

750499

**CROWN ETERLERİN MOLEKÜLER DİNAMİĞİNİN
İYON VARLIĞINDA VE YOKLUĞUNDA NMR T₁
DURULMA ZAMANI İLE İNCELENMESİ**

Mehmet Zafer KÖYLÜ

DOKTORA TEZİ

750499

(FİZİK ANABİLİM DALI)

T.C

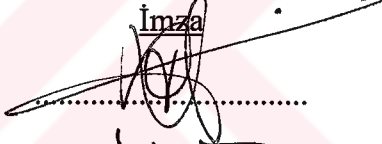


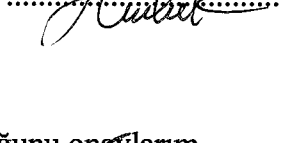
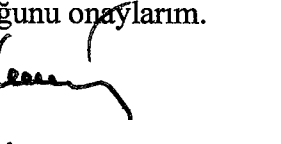
DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

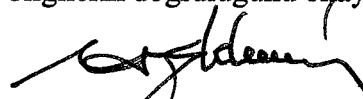
DİYARBAKIR

M. Zafer KÖYLÜ tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından
Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

<u>Unvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Başkan:	Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL	
Üye :	Prof. Dr. Zülküf GÜLSÜN	
Üye :	Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN	
Üye :	Prof. Dr. Ali YILMAZ (Danışman)	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Hatice BUDAK	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.


13/10/2004

Prof. Dr. Çetin AYBEKİN

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



TEŞEKKÜR

Çalıőmam boyunca beni yönlendiren ve tezimin her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen Hocam Prof. Dr. Ali YILMAZ'a teşekkür ederim. Ayrıca, tezimde kullandığım crown eterleri sağlayan Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN ve Dr. Nadir DEMİREL'e, ODTÜ'de çalışma imkanı sağlayan Prof. Dr. Metin BALCI'ya ve ölçümlerimde yardımcı olan Fatoő POLAT (DOĞANEL)'e teşekkür ederim.

Bu tez TUBİTAK TBAG-AY/275(102T131) ve Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu DÜAPK-02-FF-26 nolu projelerden desteklenmiőtir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
AMAÇ.....	iii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
BÖLÜM 3. TEORİ.....	8
3.1.1. Klasik Yaklaşım Açısıyla Durulma.....	8
3.1.2. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım ile Durulma : İki Spinli Bir Sistemin Öz-değerleri ve Geçişler.....	9
3.1.3. Geçiş Olasılıkları.....	16
3.2. Durulma Mekanizmaları.....	21
3.2.1. Rasgele Hareket Türleri.....	21
3.3. Durulma Mekanizması Türleri.....	22
3.3.1. Dipolar Durulma Mekanizması.....	22
3.3.2. Paramanyetik İyonun Sebep Olduğu Durulma.....	23
3.3.3. Spin Dönmesi ile Oluşan Durulma (Spin Rotation).....	23
3.3.4. Kimyasal Kayma Anizotropisinin Sebep Olduğu Durulma.....	24
3.3.5. Skalar Durulma.....	24
3.3.6. Kuadropolar Durulma.....	24

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT.....	25
4.1. Örneklerin Hazırlanması.....	25
4.2. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T_1) Ölçümleri.....	25
4.3. Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve İlgili Zamanlarının (τ_0, τ_c) Hesaplanması için $1/T_1$ Durulma Oranının Düzenlenmesi.....	26
BÖLÜM 5. BULGULAR.....	27
BÖLÜM 6. TARTIŞMA.....	54
BÖLÜM 7. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKLAR.....	58
TABLO LİSTESİ.....	61
ŞEKİL LİSTESİ.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	65

AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, sıcaklığa bağlı NMR T_1 durulma zamanı ölçümleri yolu ile crown eterlerdeki moleküler hareketler, bağlanma sabitleri ve molekül kinetiği üzerine bilgi edinmektir. Bir diğer amaç da orijinal crown eterlere (1. N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien, 2. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene, 3. N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetra oksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene, 4. N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien), Na⁺ iyonu bağlayarak, bağlanma sabitlerini ve proton-elektron etkileşimini incelemek ve iyonların birleşmesi-ayrışması üzerine bilgi edinmektir.



ÖZET

Bu çalışma, NMR T_1 ölçümleri kullanılarak, crown eterlerin moleküler hareketlerini ve crown eterlere bağlatılan Na^+ iyonunun kompleksleşmesini tayin etmek amacıyla gerçekleştirildi. Her bir maddeden 10 mg alarak, 10 ml CDCl_3 içinde çözüldü ve çözeltiler, 5 ml çapındaki NMR tüplerine kondu. Tüpler, üç kere vakumdan geçirildikten sonra ağızları kapatıldı. Sıcaklık 313-277 °K değerleri arasında 4'er derece düşürülerek, T_1 değerleri her bir sıcaklıkta ölçüldü. İyonlu örnekler ise, değişik konsantrasyonlarda hazırlanan Na^+ çözeltileri, 7 farklı tüp de hazırlanan ligandlara eklenerek hazırlandı ve her bir konsantrasyon için T_1 ölçümleri yapıldı. Ölçümler BRUKER 400 MHz NMR spektrometresi ile gerçekleştirildi.

Sıcaklık deneylerinin değerlendirilmesinde dipol-dipol etkileşmesine (dipol çiftlerinin etkileşimi) dayanan kuram kullanıldı. Buna dayalı olarak $\ln T_1$ 'in, $1/T$ ye karşı grafiği çizildi. Aşırı daralma durumu ile uyum gösterdiği görüldü. Buradan E_a aktivasyon enerjileri ve τ_c ilgi zamanları saptandı. Bulunan τ_c ilgi zamanlarından moleküler takla hareketi yorumlandı.

İyonlu deneylerde, Na^+ iyonunun crown eterlerle kompleksleşmesi, iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ 'in çizilen grafikleri ve ^1H -NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar yolu ile tespit edildi. NaClO_4 'in CD_3CN çözeltisi içindeki crown eter çözeltisine ilavesi ile yaklaşık bütün protonlar düşük alana kayarken NCH_2 protonlarının yüksek alana kaydığı görülmüştür.

SUMMARY

In this study, molecular motions of crown ethers and binding constants of crown ethers doped with Na^+ were investigated by NMR relaxation measurement. Each solution containing 10 mg of crown ether in 10 ml of CDCl_3 was prepared for NMR measurements. The samples were transferred into 5 mm-NMR tubes and degassed three times by freeze-thaw method and sealed for measurement. Sample temperature was decreased from 313 to 277 by steps of 4 °C in T_1 measurements by using a variable temperature control unit. T_1 values of the crown ethers with increasing concentration of NaClO_4 were also determined in order to determine association bindings. In this case, concentration of crown ethers in each sample was kept constant. The relaxation measurements were carried out on a BRUKER 400 MHz NMR spectrometer.

The theory based on dipole-dipole interaction was used for the evaluation of the temperature dependence data. It was assumed that the extreme narrowing condition was valid and $\ln T_1$ was plotted versus $1/T$. Correlation times and activation energies were determined from the plots. The correlation times (τ_c) were attributed to the molecular tumbling.

In order to find the complexation of the crown ethers with Na^+ ion, ion concentration versus $1/T_1$ graphics and ^1H -NMR chemical shifts were discussed in terms of structural modification. The alkali metal salt, when added to CD_3CN solutions of the crown ethers, causes a low-field shift in the resonances of almost all of the protons, whereas the resonances of NCH_2 protons move to high field.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1967 yılında Pedersen tarafından (1,2) keşfedilen Crown eterler, primer amonyum katyonları, toprak alkali ve alkali metallerle kararlı ve seçici kompleks oluşturan makrosiklik poli eterlerdir. Bu tür moleküllerin moleküler ve konformasyonel dinamikleri, katyonik ve moleküler tanımadada, özellikle katyon etkileşimleri, iç hareketleri etkilemekte ve hayati rol oynamaktadır. Bu nedenle bir host molekülünün bağlanma yüzeyindeki hareketine katyonun etkisi etkileşmeyi ölçmede bir araç olmaktadır (3). Bir çok farklı metot alkali ve toprak alkali katyonlarının makrosiklik iyonoforlarla etkileşimlerini araştırmak için kullanılmıştır (4).

Boyuna ve enine durulma zamanları (T_1 ve T_2), organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için şu anda kullanılan tek yöntemdir. Durulma oranları ($1/T_1$ ve $1/T_2$), moleküler hareketleri karakterize eden τ_c ilgi zamanına bağlıdır. τ_c 'nin bulunmasıyla, moleküler oynaklık, moleküller arası ve içi hareketler ve host-guest sisteminin moleküler dinamiği üzerine yararlı bilgiler elde edilir (5-10). Buna ilaveten ^1H ve ^{13}C T_1 ölçümleri, ligand'ın yapısal özellikleri, bağlanma sabitleri ve crown eter türevlerinin moleküler dinamikleri hakkında yararlı bilgiler elde etmek için başarılı bir şekilde kullanılır (11-15).

İlgi zamanı (τ_c), durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlılık deneylerinden saptanır. Diğer bir deyişle Solomon-Bloembergen tarafından dipol-dipol etkileşimi esas alınarak türetilen denklemlerden, aşırı daralma varsayımı altında, E_a ve τ_c elde edilir. Bağlanma sabitleri ise, piklerin kimyasal kaymasından ve crown eter-iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiklerinden saptanabilir.

Bu çalışma ile, sıcaklığa bağlılık deneyleri yolu ile crown eterlerin moleküler dinamiği saptanmış ve iyon konsantrasyonuna bağlılık deneyleri yolu ile de Na^+ iyonun, crown eterlerle kompleksleştiği görülmüştür.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Alan G. Marshall (16) ve arkadaşları, makro-moleküllerdeki iç dönmelerin çekirdek manyetik durulması üzerindeki etkisini çalışmışlardır. Üç eşit potansiyel minimumu arasındaki (metil grubu gibi) rastgele sıçramalar tarafından oluşan difüzyonel iç dönme ve iç dönmenin çekirdek manyetik rezonans durulma zamanları üzerindeki etkisinin aynı olduğunu söylemişlerdir. Bu sonuçlar, makro-moleküllerin geniş bir aralığı için grafik olarak gösterilmiştir (açı ve iç dönmelerin oranı gibi çeşitli seçimlerle). Deneyler sonucu, protonlar için bir çok durumda enine durulma zamanı (T_2)'nin, dipol-dipol etkileşmelerde baskın olduğu gösterilmiştir.

Paul S. Hubbard (17), sıvılardaki spin-dönme etkileşimleri yolu ile oluşan çekirdek manyetik durulmasının teorisini geliştirmiştir. Küresel sıvı moleküllerdeki, çekirdek manyetik durulmaya benzer spin (1/2) çekirdeğinin, spin-dönme etkileşimlerinin katkısını, durulmanın densite operatör teorisinin yarı klasik formunun kullanımı ile hesaplamış ve sonuçları, molekül içi ve moleküller arası dipol-dipol etkileşimlerinin katkısı ile karşılaştırmıştır. Bir molekülün oryantasyondaki değişmesinin, izotropik dönme Brownian hareketinden dolayı olduğunu farz etmiştir. Bu modeli kullanarak, bir molekülün açısal hız bileşenlerinin ilgi fonksiyonlarını hesaplamıştır ve τ_1 ile zamana bağlı eksponansiyel bozunmaya uğradığını bulmuştur. τ_1 'in, dipol-dipol etkileşim ilgi zamanı τ_2 den oldukça farklı olduğunu görmüştür. Tipik bir durumda τ_1 , τ_2 den çok küçüktür. $\tau_1 \ll \tau_2$ sonucu, sıvılarda spin-dönme etkileşimlerinin durulmaya etkilerinin bastırılmış olduğunu açıklar ve sonuç olarak τ_1 'in, T sıcaklık artışı ile artması, sıvılarda spin-dönme etkileşimlerinin sıcaklığa bağlılığının deneysel olarak gözlendiğini açıklar diye ifade etmiştir.

Y. Li (18) ve arkadaşları, [1-(1-naftil)etil] amonyum(HNEA⁺) klorür ve 1-fenil etil amonyum klorür'ün kiral triazol crown eterlerle bağlanma sabitlerini NMR spektrometresi ile belirlemişlerdir. Her iki S,S kiral host triazol için (1b-1c), organik amonyum katyonlarının, R formunu, S formuna göre daha iyi tanıdığını önemli K_a bağlanma sabiti farkları ile görmüşlerdir. Kompleksleşmeyle proton kimyasal kayma değişimleri, diasteomerik

komplekslerin bütün yapısı hakkında bazı bilgiler vermesine rağmen, enantiomerik tanımadan sorumlu yapısal temelleri tam spesifik olarak vermediğini belirtmişlerdir.

R. Davidson (19,20) ve arkadaşları, dimetilpridin-18-crown-6 **2** ve [1-(1-naftil)etil] amonyum katyonu arasındaki diastereomerik komplekslerinin kristal yapılarını rapor etmişlerdir. Benzer sistemdeki enantiomerik tanıma, host'un metil grubu ve naftil grubunun bir protonu arasındaki sterik etkileşmeye atfedilmiştir. **1** ve **2** arasındaki bazı benzerlikler olmasına rağmen, iki önemli yapısal farklılığın burada belirtilmesi gerektiğini söylemişlerdir. Birincisi, **1** de kiral merkezi doğrudan triazol ringe bağlıdır ve böylece daha fazla kararlıdır. Bu, muhtemelen **1**'in **2**'ye göre daha iyi enantiomerik tanıma yeteneğinin bir sonucudur. İkincisi, makrosiklik C₂ simetrisinin kaybı yan kol bağlanması ile sonuçlanır. Bu yapısal farklılıklar host ve guest arasındaki sterik etkileşimlere ve tanıma mekanizmasının değiştirilmesine yol açar.

R. M. Izatt (21) ve arkadaşları, crown eter türevlerindeki kiral merkezlerinin esnekliği ve enantiomerik tanıma yeteneği arasındaki ilgiyi, kiral pridin-18-crown-6 molekül ve onun 2,16-diester türevini içeren benzer bir sistemde tanıtmışlardır.

L. Echegoyen (12), **A. Kaifer** (13), **J. M. Lehn** (14), **A. Popov** (15) ve arkadaşları, organik moleküllerin dinamik özelliklerini incelemek için boyuna durulma zamanı T₁'in şu anda kullanılan tek yöntem olduğunu belirtmişlerdir. ¹³C T₁ ölçümlerini, ligand'ın yapısal özellikleri, bağlanma sabitleri ve crown eter türevlerinin moleküler dinamikleri hakkında yararlı bilgiler elde etmek için başarılı bir şekilde kullanmışlardır. Bu parametreleri enantiomerik tanıma çalışması için kullanmamışlardır.

Y. Li (11) ve arkadaşı, [1-(1-naftil)etil] amonyum katyonunun enantiomerleri, kiral triazol 18-crown-6 bileşikleriyle enantiomerik tanınmasını, ¹³C ve ¹H boyuna durulma (T₁) ölçümleri yoluyla incelemişlerdir. Çözeltide, düzlem triazol crown eter host için organik amonyum katyonlarının bir yüzeyinin daha iyi seçici olduğunu görmüşlerdir. Guest'in hacimli aromatik grubu ile host'un kiral merkezi arasındaki sterik etkileşimler, lipofilik yan kollardaki temas kadar iyi diastereomerik güçlü T₁ azalmaları göstermiştir. Bu durumun enantiomerik tanımadan sorumlu olduğunu belirtmişlerdir.

R. A. Kumpf (22), K. Kobayashi (23) ve arkadaşları, CH- π etkileşimlerinin, apolar organik araçlardaki resorkinol siklik tetramer'e, asetilen bileşikleri ve monoolların bağlanmasının host-guest etkileşimleri için önemli bir itici kuvvet olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, bugünkü durumda, yan kol ve naftil grup arasındaki etkileşimde bazı benzerlik görülebileceğini belirtmişlerdir.

D. Vijayaraghavan (24) ve arkadaşı, $[N(CH_3)_4]PbX_3$ (X=Cl, Br, I)'daki moleküler hareketler ve faz geçişlerinin Puls NMR çalışmasını yapmışlardır. Proton spin-örgü durulma zamanı T_1 'i, $[N(CH_3)_4]PbX_3$ (X=Cl, Br, I)'de 9.75 MHz'de 300-77 K aralığında, ölçmüşlerdir. Bütün bileşiklerin, 256, 270 ve 277 K de faz geçişleri belirtileri ile T_1 değerlerinde sürekli olmayan değişimler gösterdiğini bulmuşlardır. Bütün durumlarda, tek minimum T_1 gözlenmiş ve T_1 değişimi, $[N(CH_3)_4]$ ve CH_3 gruplarının dinamiği ile açıklanmıştır. Aktivasyon enerjisi E_a 'nın Klor dan İyot'a düştüğü gözlenmiştir (4 kcal/mol dan 2 kcal/mol'a). X'in Brom iyot olduğu durumda, T_1 'in spin-dönme etkileşiminin (yüksek sıcaklıklarda) azaldığını bulmuşlardır.

Dagfinn W. Aksnes (5) ve arkadaşı, yaptıkları çalışmada 3,3'-disiklopiyalik asit (DPA)'nın sıvı ve katı fazlarının dönme ve geçişlerini çok çekirdekli yüksek alan manyetik rezonansı kullanarak çalışmışlardır. Çekirdek manyetik rezonans verilerinin, 320 K'de dondurulmuş sıvıdan, düzensiz katı I ve bunu takiben 281 K'de ikinci düzensiz katı II'ye geçiş fazı ile uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Örneği ısıtınca, katı II'nin erime noktasına doğru gittiğini belirtmişlerdir. DPA'nın iki bileşeni, farklı T_2 değerleri ile 320 K'de geçiş noktasının altında sınırlandırılmış sıcaklık bölgesinde gözlenmiştir. Düzensiz fazlar ve sıvıdaki difüzyonun, sırasıyla 39 ve 113 kJ/mol aktivasyon enerjilerinde, iki parçalı taşınma içerdiği görülmüştür. Bununla beraber, katı I'deki dar karboksil proton sinyalinin, bu protonların örgü boyunca molekülün geri kalanından çok daha hızlı hareket ettiğinin belirtisi olduğunu söylemişlerdir. Döteryumun, T_1 durulma zamanının sıcaklık ile değişimi ve çizgi genişliği değişiminin (sıvı ve katı I fazlardaki dondurulmalarda, 60 ve 39 kJ/mol aktivasyon enerjileri ile) tam takla hareketi yaptığını yansıttığını belirtmişlerdir.

D. W. Aksnes (25) ve arkadaşı, karbon tetraklorür ve pivalik asit'in temel çözümleri, pivalik asitte moleküler hareket ve H-bağı değişiminin self-difüzyon ve NMR durulması adlı çalışmalarında, 1H NMR durulma zamanlarını (T_1) ve özellikle temiz pivalik asitin sıvı ve

plastik fazlarındaki self difüzyon katsayılarını ve karbon tetraklorürü rapor ettiler. Çözeltideki metil protonlarının T_1 değerinin hafif yükselmesi, viskozitedeki azalmaya atfedilmiştir. Çözeltideki karboksil protonun T_1 değerindeki büyük artış (aktivasyon enerjisindeki benzer azalma ile takip edildi) artan hareketlilik ve moleküller arası iç hareketlerden meydana gelen katkıların azalmasının bir sonucu olduğunu belirtmişlerdir.

B. V. S. Murthy (10) ve arkadaşları, dimetil amonyum heksabrom selenat Salen $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2 \text{SeBr}_6$ daki faz geçişleri ve moleküler dinamiklerin NMR çalışmalarını yapmışlardır. 439-77 K sıcaklık aralığında, ^1H spin-örgü durulma çalışması, dimetil amonyum (DMA) heksabromo selenat Salen de yapılmıştır. 360 K etrafında T_1 değerinde yüksek bir sıcaklık faz geçişi, bir daldırma gibi gözlenmiş ve 222 K de eğim değişmesi ve birde 154 K de T_1 değerinde sürekli olmayan sıçramaların takip edildiğini (aynı zamanda faz geçişlerine atfedilmiştir) belirlemişlerdir. DMA eksen hareketi ve spin-dönme etkileşimini, gözlenen T_1 davranışı için (222 K üzerinde) sorumlu baskın mekanizma olarak bulmuşlardır. 154 K altında durulma, metil grubu dinamikleri tarafından yönetilmiştir.

