

T.C
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DİETANOL AMİN DİTİYOKARBAMAT RAFT AJANIN ^1H ve ^{13}C -NMR
SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

KENAN GÖREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK

HAZİRAN -2015

KARS

T.C
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DİETANOL AMİN DİTİYOKARBAMAT RAFT AJANIN ^1H ve ^{13}C -NMR
SPEKTRUMLARININ TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

KENAN GÖREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK

HAZİRAN -2015
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek lisans öğrencisi Kenan GÖREN' in Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK' ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “ Dietanol Amin Ditiyokarbomat Raft Ajanın ^1H ve $^{13}\text{CNMR}$ Spektrumunun Teorik olarak İncelenmesi” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

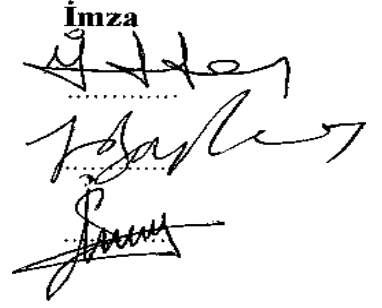
.05 / ..06.. /2015

Adı ve Soyadı

Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hacı BAYKARA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sevilay İNCE DEMİRCİ

İmza


Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .05 .. /. 06.. / 2015 gün ve /.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hidayet Metin ERDOĞAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Dietanol amin ditiyokarbamat RAFT ajanının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teorik tayini Gaussian G03 paket programı kullanılarak GIAO metodu ile B3LYP seviyelerinde teorik olarak hesaplandı. Başka bir çalışmada bulunan deneysel verilerle, hesaplanan teorik verilerle karşılaştırıldı. Elde edilen teorik verilerle deneysel veriler karşılaştırıldı. Deneysel veriler teorik verilerin yakın olduğu görüldü.

Bu çalışmanın her aşamasında desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK' a teşekkürü bir borç bilirim.

KARS-2015

Kenan GÖREN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	I
ABSTACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	IV
RESİMLER DİZİNİ	V
TABLolar DİZİNİ	VI
1.GİRİŞ	1
2.TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1 NMR Spektroskopisi	3
2.1.1 NMR Spektroskopisine Genel Bakış	3
2.1.2 NMR Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri	4
2.2 Rezonans Olayı	6
2.2.1 Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı	6
2.2.2 Atom Çekirdeğinin Manyetik Özelliği	7
2.3 Kimyasal Kayma	10
2.3.1 NMR Spektrometresinde Standart Kullanılması	11
2.4 Proton (^1H)-NMR ve Karbon-13 (^{13}C)-NMR	12
2.4.1 ^1H ve ^{13}C Çekirdeklerinin Karşılaştırılması	13
2.5 Teorik Hesaplama	14
2.5.1 Teorik hesaplama yöntemleri	15
2.5.1.1 Hesaplama Kimyası	15
2.5.1.2 Moleküler Mekanik Metotlar	15
2.5.1.3 Elektronik Yapı Metodu	15
2.6 Gaussian16	16
2.6.1 Gaussian Programının Kullandığı Metotlar	18
2.6.2 Yoğunluk Fonksiyonu Metotları (DFT)	20
2.6.3 Tek hedefli enerji hesaplamaları	20
2.6.4 Geometri Optimizasyonları	20
2.6.5 Frekans Hesaplamalar	20
2.7 Temel Setler	20
2.8 Regresyon Analizi	21

2.8.1 Tek Değişkenli Regresyon Analizi	22
2.8.2 Çok Değişkenli Regresyon Analizi	22
2.9 Korelasyon	22
3. GENEL BİLGİLER	23
3.1 Raft Ajanı	23
3.1.1 RAFT Zincir Transfer Ajanları	23
4. YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
4.1 Deneysel	25
4.1.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı Sentezinin Deneysel İncelenmesi	25
4.2 Teorik Veriler	26
4.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Raft Ajanının ^1H -NMR Spektrumunun Teorik olarak Hesaplanması	26
4.2.2 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Raft Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumunun Teorik olarak Hesaplanması	31
5. SONUÇLAR	42
6.KAYNAKLAR	43
7. EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ	50

