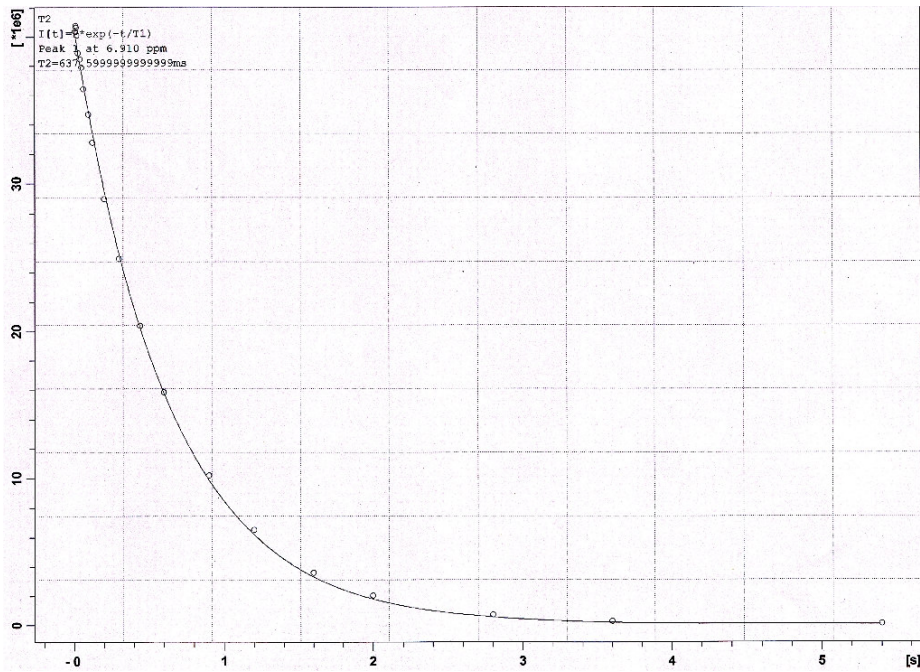
Şekil 3.23 Ligand 3. pik1 20 °C T_1



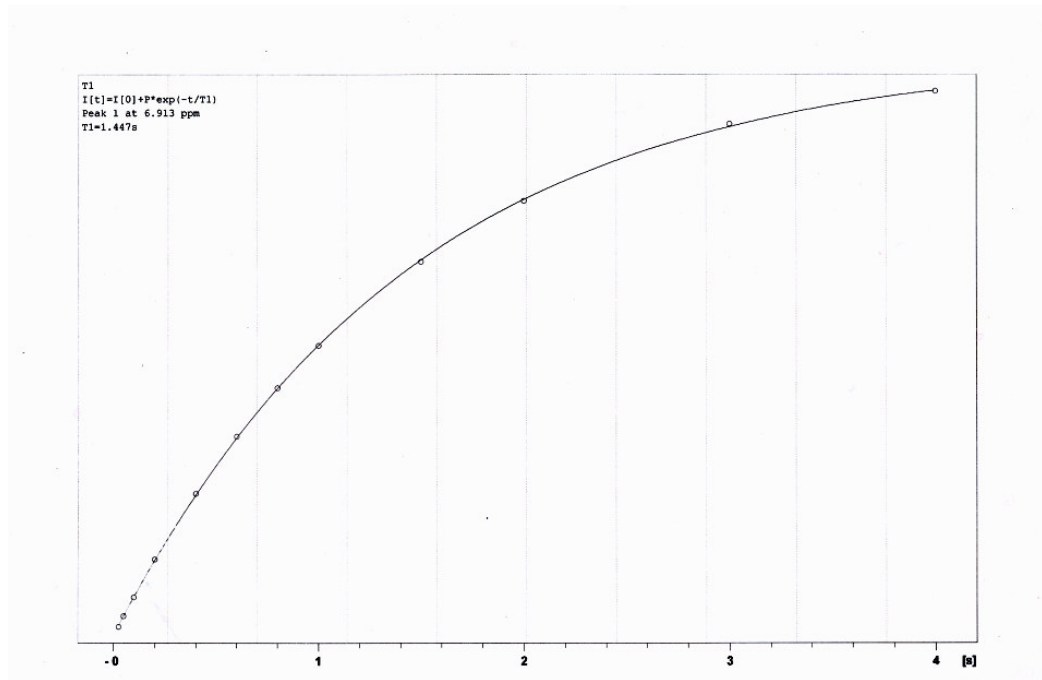
Şekil 3.24 Ligand 3. pik1 20 °C T_2



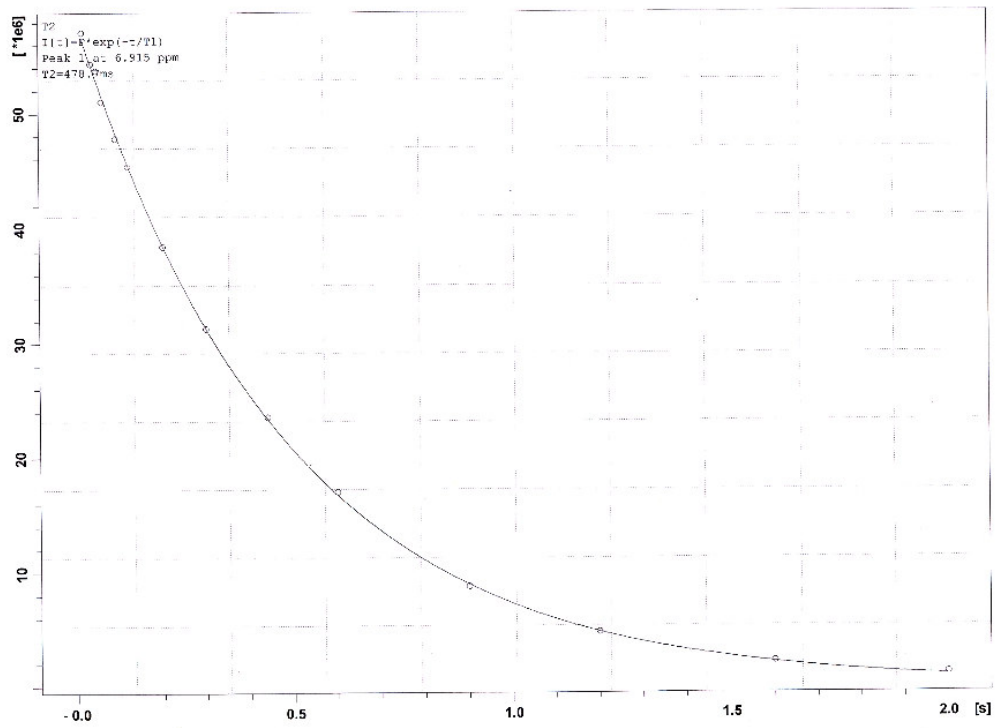
Şekil 3.25 Ligand 3. pik1 25 °C T_1



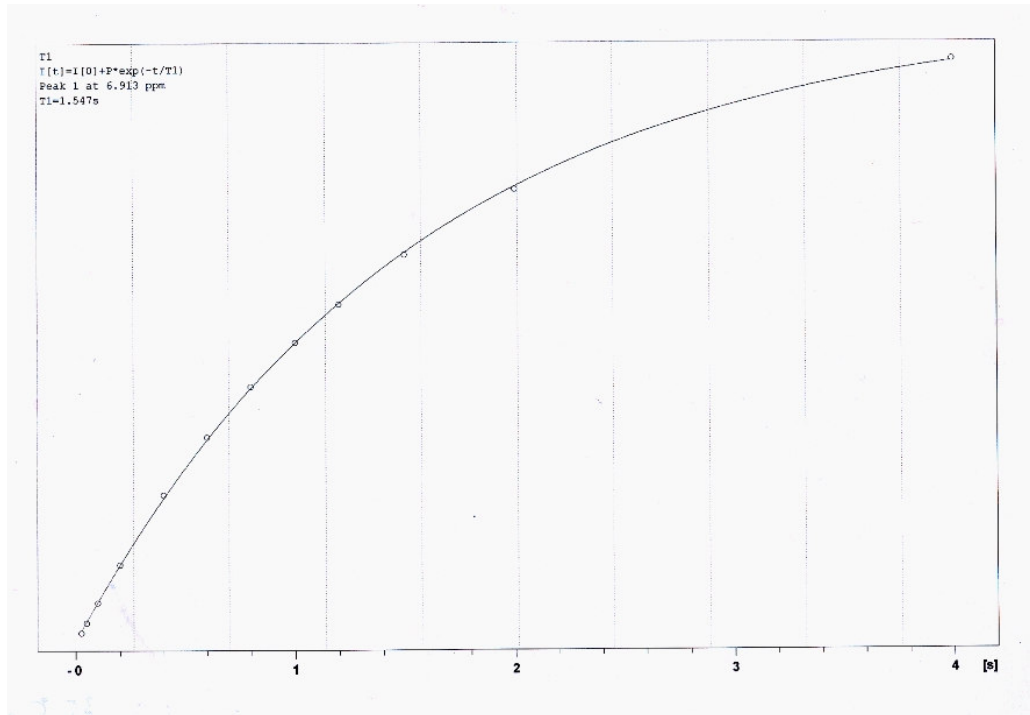
Şekil 3.26 Ligand 3. pik1 25 °C T_2



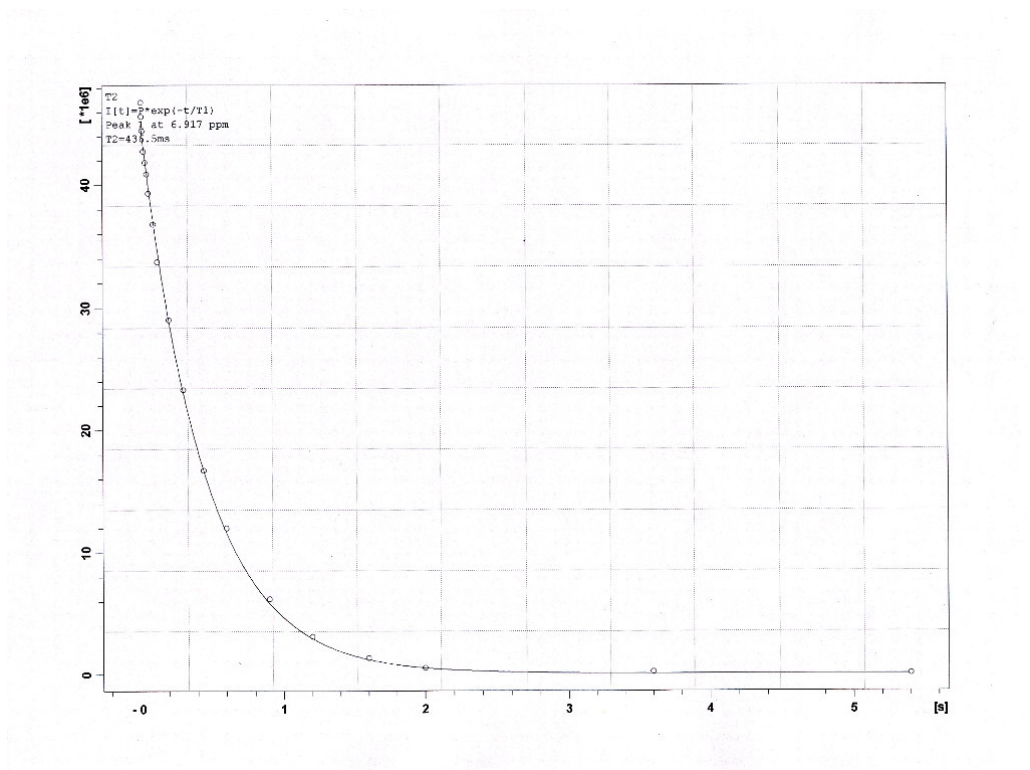
Şekil 3.27 Ligand 3. pik1 30 °C T_1



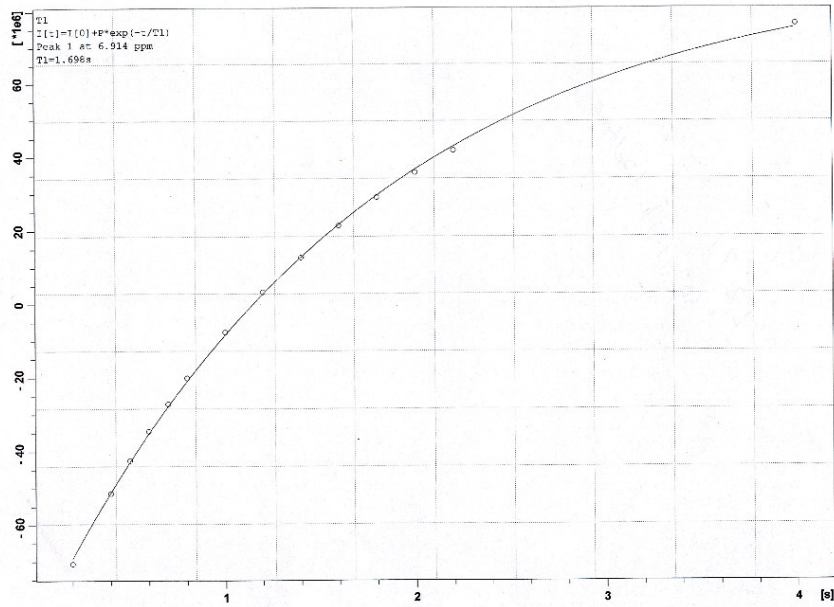
Şekil 3.28 Ligand 3. pik1 30 °C T_2



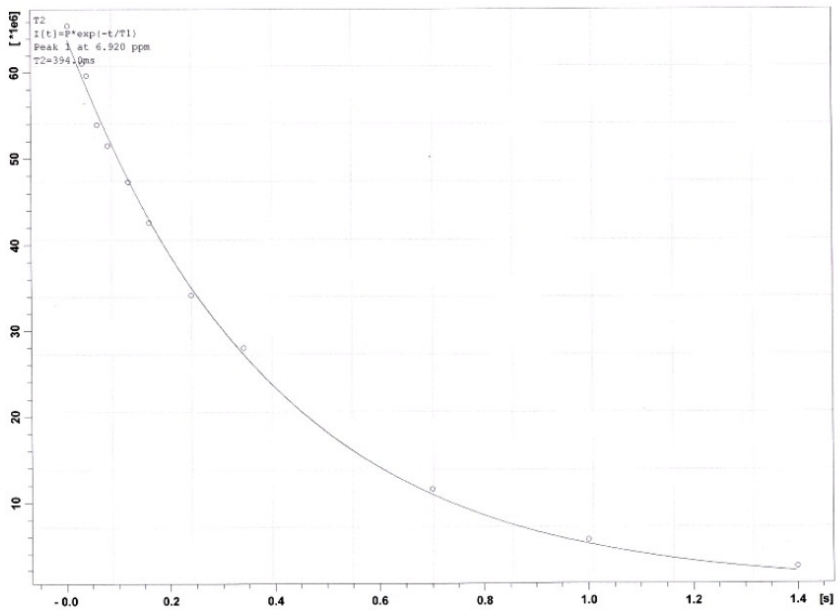
Şekil 3.29 Ligand 3. pik1 35 °C T_1



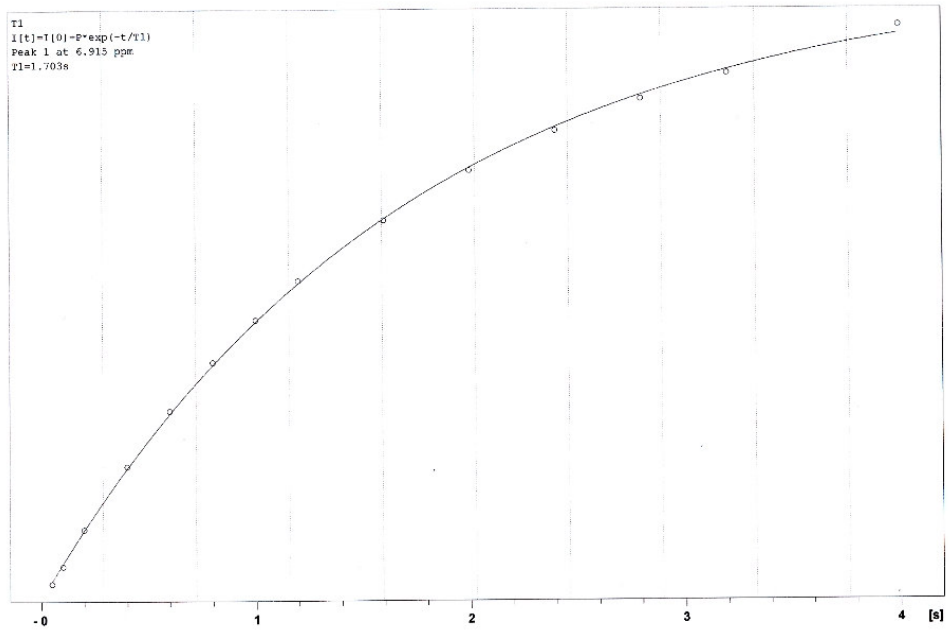
Şekil 3.30 Ligand 3. pik1 35 °C T_2



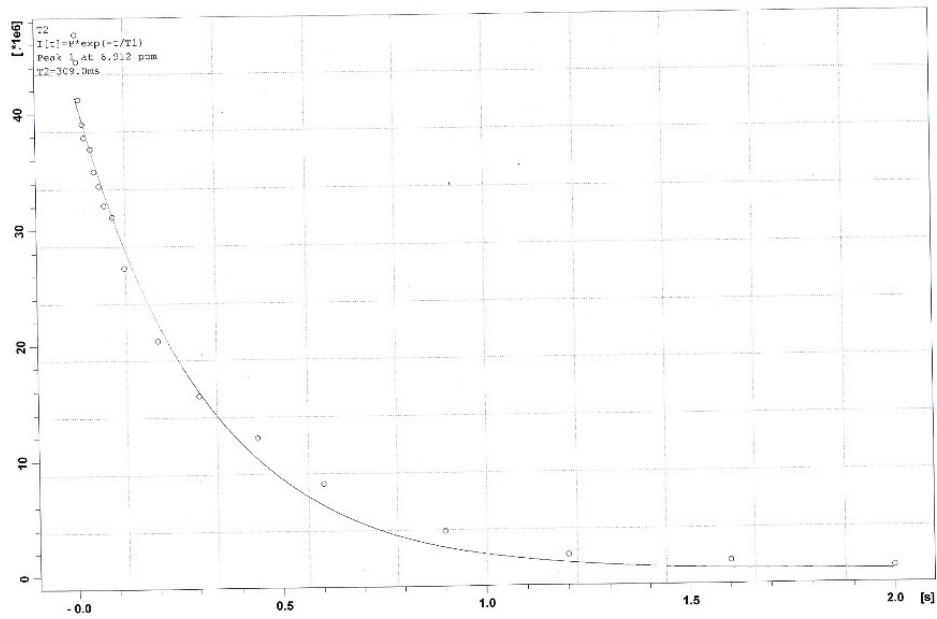
Şekil 3.31 Ligand 3. pik1 40 °C T₁



Şekil 3.32 Ligand 3. pik1 40 °C T₂



Şekil 3.33 Ligand 3. pik1 45 °C T₁



Şekil 3.34 Ligand 3. pik1 45 °C T₂

KAYNAKLAR

1. Topal, G. ; Demirel, N. ; Tođrul, M. ; Turgut, Y. ; Hořgören, H. *Facile Synthesis of Mono and Dibenzo N,N'-Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives*, *J. Heterocyclic Chem* **2001**, 38, 281-284
2. Köylü, M. Z. *Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin iyon varlığında ve yokluğunda NMR T₁ Durulma Zamanı ile İncelenmesi* , Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **2004**

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 BULGULAR

Çalışmamızda kullandığımız crown eterlerden “N,N’-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene” nin spektrumu ve açık formülü şekil 4.1 de gösterilmiştir.