P. K. Rajan (6) ve arkadaşları, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6 \text{Bi}_8\text{Cl}_{30}$ 'daki moleküler dinamikleri doğrudan proton NMR ile çalışmışlardır. Yeni bir katıdaki $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_6 \text{Bi}_8\text{Cl}_{30}$ (bu molekülün 241 K de yapısal bir geçiş sergilediği bilinmektedir) moleküler hareketleri, proton spin-örgü zamanı (T_1) ve ikinci moment (M_2) ölçümleri ile çalışmışlardır. Üç farklı larmor frekansında yapılan T_1 deneyleri, tetraetil amonyum grubun, faz geçişleri boyunca aktivasyon enerjisinin değişmesi ile hızlı izotropik reoryantasyona uğradığını belirlemişlerdir. Bu sonuçların aynı zamanda, faz geçiş sıcaklığı altında CH_3 gruplarının dinamikleri ile oluşan ilgi zamanlarında geniş bir dağılım sergilediğini ifade etmişlerdir.

Piotry Tekely (26) Çözeltideki makromolekül zincirlerinin dinamikleri: bir polikarbonitteki yerel bir hareket modeli adlı çalışmasında, bir polikarbonit zincirde yerel hareketin yorumlanmasına izin veren (yarı moleküler bir düzlem modeli) ve geniş bir frekans aralığında ^1H ve ^{13}C çekirdekleri için hesaplanan spin-örgü durulma zamanları sonuçları ve belli yazarlar tarafından elde edilen deneysel sonuçlar arasında iyi bir uyuma veren yarı moleküler bir düzlem modeli düşünülmüştür. Model (i) tek bağların özel yapısal reoryantasyonu ve (ii) $\tau_1 \sim 10^{-10}$ s ve $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s ilgi zamanları ile izotropik hareket tarafından, dipol-dipol etkileşimin modülasyonunu tahmin ediyor. Buna ilaveten, fenil ve metil gruplarının $\tau_2 \sim 10^{-11}$ s

ilgi zamanı ile hızlı iç dönme oluşturduğu tahmin ediliyor. Genel olarak, veriler, polikarbonitteki yapısal geçişlerin (NMR metoduyla açığa çıkarıldığı gibi), crankshaft teorileri tarafından ima edildiği kadar ortak oluşmadığını ve basitçe isomerik geçiş durumları arasındaki bağ dönmeleri olabileceğini tahmin etmiştir.

B. V. S. Murthy (9) ve arkadaşları, trimetil amonyum hekzabromo Salendeki $([\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{SeBr}_6)$ dinamikleri NMR ile çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, ^1H durulma zamanının (T_1) sıcaklığa bağlılığının (387-77 K aralığında) metil grupları ve eşit olmayan trimetil amonyum iyonlarının varlığını gösterdiğini belirtmişlerdir. 100 K altındaki sıcaklık bölgesindeki durulmanın, metil gruplarının küçük açı bükülmesine neden olduğunu belirtmişlerdir. İkinci momentin sıcaklıkla değişiminin de bu iç dönmeleri yansıttığını belirtmişlerdir.

D. K. Green (27) ve arkadaşı, sıvı benzen ve birkaç benzen türevlerinde, kritik sıcaklığa kadar, çekirdek spin-örgü durulmasını ve spin-dönme etkileşimini çalışmışlardır. Spin-örgü durulma zamanlarını, benzen ve birkaç benzen türevlerinde ^1H ve ^{19}F çekirdekleri için ölçmüşler ve sonuçları doğrudan spin-dönme ve dipol-dipol manyetik etkileşimleriyle analiz etmişlerdir. ^{19}F çekirdeğinin yan ve halka grubu ve metil yan grubu protonları, oda sıcaklığı üzerinde kuvvetli spin-dönme durulması etkileri göstermiştir. Bazı durumlarda halka protonları, kritik sıcaklık yakınlarında olası zayıf bir spin-dönme durulması göstermiştir. C_6H_6 - C_6H_6 karışımları için durulma zamanı ölçümleri (benzen türevlerinin bir çoğu için dipol-dipol durulmadan) moleküler hareket ilgi zamanlarını hesaplamak için kullanıldı. Spin-dönme etkileşiminden dolayı oluşan durulmanın büyük oranda moleküler reoryantasyonun ayrıntılarından bağımsız olduğunu söylemişlerdir. Bu sıvılarda, uzaysal ilgi zamanları 10^{-12} s değerinde bulunmuştur. Halbuki, açılma hız ilgi zamanları 10^{-13} değerindedir. Sıcaklığa bağlı birinci düşüş ve ikinci yükselişin, kritik sıcaklıkta değer bakımından karşılaştırılabileceğini belirtmişlerdir.

Adam Rachocki (28) ve arkadaşları seçilmiş hidrofilik polimerlerdeki moleküler dinamiklerin NMR çalışmasını yapmışlardır. ^1H spin-örgü durulma zamanları T_1 ve proton NMR ikinci moment M_2 'nin sıcaklığa bağlılığını, 90-420 K sıcaklık aralığında metil selüloz, hidroksilpropil selüloz ve hidroksipropil metil selüloz için ölçmüşlerdir. Proton spin-örgü durulma ölçümleri, metoksi, metilenmetoksi veya propilen oksit gruplarının, metil gruplarının C_3 reoryantasyonundan dolayı, iki minimumu ve polimer zincirinin bir kısmının,

sınırlandırılmış hareket gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu hareketler için aktivasyon enerji bariyerlerini hesaplamışlardır.

K. Larsson (29) ve arkadaşı, $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da su moleküllerinin, hareketinin çekirdek manyetik rezonans çalışmasını yapmışlardır. $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşkesindeki su molekülünün dağılma dinamik özellikleri, ^1H NMR ile dönen çerçevede spin-örgü durulma zamanı ($T_{1\rho}$) ölçümleri ile incelenmiştir. Bir poli-kristal örnek, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak durulma zamanını ölçmek için kullanılmıştır. Tek bir kristal de, oryantasyonel bağlılığı ölçmek için kullanılmıştır. H_2O 'nun, eksenini etrafında 180° lik bir takla hareketi, durulma için sorumlu dinamik işlem olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi ve bu hareketin ilgi zamanı sırasıyla 62 kJ mol^{-1} ve $3.5 \times 10^{-16} \text{ s}$ olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 3

TEORİ

3.1.1 Klasik Yaklaşım Açısıyla Durulma (30)

Spinler, moleküllerin titreşim ve dönme gibi çeşitli derecelerdeki serbest etkileşimlerine rağmen durgun \vec{B}_0 manyetik alanında (denge durumunda), durgun alan ile aynı doğrultuda mıknatıslanma oluştururlar. Bu mıknatıslanma jiromanyetik oran sabitinin karesi ile doğru, spin sıcaklığı ile ters orantılıdır. \vec{B}_0 durgun alanı boyunca, z-doğrultusunda denge durumundaki mıknatıslanma,

$$M_z^0 = N\gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)/3kT \quad (3.1)$$

ile verilir. \vec{B}_0 alanına dik doğrultudaki M_x^0 ve M_y^0 mıknatıslanmaları sıfırdır. Dengedeki mıknatıslanma pertürbasyon yoluyla bozular. Pertürbasyon kaldırıldıktan sonra mıknatıslanma tekrar denge değerine gelme eğilimi gösterir. Mıknatıslanmanın dengeye gelmesi spin sisteminin çevresi ile etkileşmesi yoluyla olur. Durulmaya, birçok farklı katkı olabilirse de anlamlı şekilde katkıda bulunan temel durulma süreçleri spin-örgü ve spin-spin durulmalarıdır. Boyuna ve enine durulmalar olarak da adlandırılırlar. Tipik bir olayda, bu durulmalar eksponansiyel bir bozulma sergilerler. Böylece, z-ekseni doğrultusundaki durulma aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$dM_z/dt = [M_z(\infty) - M_z]/T_1 \quad (3.2)$$

Burada, T_1 spin-örgü durulma zamanıdır. $t = \infty$ 'da mıknatıslanma genellikle M_z^0 değerine eşittir. Diğer yandan \vec{B}_0 'a dik doğrultudaki M_x ve M_y 'nin durulması, spin-spin durulma zamanı olan T_2 ile karakterize edilir. $M_x(\infty) = 0$ ve $M_y(\infty) = 0$ ile,

$$dM_x/dt = -M_x/T_2 \quad (3.3)$$

$$dM_y/dt = -M_y/T_2 \quad (3.4)$$

olur.

Bu denklemlerin çözümleri,

$$M_z - M_z^0 = [M_z(0) - M_z^0] \exp(-t/T_1) \quad (3.5)$$

$$M_x = M_x(0) \exp(-t/T_2) \quad (3.6)$$

$$M_y = M_y(0) \exp(-t/T_2) \quad (3.7)$$

bağıntılarını verir. Spin-örgü durulması, spin sistemi (Zeemann enerjisi) ile örgü arasındaki enerji değiş-dokuşu ile oluşur. Spin-spin durulması ise spinler arasındaki enerji değişimi ile oluşur.

3.1.2 Kuantum Mekaniksel Yaklaşım ile Durulma : İki Spinli Bir Sistemin Öz-değerleri ve Geçişler (30)

\vec{I} ve \vec{S} gibi iki spinden oluşan bir sistem düşünelim. İki spinde $\frac{1}{2}$ değerli olsun. Bu iki spinin durgun \vec{B}_0 alanı ile etkileşim Hamiltonyeni (H_z), iki spin arasındaki dipol-dipol etkileşimin Hamiltonyeni ise H' olsun. Bu durumda sistemin toplam hamiltonyeni,

$$H = H_z + H' \quad (3.8)$$

olur. Burada, H' , zamana bağlı ve H_z 'den çok küçüktür. \vec{I} ve \vec{S} 'nin durgun alan doğrultusundaki bileşenlerini I_z ve S_z olarak, H_z 'yi,

$$H_z = -\gamma \hbar I_z B_0 - \gamma_s \hbar S_x B_0 \quad (3.9)$$

olarak yazarız. Bu Zeemann Hamiltonyeni, sıfırcı dereceden enerji özdeğerlerini belirler ve H' , özdeğerler arasındaki geçişleri sağlar. Her bir spin iki özdeğere ($+\frac{1}{2}$ ve $-\frac{1}{2}$) sahip olduğu için, $\vec{I} \cdot \vec{S}$ spin sisteminin dört tane sıfırcı dereceden özdeğeri olacaktır. Bu özdeğerleri $|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle$ ve $|--\rangle$ ile ifade edelim. Burada artı ve eksi işareti durumları belirler ve \vec{I} veya \vec{S} spinlerinin z-bileşenlerinin öz-değerlerini ($+\frac{1}{2}$ ve $-\frac{1}{2}$) verir. I_z ve S_z aşğıdaki gibi tanımlanır.

$$\begin{aligned} I_z |+\pm\rangle &= (1/2) |+\pm\rangle, \quad I_z |-\pm\rangle = (-1/2) |-\pm\rangle \\ S_z |\pm+\rangle &= (1/2) |\pm+\rangle, \quad S_z |\pm-\rangle = (-1/2) |\pm-\rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Bu özdeğerler sadece H_z 'nin özdeğerleri değil aynı zaman da \vec{I} ve \vec{S} spinlerinin z-bileşenlerinin de özdeğerleridir. Bunlar ortogonal bir baz sistemi oluşturur. Bundan dolayı $\alpha = \alpha'$ ve $\beta = \beta'$ olduğunda,

$$\langle \alpha\beta | \alpha' \beta' \rangle = 1$$

diğer durumlarda, $\langle \alpha\beta | \alpha' \beta' \rangle = 0$ dır. Yani $\langle \alpha\beta | \alpha' \beta' \rangle = \delta_{\alpha\beta, \alpha'\beta'}$ şeklinde de yazılır. Burada α , spin \vec{I} 'nin, β ise spin \vec{S} 'nin durumuna göre + veya - işareti belirtir.

\vec{B}_0 'a dik olan spin bileşenlerinin öz-değerlerini de aynı şekilde belirleyebiliriz. Bu enine özdeğerleri $|x\alpha\beta\rangle$ ketleri ile aşağıdaki gibi gösteririz.

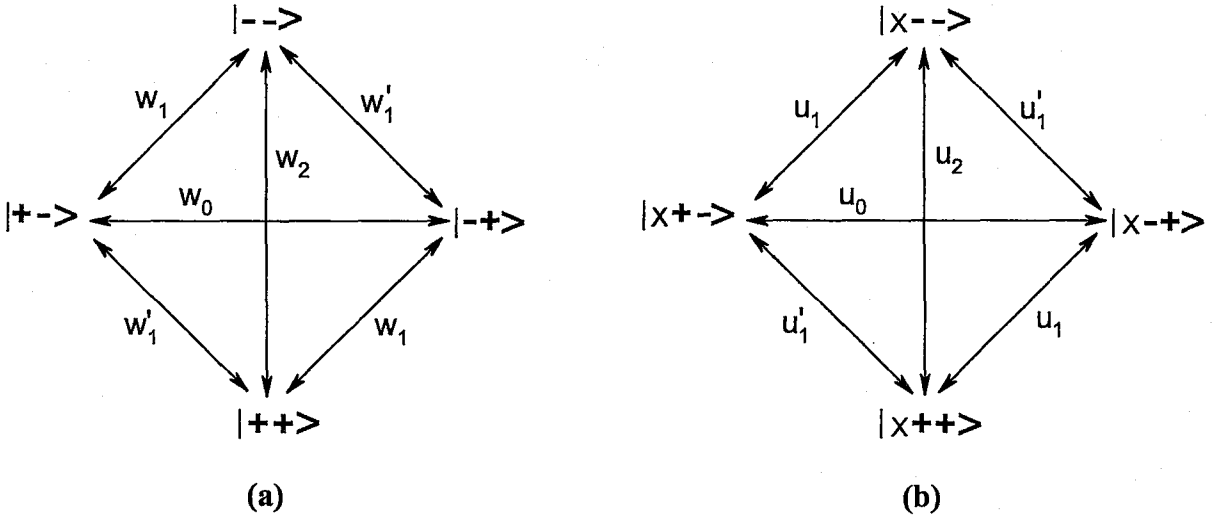
$$\begin{aligned} I_z |x+\pm\rangle &= (1/2) |x+\pm\rangle, & I_z |x-\pm\rangle &= (-1/2) |x-\pm\rangle \\ S_z |x\pm+\rangle &= (1/2) |x\pm+\rangle, & S_z |x\pm-\rangle &= (-1/2) |x\pm-\rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

Şimdi, I_x ve S_x 'in bu özdeğerleri, H_z 'nin dört özdeğerleri tarafından aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} |x++\rangle &= (1/2) [|++\rangle + |+-\rangle + |-+\rangle + |--\rangle] \\ |x+-\rangle &= (1/2) [|++\rangle - |+-\rangle + |-+\rangle - |--\rangle] \\ |x-+\rangle &= (1/2) [|++\rangle + |+-\rangle - |-+\rangle - |--\rangle] \\ |x--\rangle &= (1/2) [|++\rangle - |+-\rangle - |-+\rangle + |--\rangle] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Bu spin sisteminin enine özdeğerleri, enerji özdeğerleri değildir, fakat sistemin geçici enine mıknatıslanmaları düşünüldüğü zaman gereklilerdir.

Boyuna ve enine durulmaları formüle etmek için, iki spin sisteminin N tane çiftinin istatistiksel topluluğunu düşünelim ve H_z 'nin dört özdeğerleri arasındaki geçiş olasılıklarını şekil 3.1 de görüldüğü gibi w_1, w_1', w_0 ve w_2 olarak tanımlayalım.



Şekil 3.1 (a) boyuna (b) enine doğrultulardaki ikili bir spin sisteminin dört öz-değeri ve bunlar arasındaki geçiş olasılıkları.

$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle$ ve $|--\rangle$ enerji seviyelerinin nüfuslarını sırasıyla N_{++}, N_{+-}, N_{-+} , ve N_{--} gibi gösterirsek, her bir seviyenin nüfusunun zamana göre değişimi Denk. 3.13'deki gibi olur.

$$\begin{aligned}
 dN_{++}/dt &= -(w_1 + w_1' + w_2)N_{++} + w_1' N_{+-} + w_1 N_{-+} + w_2 N_{--} + \text{sabit} \\
 dN_{+-}/dt &= w_1' N_{++} - (w_0 + w_1 + w_1')N_{+-} + w_0 N_{-+} + w_1 N_{--} + \text{sabit} \\
 dN_{-+}/dt &= w_1 N_{++} + w_0 N_{+-} - (w_0 + w_1 + w_1')N_{-+} + w_1' N_{--} + \text{sabit} \\
 dN_{--}/dt &= w_2 N_{++} + w_1 N_{+-} + w_1' N_{-+} - (w_1 + w_1' + w_2)N_{--} + \text{sabit}
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Bu denklemler, $|\alpha\beta\rangle$ durumunun $N_{\alpha\beta}$ nüfusunun, diğer durumlara geçiş ile azalacağını ve diğer durumlardan geliş ile artacağını gösteriyor. Sabit terimler, örgü ve spin sistemi arasındaki enerji alış-verişi düşünülerek eklendi.

Şimdi, I_x ve S_x 'in ortalama beklenen değerleri $\overline{\langle I_x \rangle}$ ve $\overline{\langle S_x \rangle}$ 'in, enerji seviyelerinin nüfusları (geçiş olasılıkları) ile orantılı olduğu düşünülür. Bundan dolayı,

$$\begin{aligned}
 K\overline{\langle I_z \rangle} &= (N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) \\
 K\overline{\langle S_z \rangle} &= (N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--})
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

yazılır.

Burada, K her iki denkleme ait genel bir sabittir. Denk. 3.14'ün diferansiyelini alırsak,

$$K(d\langle I_z \rangle / dt) = dN_{++} / dt + dN_{+-} / dt - dN_{-+} / dt - dN_{--} / dt \quad (3.15)$$

$$K(d\langle S_z \rangle / dt) = dN_{++} / dt + dN_{-+} / dt - dN_{+-} / dt - dN_{--} / dt$$

denklemleri elde edilir. Denk. 3.13'ü, denk. 3.15'de yazarsak,

$$K(d\langle I_z \rangle / dt) = -2(w_1 + w_2)(N_{++} - N_{--}) - 2(w_1 + w_0)(N_{+-} - N_{-+}) + \text{sabit}$$

$$K(d\langle S_z \rangle / dt) = -2(w_1' + w_2)(N_{++} - N_{--}) + 2(w_1' + w_0)(N_{+-} - N_{-+}) + \text{sabit}$$

elde edilir. Denk. 3.14'den elde edilen aşağıdaki bağıntıları kullanarak,

$$2(N_{++} - N_{--}) = K(\langle I_z \rangle + \langle S_z \rangle)$$

$$2(N_{+-} - N_{-+}) = K(\langle I_z \rangle - \langle S_z \rangle)$$

Denk. 3.16'yı elde ederiz.

$$d\langle I_z \rangle / dt = -(w_0 + 2w_1 + w_2)\langle I_z \rangle - (w_2 - w_0)\langle S_z \rangle + \text{sabit} \quad (3.16)$$

$$d\langle S_z \rangle / dt = -(w_0 + 2w_1' + w_2)\langle S_z \rangle - (w_2 - w_0)\langle I_z \rangle + \text{sabit}$$

Geçiş olasılıklarının toplamını aşağıdaki gibi tanımlarsak,

$$\rho = w_0 + 2w_1 + w_2$$

$$\rho' = w_0 + 2w_1' + w_2 \quad (3.17)$$

$$\sigma = w_2 - w_0$$

Denk. 3.16 yeniden yazılabilir.

$$d\langle I_z \rangle / dt = -\rho\langle I_z \rangle - \sigma\langle S_z \rangle + \text{sabit} \quad (3.16')$$

$$d\langle S_z \rangle / dt = -\rho'\langle S_z \rangle - \sigma\langle I_z \rangle + \text{sabit}$$

$d\langle I_z \rangle / dt = 0$ ve $d\langle S_z \rangle / dt = 0$ olduğu zaman, $\langle I_z \rangle$ ve $\langle S_z \rangle$ 'nin denge durumundaki değerleri $\langle I_z \rangle_0$ ve $\langle S_z \rangle_0$ olsun. O zaman,

$$\begin{aligned} d\langle I_z \rangle / dt &= -\rho [\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0] - \sigma [\langle S_z \rangle - \langle S_z \rangle_0] \\ d\langle S_z \rangle / dt &= -\rho' [\langle S_z \rangle - \langle S_z \rangle_0] - \sigma [\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0] \end{aligned} \quad (3.18)$$

denklemlerine sahip oluruz.