ÖZET

Bu çalışmada Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının deneysel olarak bulunan değerleri teorik değerleriyle karşılaştırılmıştır. Bu bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR' i deneysel olarak bir başka çalışmada elde edilmiştir. Teorik veriler için Gaussian 03W paket programı kullanıldı. Bu program yardımıyla Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı teorik veriler hesaplandı. Deneysel olarak bulunan ^1H ve ^{13}C -NMR değerinin, ^1H ve ^{13}C -NMR teorik tayini Gaussian 03W paketi kullanılarak GIAO metodu ile B3LYP seviğinde teorik olarak hesaplandı. Hesaplamalarda TMS (Tetrametilsilan) referans alındı. Elde edilen sonuçlar deneysel ve teorik değerler birbirine çok yakın olduğu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, GIAO, B3LYP

ABSTRACT

In this work Diethanolamine Dithiocarbamates RAFT Agent ^1H and ^{13}C -NMR spectra experimental values are compared with theoretical values. ^1H and ^{13}C -NMR of these compounds experimentally are obtained from another study. For the theoretical values Gaussian 03W packet program were used. With the help of this program, theoretical values of Diethanolamine Dithiocarbamates RAFT Agent calculated. Of values ^1H and ^{13}C -NMR, finding as experimental calculated as theoretical in levels B3LYP with method GIAO by using packet 03W Gaussian appointment theoretical ^1H and ^{13}C -NMR. In calculations TMS (Tetramethylsilan) taken reference. Obtained results showed that experimental and theoretical values are very close to each other.

Keyword: Diethanolamine Dithiocarbamates RAFT Agent, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, GIAO, B3LYP

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B3LYP3	: Değişken Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
CHF	: Çift Hatree Fock
CW	: Devamlı Dalga
¹³ C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi8
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
FT-NMR	: Fourier Dönüşümlü Nükleer Manyetik Rezonans
GIAO	: Gauge Independent or Invariant or Including Atomik Orbital
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
IR	: İnfrared Spektroskopisi
MP2	: 2.DereceMoller-Plesset Düzensizlik Teori
MP4	: 2.DereceMoller-Plesset Düzensizlik Teori
NMR	: Nükleik Manyetik Rezonans
rf	: Radyo frekans
RHF	: Sınırlandırılmış hatree fock
SCF	: Tutarlı alan
TMS	: Tetrametilsilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.2 NMR spektrometresinin şeması	6
Şekil 2.2.2 Spini 1/2 olan bir çekirdeğin B_0 dış manyetik alana konulduğunda oluşan yönelimler	8
Şekil 2.3.1.1 Tetrametilsilan sinyali ve organik bileşiklerin rezonans bölgesi.	11
Şekil 2.3.1.2 Tetrametilsilan	11
Şekil 2.6 Tetrametilsilanın Gaussian programı ile üç boyutlu gösterimi	17
Şekil 3.1 Tiyokarboniltiyo RAFT Ajanlarının ve Radikal Eklenmesiyle Oluşan Ara Ürünün Yapısal Özellikleri	24
Şekil 3.1.1 RAFT zincir transfer ajanlarının genel yapıları	24
Şekil 4.1.1 Ditiyokarbamat RAFT Ajan sentez	25
Şekil 4.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı bileşiğinin boyutlu gösterimi	26
Şekil 4.2.1.2 Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^1H -NMR deneysel ve DFT teorik değerlerinin karşılaştırılması	29
Şekil 4.2.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^{13}C -NMR deneysel ve DFT teorik değerlerinin karşılaştırılması	32

RESİMLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Resim 4.2.1.1 Gaussian 03W programından calculate menüsünün görünüşü	27
Resim 4.2.1.2 Gaussian 03W programından optimization menüsünün görünüşü	27
Resim 4.2.1.3 DFT B3LYP / 6-311G metodun görünüşü	28
Resim 4.2.1.4 Dietanol Amin Ditiyokarbomat Teorik DFT Yöntemine Göre Hesaplanan ^1H –NMR Görünümü	30
Resim 4.2.1.5 Dietanol Amin Ditiyokarbomat Teorik HF Yöntemine Göre Hesaplanan ^1H –NMR Görünümü	30
Resim 4.2.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbomat Teorik DFT Yöntemine Göre Hesaplanan ^{13}C –NMR Görünümü	32
Resim 4.2.2.2 Dietanol Amin Ditiyokarbomat Teorik HF Yöntemine Göre Hesaplanan ^{13}C –NMR	33
Resim 4.2.2.3 Dietanol Amin Ditiyokarbomat Bileşiğin Teorik DFT Yöntemine Göre Hesaplanan IR Spektrumu Görünümü	40
Resim 4.2.2.4 Dietanol Amin Ditiyokarbomat Teorik HF Yöntemine Göre Hesaplanan IR Spektrumun Görünümü	40
Resim 4.2.2.5 Dietanol Amin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan LUMO-HOMO Enerjileri	41