Şekil 4.1 de verilen “N,N’-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene” spektrumunda yer alan her pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olan T_1 değerleri çizelge 4.1a da; aynı pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olan T_2 değerleri de çizelge 4.1b de verilmiştir.

Çizelge 4.1a ve çizelge 4.1b deki verilerden yararlanılarak “N,N’-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene” ligandına ait her bir pikin (T_1-T) ve (T_2-T) ilişkisini ortaya koyan grafikler şekil 4.2-4.11. arasında verilmiştir.

Çalışmamızda kullandığımız bir diğer crown eter “N,N’-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien” in spektrumu şekil 4.12 de gösterilmiştir.

Şekil 4.12 de verilen molekülün spektrumunda yer alan her pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olan T_1 değerleri çizelge 4.2a da; aynı pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olan T_2 değerleri de çizelge 4.2b de verilmiştir.

Çizelge 4.2a ve çizelge 4.2b deki verilerden yararlanılarak “N,N’-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien” ligandına ait her bir pikin (T_1 -T) ve (T_2 -T) ilişkisini ortaya koyan grafikler şekil 4.13.-4.22. arasında verilmiştir.

Çalışmamızda kullandığımız son crown eter “N,N’-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene” nin spektrumu da şekil 4.23 de gösterilmiştir.

Şekil 4.23 de verilen “N,N’-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene” spektrumunda yer alan her pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olan T_1 değerleri çizelge 4.3a da; aynı pikler için sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olan T_2 değerleri de çizelge 4.3b de verilmiştir.

Çizelge 4.3a ve çizelge 4.3b deki verilerden yararlanılarak “N,N’-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene” ligandına ait her bir pikin (T_1 -T) ve (T_2 -T) ilişkisini ortaya koyan grafikler şekil 4.24.-4.43. arasında verilmiştir.

4.2. TARTIŞMA

İncelediğimiz ligandların çeşitli gruplarındaki protonlar, çevreleriyle çoklu dipolar etkileşim durumundadır. Ayrıca ligand bünyesinde birçok iç hareket de oluşmaktadır. Bu durumda, durulma mekanizmaları için hesap yapmak oldukça zor olmaktadır. Ancak moleküldeki tüm hareketleri temsil eden etkin bir τ dikkate alındığında

$$\frac{1}{T_1} = A \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{4\omega^2 \tau^2} \right] \quad (4.1)$$

yazılabilir¹. Buradaki A, gözlem altındaki bir spinin çevresiyle etkileşiminde geometrik yapıya bağlı olan bir sabit olmaktadır. A sabiti sıcaklığa bağlı değildir. A, gruptan gruba değişebilir. Eski bir çalışmadaki veriler kullanılarak hesaplanan A değerleri çizelge 4.4 de görülmektedir.¹

Bu çalışma kapsamında incelediğimiz ligand 1: (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklootadek-2-ene), daha önce incelenen bir crown eter türevine (N,N'-dihexyl-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzocyclooctadeca-2,11-diene) çok benzemektedir.^{1,2} (Bakınız şekil 4.44 ve şekil 4.45)^{1,2} Ligand 1, sadece yan kollardaki tek bir ek ile, incelenen eski ligandan farklıdır.¹ Bundan dolayı çizelge 4.4 de verilen A değerleri, ligand 1 için de kullanılabilir. Her bir grubun çizelge 4.1.a daki T_1 değerleri ve çizelge 4.4 deki A değerlerinin, denklem 4.1'e yerleştirilmesinden elde edilen τ değerleri, çizelge 4.5 te verilmiştir.

Görüldüğü üzere τ ' lar sıcaklığa bağlı olarak küçülmektedir. Bu dipolar etkileşme için beklenen bir olgudur.

Ayrıca, çizelge 4.4 de verilen ve daha önce incelenmiş örneğe ait olan τ değerleri ile, çizelge 4.5 de verilen ligand 1 e ait olan hesaplanan τ değerleri çakışık değildir. Çünkü, eski τ ' ların ve şimdikilerin hesaplanmasında tamamen farklı yaklaşımlar kullanılmış olup, eski inceleme tek sıcaklıkta, şimdiki ise değişen sıcaklıklarda yapılmıştır. Ayrıca moleküller benzer olmakla beraber birebir aynı değildirlir. Bu nedenle kullanılan A lar mevcut durum için yaklaşık değerleri ifade etmektedir. Öte yandan ligand 1 'in yan kolları daha uzun olduğu için daha hızlı hareket eder. Bu nedenle mevcut τ ların eskilere göre daha kısa olması, beklenen bir durumdur.

Hesaplanan A değerleri ligand 2 ve ligand 3 için geçerli olmadığından (yapıları farklı olduğundan) bu ligandların τ larını aynı yöntemle hesaplamak olanaklı değildir. Hesaplar multiple dipolar etkileşme içerdiğinden ve gözlem altındaki spinin çevresini belirlemek tam mümkün olmadığından, bu ligandların T_1 için geçerli olan τ değerleri hesaplanmamıştır.

Ligand 1'in, T_2 durulması da sıcaklıkla uzadığından, T_2 nin durulma mekanizması da dipolar olduğu sonucuna varılmıştır.

Ligand 2 ve ligand 3' ün T_2 durulmaları sıcaklıkla ters yönde değişim gösterdiğinden, burada spin rotasyon mekanizması etkindir. Bu iki ligand için τ ilgi zamanları,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \frac{kc^2I}{\hbar^2} (T) \left[\tau + \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (4.2)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.³

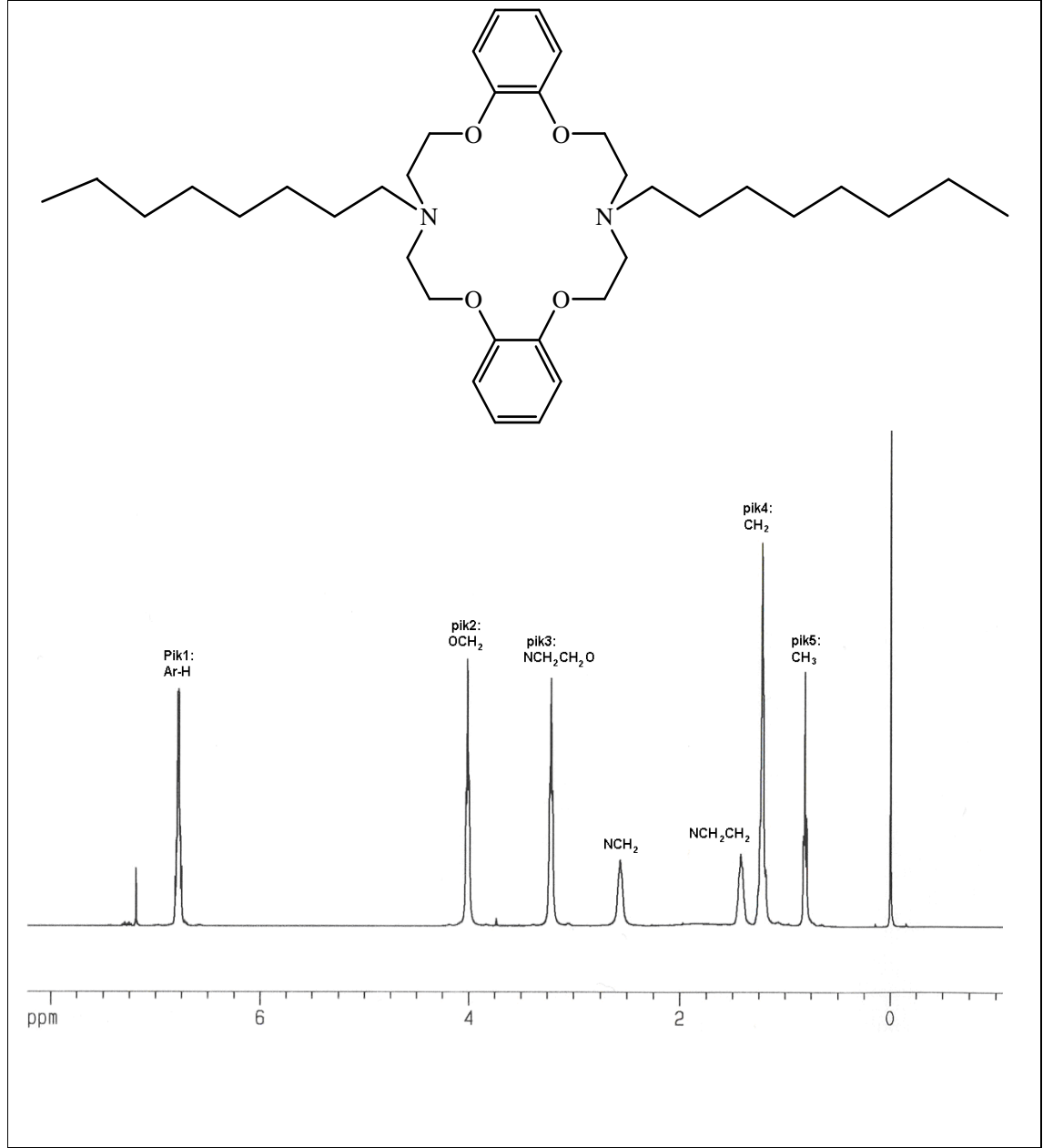
Bu işlem yapılırken c ve I nin hesaplanması gerekir. Moleküllerin minimum enerjiye sahip, optimum konformasyonlarının, ligand 2 için şekil 4.46'daki gibi olduğu ve ligand 3 için şekil 4.47 deki gibi olduğu, moleküler dinamik simülasyon programları yardımıyla gözlenmiştir.⁴ Moleküler dinamik AMBER programı yardımıyla gerçekleştirilmiş, yarıçap değerleri GAUSSIAN de bulunmuştur.⁴ CHIMERA programı kullanılarak da şekil 4.45 ve şekil 4.46 görüntülenmiştir.⁴ Bu şekiller, her iki liganda ait moleküllerin minimum enerjili konformasyonlarının çözelti içerisinde bir simit biçiminde yapılandığını göstermektedir. Bu nedenle eylemsizlik momentleri hesaplanırken simit yaklaşımı ele alınmıştır.

Öte yandan simidin moleküler taklası bir küre çizeceğinden, c nin hesabında ise küresel bir yapı varsayılmıştır.

c ve I'nın hesaplanması için gereken bir diğer parametre de R ile verilen molekülün yarıçap değeridir. Bu değer de, yine aynı şekilde moleküler dinamik hesaplamalar sonucu elde edilen yapıların boyutlarından elde edilmiştir.⁴

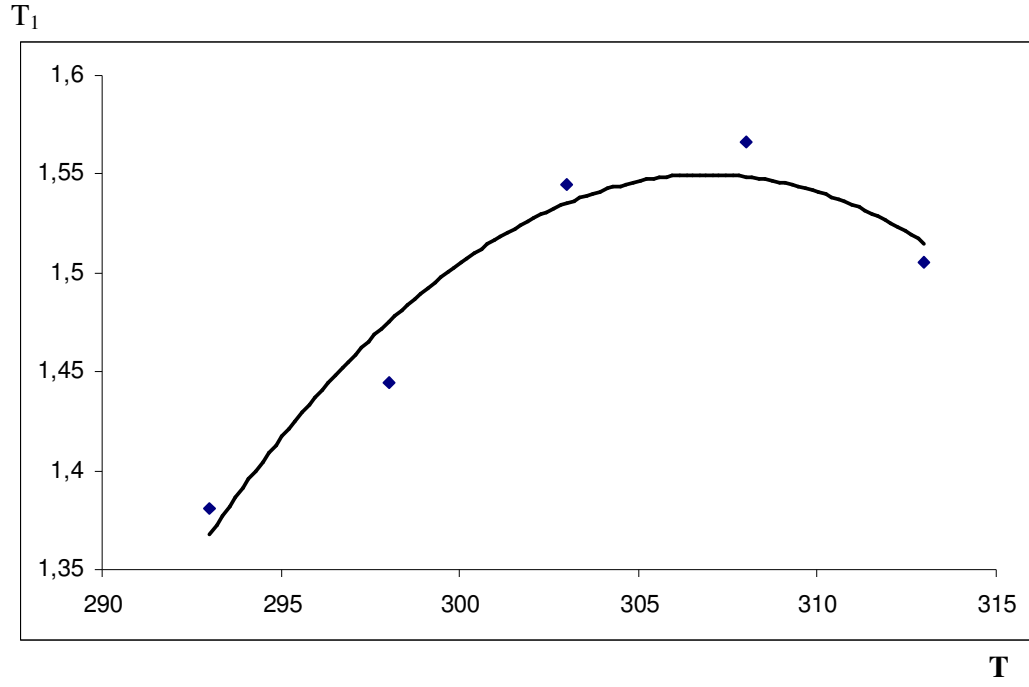
Bu yaklaşımlar altında eylemsizlik momenti $I = 2 m R^2$ formülü ile ve spin rotasyon sabiti de $c = \gamma \mu_0 / R^3$ formülü ile hesaplanmıştır.³ Hesaplanan bu I ve c değerlerinin (4.2) denkleminde yerine yerleştirilmesiyle Ligand 2 için hesaplanan τ değerleri çizelge 4.6' da; ligand 3 için hesaplanan τ değerleri ise çizelge 4.7' de verilmiştir.