\vec{I} ve \vec{S} 'nin enine bileşenlerinin beklenen değerlerinin zamana göre değişimi aynı yolla çıkarılabilir. $d\langle I_x \rangle / dt = 0$ ve $d\langle S_x \rangle / dt = 0$ olduğu zaman, denge durumunda $\langle I_x \rangle = 0$ ve $\langle S_x \rangle = 0$ olduğuna dikkat edelim. Enine bileşenler için aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\begin{aligned} d\langle I_x \rangle / dt &= -\delta \langle I_x \rangle - \varepsilon \langle S_x \rangle + \text{sabit} \\ d\langle S_x \rangle / dt &= -\delta' \langle S_x \rangle - \varepsilon' \langle I_x \rangle + \text{sabit} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Burada δ, δ' ve ε aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\begin{aligned} \delta &= u_0 + 2u_1 + u_2 \\ \delta' &= u_0 + 2u_1' + u_2 \\ \varepsilon &= u_2 - u_0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Farklı doğrultulardaki spin bileşenlerinin beklenen değerlerinin zamana bağlılıkları, eşlenik differansiyel denklemler 3.18 ve 3.19 ile verilir. Bu denklemler çözülerek, mıknatıslanmanın zamana bağlılığı açıkça formüle edilebilir. Şimdi bu denklemleri özel durumlar için çözelim.

(1) $\vec{I} = \vec{S}$ benzer spinler durumunda, $w_1 = w_1', \rho = \rho'$ ve $\langle I_z \rangle = \langle S_z \rangle$ şartlarına sahibiz. O zaman denk. 3.18 kolayca çözülebilir.

$$\langle I_z \rangle - \langle I_z \rangle_0 = [\langle I_z(0) \rangle - \langle I_z(0) \rangle_0] \exp[-(\rho + \sigma)t] \quad (3.21)$$

Burada $\overline{\langle I_z(0) \rangle}$, $t = 0$ da I_z 'nin ortalama beklenen değerini belirtir.

N tane benzer spin takımının M mıknatıslanması,

$$\vec{M} = N\gamma\hbar\vec{I}$$

olarak verildiğinde, z-ekseni doğrultusundaki mıknatıslanmanın zamanla değişimi Denk. 3.20'den aşağıdaki gibi yazılır. Çünkü $\rho + \sigma = 2(w_1 + w_2)$ 'dir.

$$M_z - M_z^0 = [M_z(0) - M_z^0] \exp[-2(w_1 + w_2)t] \quad (3.22)$$

Burada, $M_z^0, t = \infty$ da M_z 'nin denge durumundaki değerini belirler ve $M_z(0), t = 0$ daki değeridir. Benzer yolla, enine mıknatıslanma Denk. 3.19 ozlerek aşağıdaki gibi elde edilir.

$$M_x = M_x(0) \exp[-2(u_1 + u_2)t] \quad (3.23)$$

Denk. 3.22 ve 3.23, 1H gibi doğada çok bulunan spinler için rezonans deneylerinin bir çok durumunda gerçekleştirilirler. Bu denklemler, Denk. 3.2 ve 3.3 ile karşılaştırılırsa, geçiş olasılıkları terimleri ile T_1 boyuna ve T_2 enine durulma zamanlarını verir.

$$T_1 = 1/2(w_1 + w_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_1} = 2(w_1 + w_2) \quad (3.24)$$

$$T_2 = 1/2(u_1 + u_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_2} = 2(u_1 + u_2) \quad (3.25)$$

(2) **Farklı spin çiftleri durumunda**, eğer çiftlenmiş spinlerden birinin beklenen değeri sabit kalırsa, diferansiyel denklemler basit olur. Örneğin, Denk. 3.16'nın ikinci denkleminde, $\langle I_z \rangle$ zamandan bağımsız ise, kolayca integre edilebilir ve aşağıdaki denklemi verir.

$$\begin{aligned} \overline{\langle S_z \rangle} - \overline{\langle S_z \rangle}_0 + (\sigma / \rho') (\overline{\langle I_z \rangle} - \overline{\langle I_z \rangle}_0) = \\ \left[\overline{\langle S_z(0) \rangle} - \overline{\langle S_z \rangle}_0 + (\sigma / \rho') (\overline{\langle I_z \rangle} - \overline{\langle I_z \rangle}_0) \right] \exp(i\rho't) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Özellikle, $\overline{\langle I_z \rangle} = 0$ ise, bu denklem aşağıdaki gibi indirgenir.

$$\begin{aligned} \overline{\langle S_z \rangle} - \overline{\langle S_z \rangle}_0 + (\sigma / \rho') \overline{\langle I_z \rangle}_0 = \\ \left[\overline{\langle S_z(0) \rangle} - \overline{\langle S_z \rangle}_0 + (\sigma / \rho') \overline{\langle I_z \rangle}_0 \right] \exp(i\rho' t) \end{aligned} \quad (3.27)$$

\vec{I} ve \vec{S} Spinlerinin toplam mıknatıslanmaları M_I ve M_S , sırasıyla aşağıdaki gibi verilir.

$$\vec{M}_I = N\gamma_I \hbar \vec{I}$$

ve

$$\vec{M}_S = N\gamma_S \hbar \vec{S}$$

\vec{S} spininin toplam mıknatıslanmasının z-bileşeni M_{S_z} ,

$$\begin{aligned} M_{S_z} - \left[M_{S_z}^0 + (\sigma\gamma_S / \rho'\gamma_I) M_{I_z}^0 \right] = \\ \left[M_{S_z}(0) - M_{S_z}^0 - (\sigma\gamma_S / \rho'\gamma_I) M_{I_z}^0 \right] \exp(i\rho' t) \end{aligned} \quad (3.28)$$

veya

$$M_{S_z} - M_{S_z}(\infty) = \left[M_S(0) - M_{S_z}(\infty) \right] \exp(-\rho' t) \quad (3.29)$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada, M_{S_z} ve M_{I_z} , \vec{S} ve \vec{I} spinlerinin mıknatıslanmalarının z-bileşenlerini belirtiyor. Bu ilişki, Denk. 3.22 deki gibidir ve \vec{S} nin spin-örgü durulma zamanı T_{1s} aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$T_{1s} = 1/\rho' = 1/(w_0 + 2w' + w_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_{1s}} = (w_0 + 2w' + w_2) \quad (3.30)$$

Diğer yandan, $\overline{\langle I_x \rangle}$ durulma esnasında değişmez ise, enine spin bileşeni $\langle S_x \rangle$ basitçe aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\overline{\langle S_x \rangle} + (\varepsilon / \delta') \overline{\langle I_x \rangle} = \left[\overline{\langle S_x(0) \rangle} + (\varepsilon / \delta') \overline{\langle I_x \rangle} \right] \exp(-i\delta' t) \quad (3.31)$$

Farklı olarak, mıknatıslanma terimleriyle bu ilişki,

$$M_{S_x} + (\varepsilon\gamma_s / \delta' \gamma_l) M_{L_x} = [M_{S_x}(0) + (\varepsilon\gamma_s / \delta' \gamma_l) M_{L_x}] \exp(-i\delta' t) \quad (3.32)$$

olur. Bundan başka, eğer $M_{L_x} = 0$ ise denk. 3.32,

$$M_{S_x} = M_{S_x}(0) \exp(-i\delta' t) \quad (3.32')$$

olur. Bu benzer spinler durumu ile aynıdır. Denk. 3.20 nin tanımından, enine durulma zamanı T_2 aşağıdaki gibi olur.

$$T_{2s} = 1/\delta' = 1/(u_0 + 2u' + u_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_{2s}} = (u_0 + 2u' + u_2) \quad (3.33)$$

Bu nedenle, enerji öz-durumları arasındaki w_1, w_1', w_0, w_2 ve enine öz-durumlar arasındaki u_1, u_1', u_0, u_2 geçiş olasılıklarının orijinleri bilinirse, T_1 ve T_2 nin fiziksel anlamları aşikar olur.

3.1.3 Geçiş Olasılıkları

İki spin sisteminin enerji öz-durumları arasındaki geçiş olasılıkları w_1, w_1', w_0, w_2 aşağıdaki denklem ile verilir (30).

$$w_{ij} = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle n_i | H' * (t + \tau) | n_i \rangle \langle n_j | H'(t) | n_i \rangle \exp(-i\omega_{ij}\tau) d\tau \quad (3.34)$$

Burada, H ilgi fonksiyonu ve üzerindeki çizgi ise istatistiksel ortalamayı belirtiyor. Pertürbasyonun \vec{I} ve \vec{S} spinleri arasındaki dipol-dipol etkileşimi ile oluştuğunu düşünerek, boyuna ve enine öz-durumlar arasındaki geçiş olasılıklarını hesaplayalım. \vec{I} ve \vec{S} spinleri arasındaki dipol-dipol etkileşimi,

$$F_0 = r^{-3}(1 - 3\cos^2 \theta), \quad F_{\pm 1} = r^{-3} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi), \quad F_{\pm 2} = r^{-3} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi)$$

$$\text{ve } \Psi_0 = I_z S_z - (1/4)(I^+ S^- + I^- S^+), \quad \Psi_{\pm 1} = -(3/2)(I^{\mp} S_z + I_z S^{\mp}), \quad \Psi_{\pm 2} = -(3/4)I^{\mp} S^{\mp}$$

terimlerini ayrıştırabilir.

Bu nedenle dipolar hamiltonyen,

$$H_D = \gamma_i \gamma_s \hbar^2 \sum_{m=-2}^2 F_{-m} \Psi_m$$

olarak yazılır. Burada, F_m ile F_{-m} kompleks eşlenik ve Ψ_m ile Ψ_{-m} Hermityen eşleniklerdir. H_D 'nin, spin operatör terimleri Ψ_m 'ler zamanla değişime uğramaz, oysa ki geometriye bağlı F_m terimleri ($m = 0, \pm 1, \pm 2$), moleküler hareket nedeniyle spinler arasındaki \vec{r} vektörünün yöneliminin değişmesinden dolayı değişime uğrarlar. Bu terimler yönelme fonksiyonları olarak adlandırılırlar, çünkü sadece spin arasındaki \vec{r} vektörünün yönelimine bağlıdır. Dipol-dipol etkileşmesinden dolayı, enerji öz-durumları $|n_i\rangle$ ve $|n_j\rangle$ arasındaki geçiş olasılığı w_{ij} , Denk. 3.34 den,

$$w_{ij} = \gamma_i^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \sum_{m,m'} \langle n_j | \Psi_m^* | n_i \rangle \langle n_i | \Psi_{m'} | n_j \rangle x \int_{-\infty}^{\infty} \overline{F_{-m}^*(t+\tau) F_{-m'}(t)} \exp(-i\omega_{ij}\tau) d\tau$$

olur. İstatistiki topluluk üzerinden ortalama alınırsa, yönelim fonksiyonları, $m' = m$ durumu hariç,

$$\overline{F_{-m}^*(t+\tau) F_{-m'}(t)} = 0$$

bulunur. Bundan dolayı, geçiş olasılığı aşağıdaki gibi olur.

$$w_{ij} = \gamma_i^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \sum_m \left| \langle n_j | \Psi_m | n_i \rangle \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \overline{F_{-m}^*(t+\tau) F_{-m}(t)} \exp(-i\omega_{ij}\tau) d\tau \quad (3.35)$$

Spektral yoğunluk $J_m(\omega_{ij})$ 'yi,

$$J_m(\omega_{ij}) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{F_{-m}^*(t+\tau) F_{-m}(t)} \exp(-i\omega_{ij}\tau) d\tau \quad (3.36)$$

gibi tanımlarsak, Denk. 3.35 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$w_{ij} = \gamma_i^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \sum_m \left| \langle n_j | \Psi_m | n_i \rangle \right|^2 J_m(\omega_{ij}) \quad (3.37)$$

İki düzey arasındaki enerji farkı, \bar{I} spininin Larmor frekansı olan ω_I ile orantılı olduğu için w_1 Denk. 3.37 den elde edilir.

$$w_1 = (9/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 j_1(\omega_I) \quad (3.38a)$$

benzer şekilde,

$$w_1' = (9/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 j_1(\omega_s) \quad (3.38b)$$

$$w_0 = (1/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 j_0(\omega_I - \omega_s) \quad (3.38c)$$

ve

$$w_2 = (9/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 j_2(\omega_I + \omega_s) \quad (3.38d)$$

olarak bulunur.

Enine öz-durumlar arasındaki geçiş olasılıkları u_1, u_1', u_0, u_2 ,

$$w_{ab} = \hbar^{-2} t^{-1} \left| \sum_{i,j} \int_0^t \langle n_j | H'(t') | n_i \rangle a_i b_j * \exp(i\omega_{ij} t') dt' \right|^2 \quad (3.39)$$

denklemleri ile elde edilir ve spektral yoğunluk terimleri cinsinden yazılırsa,

$$u_0 = u_2 = (1/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \left[j_0(0) + (1/8) j_0(\omega_I - \omega_s) + (9/2) j_1(\omega_I) \right. \\ \left. + (9/2) j_1(\omega_s) + (9/8) j_2(\omega_I + \omega_s) \right] \quad (3.40a)$$

$$u_1 = (1/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \left[(1/8) j_0(\omega_I - \omega_s) + (9/2) j_1(\omega_s) \right. \\ \left. + (9/8) j_2(\omega_I + \omega_s) \right] \quad (3.40b)$$

$$u_1' = (1/16) \gamma_I^2 \gamma_s^2 \hbar^2 \left[(1/8) j_0(\omega_I - \omega_s) + (9/2) j_1(\omega_I) \right. \\ \left. + (9/8) j_2(\omega_I + \omega_s) \right] \quad (3.40c)$$

bulunur.

Boyuna ve enine T_1 ve T_2 durulma zamanları spektral yoğunluk terimlerine bağlı olarak elde edilirler. Şimdi bunları benzer ve farklı spinler için yazalım.

(1) Benzer spinler için ($\gamma_I = \gamma_S$)

Durulma zamanları 3.24 ve 3.38 denklemlerinden aşağıdaki gibi bulunur.

$$\frac{1}{T_1} = 2(w_1 + w_2) = (9/8)\gamma^4\hbar^2 [j_1(\omega_0) + j_2(2\omega_0)] \quad (3.41)$$

$$\frac{1}{T_2} = 2(u_1 + u_2) = (9/32)\gamma^4\hbar^2 [j_0(0) + 10j_1(\omega_0) + j_2(2\omega_0)] \quad (3.42)$$

(2) Farklı spinler için ($\gamma_I \neq \gamma_S$)

Durulma zamanları 3.30 ve 3.33 denklemlerinden aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1s}} &= (w_0 + 2w' + w_2) \\ &= (1/16)\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 [j_0(\omega_I - \omega_S) + 18j_1(\omega_S) + 9j_2(\omega_I + \omega_S)] \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{2s}} &= (u_0 + 2u' + u_2) \\ &= (1/32)\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 [4j_0(0) + j_0(\omega_I - \omega_S) + 36j_1(\omega_I) \\ &\quad + 18j_1(\omega_S) + 9j_2(\omega_I + \omega_S)] \end{aligned} \quad (3.44)$$

olur. Burada, spektral yoğunluk çekirdekler arası \vec{r} vektörüne bağlı F_m yönelme fonksiyonlarının ilgi fonksiyonları gibi verilir. Bundan dolayı, çekirdekler arası vektör (\vec{r}) hareketinin şekli bilinirse, çeşitli durulma işlemleri formüle edilebilir. Tam tersine, deneysel olarak gözlenen durulma işlemlerinden, çekirdekler arası vektör hareketinin şekli ve buradan moleküler hareketin şekli hesaplanabilir.

Bu kısımda, çekirdekler arası vektörlerin hareketleri incelenecek ve buradan T_1 ve T_2 durulma zamanları bulunacaktır.

Çiftlenmiş spinleri bağlayan \vec{r} vektörünün, değişmeyen r uzunluğu ile difüzyonel yöneme göre zamanla rastgele değişime uğradığını farzedelim. Yani, \vec{r} , x, y ve z eksenleri etrafında izotropik olarak rasgele dönmeler yapar. Bu durumda, bütün yönelme fonksiyonlarının ilgi fonksiyonları basit eksponansiyel azalma gibi davranabilir.

$$\overline{F_m^*(t+\tau)F_m(t)} = \overline{|F_m(t)|^2} \exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (3.45)$$

Burada, τ_c sabit ilgi zamanı olarak adlandırılır ve difüzyonel dönmelerin oranını belirler.

Her hangi bir zamanda, uzayda \vec{r} 'nin rastgele yönelmelerini belirleyen θ, ϕ açıları ve spinlerin istatistiksel bir topluluğu ile ilgilendiğimiz zaman, $\overline{|F_m(t)|^2} = \overline{F_m^*(t)F_m(t)}$ zamandan bağımsız olarak düşünülebilir ve aşağıdaki denkleme sahip oluruz.

$$\overline{|F_m(t)|^2} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi F_m^*(r, \theta, \phi) F_m(r, \theta, \phi) \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta} \quad (3.46)$$

Bu bağıntıyı kullanarak, aşağıdaki eşitliklere sahip oluruz.

$$\overline{|F_0|^2} = (4/5)r^{-6}, \quad \overline{|F_{\pm 1}|^2} = (2/15)r^{-6}, \quad \overline{|F_{\pm 2}|^2} = (8/15)r^{-6} \quad (3.47)$$

Burada, r bir sabittir. Bundan dolayı, denk. 3.36 ile tanımlanan spektral yoğunluklar aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned} J_m(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \overline{|F_m|^2} \exp(-|\tau|/\tau_c) \exp(-i\omega\tau) d\tau \\ &= \overline{|F_m|^2} \left[2\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \right] \end{aligned} \quad (3.48)$$

m 'nin farklı değerleri için spektral yoğunluklar,

$$\begin{aligned}
 J_0(\omega) &= (4/5)r^{-6} \left[2\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \right] \\
 J_{\pm 1}(\omega) &= (2/15)r^{-6} \left[2\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \right] \\
 J_{\pm 2}(\omega) &= (8/15)r^{-6} \left[2\tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.49}$$

gibi verilirler. Enerji öz durumları arasındaki geçiş olasılıkları,

$$\begin{aligned}
 w_1 &= (3/20)\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[\tau_c / (1 + \omega_I^2 \tau_c^2) \right] \\
 w_1' &= (3/20)\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[\tau_c / (1 + \omega_S^2 \tau_c^2) \right] \\
 w_0 &= (1/10)\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left\{ \tau_c / [1 + (\omega_I - \omega_S) \tau_c^2] \right\} \\
 w_2 &= (3/5)\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left\{ \tau_c / [1 + (\omega_I + \omega_S) \tau_c^2] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3.50}$$

gibi olur.

3.2 Durulma Mekanizmaları (31)

Durulma, geçişe uğrayan spinin bulunduğu yerde kurulan pertürbasyon alanı yolu ile olur. Bu alan farklı kaynakların yaptığı farklı rastgele hareketlerle kurulabilir. Bu nedenle önce farklı rastgele hareket türlerini açıklamada ve ardından ise farklı kaynaklara dayalı durulma süreçlerini açıklamada yarar vardır.

3.2.1 Rastgele Hareket Türleri (31)

a) Düzgün dönme (Molekül simetrik). Düzgün dönmede rastgele hareket oluşmaz. Hareket dolayısıyla kurulan alanlar kimyasal kaymaya yol açar. Durulma olmayabilir.

b) Düzgün dönme (Molekül asimetrik). Dönme düzgün ise H_{yere}' 'in de düzgün davranması gerekir. Rastgele hareket oluşmamalı. Durulma olmayabilir.

c) Molekül taklası (Tumbling). Molekül 1,2,3,.....,n olarak işaretlenen istikametlerde, rastgele dönüşler yapar ve rastgele hareket oluşur. Hareketleri karakterize eden zaman, τ_r ilgi zamanıdır.

d) Moleküler öteleme. l 'li moleküle göre, l_q 'li molekül rastgele ileri geri hareketler yapar. Hareketleri karakterize eden zaman, τ_d ilgi zamanıdır.

e) **I, I_ç molekülüne dönmesiz bağlı.** Molekülün takla hareketi, rastgele hareketin kaynağıdır. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{\text{itb}}$ ilgi zamanıdır. I_ç, I'nın bulunduğu yerdeki alanı, molekülün takla hareketinden dolayı kuruyor.

f) **I, I_ç büyük molekülüne dönmeli bağlı.** Küçük molekül büyük moleküle, rastgele dönerek bağlıdır. Bu durumda, küçük moleküldeki I için;

i) Küçük molekülün rastgele dönmesinden I_ç, I'nın bulunduğu yerde rastgele değişen bir alan kurar. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{\text{iç}}$ 'dir.

ii) Büyük molekülün taklası nedeniyle de I_ç-I etkileşimi bir rastgele hareketle anlatılabilir. Hareketleri karakterize eden zaman, $\tau = \tau_{\text{makro}}$ 'dir.

iii) İç hareket varlığında dönmeli bağlı grubun hareketi her iki τ c insinden ifade edilir.

g) **Paramanyetik iyon davranışı.** S'nin etrafında bir koordinasyon küresi oluşur ve I'ler bu kürede yer alır (Örneğin H₂O'lar).

S'nin flip-flop hareketi, ya da içinde yer aldığı kompleksten ayrılıp tekrar birleşmesi hareketleri durulmaya yol açar.

3.3 Durulma Mekanizması Türleri

3.3.1. Dipolar Durulma Mekanizması (30)

Bu durulma benzer ya da benzer olmayan spinlerin, geçişe uğrayan spinin bulunduğu yerde kurduğu yerel alan yolu ile olur. Benzer spinler durumunda, T_1 ve T_2 değerleri aşağıdaki gibi verilirler.

$$1/T_1 = (3/10)\gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + 4\tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2) \right] \quad (3.51)$$

$$1/T_2 = (3/20)\gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[3\tau_c + 5\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + 2\tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2) \right] \quad (3.52)$$

Benzer olmayan spinler durumunda ise, T_1 ve T_2 değerleri aşağıdaki gibi bulunurlar.

$$1/T_{1s} = (1/10)\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \quad (3.53)$$

$$1/T_{2S} = (1/20)\gamma_I^2\gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[4\tau_C + \frac{\tau_C}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2} + \frac{6\tau_C}{1+\omega_I^2 \tau_C^2} + \frac{3\tau_C}{1+\omega_S^2 \tau_C^2} + \frac{6\tau_C}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2} \right] \quad (3.54)$$

Spinlerden biri proton, diğeri elektron spini ise etkileşime, paramanyetik etkileşim ve durulmaya da paramanyetik durulma denir.

3.3.2. Paramanyetik İyonun Sebep Olduğu Durulma (32) dipolar karakterdedir ve benzer spinlerin dipolar etkileşmesi yoluyla meydana gelen durulmadan çok şiddetlidir. Protonun durulmasına yol açan yerel alan dalgalanması iki türlü meydana gelebilir.

a) Elektronun protonu ihtiva eden kompleksten birleşip ayrılması, çekirdeğin bulunduğu yerde zamanla değişen bir alan kurabilir. Elektronun komplekstekki yaşam süresi τ_h (buna değiş-dokuş zamanı da denir) ilgi zamanını karakterize eder.

b) Elektron spininin yön değiştirmesi protonun bulunduğu yerde bir değişen alan kurulmasına yol açar. Bu durumda protonun bulunduğu yerdeki yerel alan değişimini karakterize eden zaman T_{2S} 'dir.

3.3.3 Spin Dönmesi ile Oluşan Durulma (Spin Rotation) (17)

Çekirdeğin bulunduğu konumda çekirdek ihtiva eden molekülün dönmesinden oluşan manyetik alan ile çekirdek manyetik momentinin etkileşimine spin dönme etkileşmesi denir. Bu etkileşimde molekül döndüğü zaman, rastgele bir yönelmeden diğeri bir yönelmeye sıçrar. Bu bir dipolar etkileşme türü değildir. Daha açık olarak, çekirdeğin bulunduğu yerde dalgalanan ve çekirdeğin durulmasına yol açan yerel alan, molekül içindeki elektron dağılımından ileri gelen molekül manyetik momentinin hareketi ile oluşturulur. Örneğin molekül içindeki elektronun dönmesinden.

3.3.4. Kimyasal Kayma Anizotropisinin Sebep Olduğu Durulma (32)

Bir çekirdeğin maruz kaldığı manyetik alan sadece B_0 alanı değildir. B_0 manyetik alanı içerisinde bulunan molekülün hareketi, belli doğrultularda akan (B_0 alanı etrafında ya bir yönde ya da diğeri yönde) akımlara ve dolayısıyla o akımlardan doğan bir yerel manyetik

alana yol açar. Eğer molekül küresel ise söz konusu akımlar B_0 alanına zıt bir yerel alan kurarlar ve bu yerel alan $B_{yerel} = \sigma_z \cdot B_0$ dır.

Çok genel olarak $\sigma = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ alınır. Eğer molekülde küresel simetri yoksa üç bileşen eşit olmaz ve dolayısıyla kimyasal kayma anizotropiktir.

3.3.5. Skaler Durulma (32)

Eğer iki çekirdek arasındaki etkileşme bağ elektronu aracılığı ile oluyorsa etkileşme Hamiltonyeni $H = a \cdot I_1 \cdot I_2$ şeklindedir. Buradaki $a = a(t)$ şeklinde zamana bağlıdır. Zaman bağıllığı elektronun kimyasal değiş-tokuşu yada ikinci spinin uyarılmış seviyesinin zamana bağıllığı ile sağlanır.

3.3.6. Kuadropolar Durulma (32)

I spin değeri $\frac{1}{2}$ den büyük olan çekirdeklerin elektrik alan gradyenti ile etkileşmesinden kuadropolar durulma ortaya çıkar. Elektrik alan gradyenti dalgalanması (zamana bağıllık) moleküler hareket yoluyla modüle edilir. Bu tip çekirdekleri ihtiva eden moleküllerin yük dağılımı küresel değildir. Dolayısıyla bunların kuadropolar manyetik momentleri vardır. Elektrik alan gradyenti ile etkileşen de bu manyetik momenttir.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

4.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan crown eterler (1. N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien, 2. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene 3. N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien, 4. N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene) saf orijinal maddelerdir (33).

Ölçümlerin birinci aşamasında her bir maddeden 10 mg alınarak, 10 ml CDCl₃ içinde ayrı ayrı çözüldü ve dört farklı ligand oluşturuldu. Ortamdaki iyonları yok etmek için NMR tüplerine koyduğumuz ligandlar vakumlanarak ağızları kapatıldı. Daha sonra ligandların, farklı sıcaklıklarda (4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40 °C) T₁ ölçümleri yapıldı. İkinci aşamada, dört farklı crown eterden 10 mg alınarak CD₃CN içinde çözeltileri hazırlandı. Aynı zamanda da CD₃CN içinde çözülmüş Na⁺ çözeltisi hazırlandı. Bu işlemde, crown eterlerin miktarı sabit tutulurken, Na⁺ iyonu derişimi artırılarak dört madde için 28 tane deney tüpü hazırlandı. Sonra CD₃CN içindeki crown eter-iyon karışımının oda sıcaklığındaki T₁ ölçümleri yapıldı ve ¹H-NMR spektrumları elde edildi.

4.2. Spin-Örgü Durulma Zamanı (T₁) Ölçümleri:

T₁ ölçümleri 400 MHz de çalışan BRUKER FT-NMR spektrometresi kullanılarak yapıldı. Tüp çapı 5 mm idi. Ölçümler (180-τ-90) puls adımları kullanılarak, geri dönüşüm (Inversion Recovery) tekniği ile gerçekleştirildi. τ değerleri 0.01,.....,5 sn arasında değiştirildi. Spektrumdaki her bir pik için ayrı bir τ değerler takımı seçildi. Puls tekrarlama süresi 15 sn olarak alındı. Her bir T sıcaklığında ölçümler yapılırken, örneğin sıcaklığının kararlı hale gelmesine dikkat edildi. Her bir pike ait manyetizasyon bozunumunun eksponansiyel olduğu gözlemlendi.

4.3. Aktivasyon Enerjisi (E_a) ve İlgili Zamanları (τ_0, τ_c) nın Hesaplanması İçin $1/T_1$ Durulma Oranının Düzenlenmesi.

Hesaplamalarda, benzer spinlerin dipolar etkileşmesi için bulunan 3.51 denklemini kullanıldı. Solomon-Bloembergen tarafından türetilen bu denklem,

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

olarak yazılır. Burada, γ protonun jromanyetik oran sabiti; r , proton-proton çekirdekler arası uzaklık; ω , larmor açısal frekansı ve τ_c ilgi zamanıdır. τ_c ilgi zamanı

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT) \quad (4.1)$$

şeklinde Arrhenius denklemini ile verilir. Burada, E_a , moleküler hareketler için aktivasyon enerjisi; R, gaz sabiti ve T, sıcaklıktır.

$\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ olduğu aşırı daralma durumunda, Denk. 3.51 aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\frac{1}{T_1} = A \exp(E_a / RT) \quad \text{veya} \quad \ln T_1 = \ln \frac{1}{A} - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right); \quad (4.2)$$

Burada, $A = \frac{15}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \tau_0$ dır. (4.3)

Bu durumda, $\ln T_1$, $1/T$ 'ye doğrusal olarak bağlıdır ve eğim eksidir.

BÖLÜM 5

BULGULAR

Çalışmalarımızda kullandığımız crown eterler; 1. N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien spektrumu (1.Örnek) şekil 5.1, 2. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene spektrumu (2.Örnek) şekil 5.2, 3. N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetra oksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene spektrumu (3.Örnek) şekil 5.3 ve 4. N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien spektrumu (4.Örnek) şekil 5.4 de gösterilmektedir.

Şekil 5.1-5.4'deki spektrumlar içinde yer alan her bir pik için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen T_1 değerleri, Tablo 1-4 de verilmiştir. Tablo 1-4 deki verilerden yararlanarak, spektrumlardaki her bir pik için $\ln T_1$ 'in, $1/T$ sıcaklığına göre değişimi şekil 5.5-5.8'de gösterildi. Şekillerden de görüldüğü gibi $\ln T_1$, her bir pik için $1/T$ ile doğru orantılı ve her bir doğru eksi eğime sahiptir.

Birinci örneğe ait doğruların eğim verileri Tablo 5'de ve bu tablodan elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c), Tablo 6'da verilmektedir.

İkinci örneğe ait doğruların eğim verileri Tablo 7'de ve bu tablodan elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c), Tablo 8'de verilmektedir.

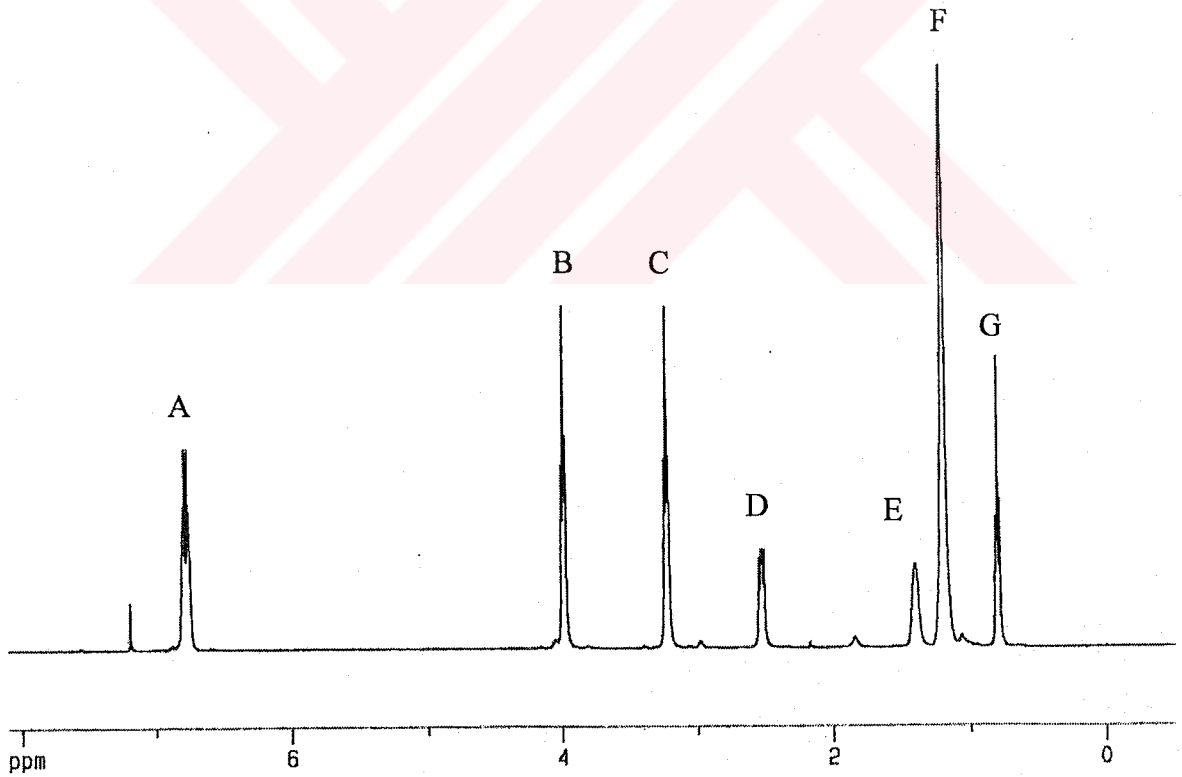
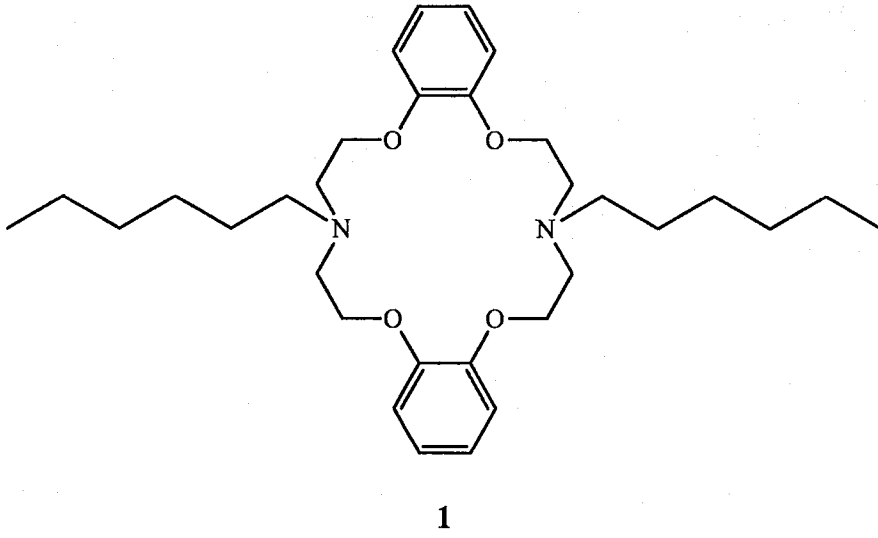
Üçüncü örneğe ait doğruların eğim verileri Tablo 9'da ve bu tablodan elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c), Tablo 10'da verilmektedir.

Dördüncü örneğe ait doğruların eğim verileri Tablo 11'de ve bu tablodan elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c), Tablo 12'de verilmektedir.

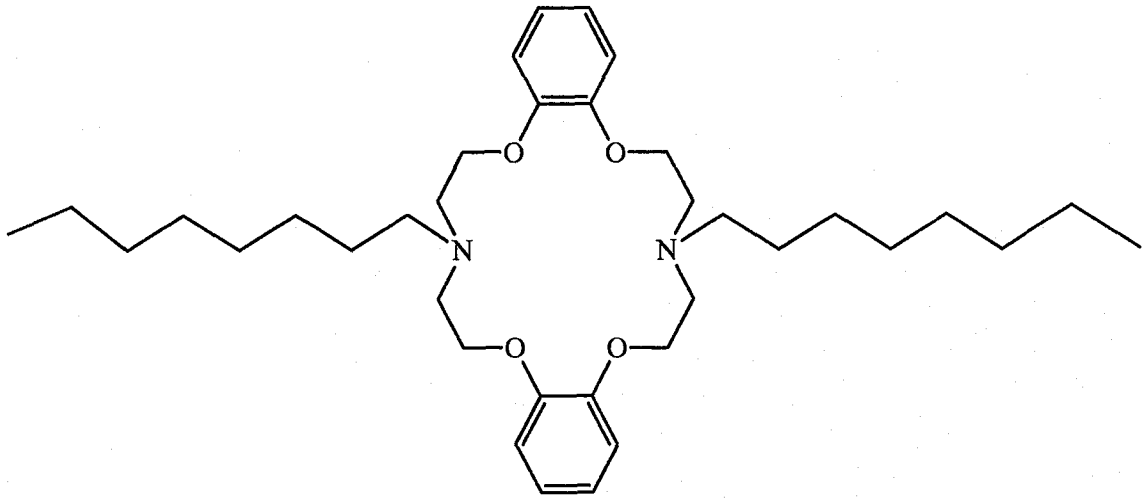
İyon deneylerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından tespit edilen kimyasal kayma değerleri Tablo 13'de verilmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından, kimyasal kaymaya uğradığı tespit edilen piklerin (örnek 1: C-D-E; örnek 3: C-D-E-F-G-H; örnek 4: C-D-E pikleri), artan iyon konsantrasyonlarına karşı ölçülen T_1 değerleri Tablo 14-16'da verilmektedir.

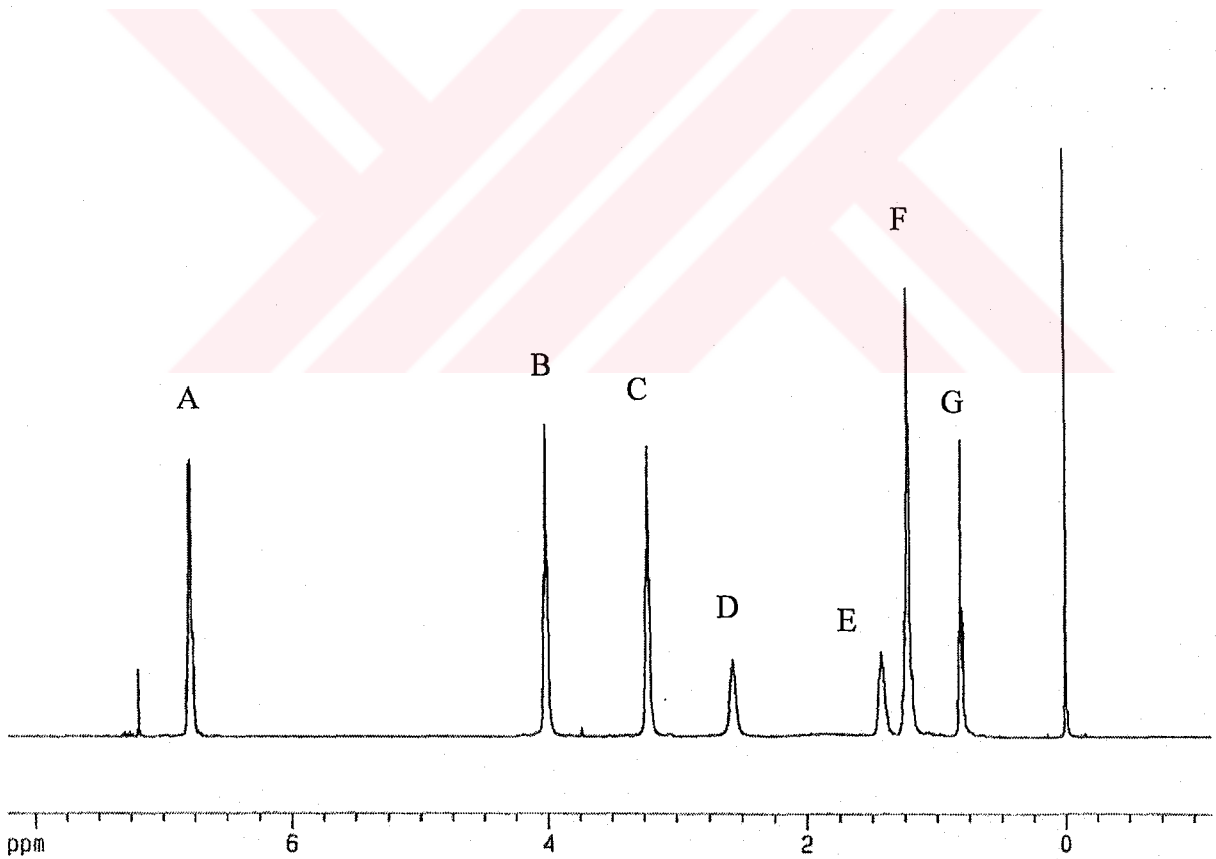
1, 3, 4 nolu örneklerden alınan spektrumlardaki piklerden kimyasal kayma gösterenlerin iyon konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafikleri şekil 5.9-5.11'de verilmektedir.