ÇİZELGE VE ŞEKİLLER

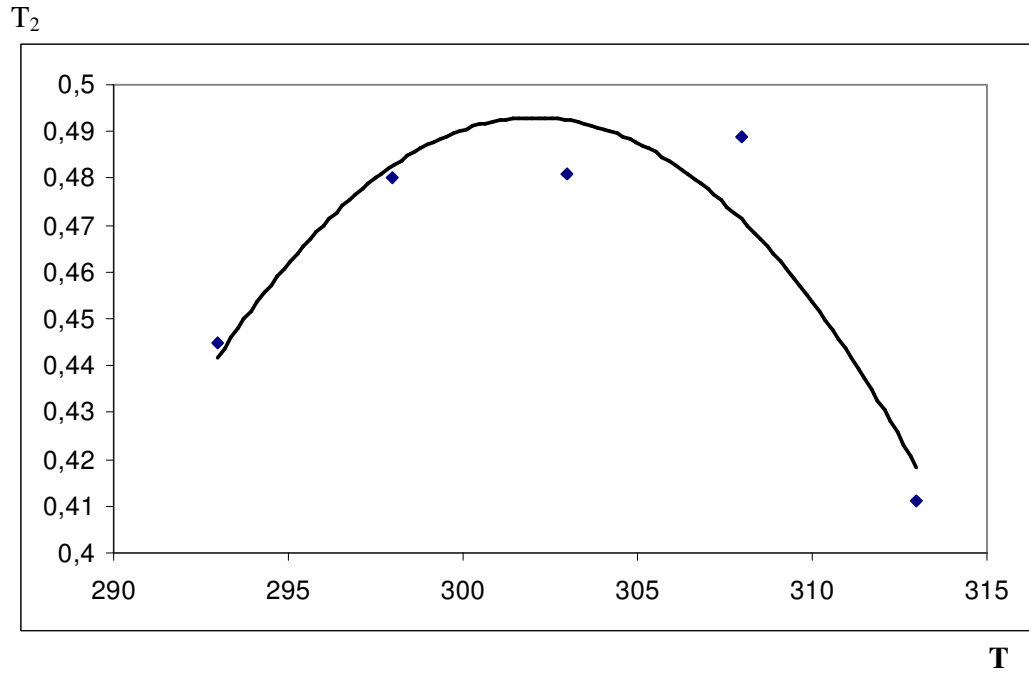


Şekil 4.1 1. Ligand'ın oda sıcaklığında 400 MHz ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

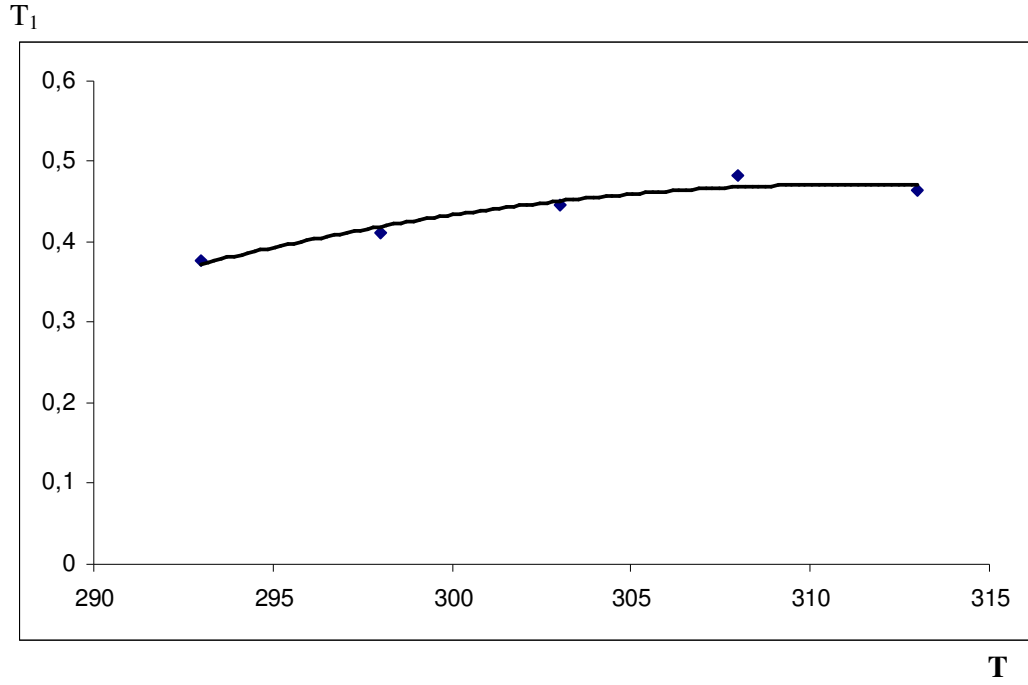
Pik1:Ar-H; pik2:OCH₂; pik3:NCH₂CH₂O; pik4:CH₂; pik5:CH₃



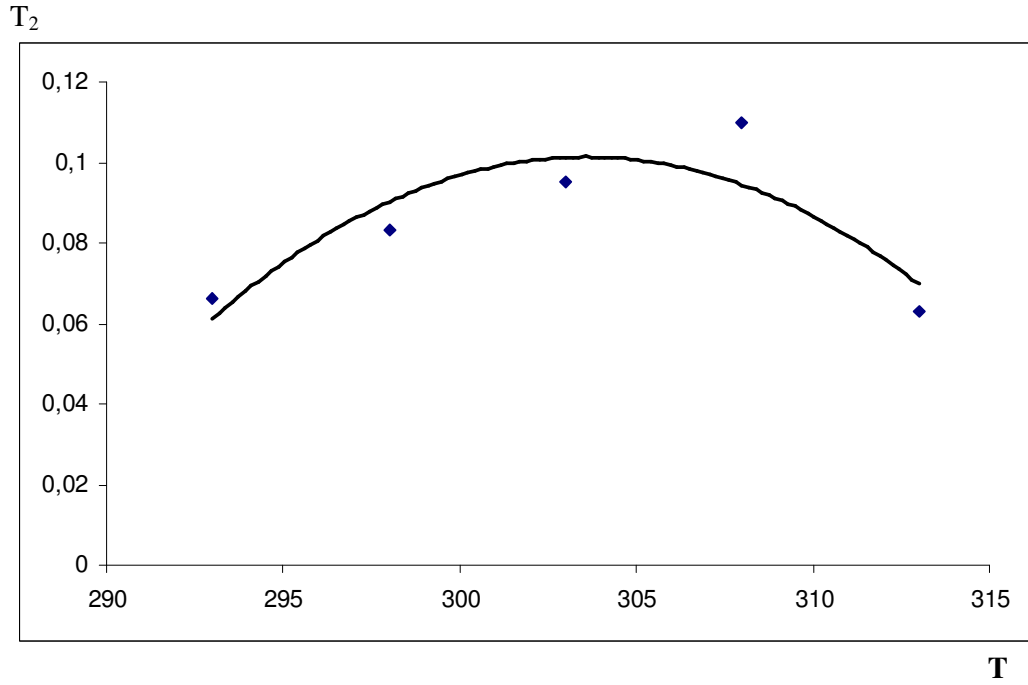
Şekil 4.2 1.Ligand pik1 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



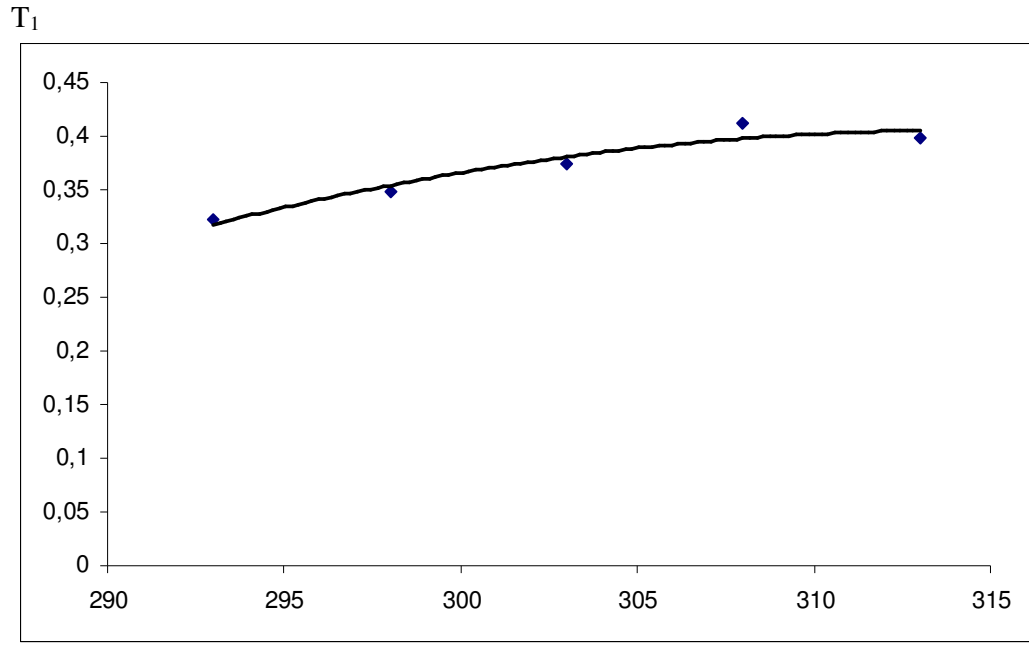
Şekil 4.3 1.Ligand pik1 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



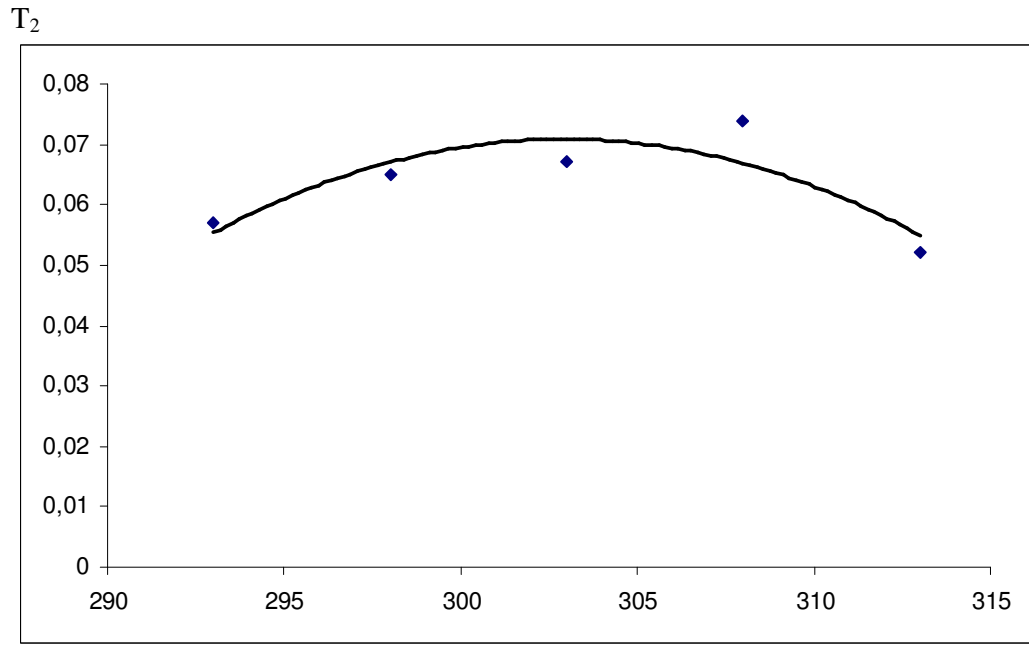
Şekil 4.4 1.Ligand pik2 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



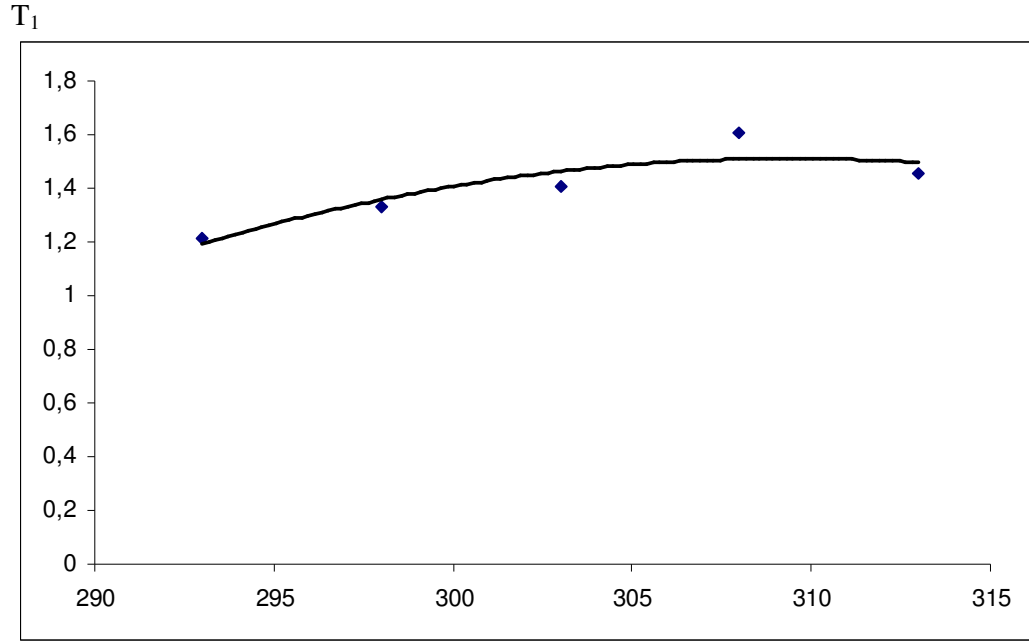
Şekil 4.5 1.Ligand pik2 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.6 1.Ligand pik3 için T₁ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi **T**

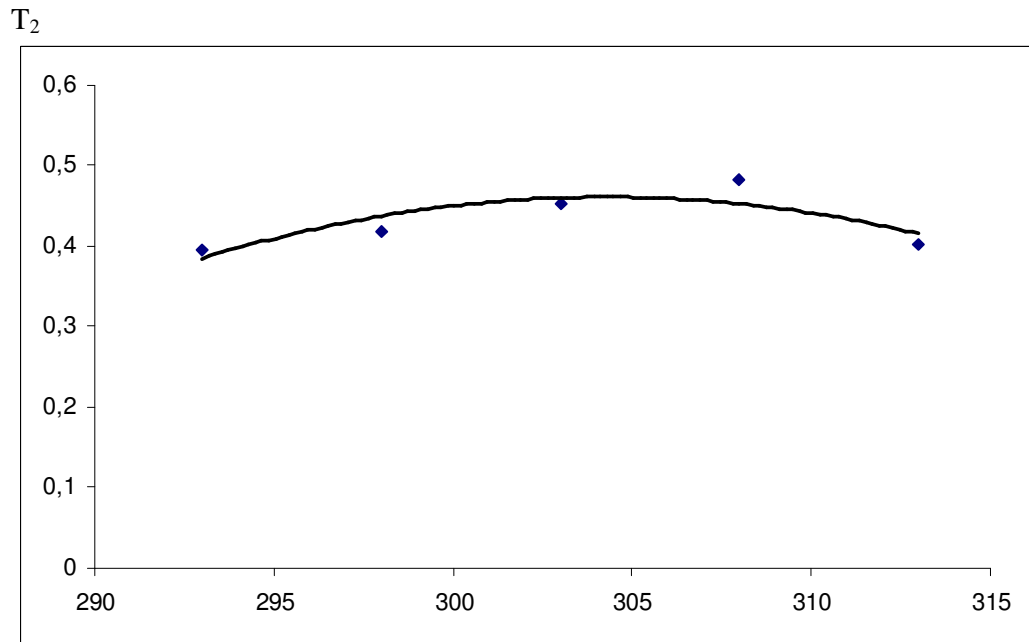


Şekil 4.7 1.Ligand pik3 için T₂ durulma zamanının sıcaklıkla değişimi **T**



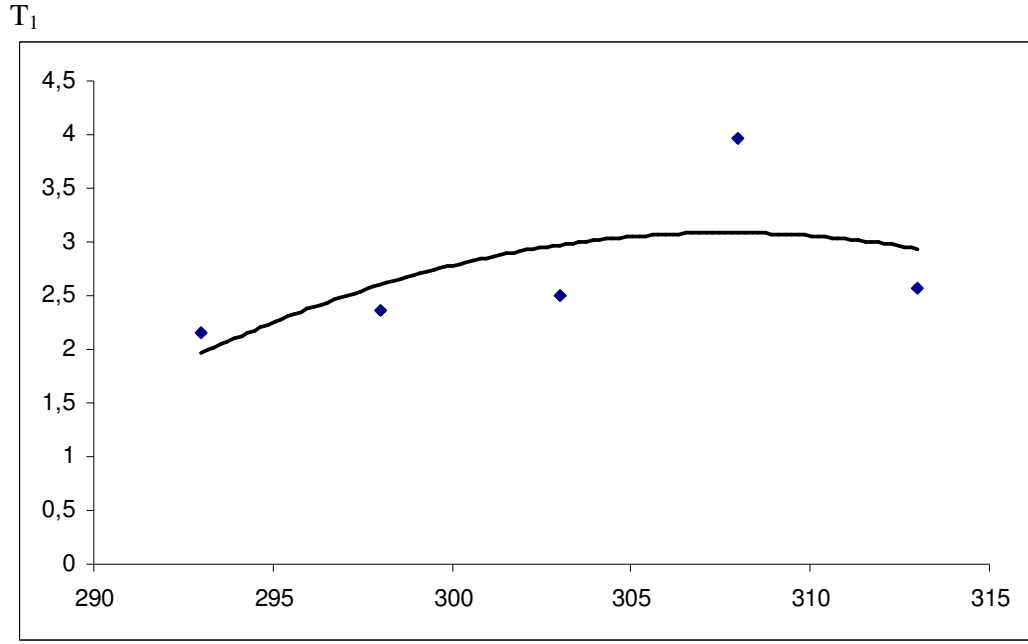
T

Şekil 4.8 1.Ligand pik4 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



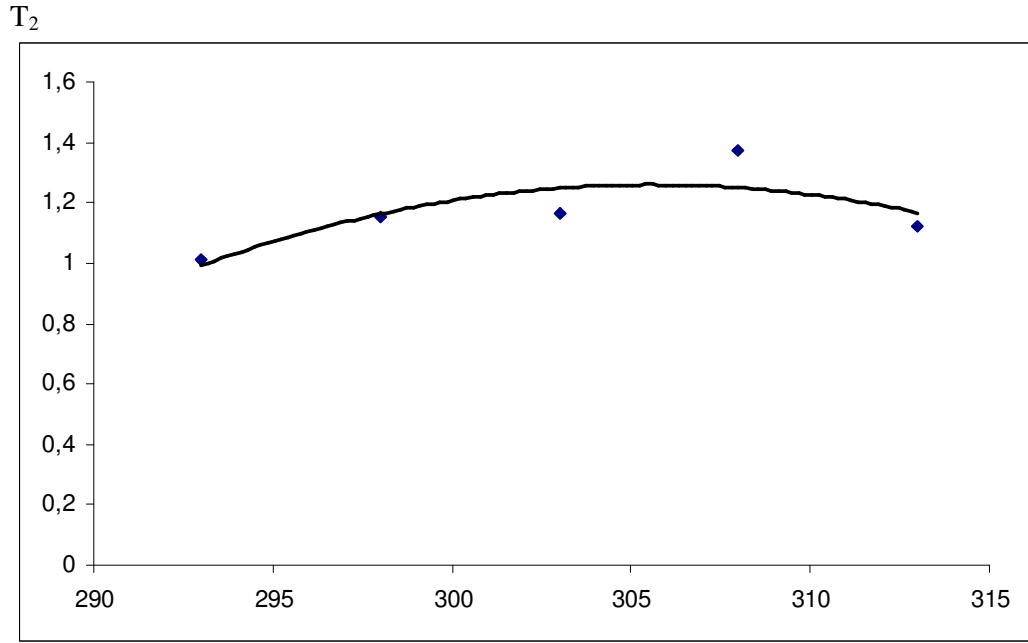
T

Şekil 4.9 1.Ligand pik4 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



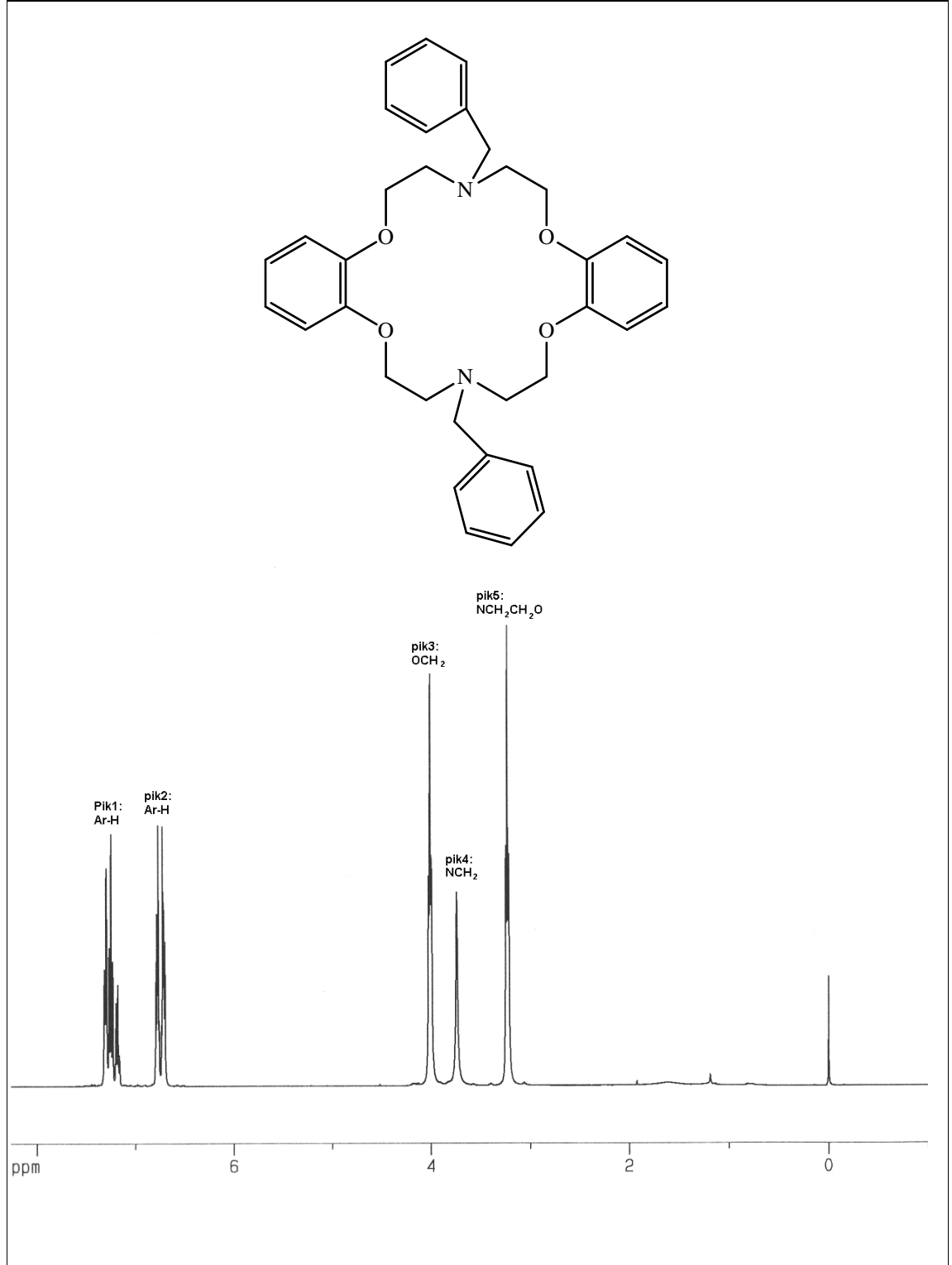
T

Şekil 4.10 1.Ligand pik5 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



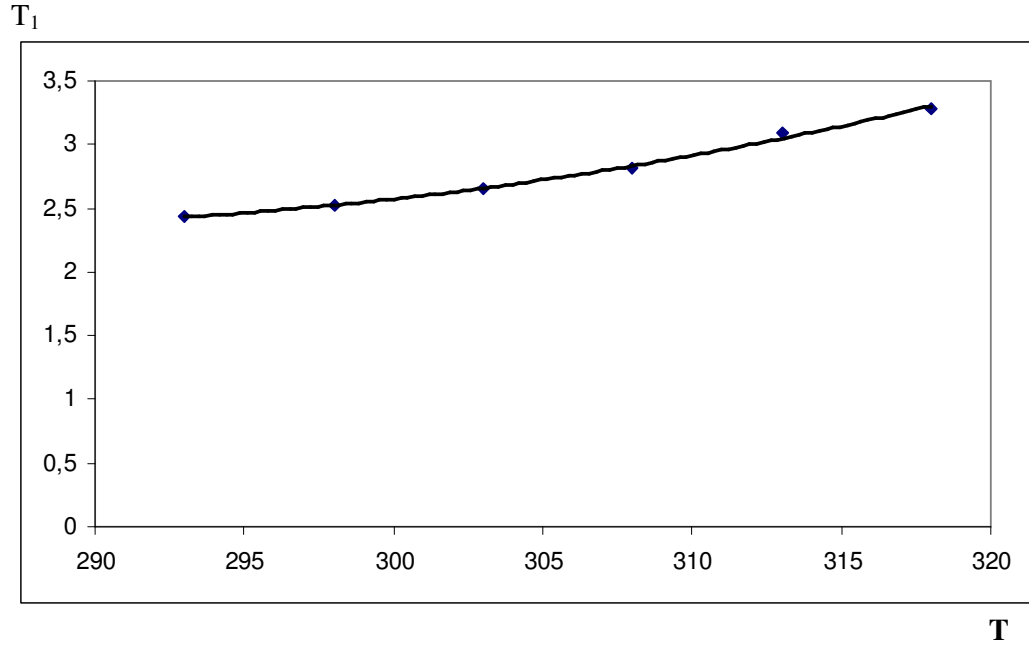
T

Şekil 4.11 1.Ligand pik5 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

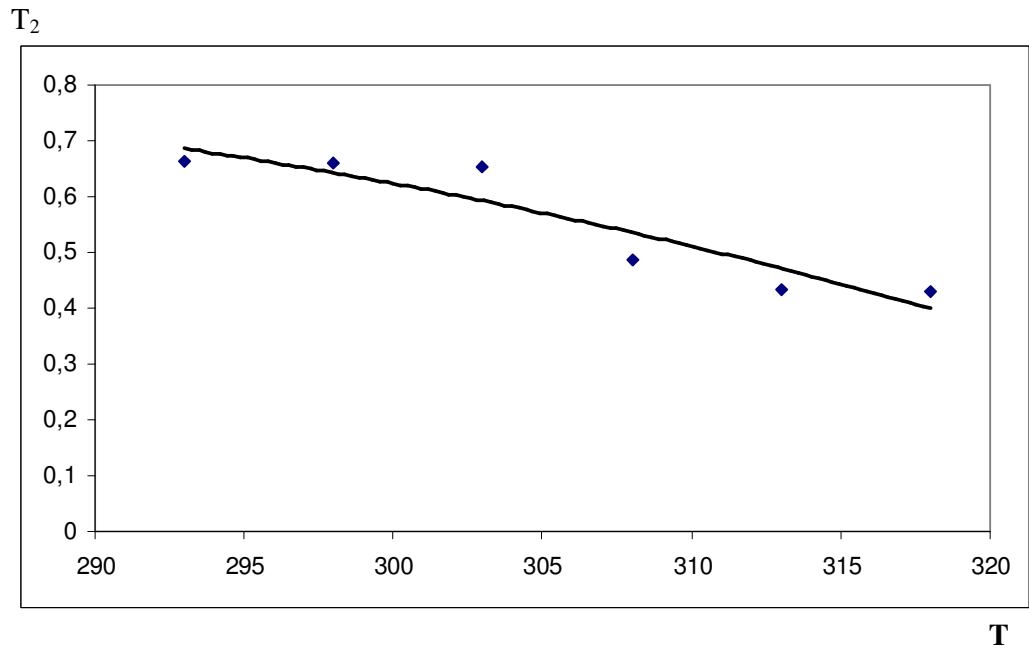


Şekil 4.12 2. Ligand'ın oda sıcaklığında 400 MHz ¹H-NMR spektrumu(CDCl₃).

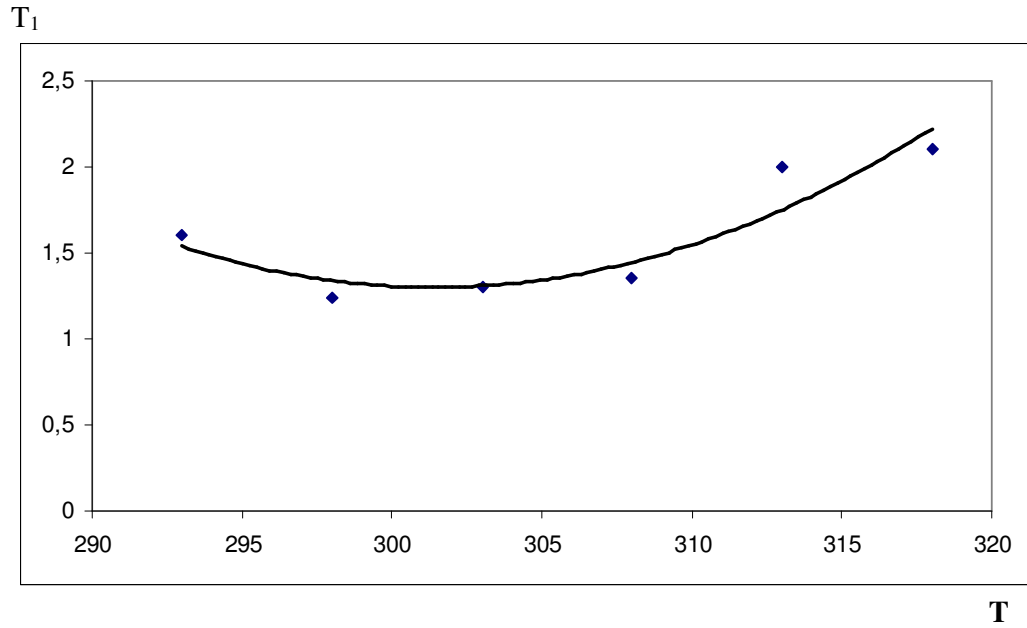
Pik1:Ar-H; pik2:Ar-H; pik3:OCH₂; pik4:NCH₂; pik5:NCH₂CH₂O



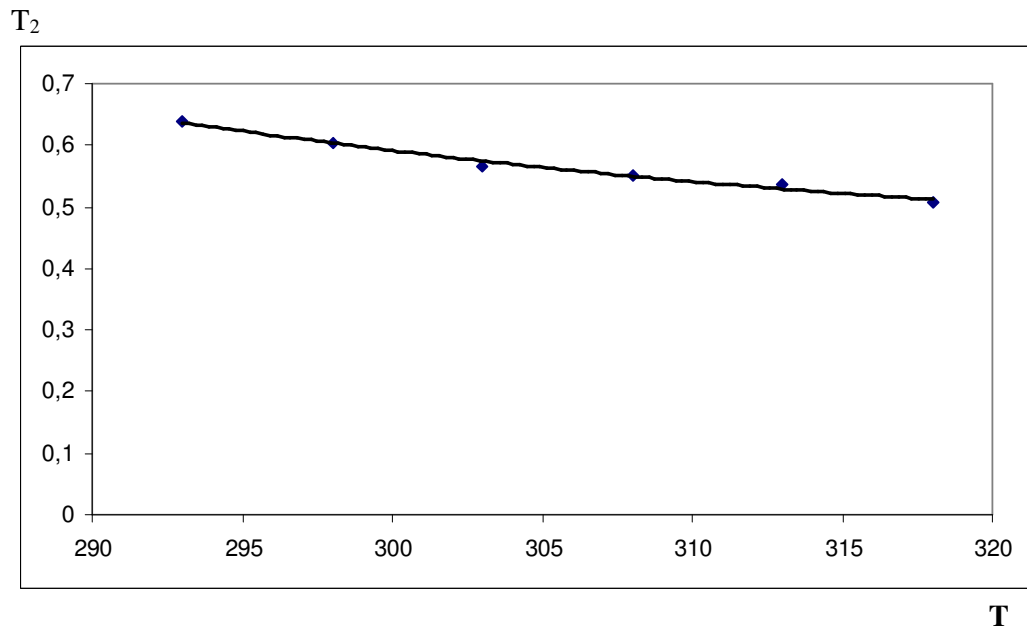
Şekil 4.13 2.Ligand pik1 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



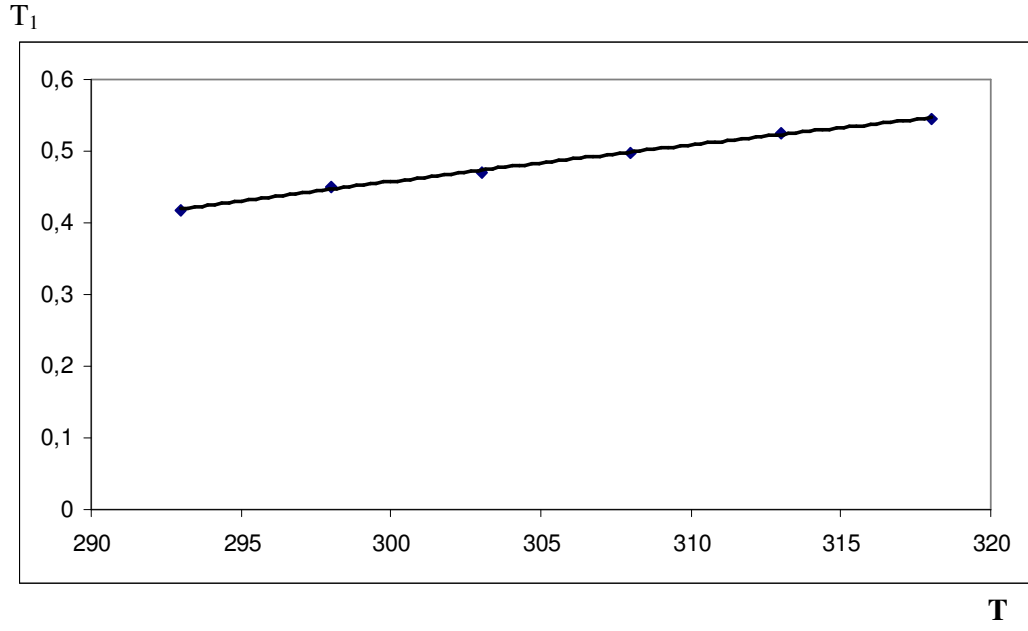
Şekil 4.14 2.Ligand pik1 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



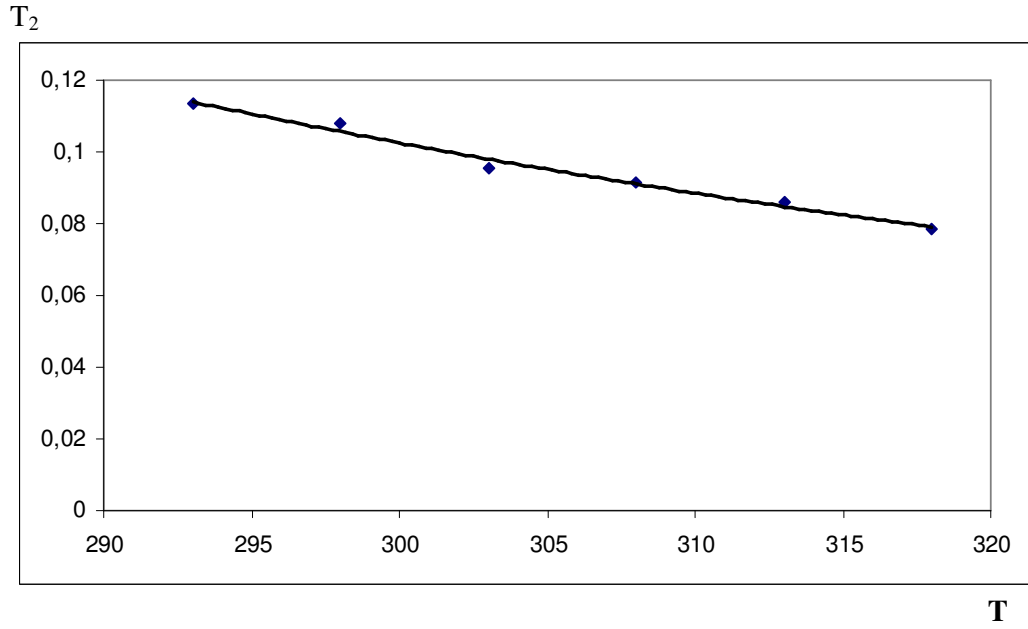
Şekil 4.15 2.Ligand pik2 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