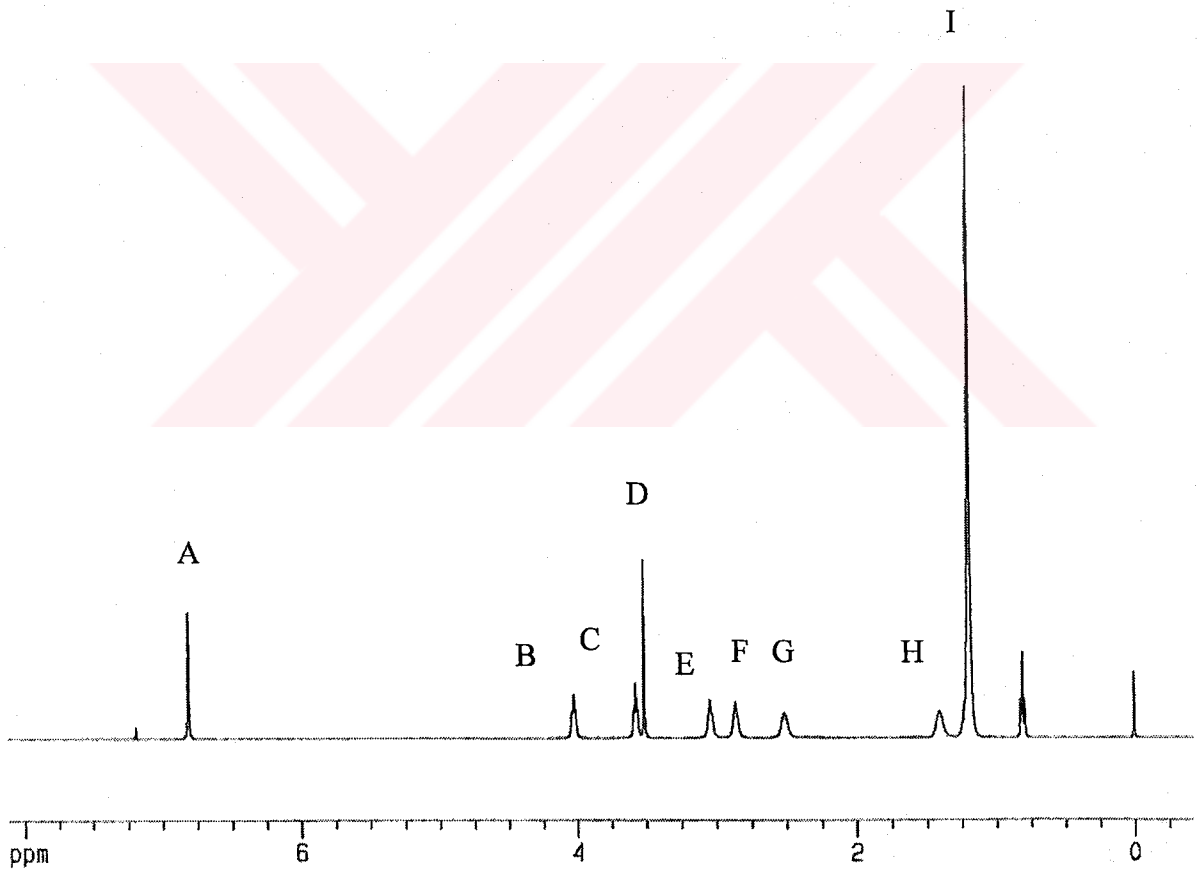
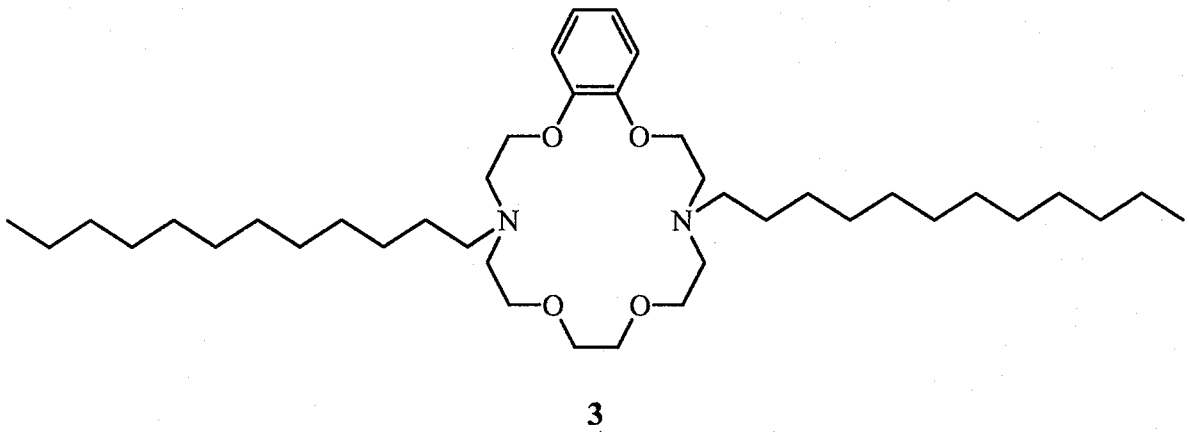
Şekil 5.1. N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in oda sıcaklığında 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B: OCH_2 ; C: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; D: NCH_2 ; E: NCH_2CH_2 ; F: CH_2 ; G: CH_3



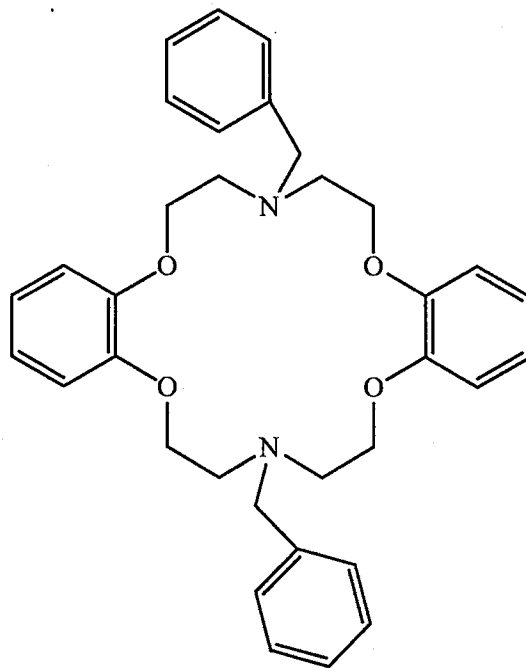
2



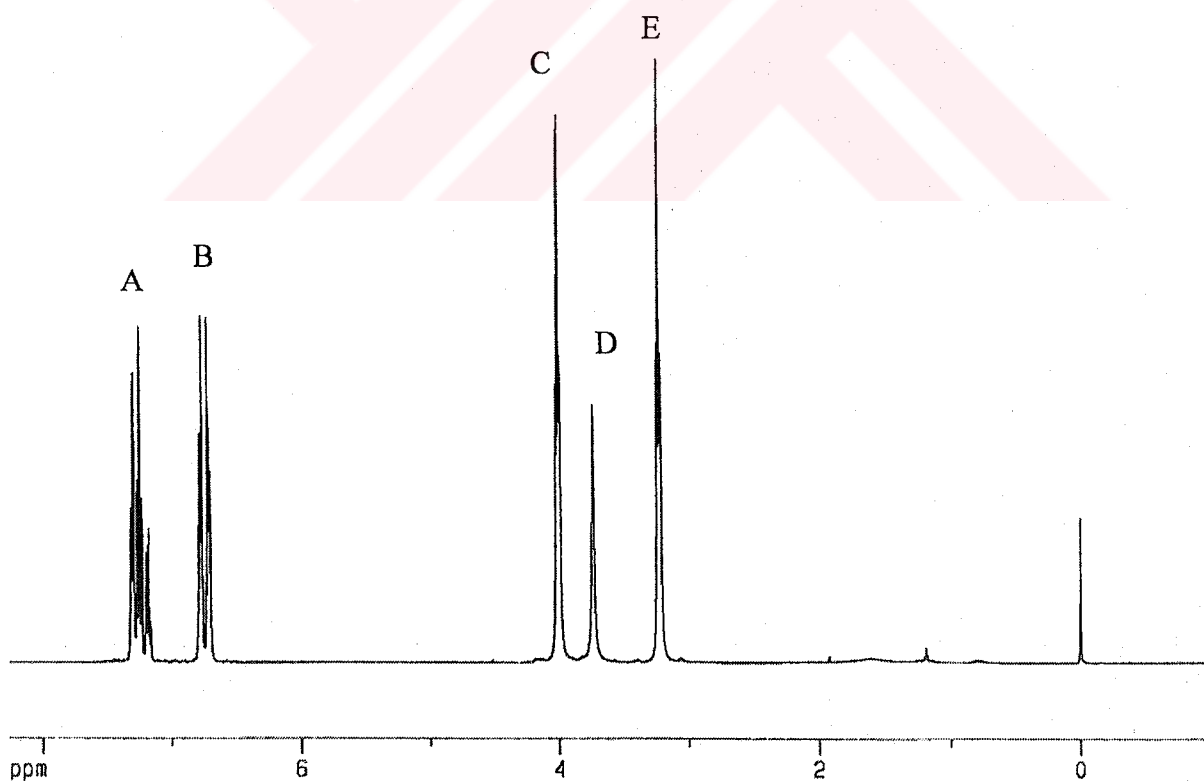
Şekil 5.2. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B: OCH_2 ; C: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; D: NCH_2 ; E: NCH_2CH_2 ; F: CH_2 ; G: CH_3



Şekil 5.3. N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B:Ar-OCH₂; C:OCH₂CH₂O; D:Ar-OCH₂CH₂N; E:NCH₂CH₂O; F:NCH₂CH₂O; G:NCH₂; H:NCH₂CH₂; I:(CH₂); K:CH₃



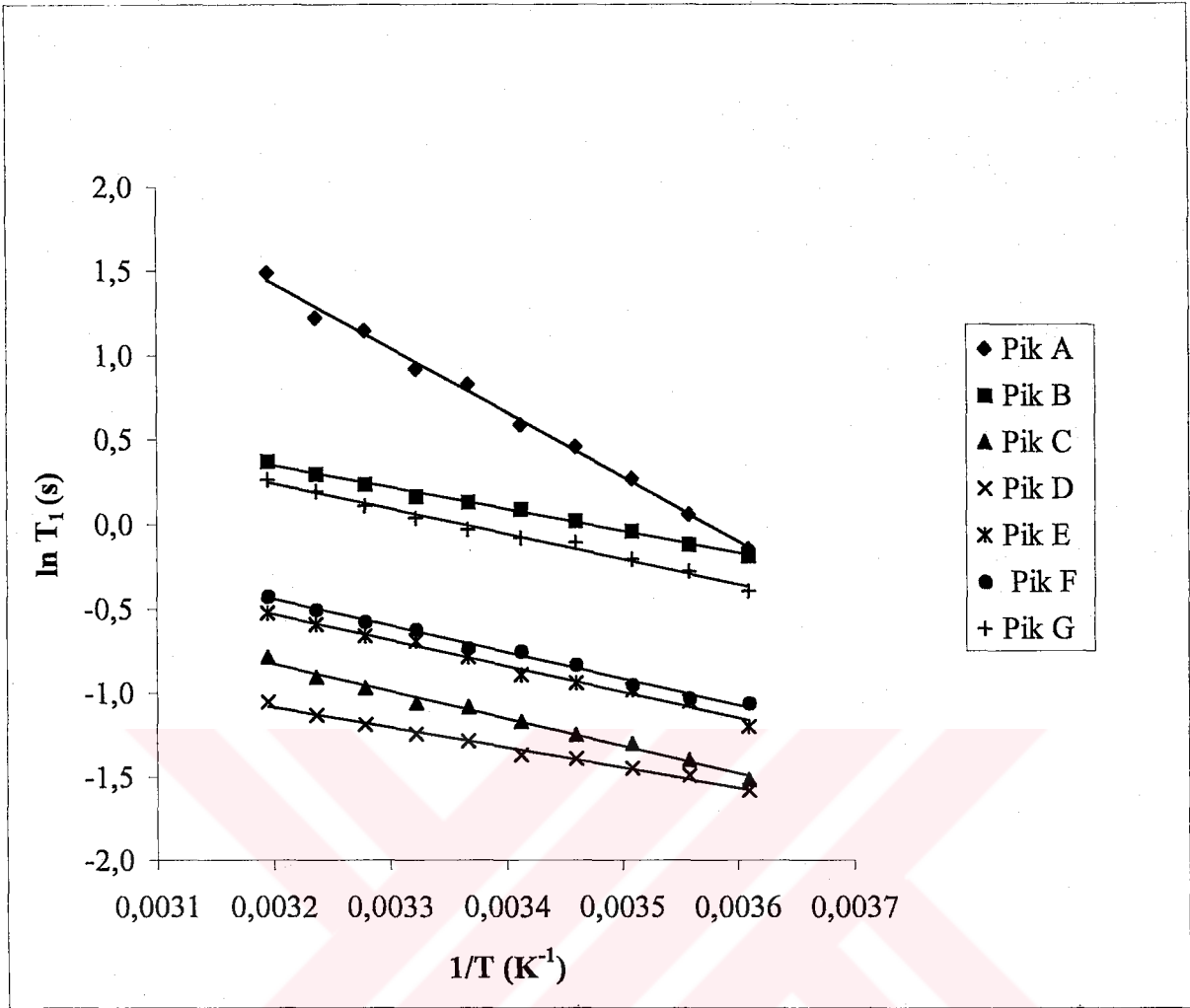
4



Şekil 5.4. N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklootadeka-2,11-dien'in oda sıcaklığında 400 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B:Ar-H; C:OCH₂; D:NCH₂; E:NCH₂CH₂O

Tablo 1. (1) N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-1) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.

T (K)	Pik A- T_1	Pik B- T_1	Pik C- T_1	Pik D- T_1	Pik E- T_1	Pik F- T_1	Pik G- T_1
313	4,442	1,451	0,456	0,350	0,592	0,654	1,302
309	3,397	1,343	0,404	0,323	0,553	0,604	1,216
305	3,152	1,266	0,379	0,305	0,516	0,562	1,112
301	2,512	1,181	0,346	0,288	0,502	0,538	1,036
297	2,291	1,140	0,339	0,276	0,457	0,481	0,968
293	1,800	1,094	0,310	0,254	0,410	0,472	0,923
289	1,584	1,020	0,287	0,249	0,390	0,437	0,897
285	1,310	0,961	0,273	0,234	0,375	0,387	0,813
281	1,062	0,887	0,246	0,225	0,349	0,357	0,757
277	0,864	0,829	0,219	0,206	0,301	0,346	0,674



Şekil 5.5. Tablo 1'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi gösteren 1 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.5 deki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\text{Pik A. } y = -3798,7x + 13,581 \quad R2 = 0,9954$$

$$\text{Pik B. } y = -1287,9x + 4,4687 \quad R2 = 0,9947$$

$$\text{Pik C. } y = -1625,2x + 4,3732 \quad R2 = 0,9897$$

$$\text{Pik D. } y = -1196,1x + 2,7428 \quad R2 = 0,9897$$

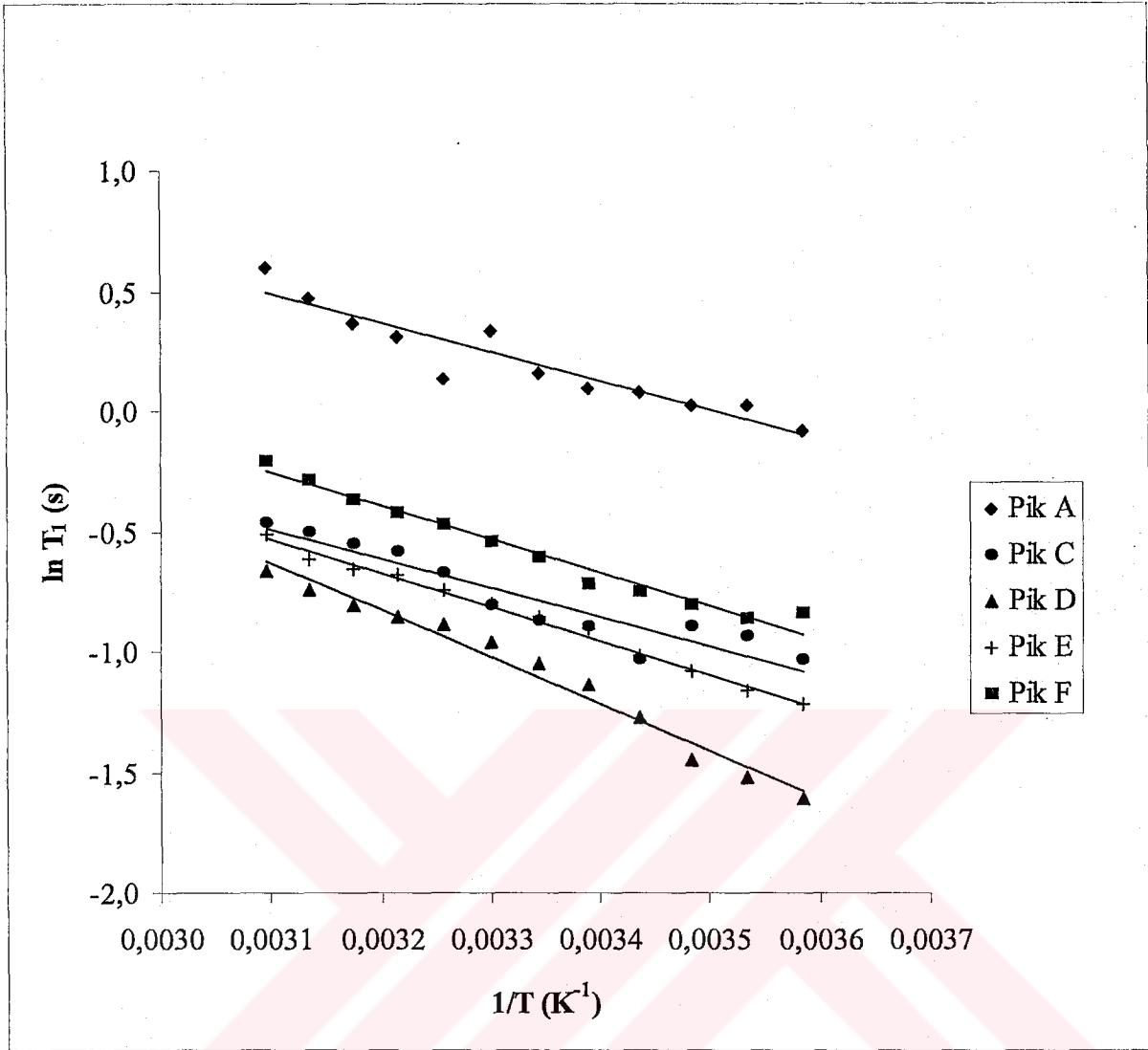
$$\text{Pik E. } y = -1543,6x + 4,4093 \quad R2 = 0,9874$$

$$\text{Pik F. } y = -1565,6x + 4,5675 \quad R2 = 0,9904$$

$$\text{Pik G. } y = -1484,7x + 4,9904 \quad R2 = 0,9891$$

Tablo 2. (2) N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene'in ¹H-NMR spektrumundaki (Şek.5-2) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T₁) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.