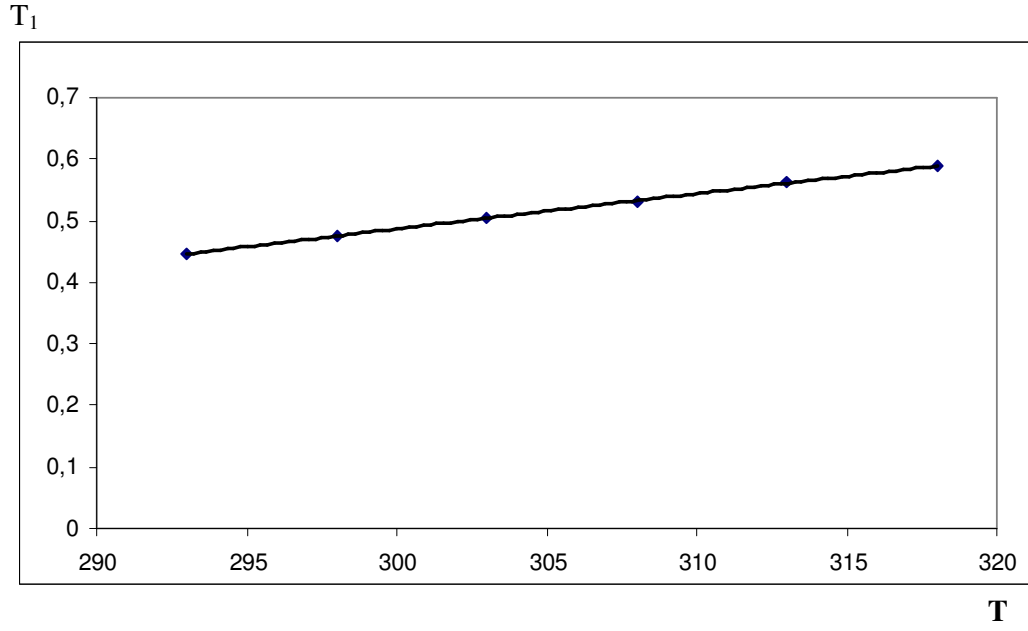
Şekil 4.16 2.Ligand pik2 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



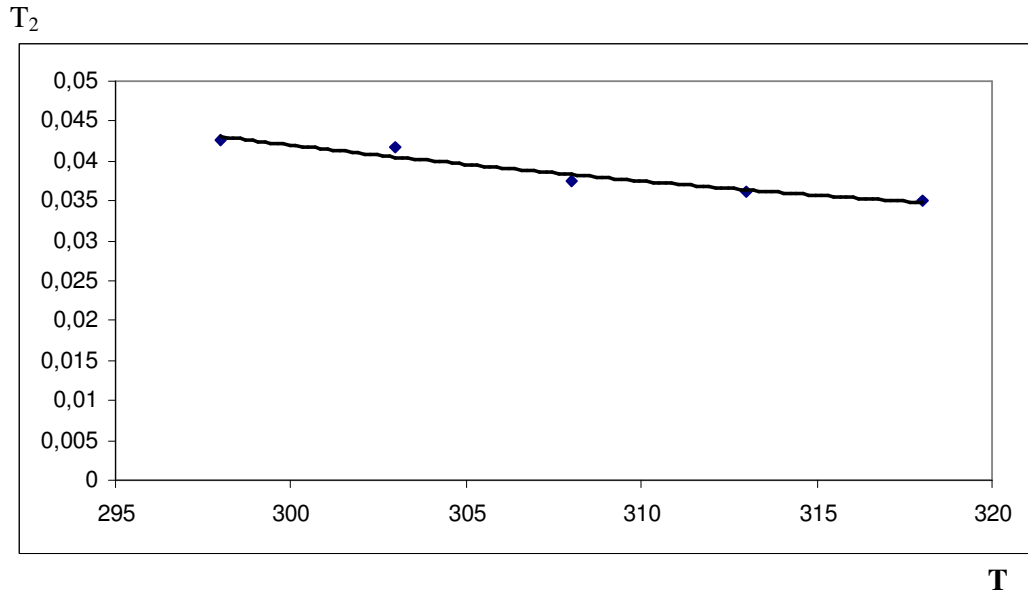
Şekil 4.17 2.Ligand pik3 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



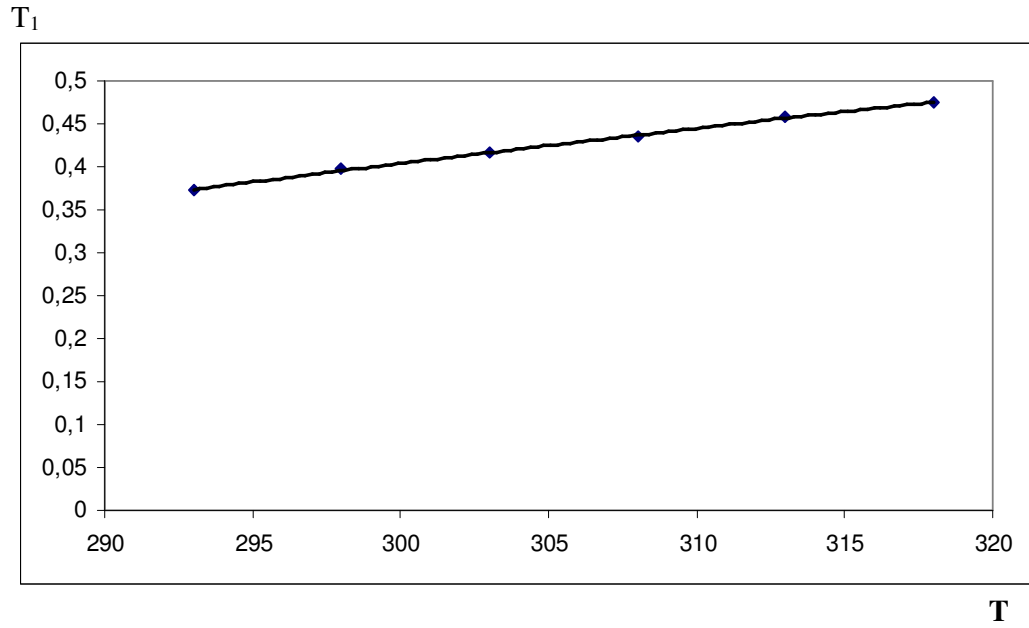
Şekil 4.18 2.Ligand pik3 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



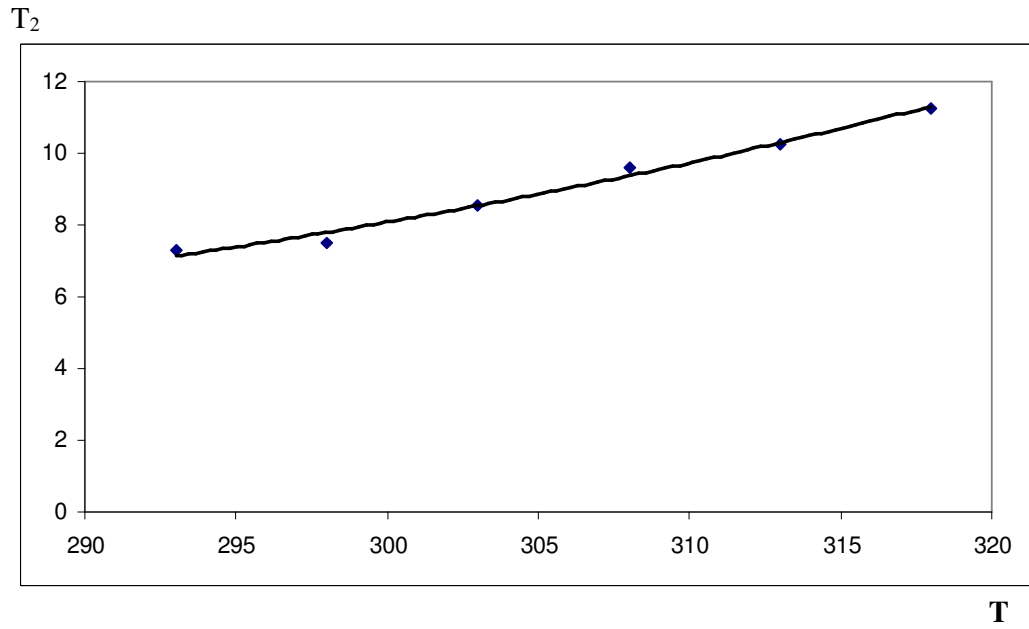
Şekil 4.19 2.Ligand pik4 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



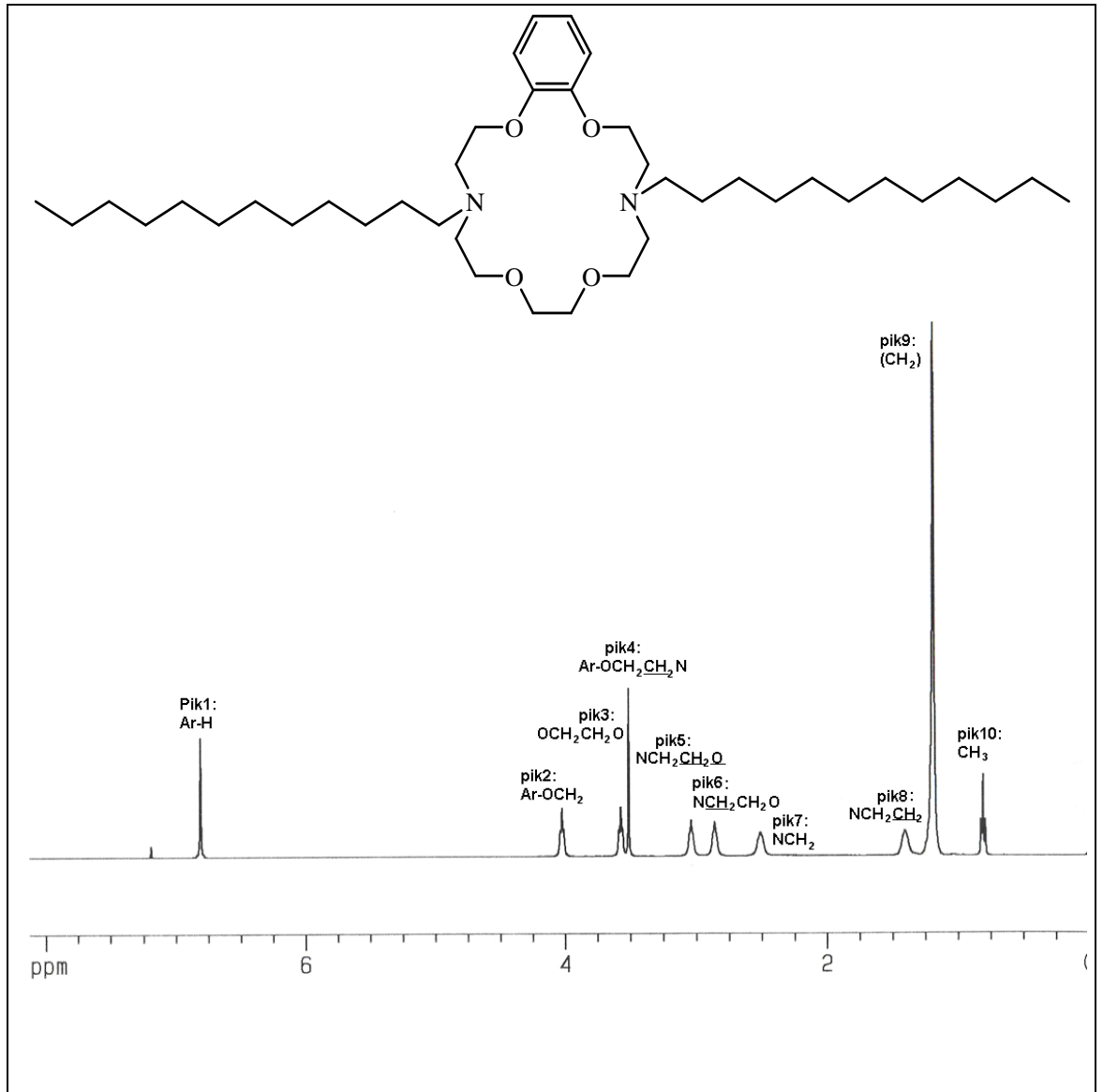
Şekil 4.20 2.Ligand pik4 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.21 2.Ligand pik5 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

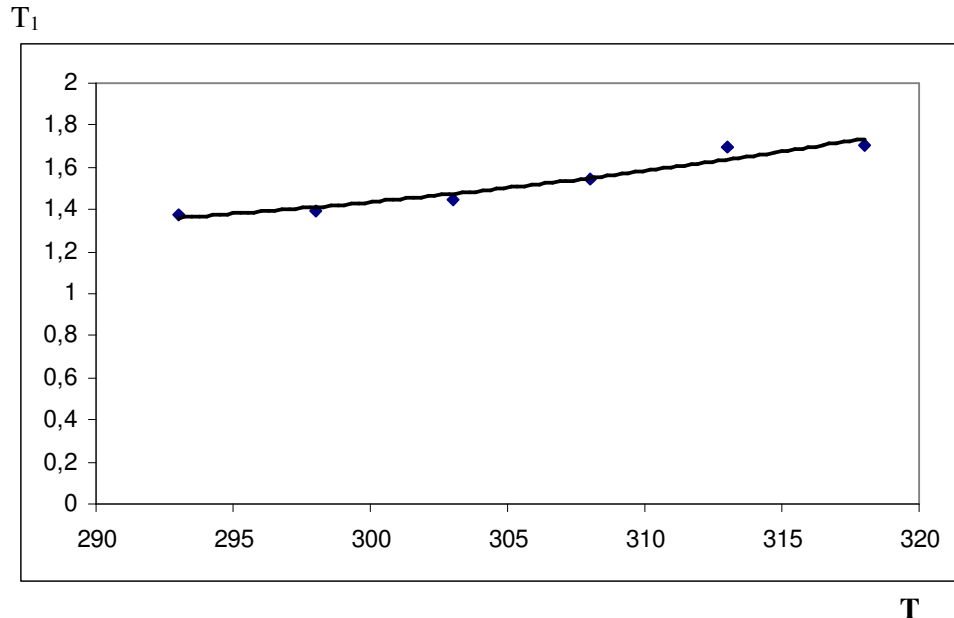


Şekil 4.22 2.Ligand pik5 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

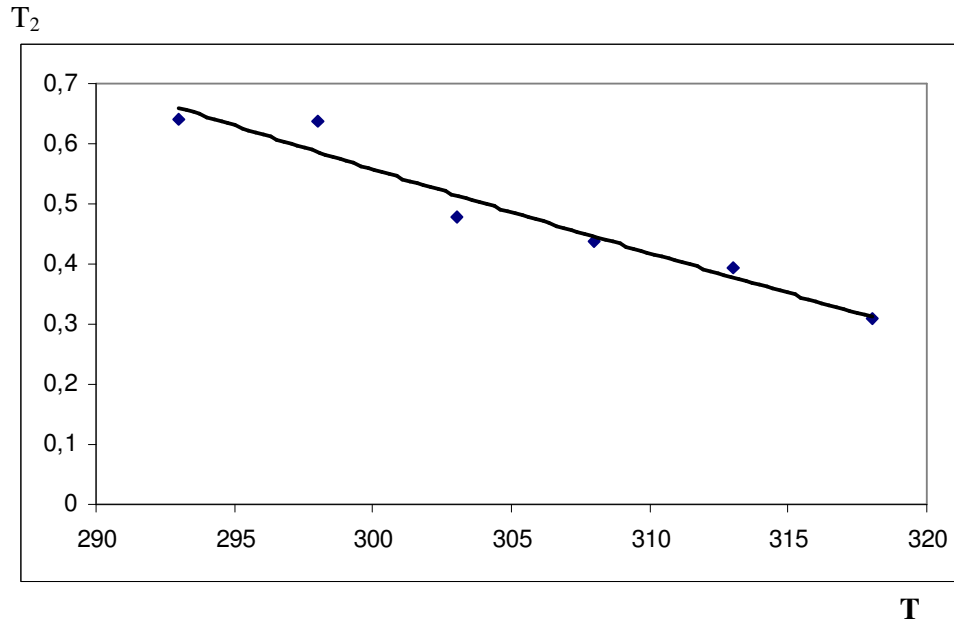


Şekil 4.23 3. Ligand'ın oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

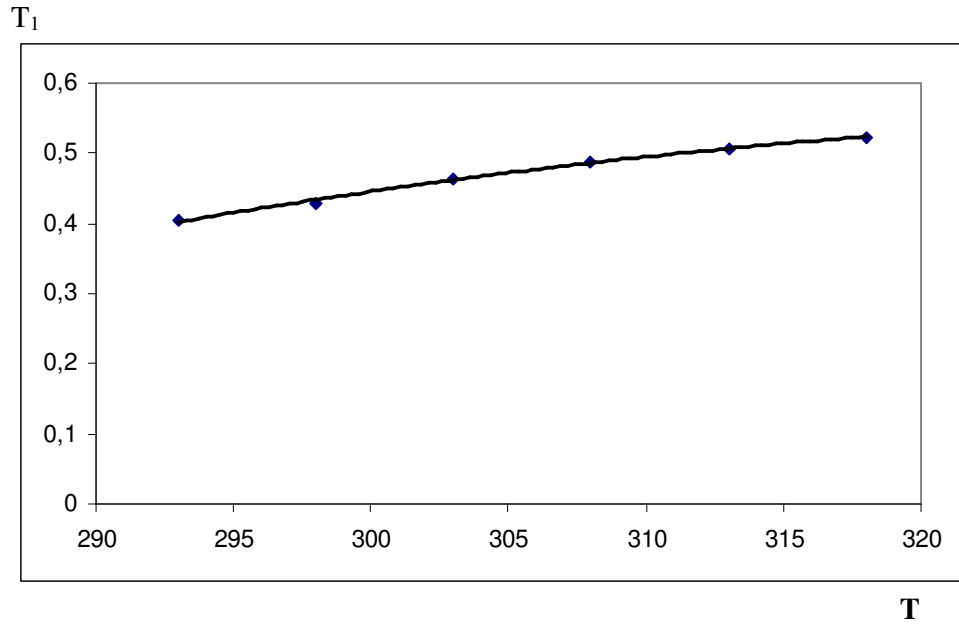
pik1:Ar-H; **pik2:**Ar-OCH₂; **pik3:**OCH₂CH₂O; **pik4:**Ar-OCH₂CH₂N;
pik5:NCH₂CH₂O; **pik6:**NCH₂CH₂O; **pik7:**NCH₂; **pik8:**NCH₂CH₂; **pik9:**(CH₂);
pik10:CH₃



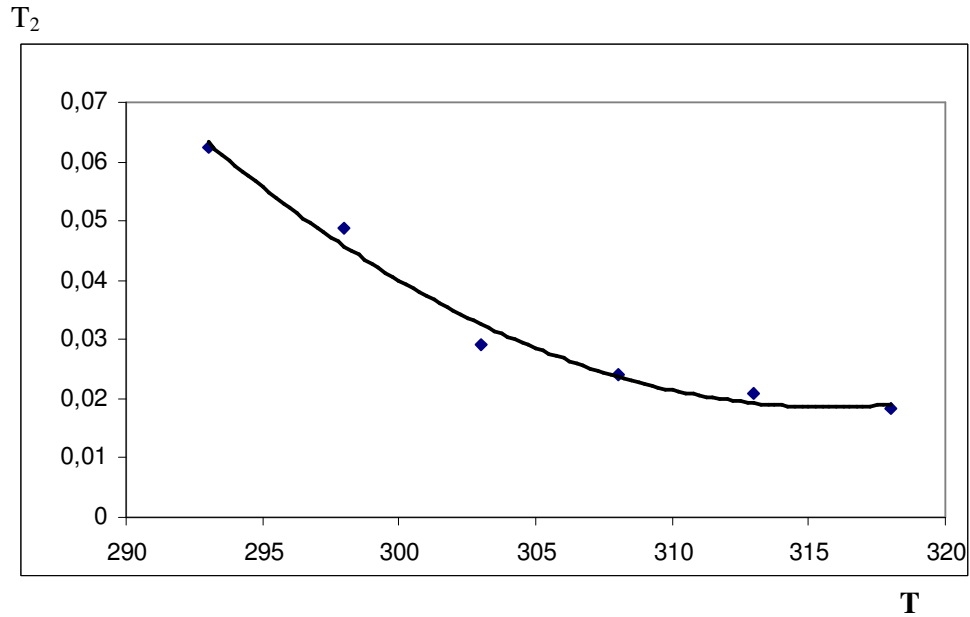
Şekil 4.24 3.Ligand pik1 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.25 3.Ligand pik1 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

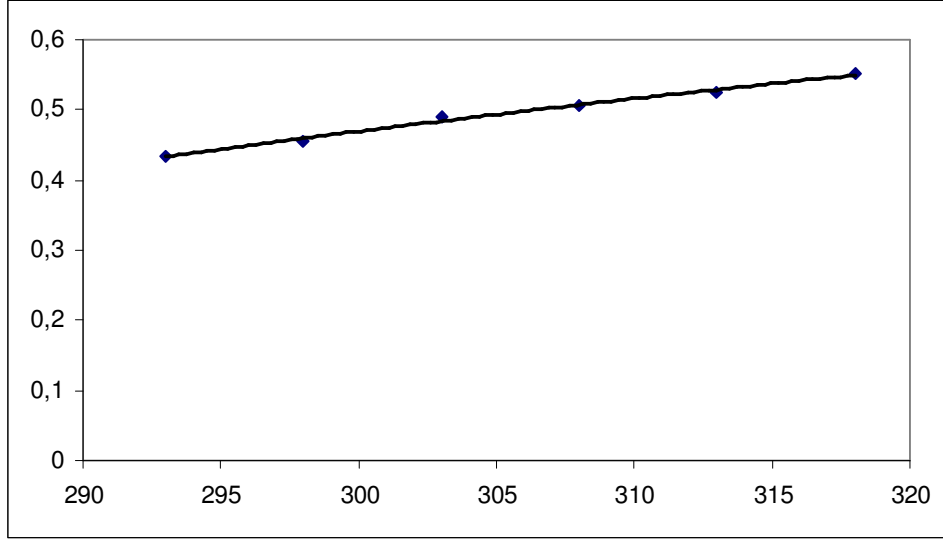


Şekil 4.26 3.Ligand pik2 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.27 3.Ligand pik2 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

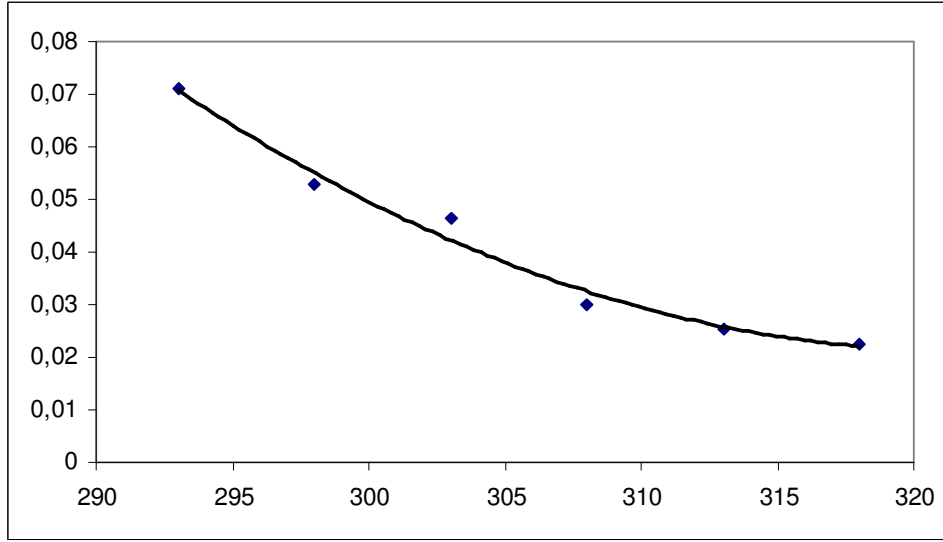
T_1



T

Şekil 4.28 3.Ligand pik3 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

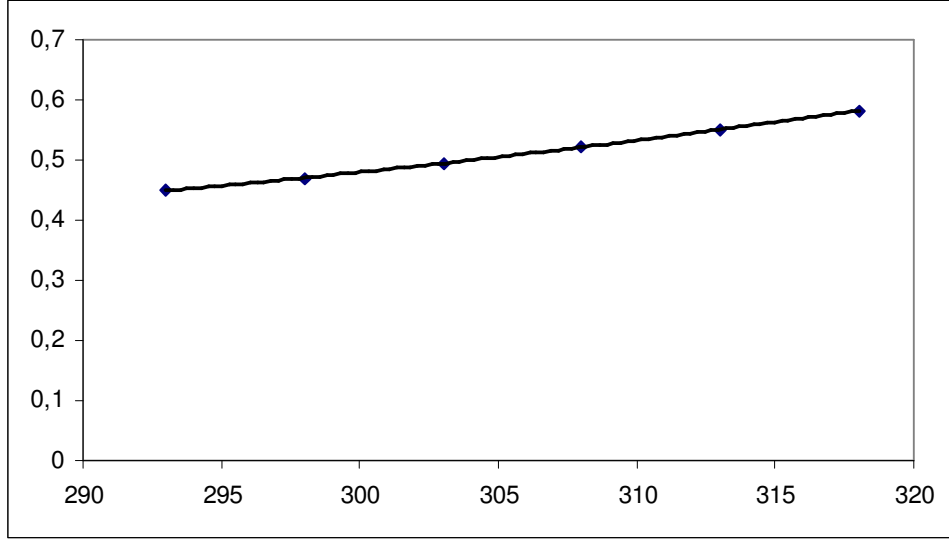
T_2



T

Şekil 4.29 3.Ligand pik3 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

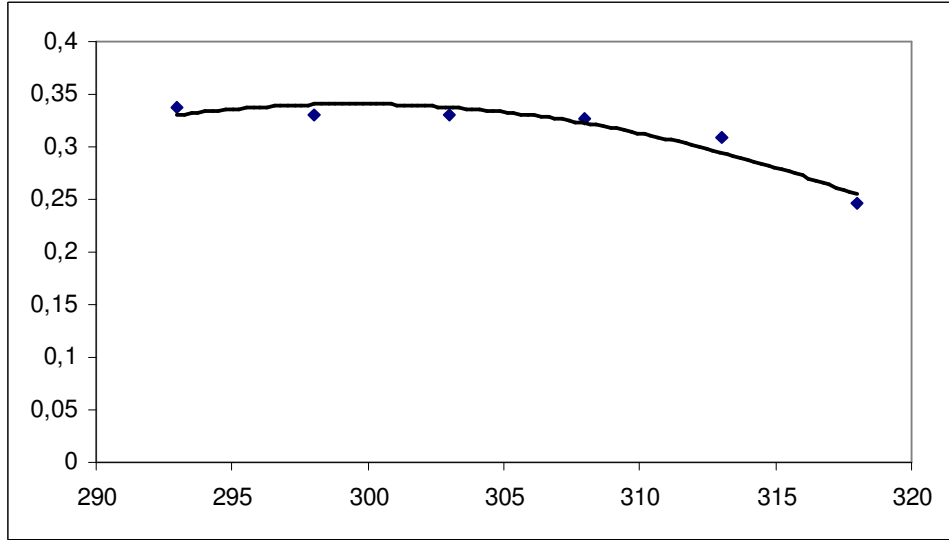
T_1



T

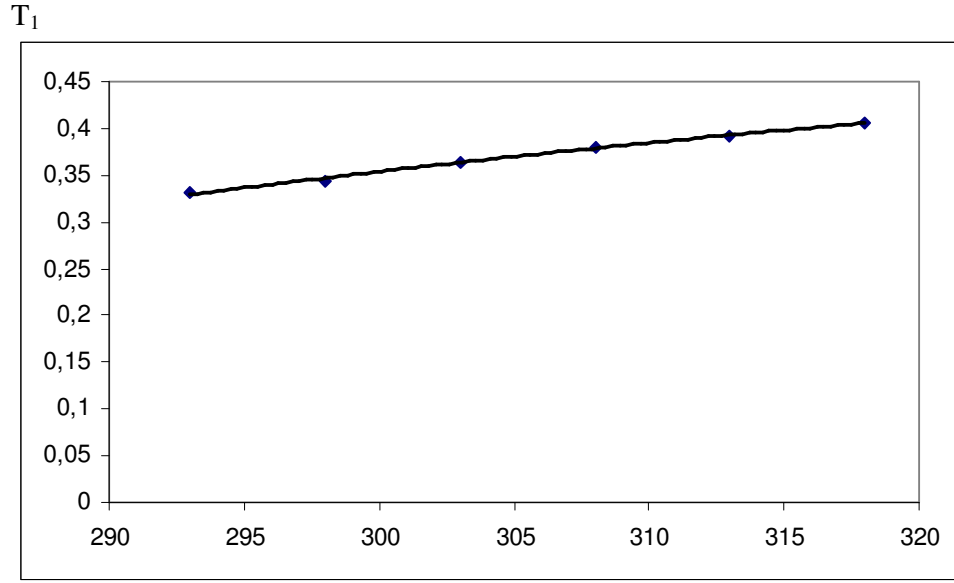
Şekil 4.30 3.Ligand pik4 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi

T_2

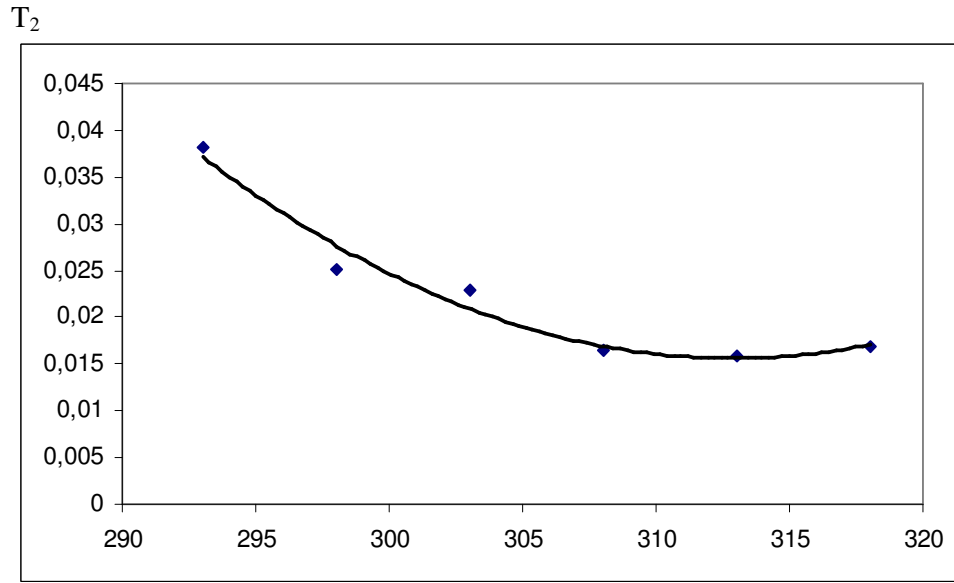


T

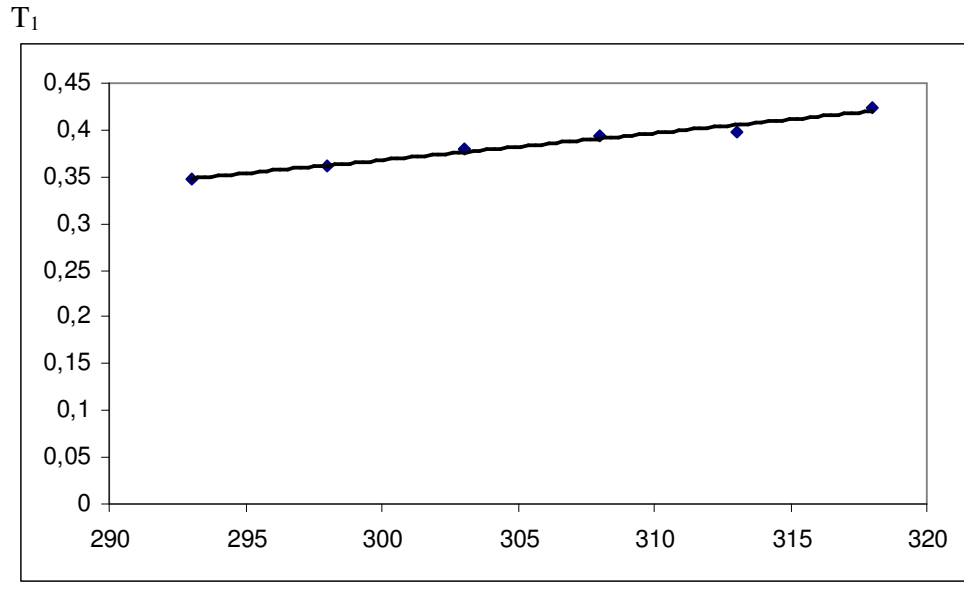
Şekil 4.31 3.Ligand pik4 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



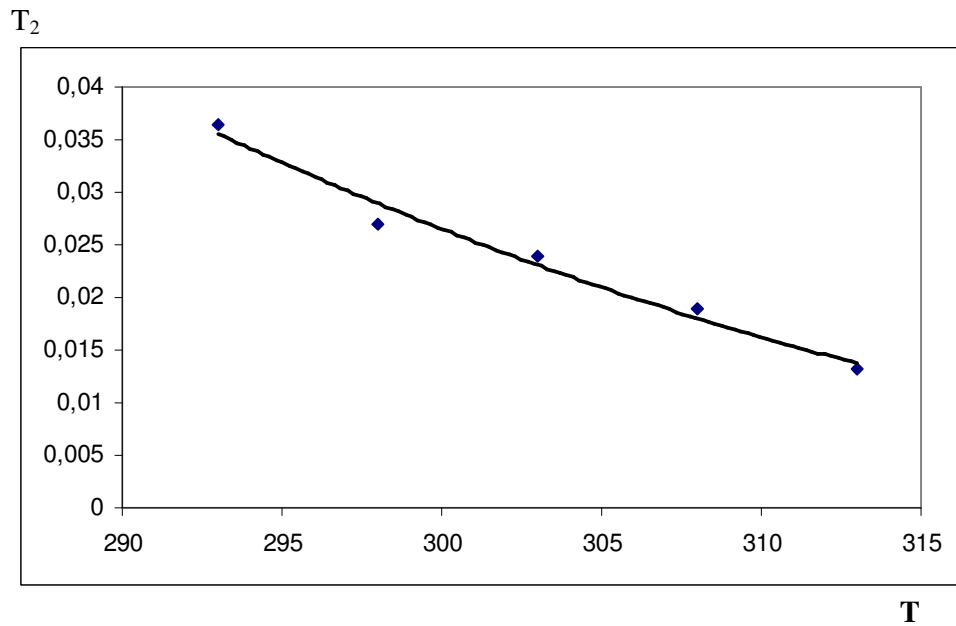
Şekil 4.32 3.Ligand pik5 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