T (K)	Pik A-T ₁	Pik C-T ₁	Pik D-T ₁	Pik E-T ₁	Pik F-T ₁
323	1,822	0,628	0,516	0,597	0,812
319	1,601	0,603	0,474	0,542	0,751
315	1,447	0,575	0,445	0,517	0,694
311	1,369	0,556	0,425	0,505	0,656
307	1,180	0,511	0,412	0,475	0,626
303	1,175	0,447	0,384	0,449	0,579
299	1,173	0,418	0,351	0,426	0,543
295	1,098	0,408	0,321	0,404	0,488
291	1,087	0,355	0,281	0,363	0,470
287	1,026	0,370	0,235	0,339	0,444
283	1,023	0,360	0,218	0,314	0,422
279	0,922	0,355	0,201	0,296	0,431



Şekil 5.6. Tablo 2'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren 2 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.6 daki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\text{Pik A. } y = -1205,5x + 4,2244 \quad R^2 = 0,8847$$

$$\text{Pik C. } y = -1217,3x + 3,2809 \quad R^2 = 0,8943$$

$$\text{Pik D. } y = -1961,6x + 5,452 \quad R^2 = 0,9758$$

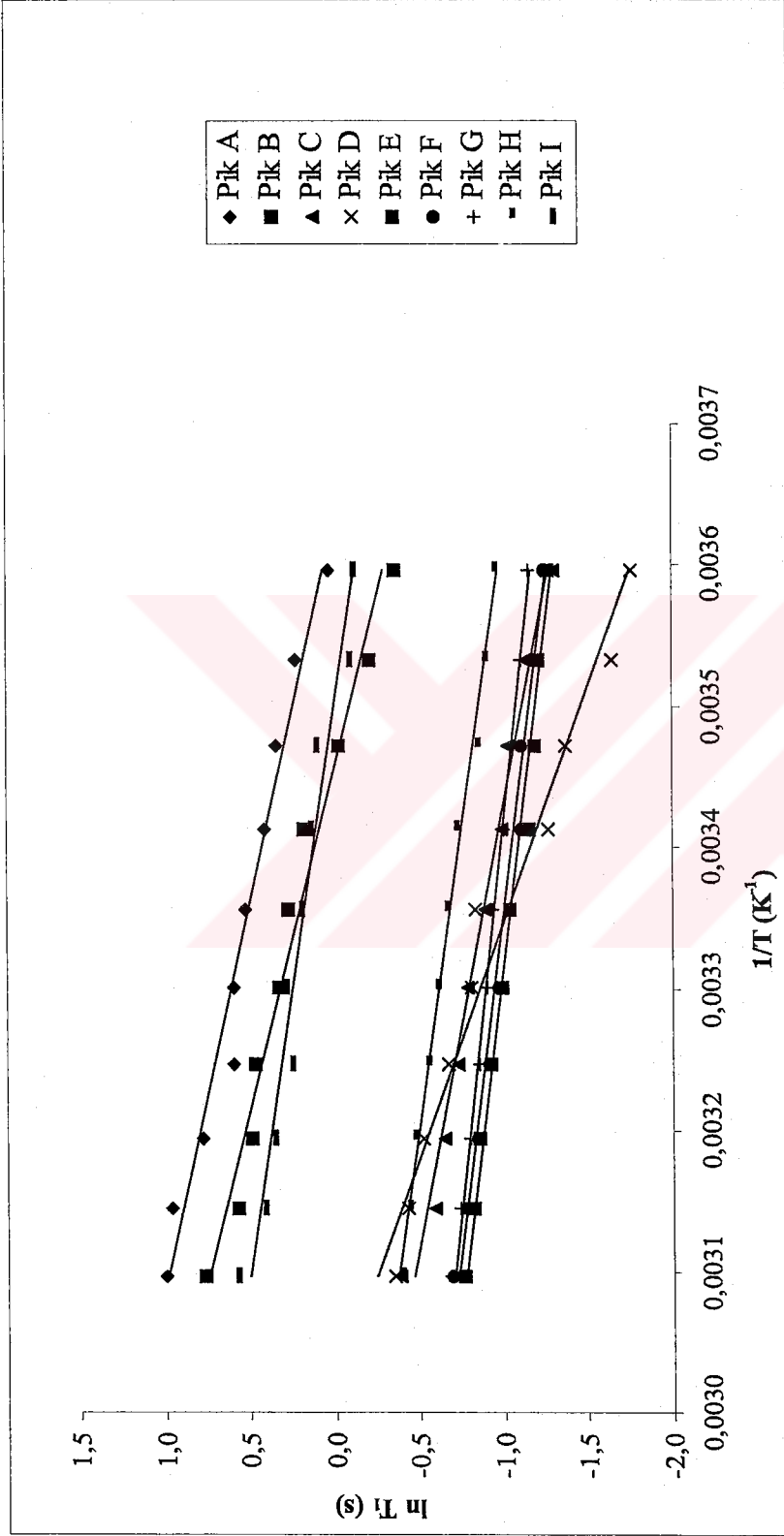
$$\text{Pik E. } y = -1404,7x + 3,8228 \quad R^2 = 0,9927$$

$$\text{Pik F. } y = -1393,7x + 4,0654 \quad R^2 = 0,9731$$

Tablo 3. (3) N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetra oksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-3)

her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.

T (K)	Pik A- T_1	Pik B- T_1	Pik C- T_1	Pik D- T_1	Pik E- T_1	Pik F- T_1	Pik G- T_1	Pik H- T_1	Pik I- T_1
323	2,719	2,138	0,682	0,704	0,470	0,502	0,506	0,677	1,763
318	2,601	1,774	0,556	0,653	0,439	0,462	0,480	0,646	1,501
313	2,184	1,630	0,524	0,596	0,424	0,431	0,452	0,621	1,423
308	1,810	1,587	0,481	0,514	0,398	0,402	0,426	0,573	1,284
303	1,811	1,385	0,456	0,445	0,373	0,382	0,405	0,544	1,321
298	1,695	1,319	0,410	0,437	0,356	0,356	0,392	0,514	1,210
293	1,513	1,201	0,373	0,282	0,316	0,331	0,366	0,484	1,145
288	1,404	0,977	0,357	0,253	0,306	0,332	0,348	0,424	1,102
283	1,247	0,811	0,325	0,193	0,299	0,309	0,332	0,407	0,906
278	1,029	0,702	0,272	0,172	0,282	0,290	0,316	0,385	0,888



Şekil 5.7. Tablo 3'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren 3 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.7'deki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir.

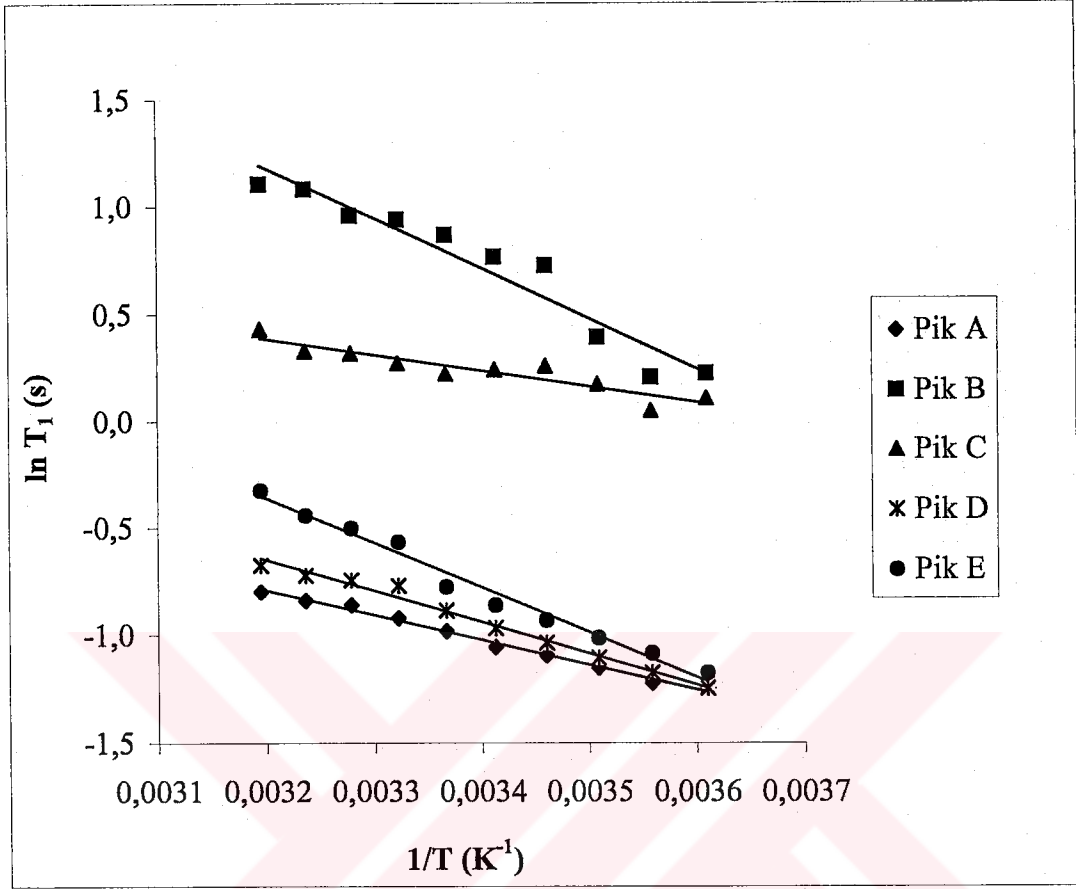
Pık A. $y = -1818,8x + 6,6119$ $R2 = 0,9734$ Pık D. $y = -2991,2x + 9,0126$ $R2 = 0,9713$ Pık G. $y = -936,44x + 2,2016$ $R2 = 0,9946$

Pık B. $y = -2073,9x + 7,1657$ $R2 = 0,9745$ Pık E. $y = -1049,5x + 2,4818$ $R2 = 0,9834$ Pık H. $y = -1176,8x + 3,2681$ $R2 = 0,9914$

Pık C. $y = -1612,9x + 4,5329$ $R2 = 0,9786$ Pık F. $y = -1053,2x + 2,5297$ $R2 = 0,9778$ Pık I. $y = -1243,8x + 4,3546$ $R2 = 0,9534$

Tablo 4. (4) N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-4) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa bağlı (T) değerleri.

T (K)	Pik A- T_1	Pik B- T_1	Pik C- T_1	Pik D- T_1	Pik E- T_1
313	0,450	3,018	1,542	0,510	0,722
309	0,432	2,948	1,393	0,486	0,643
305	0,423	2,603	1,379	0,475	0,605
301	0,398	2,557	1,316	0,463	0,567
297	0,375	2,380	1,251	0,412	0,460
293	0,348	2,152	1,277	0,380	0,422
289	0,335	2,064	1,297	0,355	0,394
285	0,316	1,485	1,193	0,331	0,363
281	0,295	1,232	1,053	0,309	0,339
277	0,288	1,254	1,116	0,288	0,309



Şekil 5.8. Tablo 4'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren 4 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.8 deki doğruların denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\text{Pik A. } y = -1148,7x + 2,8831 \quad R^2 = 0,9923$$

$$\text{Pik B. } y = -2323,0x + 8,6135 \quad R^2 = 0,9317$$

$$\text{Pik C. } y = -737,44x + 2,7463 \quad R^2 = 0,8631$$

$$\text{Pik D. } y = -1448,7x + 3,9857 \quad R^2 = 0,9860$$

$$\text{Pik E. } y = -2078,2x + 6,2878 \quad R^2 = 0,9810$$

Tablo 5. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.5'deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Pik A	$\ln T1 = 13.581 - 3798.7*1/T$
Pik B	$\ln T1 = 4.4687 - 1287.9*1/T$
Pik C	$\ln T1 = 4.3732 - 1625.2*1/T$
Pik D	$\ln T1 = 2.7428 - 1196.1*1/T$
Pik E	$\ln T1 = 4.4093 - 1543.6*1/T$
Pik F	$\ln T1 = 4.5675 - 1565.6*1/T$
Pik G	$\ln T1 = 4.9904 - 1484.7*1/T$

Tablo 6. Şekil 5.1 deki spektrum piklerinin, Şekil 5.5 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

	Pik A	Pik B	Pik C	Pik D	Pik E	Pik F	Pik G
E_a (kcal/mol)	7.55	2.56	3.23	2.38	3.07	3.11	2.95
τ_0	3.29×10^{-16}	4.42×10^{-13}	4.86×10^{-13}	2.48×10^{-12}	4.69×10^{-13}	4.00×10^{-13}	2.98×10^{-13}
τ_c	1.40×10^{-10}	0.36×10^{-10}	1.24×10^{-10}	1.47×10^{-10}	0.91×10^{-10}	0.84×10^{-10}	0.47×10^{-10}

Tablo 7. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.6'daki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Pik A	$\ln T1 = 4.2244 - 1205.5*1/T$
Pik C	$\ln T1 = 3.2809 - 1217.3*1/T$
Pik D	$\ln T1 = 5.4520 - 1961.6*1/T$
Pik E	$\ln T1 = 3.8228 - 1404.7*1/T$
Pik F	$\ln T1 = 4.0654 - 1393.7*1/T$

Tablo 8. Şekil 5.2 deki spectrum piklerinin, Şekil 5.6 dan hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

	Pik A	Pik B	Pik C	Pik D	Pik E	Pik F	Pik G
E_a (kcal/mol)	2.40	xxx	2.42	3.90	2.79	2.77	xxx
τ_0	3.81×10^{-12}	xxx	1.45×10^{-12}	1.65×10^{-13}	8.41×10^{-13}	6.60×10^{-13}	xxx
τ_c	2.33×10^{-10}	xxx	9.24×10^{-11}	1.33×10^{-10}	1.02×10^{-10}	7.68×10^{-11}	xxx

Tablo 9. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.7 deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Pik A	$\ln T1 = 6.6119 - 1818.8*1/T$
Pik B	$\ln T1 = 7.1657 - 2073.9*1/T$
Pik C	$\ln T1 = 4.5329 - 1612.9*1/T$
Pik D	$\ln T1 = 9.0126 - 2991.2*1/T$
Pik E	$\ln T1 = 2.4818 - 1049.5*1/T$
Pik F	$\ln T1 = 2.5297 - 1053.2*1/T$
Pik G	$\ln T1 = 2.2016 - 936.44*1/T$
Pik H	$\ln T1 = 3.2681 - 1176.8*1/T$
Pik I	$\ln T1 = 4.3546 - 1243.8*1/T$

Tablo 10. Şekil 5.3 deki spectrum piklerinin, Şekil 5.7 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

	Pik A	Pik B	Pik C	Pik D	Pik E	Pik F	Pik G	Pik H	Pik I
E_a (kcal/mol)	3.60	4.12	3.21	5.94	2.09	2.09	1.86	2.34	2.47
τ_0	3.51×10^{-13}	2.97×10^{-14}	4.14×10^{-13}	4.69×10^{-15}	3.22×10^{-12}	3.06×10^{-12}	4.25×10^{-12}	1.47×10^{-12}	4.94×10^{-13}
τ_c	1.75×10^{-10}	3.52×10^{-11}	1.02×10^{-10}	1.27×10^{-10}	1.15×10^{-10}	1.11×10^{-10}	1.04×10^{-10}	8.15×10^{-11}	3.45×10^{-11}

Tablo 11. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.8 deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Pik A	$\ln T1 = 2.8831 - 1148.7*1/T$
Pik B	$\ln T1 = 8.6135 - 2323.0*1/T$
Pik C	$\ln T1 = 2.7463 - 737.44*1/T$
Pik D	$\ln T1 = 3.9857 - 1448.7*1/T$
Pik E	$\ln T1 = 6.2878 - 2078.2*1/T$

Tablo 12. Şekil 5.4 deki spectrum piklerinin, Şekil 5.8 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

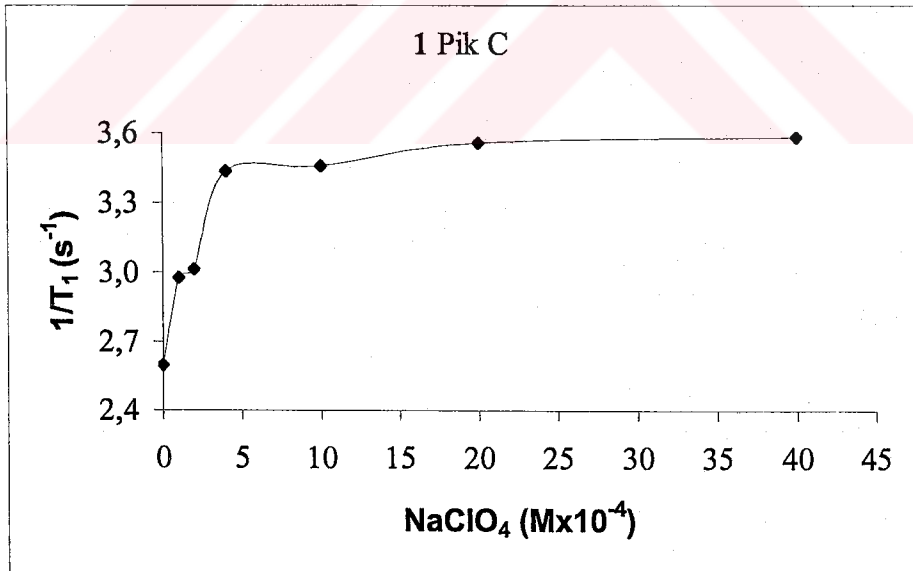
	Pik A	Pik B	Pik C	Pik D	Pik E
E_a (kcal/mol)	2.28	4.62	1.47	2.88	4.13
τ_0	1.20×10^{-12}	4.72×10^{-14}	2.46×10^{-12}	7.15×10^{-13}	7.15×10^{-14}
τ_c	6.05×10^{-11}	1.31×10^{-10}	3.06×10^{-11}	1.00×10^{-10}	8.60×10^{-11}

Tablo 13. CD₃CN içinde NaClO₄ konsantrasyonlarında makrosiklik protonların (H-1-H-6), ¹H kimyasal kayması.

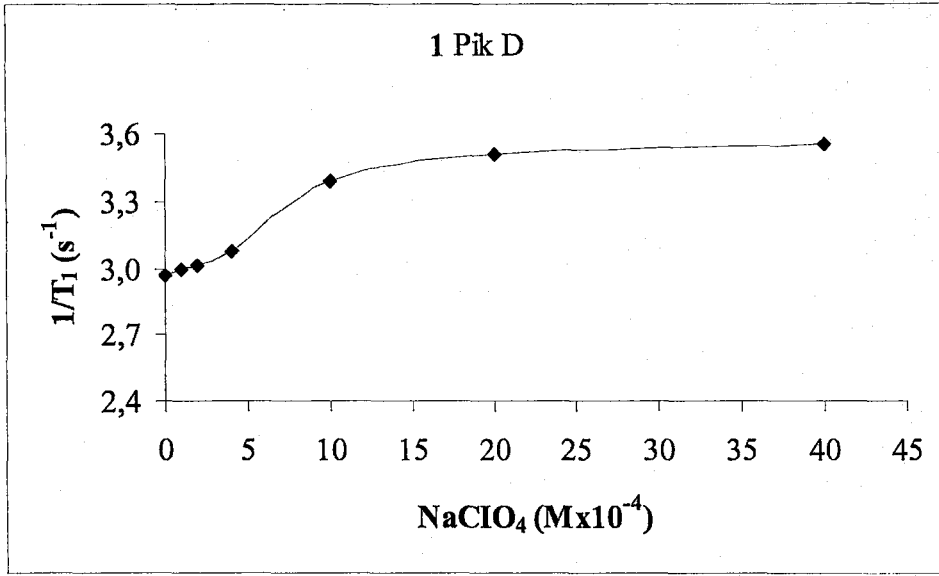
Serbest Crown 1	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
δ(ppm)	3.99	3.20	2.53	---	---	---
Δδ(ppm) [NaClO ₄]/ [Crown]:1:1	0.16	-0.23	0.05			
Serbest Crown 4	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
δ(ppm)	4.00	3.23	3.73	---	---	---
Δδ(ppm) [NaClO ₄]/ [Crown]:1:1	0.19	-0.25	-0.01	---	---	---
Serbest Crown 3	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
δ(ppm)	4.13	3.01	2.47	2.86	3.55	3.51
Δδ(ppm) [NaClO ₄]/ [Crown]:1:1	0.05	0.21	0.03	-0.21	-0.02	0.06

Tablo 14. (1) N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in, $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki C-D-E piklerinin (Şek.5-1) farklı iyon (NaClO_4) konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı (T_1) değerleri.