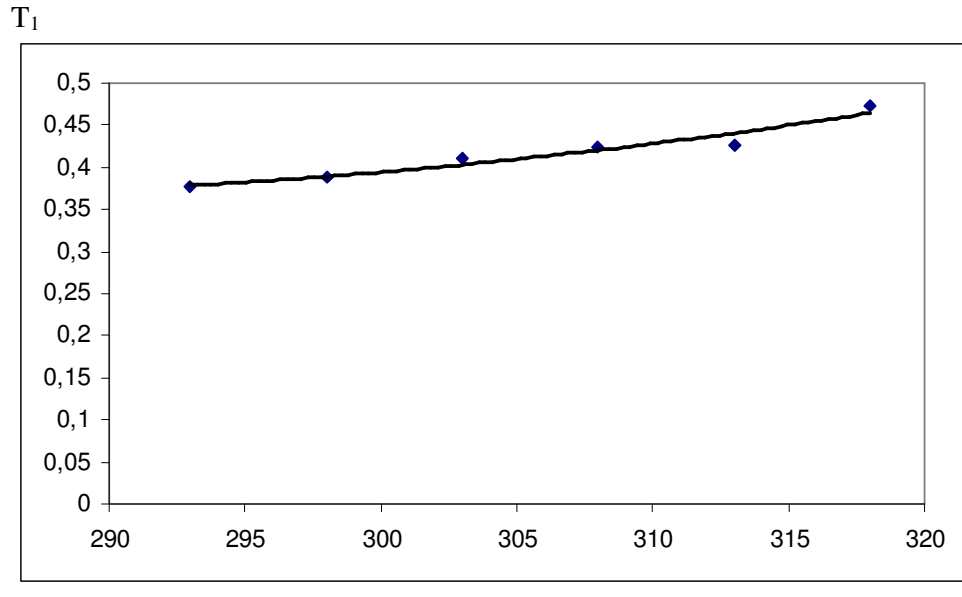
Şekil 4.33 3.Ligand pik5 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



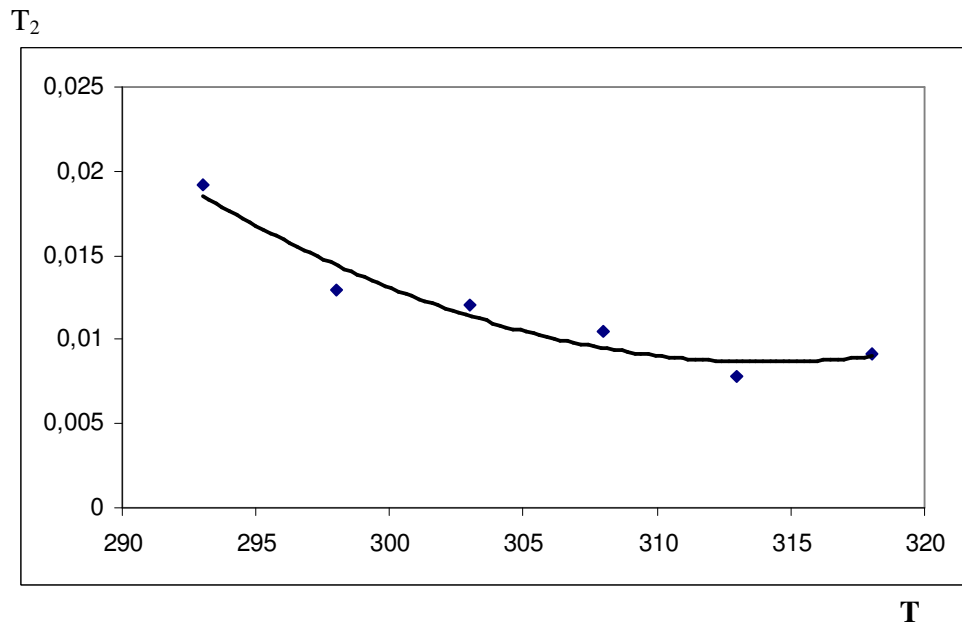
Şekil 4.34 3.Ligand pik6 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



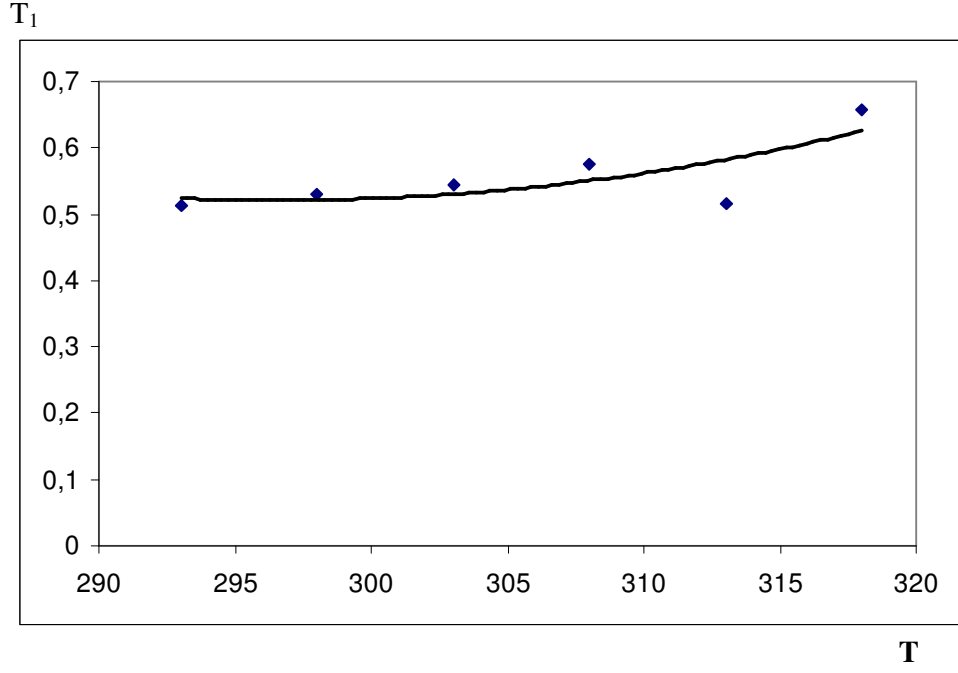
Şekil 4.35 3.Ligand pik6 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



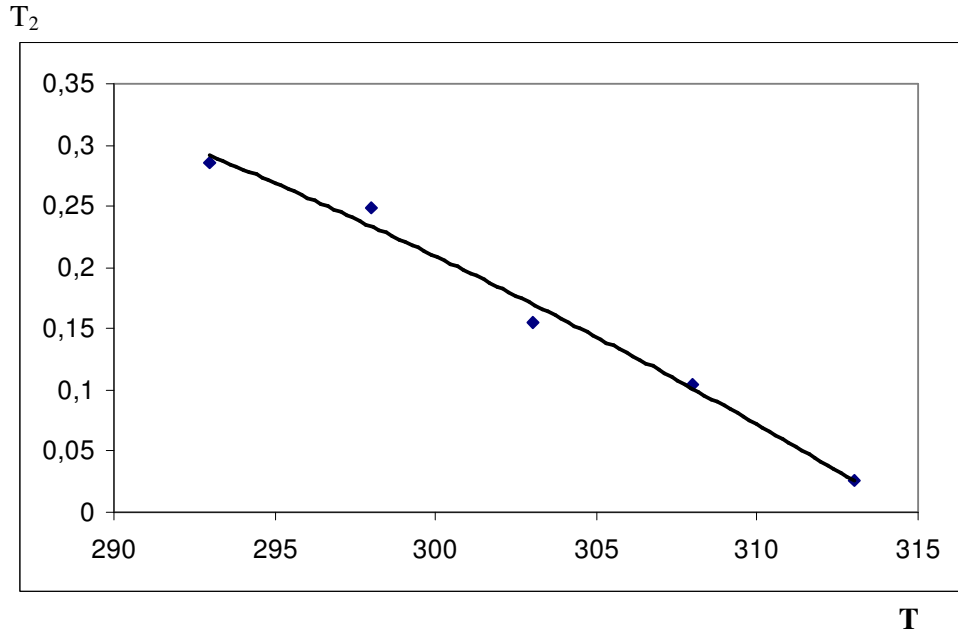
Şekil 4.36 3.Ligand pik7 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



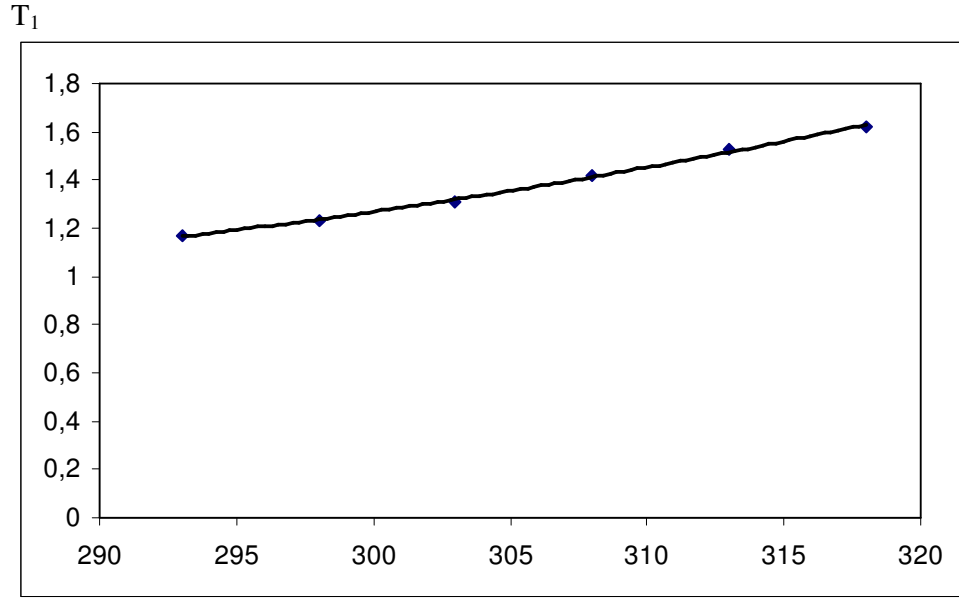
Şekil 4.37 3.Ligand pik7 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



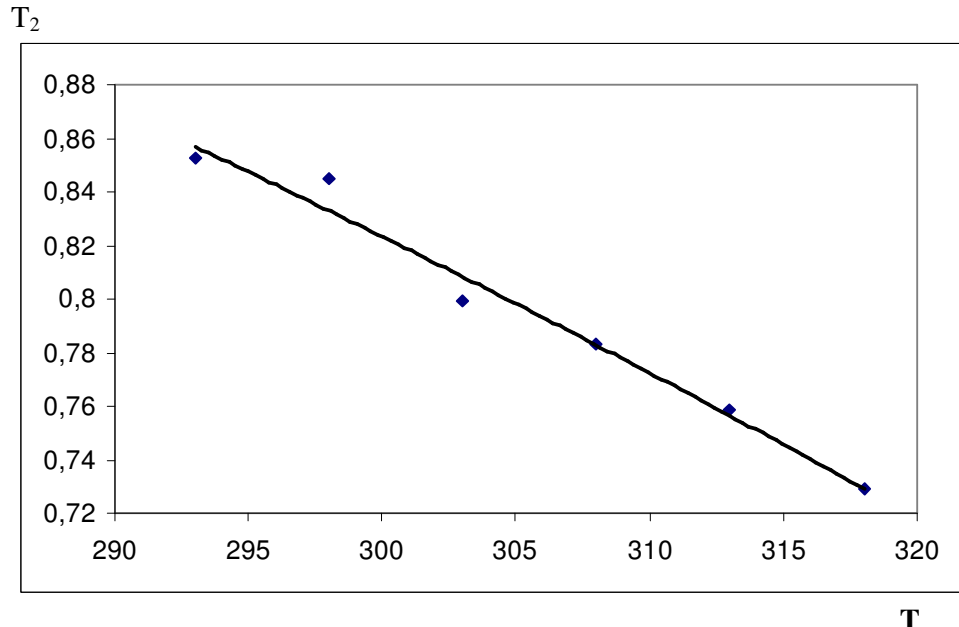
Şekil 4.38 3.Ligand pik8 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



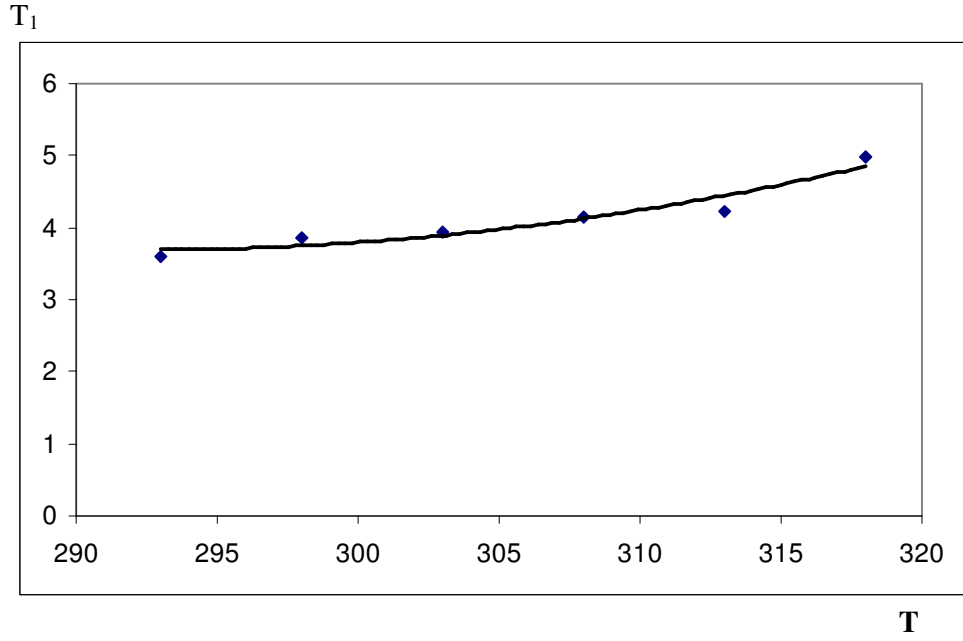
Şekil 4.39 3.Ligand pik8 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



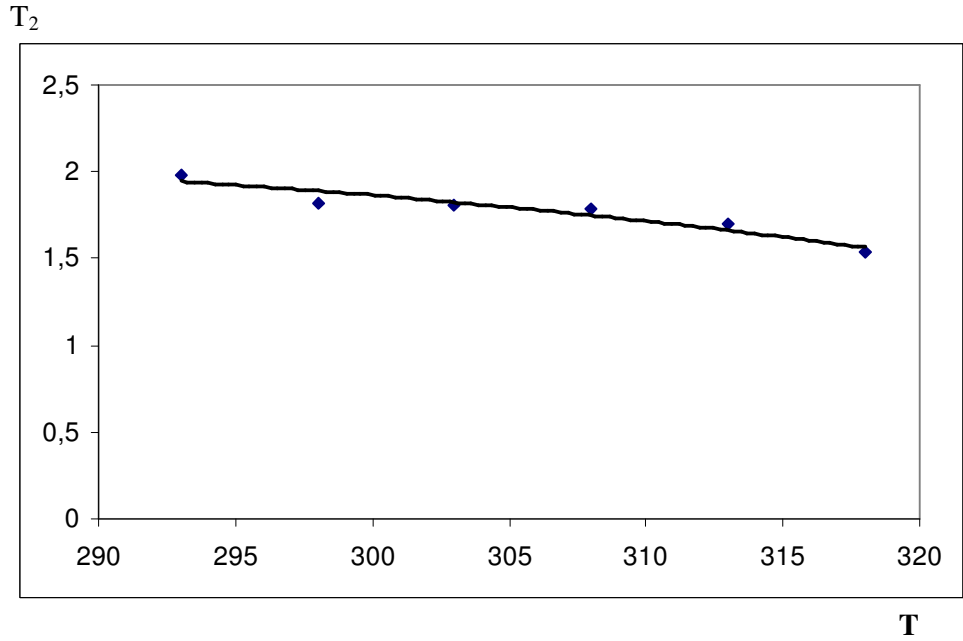
Şekil 4.40 3.Ligand pik9 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



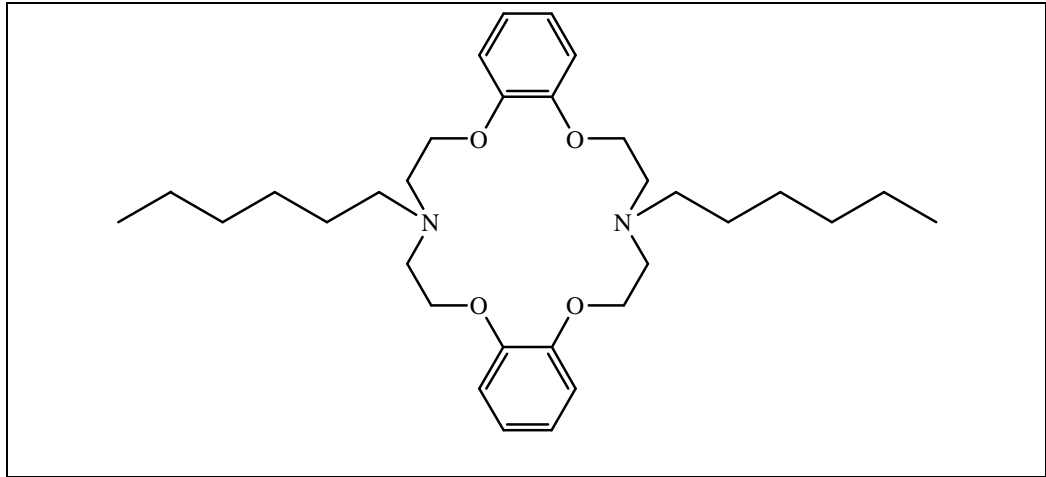
Şekil 4.41 3.Ligand pik9 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