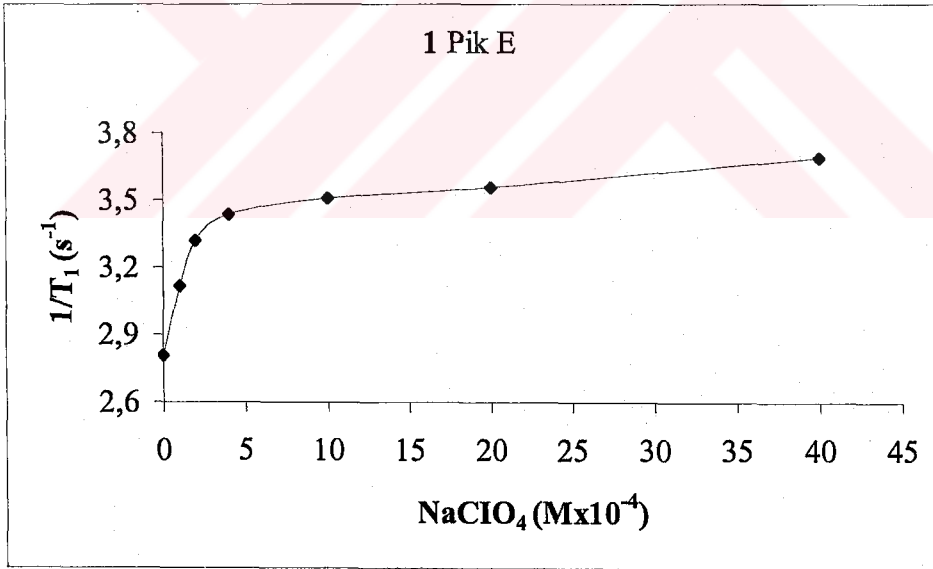
NaClO_4 ($\text{Mx}10^{-4}$)	Pik C- T_1	Pik D- T_1	Pik E- T_1
0	0,385	0,337	0,356
1	0,336	0,334	0,321
2	0,332	0,332	0,301
4	0,291	0,325	0,291
10	0,289	0,295	0,285
20	0,281	0,285	0,281
40	0,279	0,281	0,271



Şekil 5.9.a. Tablo 14'deki pik C için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.



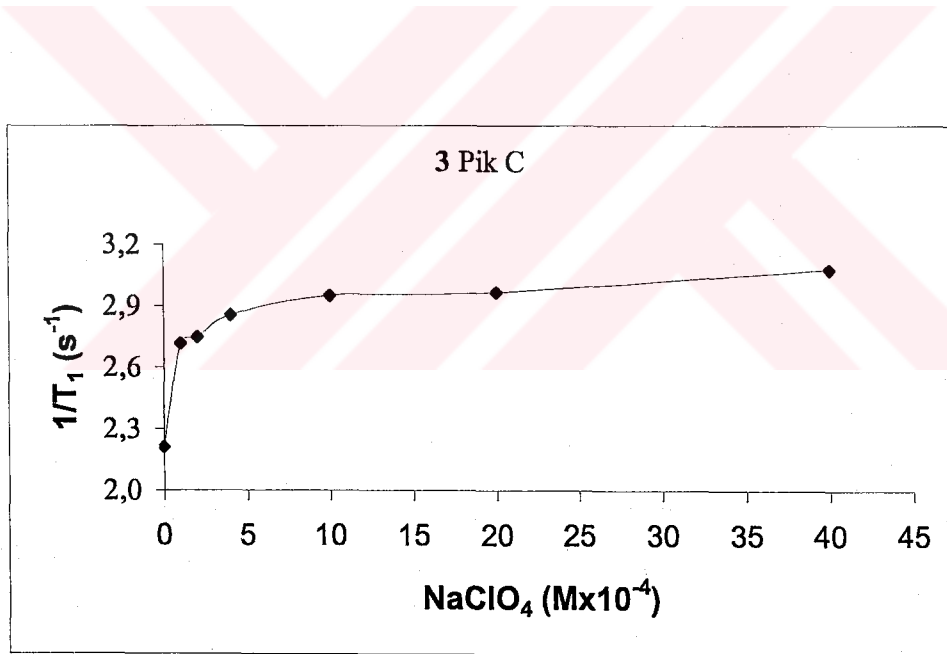
Şekil 5.9.b. Tablo 14'deki pik D için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



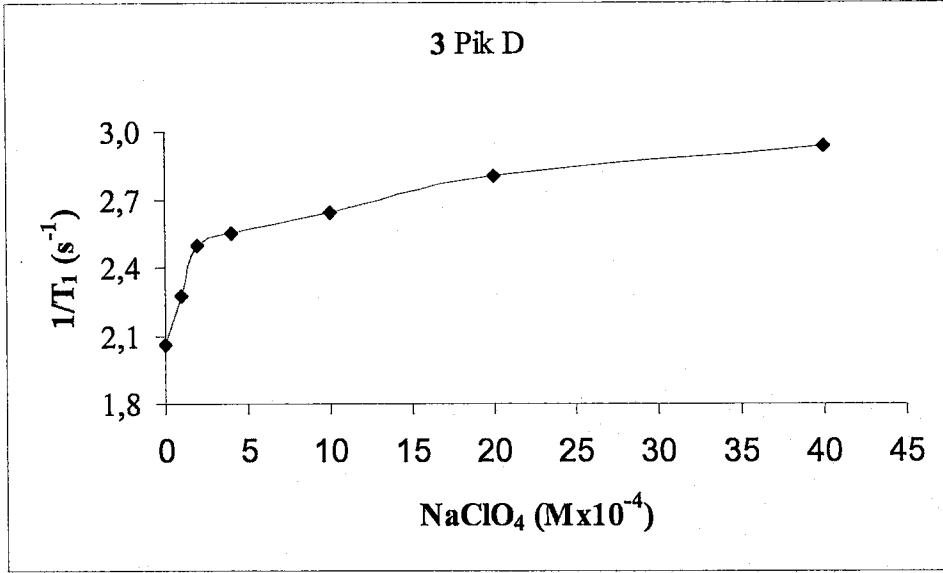
Şekil 5.9.c. Tablo 14'deki pik E için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.

Tablo 15. (3) N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetra oksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki C-D-E-F-G-H piklerinin (Şek.5-3) farklı iyon (NaClO_4) konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı (T_1) değerleri.

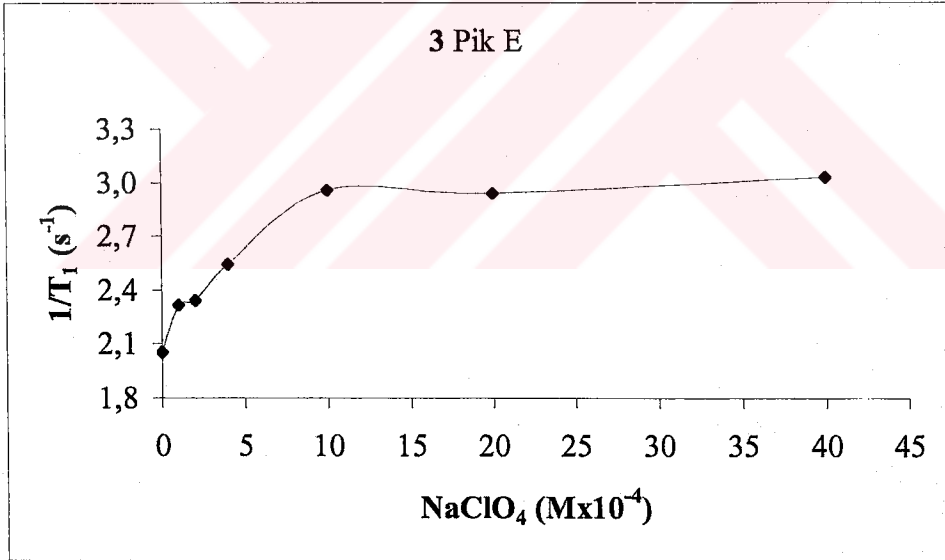
NaClO_4 ($\text{Mx}10^{-4}$)	Pik C- T_1	Pik D- T_1	Pik E- T_1	Pik F- T_1	Pik G- T_1	Pik H- T_1
0	0,452	0,485	0,487	0,357	0,391	0,399
1	0,368	0,440	0,432	0,341	0,382	0,391
2	0,364	0,400	0,427	0,334	0,369	0,398
4	0,350	0,392	0,393	0,327	0,345	0,364
10	0,339	0,378	0,338	0,314	0,308	0,328
20	0,337	0,357	0,340	0,321	0,301	0,301
40	0,325	0,340	0,330	0,312	0,293	0,278



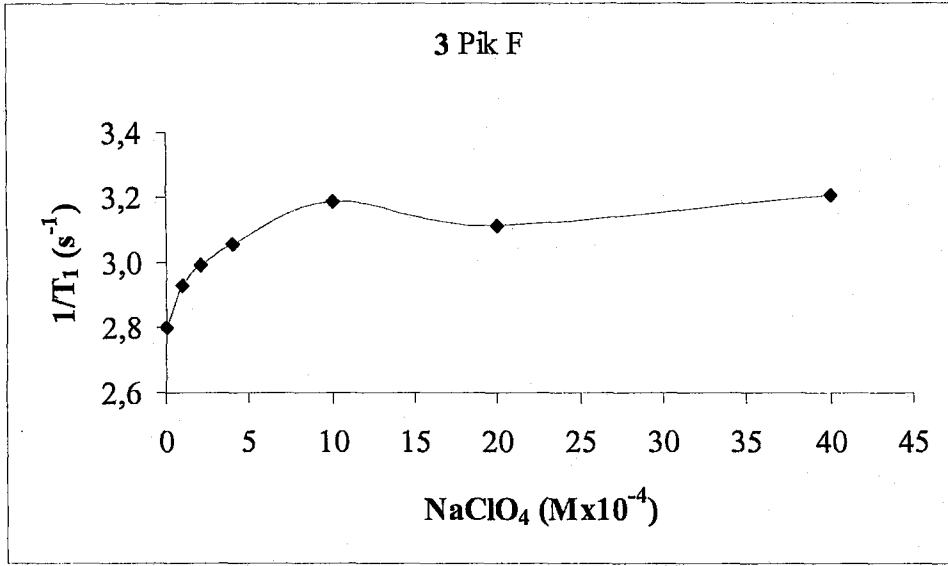
Şekil 5.10.a. Tablo 15'deki pik C için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.



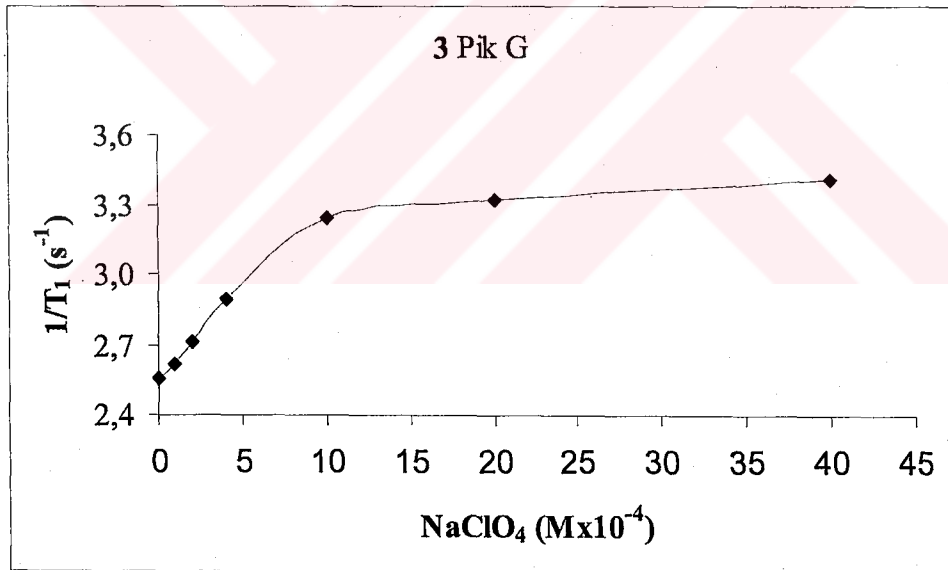
Şekil 5.10.b. Tablo 15'deki pik D için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



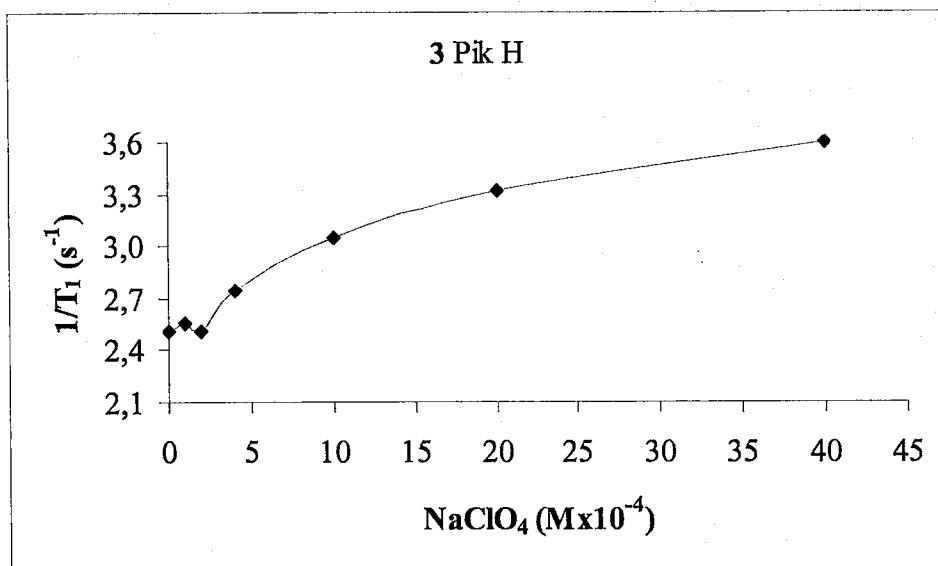
Şekil 5.10.c. Tablo 15'deki pik E için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



Şekil 5.10.d. Tablo 15'deki pik F için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



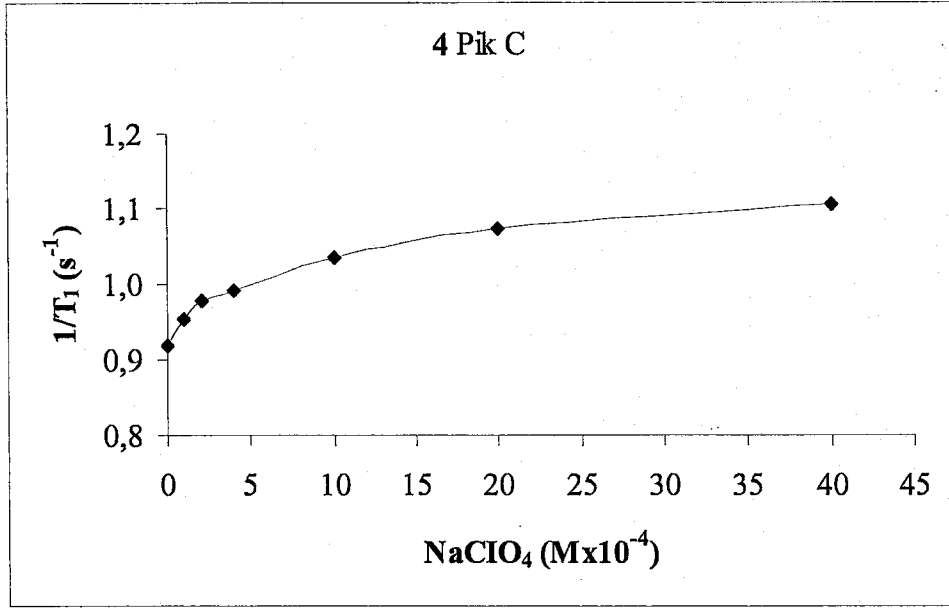
Şekil 5.10.e. Tablo 15'deki pik G için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



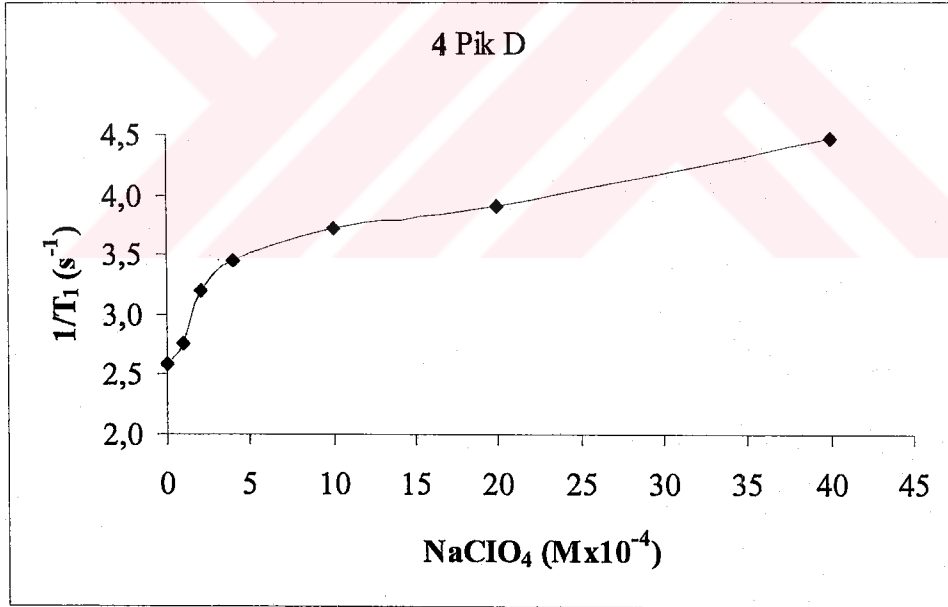
Şekil 5.10.f. Tablo 15'deki pik H için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.

Tablo 16. (4) N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in ¹H-NMR spektrumundaki C-D-E piklerinin (Şek.5-4) farklı iyon (NaClO₄) konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı (T₁) değerleri.

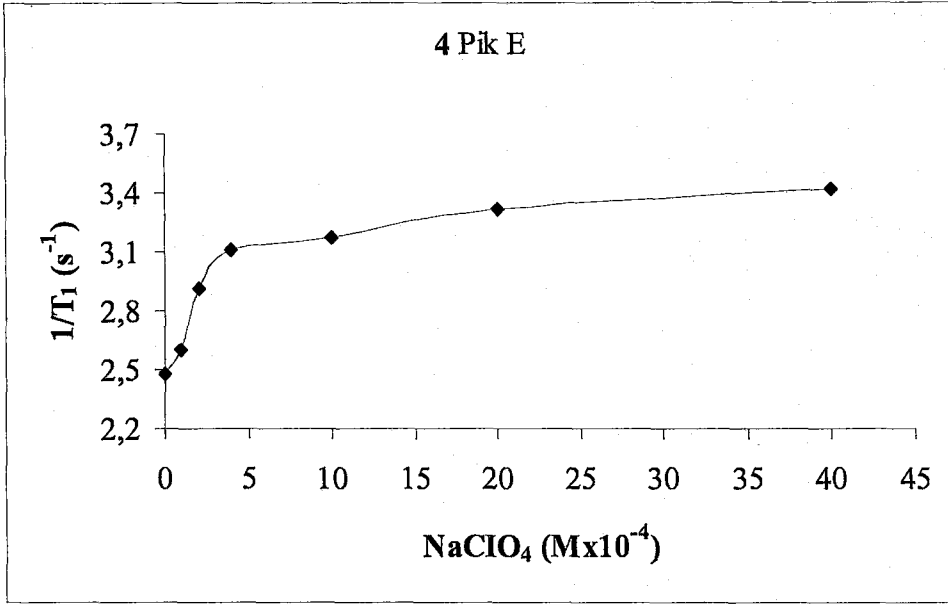
NaClO ₄ (Mx10 ⁻⁴)	Pik C-T ₁	Pik D-T ₁	Pik E-T ₁
0	1,087	0,387	0,403
1	1,049	0,363	0,384
2	1,023	0,312	0,343
4	1,008	0,289	0,321
10	0,967	0,268	0,315
20	0,931	0,256	0,301
40	0,904	0,224	0,292



Şekil 5.11.a. Tablo 16'daki pik C için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



Şekil 5.11.b. Tablo 16'deki pik D için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.



Şekil 5.11.c. Tablo 16'daki pik E için NaClO₄ konsantrasyonuna karşı 1/T₁ grafiği.

TARTIŞMA

Moleküler Dinamik Tartışması

İncelediğimiz crown eterlerin tümünün proton ihtiva eden halkalarında CH₂ ve CH₃ grupları mevcuttur. Dipol-dipol etkileşimi varsayımına dayanan durulma mekanizması hesabının, 3.51 Solomon-Bloembergen denklemlerini verdiğini biliyoruz. $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / RT)$ olarak alındığından, 3.51 denklemindeki $\ln T_1$ 'in, $1/T$ ye göre grafiğinin doğrusal ilişki vermeyeceği açıktır. Ancak, kesim 4.3 de yaptığımız çözümlerden anlaşılacağı üzere $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ (aşırı daralma durumu) olduğu zaman, 3.51 denklemlerinden, $\ln T_1$ ile $1/T$ arasında eksi eğimli doğrusal bir ilişki elde edilir. Deneysel verilerimizdeki $\ln T_1$ 'in, $1/T$ ye göre grafiği hep doğrusal ve elde edilen tüm doğruların eğimi eksidir. Bu bulgulardan, ilk çıkardığımız sonuç, durulma olayının aşırı daralma koşulunda (extreme narrowing condition) meydana geldiğidir. Zaten tablolarda verilen τ_c değerleride bunu doğruluyor.

İkinci olarak 6-12 arasındaki tablolardan görüldüğü üzere ilk üç crown eter türündeki benzer grupların aktivasyon enerjileri (E_a) ve τ_c değerleri birbirine oldukça yakındır. Aslında, dördüncü tür crown eterdeki benzer grupların aktivasyon enerjileri de bu gruplarınkine yakın ancak biraz daha küçüktür. Diğer yandan Şekil 5.1 ve 5.2, kollardaki farklılıkları dışında tamamen benzer molekülleri ve benzer simetriyi temsil ediyor. Şekil 5.3 de ise halkalardan biri azalmakta ve zincir sayısı artmaktadır. Her üç moleküldeki yapı farklarına ve üçüncü molekülün, ilk ikisinden farklı olan simetrik yapısına rağmen, grupların aynı τ_c ve aktivasyon enerjilerine sahip olmaları benzer bir harekete maruz kaldıklarını gösteriyor. Bu hareket simetri ile ilgili olamaz. Öyle ise geriye moleküler takla kalıyor. Moleküler taklada, doğal olarak moleküller üzerindeki bütün gruplar aynı harekete maruz kalacak ve τ_c 'leri de aynı olacaktır. Bir simetri eksen etrafındaki dönmede de benzer bir yorum beklenebilir. Ancak, üç nolu crown eterin τ_c değerlerinin, bir ve iki nolu crown eterlerle aynı çıkması ve simetrisinin de bunlardan farklı olması bu ihtimali zayıflatıyor. Eğer simetri eksen etrafındaki dönme, bu olaya yol açsaydı, üç nolu molekülün τ_c ve aktivasyon enerjilerinin farklı olması gerekirdi.

Dördüncü crown eterde ise yine moleküler takla söz konusu olabilir. τ_c değerlerinin bu kez daha küçük olması, molekülün kompaktlığı ile yorumlanabilir.

Yukarıda verilen açıklamanın, Solomon-Bloembergen tarafından kullanılan çiftlenmiş (paired) dipollere ve benzer grupların dipol-dipol etkileşimine dayandığını belirtmeliyiz (34).

Ancak, benzer olmayan grupların etkileşimi (örneğin CH etkileşimi) ve multidipol çiftlenimi de söz konusu olabilir (7). Bu durumda teorinin değiştirilmesi gerekmektedir. Ancak elde ettiğimiz doğrusal ilişki, bu paragrafta anlatılan etkileşme ihtimallerini oldukça zayıflatmaktadır. Çünkü multidipol etkileşmelerin varlığında, durulma zamanları bir çok $J(\omega)$ 'ların toplamı olarak yazılır ve her bir $J(\omega)$ 'ya farklı τ_c değeri girer. Böyle bir durumda da doğrusal ilişki elde edemeyiz. Ancak bu tür etkileşimlerin tümünün aynı τ_c ile ortaya çıktığını varsayarsak doğrusal ilişkiye varabiliriz. Bu da çok anlamlı görünmemektedir.

Durulmanın başka mekanizmalardan da meydana gelme olasılığı vardır. Örneğin, zincir üzerindeki gruplar bir çeşit harekete (zincirin bükülüp açılması gibi), halkadaki protonlar başka bir çeşit harekete (simetri etrafında dönmeler gibi) ve zincir ile halka arasındaki gruplar ise başka bir tür hareketlere (makaslama, genişleyip daralma gibi) sahip olabilirler. Bu hareket türleri tesadüfen aynı τ_c değerine yol açabilirler. Ancak, ^{13}C ve kristalografi çalışmaları, yan kolların ve halkaların makrosiklik halkaya sıkıca bağlandığını, halkalara ve yan kollara bağlı grupların da bağlantılarının sıkı olduğunu göstermektedir (11). Bu ise grupların iç hareketlerine dayalı durulma mekanizması yorumunu zayıflatmaktadır. Bunlara ilaveten CH_3 grubu üç tane proton ihtiva ettiğinden çiftlenmiş dipol etkileşiminin de değiştirilmesi gerekebilir.

İyon Bağlanma Deneylerinin Tartışması

Makrosiklik halkanın alifatik protonları benzen rezonansından dolayı iyi ayrılmış ve iyi çözülmüş sinyallerdir. 3 nolu bileşikteki H-1 (CH_2) protonları H-5 (3.55ppm) ve H-6 (3.51 ppm) protonlarına göre benzenin anisotropi etkisinden dolayı daha düşük alana (4.13 ppm) kaymıştır. NaClO_4 'in CD_3CN çözeltisi içindeki crown eter çözeltisine ilavesi ile yaklaşık bütün protonlar düşük alana kayarken NCH_2 protonları yüksek alana kaymıştır. Proton rezonanslarının düşük alana kaymasına aşağıdaki nedenler sebep gösterilebilir (35,36).

- a. Alkali metal katyonunun kavite içinde crown eter ile kompleksleşmesiyle oluşan alkali metal katyonunun elektriksel alan etkisi (37,38).
- b. Kompleksleşme sonucu halkadaki oksijen ve azot atomlarının artan elektron çekimi sonucu çalışılan protona komşu karbon atomunun yükündeki değişim. (Bu tür etki indüktif ve mezomerizm yoluyla crown eterlerin bağlanma gücünü kontrol ettiği bilinmektedir) (39,40).
- c. Kompleksleşme esnasında, konformasyonel değişimler.
- d. Ortam etkisi.

Crown Eter-İyon Konsantrasyonu Tartışması

İyon (NaClO_4) konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiklerinden (Şekil 5.9-5.11) iki durum tesbit edilebilir.

a. Grafiklerden görüldüğü üzere belli bir konsantrasyondan sonra $1/T_1$ durulma oranı değişmemektedir. Bunun anlamı, madde artık iyon bağlamamaktadır ve iyon bağlama doygunluğa erişmiştir.

b. Bazı piklerde (Şekil 5.9.c-Şekil 5.10.b.f.-Şekil 5.11.a.b.c) iyon konsantrasyonu artışına karşı $1/T_1$ yavaş da olsa artmaktadır. Bu artış ise maddenin iyon bağlamaya devam ettiğini vurgulamaktadır.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Sıcaklığa Bağlı T_1 Ölçümleri Sonuçları

1. Teori ile deneyin benzeşiminden, durulmanın $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$ koşulunda meydana geldiği görülüyor.
2. Simetrisi farklı moleküllerdeki benzer grupların ve hatta bir molekül üzerindeki farklı grupların aynı τ_c değerine sahip olmaları, durulma mekanizmasının moleküler takladan ileri geldiğini ilham etmektedir.

İyon Bağlanması Sonuçları

NMR titrasyon yöntemiyle elde edilen ^1H -NMR spektrumlarından görüldüğü gibi kompleksleşmeye işaret eden kimyasal kaymalar gözlenmektedir.

Bu kaymalar tablo 13'de verilmiştir.

Crown Eter-İyon Konsantrasyonunun T_1 Ölçümleri Sonuçları

İyon (NaClO_4) konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ 'in değişmesi maddeye iyon bağlandığını kanıtlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *29*, 7017.
2. Pedersen, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *29*, 2495.
3. Hu, J., Barbour L. J., Ferdani, R., Gokel, G. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 1806-1807.
4. W. J. Orwille-Thomas, *Internal Rotations in Molecules*, W.J. Orwille-Thomas, Ed. London, **1974**, p.1-18.
5. Dagfinn W. Aksnes, Liudvikas Kimtys, *Molecular motions in the liquid and solid phases of 3,3'-dichloropivalic acid studied by high-field multinuclear magnetic resonance. J. Mol. Struct.* **1999**, *477*, 61-70.
6. P. K. Rajan, B. Jagadeesh, K. Venu and V. S. S. Sastry, *Molecular Dynamics in [(C₂H₅)₄N]₆ Bi₈Cl₃₀ through Proton NMR Studies. Phase Transit.* **1993**, *44*, 227-233.
7. B. V. S. Murthy, K. P. Ramesh, and J. Ramakrishna, *NMR Study of Molecular Dynamics in Trimethyl Ammonium Hexabromo Selenate [NH(CH₃)₃]₂SeBr₆]. Phy. Stat. Sol.* **1994**, (a) *142*, 219.
8. Yoshihiro Furukawa, ¹H NMR and ³⁵Cl NQR spin-lattice relaxation study of molecular motion in solid trimethylamine-trichloroborane complex. *J. Mol. Struct.* **1994**, *318*, 101-105.
9. B. V. S. Murthy, K. P. Ramesh, and J. Ramakrishna., *Proton NMR study of Molecular Dynamics and Phase Transitions in Trimethyl Ammonium Hexachloro Plumbate [NH(CH₃)₃]₂PbCl₆. Phys. Stat. Sol.* **1999**, (b) *213*, 449.
10. B.V.S. Murthy, K. P. Ramesh, and J. Ramakrishna., *NMR Study of Molecular Dynamics and Phase Trantions in Dimethyl Ammonium Hexabromo Selenate [NH₂(CH₃)₂]₂SeBr₆. J. Phys. Chem. of Solids.* **2000**, *61*, 961-968.
11. Yi Li ve Luis Echegoyen., *Enantiomeric Recognition between Chiral Triazole-18-crown-6 Ligands and Organic Ammonium Cations Assessed by ¹³C and ¹H NMR relaxation Times J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6539-6542.
12. 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.
13. Kaifer, A., Durst, H., Echegoyen, L., Dishong, D. M., Deepa, M. G., Gokel, G. W. *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 3195.
14. Lehn, J. M., Kintzinger, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3313.
15. (a) Popov, A. I. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 101. (b) Fedarko, M. C. *J. Magn. Reson.* **1973**, *12*, 30.

16. Alan G. Marshall, Paul G. Schmidt ve Brian D. Sykes., Effect of Internal Rotation on Nuclear Magnetic Relaxation Times for Macromolecules. *Biochemistry.*, **1972**, vol.11, 21.
17. Paul S. Hubbard., Theory of Nuclear Magnetic Relaxation by Spin-Rotational Interactions in Liquids. *Physical Review.*, **1963**, vol. 131.
18. Li Y., Echegoyen L., Martinez-Diaz M. V., Mendoze J. D., Torres T. J., *Org. Chem.*, **1991**, 56, 4193.
19. Davidson R. B., Dalley N. K., Izatt R. M., Bradshaw J. S., Campana C. F., *Isr. J. Chem.*, **1985**, 25, 33.
20. Davidson R. B., Bradshaw J. S., Jones B. A., Dalley N. D., Christensen J. J., Izatt R. M., Morin F. G., Grant D. M., *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 353.
21. Izatt R. M., Zhu C. Y., Huszthy P., Bradshaw J. S., Enantiomeric Recognition in Macrocycle-Primary Ammonium Cation Systems. In *Crown Compounds: New York 1992*.
22. Kumpf R. A., Dougherty D. A., *Science* **1993**, 261, 1708.
23. Kobayashi K., Asakawa Y., Kikuchi Y., Toi H., Aoyama Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2648.
24. D. Vijayaraghavan ve J. Ramakrishna., Pulsed NMR study of molecular motions and phase in $[N(CH_3)_4]PbX_3$ (X=Cl, Br, I). *Spectrochimica Acta*, **1993**, Vol.49A, 8, 1121-1129
25. D. W. Aksnes ve L. Kimtys., NMR relaxation and self-diffusion studies of H-bond exchange and molecular motion in pivalic acid and binary solutions of pivalic acid and carbon tetrachloride. *J. Mol. Struct.* **1994**, 322, 187-194.
26. P. Tekeli, Dynamics of Macromolecular Chains in Solutions. A Model of Local Motion in a Polycarbonate., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2544-2550.
27. D. K. Green ve J. G. Powles., 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**, vol. 85.
28. Adam Rachocki, Jadwiga Tritt-Goc ve Narcyz Pislewski., NMR study of molecular dynamics in selected hydrophilic polymers. *Solid State Mag. Reson.* **2004**, 25, 42-46.
29. K. Larsson ve Tegenfeldt., A nuclear Magnetic Resonance Study of the Mobility of Water Molecules in $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$. *Journal of Molecular Struct.*, **1988**, 178, 315-321.
30. Ryozyo Kitamaru., Nuclear Magnetic Resonance. Principles and Theory., Newyork, **1990**.
31. C. P. Slichters, Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Newyork, **1980**.
32. Derek Shaw., Fourier Transform NMR Spektroskopy., Amsterdam-Oxford-Newyork, **1976**.

33. G. Topal, N. Demirel, M. Toğrul, Y. Turgut and H. Hoşgören, Facile Synthesis of Mono and Dibenzo N,N'-Disubstituted Diaza 18-Crown-6 Derivatives, *J. Heterocyclic Chem.* **2001**, *38*, 281-284.
34. A. Abragam., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, **1961**.
35. D. Live, S.I. Chan., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3769, (1976).
36. E. Kleinpeter, M. Gabler, W. Schroth, J. Mattinen, K. Pihlaja., *Magn. Reson. Chem.*, *26*, 387, (1988).
37. J. C. Lockhart, M. B. McDonnell, P. D. Tyson., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2153, (1983).
38. K. Torizuka, T. Sato., *Org. Magn. Reson.*, *12*, 190, (1979).
39. J. Dale, *Isr. J. Chem.*, **20**, 3, (1980).
40. R. Ungaro, B. ElHaj, J. Smid., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5198, (1988).



TABLO LİSTESİ

Tablo 1. (1) N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-1) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.

Tablo 2. (2) N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,-benzosiklo oktadek-2-ene'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-2) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.

Tablo 3. (3) N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetra oksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-3) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa (T) bağlı değerleri.

Tablo 4. (4) N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki (Şek.5-4) her bir pik için spin-örgü durulma zamanının (T_1) sıcaklığa bağlı (T) değerleri.

Tablo 5. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.5'deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Tablo 6. Şekil 5.1 deki spektrum piklerinin, Şekil 5.5 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

Tablo 7. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.6'daki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Tablo 8. Şekil 5.2 deki spectrum piklerinin, Şekil 5.6 dan hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

Tablo 9. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.7 deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Tablo 10. Şekil 5.3 deki spectrum piklerinin, Şekil 5.7 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

Tablo 11. E_a ve τ_0, τ_c nin hesaplanması için şekil 5.8 deki doğruların eğimlerinden elde edilen veriler.

Tablo 12. Şekil 5.4 deki spectrum piklerinin, Şekil 5.8 den hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve ilgi zamanları (τ_0, τ_c).

Tablo 13. CD_3CN içinde $NaClO_4$ konsantrasyonlarında makrosiklik protonların (H-1-H-6), 1H kimyasal kayması.

Tablo 14. (1) N,N' -Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in, 1H -NMR spektrumundaki C-D-E piklerinin (Şek.5-1) farklı iyon ($NaClO_4$) konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı (T_1) değerleri.

Tablo 15. (3) N,N' -DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetra oksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in 1H -NMR spektrumundaki C-D-E-F-G-H piklerinin (Şek.5-3) farklı iyon ($NaClO_4$) konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı (T_1) değerleri.

Tablo 16. (4) N,N' -Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in 1H -NMR spektrumundaki C-D-E piklerinin (Şek.5-4) farklı iyon ($NaClO_4$) konsantrasyonundaki spin-örgü durulma zamanı (T_1) değerleri.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 (a) boyuna (b) enine doğrultulardaki ikili bir spin sisteminin dört öz-değeri ve bunlar arasındaki geçiş olasılıkları.

Şekil 5.1. N,N'-Dihegzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B: OCH_2 ; C: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; D: NCH_2 ; E: NCH_2CH_2 ; F: CH_2 ; G: CH_3

Şekil 5.2. N,N'-Dioktil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B: OCH_2 ; C: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; D: NCH_2 ; E: NCH_2CH_2 ; F: CH_2 ; G: CH_3

Şekil 5.3. N,N'-DiDodesil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3-benzosiklooktadek-2-ene'in oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B:Ar- OCH_2 ; C: $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; D:Ar- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$; E: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; F: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; G: NCH_2 ; H: NCH_2CH_2 ; I:(CH_2); K: CH_3

Şekil 5.4. N,N'-Dibenzil-7,16-diaza-1,4,10,13-tetraoksa-2,3,11,12-dibenzosiklooktadeka-2,11-dien'in oda sıcaklığında 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3). A:Ar-H; B:Ar-H; C: OCH_2 ; D: NCH_2 ; E: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$

Şekil 5.5. Tablo 1'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimi gösteren 1 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.6. Tablo 2'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren 2 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.7. Tablo 3'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren 3 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.8. Tablo 4'deki her bir pik için $\ln T_1$ 'in $1/T$ sıcaklığına göre değişimini gösteren 4 nolu örneğin grafiği.

Şekil 5.9.a. Tablo 14'deki pik C için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.9.b. Tablo 14'deki pik D için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.9.c. Tablo 14'deki pik E için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.10.a. Tablo 15'deki pik C için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.10.b. Tablo 15'deki pik D için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.10.c. Tablo 15'deki pik E için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.10.d. Tablo 15'deki pik F için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.10.e. Tablo 15'deki pik G için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.10.f. Tablo 15'deki pik H için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.11.a. Tablo 16'deki pik C için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.11.b. Tablo 16'deki pik D için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

Şekil 5.11.c. Tablo 16'deki pik E için NaClO_4 konsantrasyonuna karşı $1/T_1$ grafiği.

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Adıyaman'da doğdum. İlk ve Orta Öğrenimimi Adıyaman'da tamamladıktan sonra 1985 yılında O.D.T.Ü. Fen Bilimleri Eğitimi Fizik Bölümünü kazandım. 1991 yılında buradan mezun olduktan sonra 5 yıl Diyarbakır Nevzat Ayaz Anadolu Lisesinde Fizik Öğretmenliği yaptım. 1996 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Genel Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. 1997-1998 Öğretim yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimime başladım ve Temmuz 2000 tarihinde tamamladım. Eylül 2000 tarihinde aynı Anabilim Dalında Doktora Eğitimime başladım. Halen Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir kız çocuğu babasıyım.