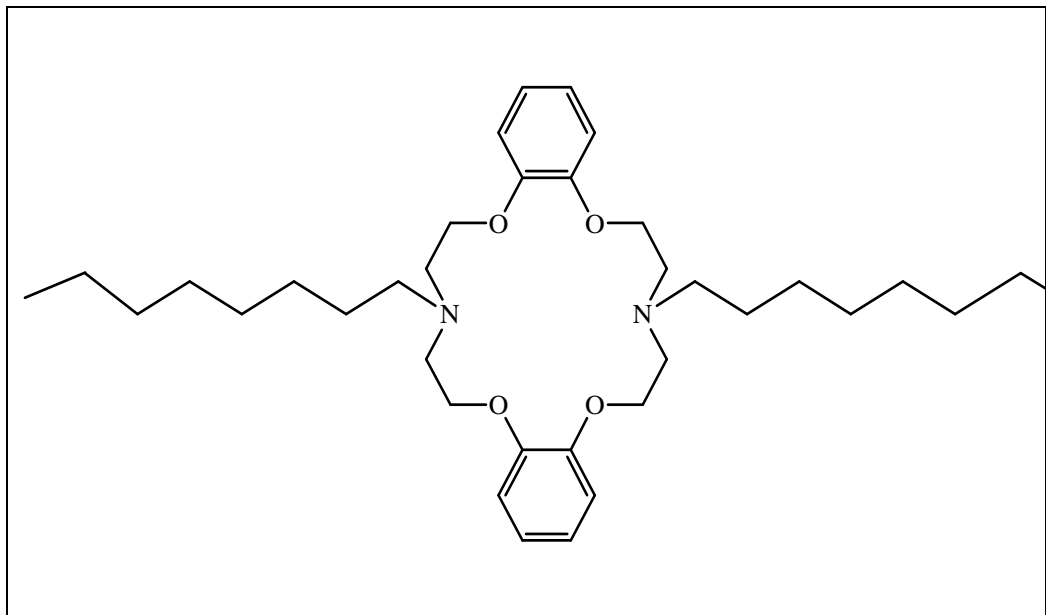
Şekil 4.42 3.Ligand pik10 için T_1 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.43 3.Ligand pik10 için T_2 durulma zamanının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.44 N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklootadeka-2,11-dien



Şekil 4.45 N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklootadek-2-ene

T (K)	T ₁ (s)				
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5
293	1,381	0,378	0,322	1,216	2,162
298	1,445	0,411	0,348	1,333	2,365
303	1,545	0,446	0,375	1,407	2,492
308	1,566	0,483	0,412	1,609	3,963
313	1,505	0,465	0,399	1,455	2,577

Çizelge 4.1a 1.Ligand'a ait piklerin T₁ durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

T (K)	T ₂ (s)				
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5
293	0,445	0,066	0,057	0,396	1,013
298	0,480	0,083	0,065	0,418	1,150
303	0,481	0,095	0,067	0,453	1,166
308	0,489	0,110	0,074	0,482	1,373
313	0,411	0,063	0,052	0,402	1,119

Çizelge 4.1b 1.Ligand'a ait piklerin T₂ durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

T (K)	T ₁ (s)				
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5
293	2,435	1,606	0,4180	0,4459	0,3728
298	2,524	1,243	0,4500	0,4750	0,3970
303	2,650	1,300	0,4710	0,505	0,4162
308	2,812	1,353	0,4982	0,5311	0,4355
313	3,089	1,998	0,5247	0,5622	0,4576
318	3,283	2,103	0,5462	0,5883	0,4754

Çizelge 4.2a 2. Ligand'a ait piklerin T₁ durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

T (K)	T ₂ (s)				
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5
293	0,662	0,6385	0,1133	0,0442	0,137
298	0,6591	0,6044	0,1081	0,0425	0,1393
303	0,6543	0,5666	0,0954	0,0416	0,1167
308	0,4873	0,5522	0,0913	0,0376	0,1044
313	0,4349	0,5376	0,0859	0,0361	0,0971
318	0,4304	0,5080	0,0786	0,0350	0,0887

Çizelge 4.2b 2.Ligand'a ait piklerin T₂ durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

T (K)	T ₁ (s)									
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5	pik6	pik7	pik8	pik9	pik10
293	1,379	0,4047	0,4345	0,4495	0,3307	0,3477	0,3762	0,5121	1,170	3,608
298	1,395	0,4285	0,4547	0,4696	0,3443	0,3612	0,3894	0,5300	1,235	3,861
303	1,447	0,4643	0,4914	0,4933	0,3644	0,3789	0,4096	0,5431	1,309	3,946
308	1,547	0,4881	0,5060	0,5234	0,3803	0,3941	0,4243	0,5765	1,416	4,145
313	1,698	0,5067	0,5253	0,5506	0,3926	0,3977	0,4254	0,5149	1,528	4,231
318	1,703	0,5231	0,5517	0,5813	0,4054	0,4237	0,4721	0,6562	1,622	4,973

Çizelge 4.3a 3.Ligand'a ait piklerin T₁ durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

T (K)	T ₂ (s)									
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5	pik6	pik7	pik8	pik9	pik10
293	0,6408	0,0623	0,0712	0,3375	0,0382	0,0364	0,0192	0,2858	0,8526	1,985
298	0,6375	0,0489	0,0527	0,3310	0,0251	0,0270	0,0129	0,2494	0,8449	1,822
303	0,4787	0,0291	0,0465	0,3297	0,0229	0,0239	0,0120	0,1557	0,7990	1,809
308	0,4365	0,0241	0,0301	0,3274	0,0165	0,0189	0,0105	0,1048	0,7829	1,787
313	0,394	0,0208	0,0255	0,3085	0,0159	0,0132	0,0078	0,02588	0,7584	1,696
318	0,309	0,0184	0,0226	0,2457	0,0168	*	0,0092	0,02456	0,7289	1,534

Çizelge 4.3b 3.Ligand'a ait piklerin T₂ durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

	Ar-H	OCH ₂	NCH ₂ CH ₂ O	NCH ₂	NCH ₂ CH ₂	CH ₂	CH ₃
1/T₁ (s ⁻¹)	0.825	2.404	2.849	2.392	1.692	0.772	0.308
τ (s)	8.3 10 ⁻¹⁰	10.4 10 ⁻¹⁰	10.4 10 ⁻¹⁰	20.0 10 ⁻¹⁰	7.0 10 ⁻¹⁰	9.0 10 ⁻¹⁰	10.0 10 ⁻¹⁰
A	2.45 10 ⁹	8.588 10 ⁹	10.178 10 ⁹	15.463 10 ⁹	4.446 10 ⁹	2.45 10 ⁹	1.064 10 ⁹

Çizelge 4.4 (N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklootadeka-2,11-dien) nin oda sıcaklığındaki her bir grubuna ait 1/T₁ , τ değerleri¹ ve hesaplanan A değerleri

τ (s)					
T(K)	Ar-H	OCH₂	NCH₂CH₂O	CH₂	CH₃
293	7.3123 10 ⁻¹¹	6.7567 10 ⁻¹¹	6.6801 10 ⁻¹¹	8.3067 10 ⁻¹¹	10.7331 10 ⁻¹¹
298	6.0779 10 ⁻¹¹	6.1164 10 ⁻¹¹	6.0918 10 ⁻¹¹	6.7082 10 ⁻¹¹	9.4201 10 ⁻¹¹
303	5.6257 10 ⁻¹¹	5.5653 10 ⁻¹¹	5.5883 10 ⁻¹¹	7.1163 10 ⁻¹¹	8.7513 10 ⁻¹¹
308	5.5396 10 ⁻¹¹	5.0873 10 ⁻¹¹	5.0262 10 ⁻¹¹		4.9908 10 ⁻¹¹

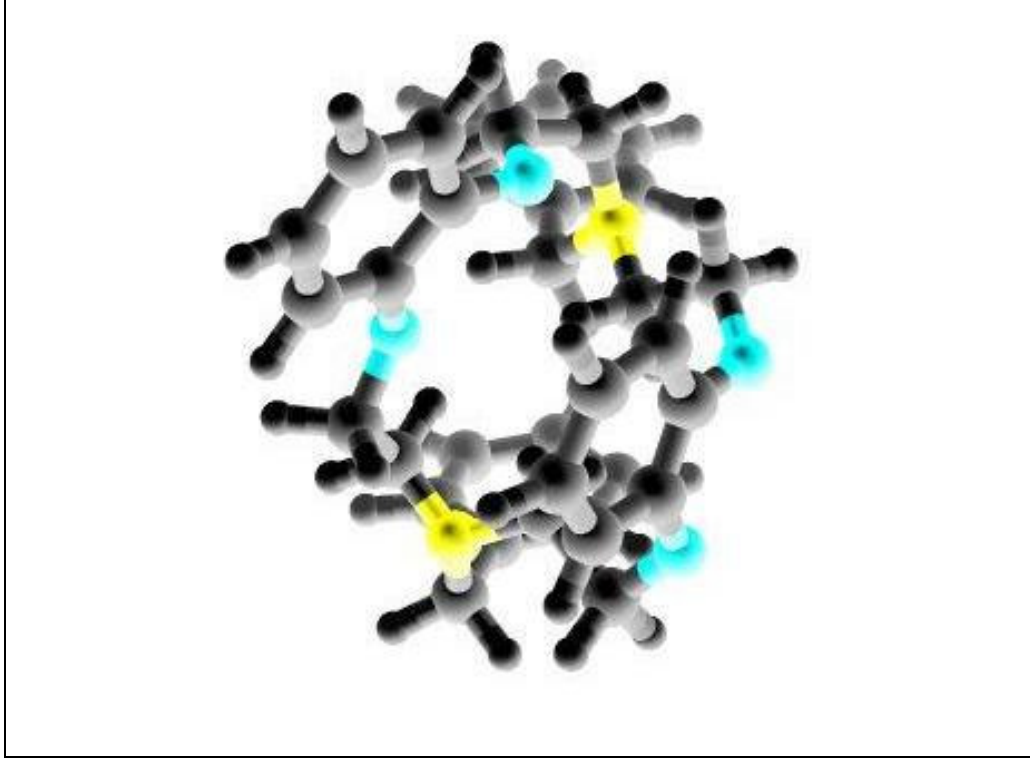
Çizelge 4.5 ligand 1. (N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklootadek-2-ene) nin kullanılan gruplarına ait, değişik sıcaklıklardaki hesaplanan τ değerleri

T (K)	τ (ps)				
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5
293	16.958	17.583	102.144	418.588	83.638
298	16.747	18.265	105.470	431.570	80.764
303	16.591	19.164	132.449	435.306	95.542
308	21.928	19.345	148.377	495.890	105.675
313	24.186	19.553	159.648	513.686	139.026
318	29.283	24.791	173.854	526.900	151.258

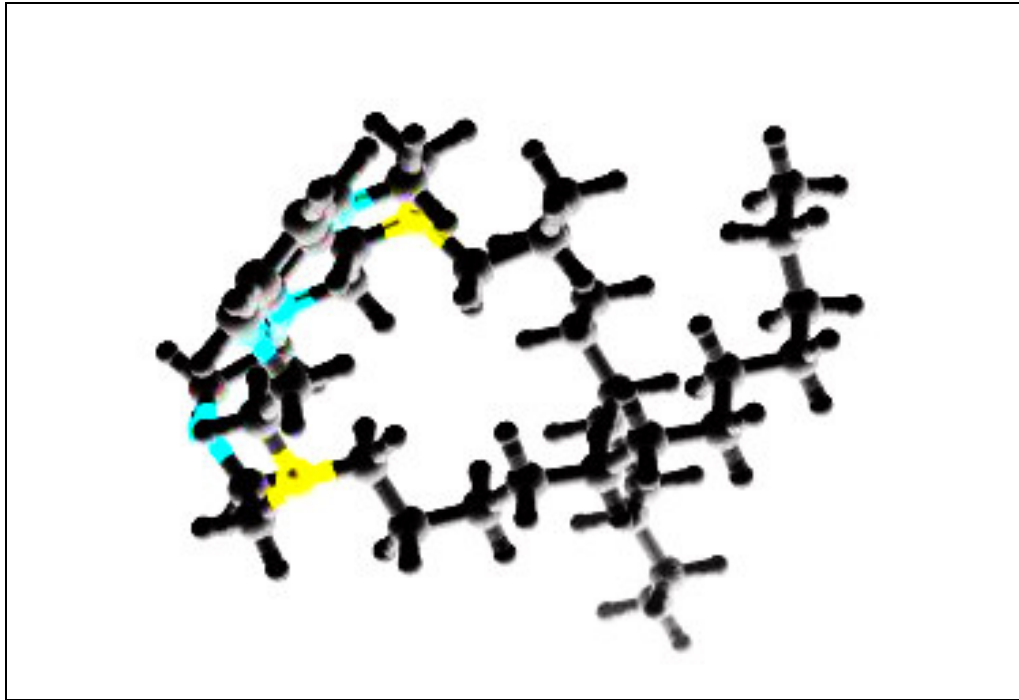
Çizelge 4.6 2.Ligand'a ait piklerin τ ilgi zamanlarının sıcaklıkla değişimi.

T (K)	τ (ps)									
	pik1	pik2	pik3	pik4	pik5	pik6	pik7	pik8	pik9	pik10
293	21.320	256.69	177.70	33.349	522.44	561.88	1310.5	48.080	16.014	6.8739
298	21.070	351.21	226.21	33.434	924.25	839.57	2003.6	54.279	15.744	7.3632
303	27.625	740.79	279.35	33.009	1017.12	963.56	2126.7	86.692	16.525	7.2937
308	29.816	933.46	516.57	32.699	1472.9	1259.0	2408.0	130.12	16.592	7.2615
313	32.328	1100.7	645.74	34.158	1508.0	1853.4	3226.1	631.95	16.854	7.5312
318	40.897	1251.4	749.74	42.296	1391.3	*	2674.65	666.39	17.261	8.1959

Çizelge 4.7 3.Ligand'a ait piklerin τ ilgi zamanlarının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.46 2. ligand'a ait bir molekülün çözelti içerisindeki minimum enerjiye karşılık gelen konformasyonu.



Şekil 4.47 3. ligand'a ait bir molekülün çözelti içerisindeki minimum enerjiye karşılık gelen konformasyonu

KAYNAKLAR

1. Yılmaz, A. ; Köylü, M. Z. ; Budak, H. *Estimation of τ value in proton NMR relaxation times of dibenzo diaza 18-crown-6 ether derivative in solution* , *Chemical Physics Letters*, **2006**, 427, 346-349
2. Köylü, M. Z. *Crown Eterlerin Moleküler Dinamiğinin iyon varlığında ve yokluğunda NMR T_1 Durulma Zamanı ile İncelenmesi* , Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, **2004**
3. Green, D. K. ; Powles, J. G. *Nuclear spin-lattice relaxation, including the spin-rotation interaction, in liquid benzene and several benzene derivatives up to the critical temperature*, *Proc. Phys. Soc.*, **1965**, 85, 87-102
4. Arslan, N.; Pirinççioğlu, N. *unpublished work*, Diyarbakır, **2008**

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada üç ayrı crown eter türevinin spin-örgü (T_1) ve spin-spin (T_2) durulma zamanlarının sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve bulgular analiz edilerek aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

1. İncelenen crown eterlerden ligand 1' in 20-35 °C aralığında T_1 ve T_2 durulma zamanlarının her ikisinin, artan sıcaklıkla arttığı, 35 °C den büyük sıcaklıklarda ise yine her iki durulma zamanının sıcaklığın artışı ile birlikte azalmaya başladığı gözlenmiştir. Bu sonuç bize ligand 1'in durulma mekanizmalarının 20-35 °C aralığında dipolar etkileşmeden, daha yukarı sıcaklıklarda ise spin-rotasyondan kaynaklandığını önermektedir.
2. Ligand 2 ve ligand 3' ün T_1 durulmalarının, 20-45 °C aralığında, sıcaklıkla artması; bu ligandlar için T_1 durulma mekanizmasının dipolar olduğunu önermektedir. Aynı aralıkta bu ligandların T_2 durulmalarının sıcaklıkla azalması ise, bu ligandların T_2 durulmalarının spin-rotasyon etkileşmesinden ileri geldiğini önermektedir.

ÖZ GEÇMİŞ

1972 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk öğrenimimi İstanbul'da İskenderpaşa İlkokulunda; orta ve lise öğrenimimi ise yine İstanbul'da Erenköy Kız Lisesinde tamamladım. 1991 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdim. 1995 yılında mezun olduktan sonra, 1996 yılında aynı üniversitede Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. 1999 - 2001 yılları arasında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansımı tamamladım. Halen Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir kız çocuk annesiyim.