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.2.1 NMR için önemli olan bazı elementlerin spin kuantum sayısı, Doğada bulunma oranı ve jiromanyetik sabiti (T^{-1} , s^{-1}).	7
Tablo 2.6.1 Gaussian programında sık kullanılan metotlar ve bu metotların anahtar Kelimeleri	18
Tablo 4.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat 1H -NMR Deneysel ve DFT Teorik Değerleri	29
Tablo 4.2.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^{13}C -NMR Deneysel ve DFT Teorik Değerleri	31
Tablo 4.2.2.2 Dietanol Amin Ditiyokarbamat bileşiğin DFT ve HF Yöntemlerine Göre hesaplanan bağ uzunlukları	34
Tablo 4.2.2.3 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Bileşiğin DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Açıları	35
Tablo 4.2.2.4 Dietanol Amin Ditiyokarbamat bileşiğin DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Molekül yükleri	36
Tablo 4.2.2.5 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanın Deneysel ve Teorik (DFT) IR Değerleri(cm^{-1})	37
Tablo 4.2.2.6 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Dipol Moment Değerleri	41
Tablo 4.2.2.7 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Enerji	41

1.GİRİŞ

Bu çalışma çekirdekleri inceleyen bir bilim dalı olan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) üzerine yapılmıştır. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopinin temelini 1920’li yıllarda Stern ve Gerlach tarafından yapılan gümüş atomu elektronu manyetik alan içinden geçerken iki farklı yönden sapması deneyi ile atılmıştır. 1930’lu yıllarda ise Rabi ve Ark, Stern ve Gerlach deneyinin teyidi niteliğinde ancak homojen olmayan bir manyetik alan içinde hidrojen ve döteryum manyetik momentlerini işaretleriyle birlikte belirlediler. Ancak Rabi ve Ark asıl önemli çalışmalarını 1938 yılında homojen manyetik bir alana konan numuneye radyo frekansı (rf) bölgesinde bir elektromanyetik enerji uygulayarak momentin uygun manyetik alanla etkileşmesi sonucunda $\Delta E = \pm \mu B$ enerjisini oluşacağı ve oluşabilecek geçişin $V = \Delta E/h$ bağıntısına uygun ölçüleceğini tespit etmişler ve bu çalışma Rabi’ ye 1944 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır. Proctor ve Yu farkında olmadan NH_4NO_3 molekülündeki çekirdeklerden gelen farklı rezonans frekanslarının elde edilmesi ve benzer sonuçların başka moleküllerden de bulunmasıyla “kimyasal kayma” olarak isimlendirilen NMR için önemli bir kavramı ortaya çıkarmışlardır. Böylece NMR spektroskopisi molekül yapısı tayininde de kullanılmaya başlanmıştır. 1953 yılları başlarında ayırım gücü düşük olan ilk NMR cihazları piyasaya çıkmaya başlamıştır. 1958’li yıllarda R. Andrew ve I. Lowe çizgi genişliğini azaltıcı yöntemler üzerinde çalışmalarda bulunmuşlardır. 1960’lı yıllarda NMR Avrupa’ya girmiş ve bu sahada ilerlemeler daha çok hızlandı. İlk yapılan cihazlar, manyetik alan şiddeti 2,35 (100 MHz) ve 2,20 (90 MHz) Tesla olan mıknatıslardır. 1970’li yıllardan sonra ayırım gücü ve hassasiyeti yüksek, sıvı helyum sıcaklığında (4 K) çalışan süper iletken mıknatıslar üretilmeye başlandı. Bunlar 200, 250, 300, 400, 500, 600, 750 ve 800 MHz ile çalışan cihazlardır. Bugün gelişmiş ülkelerin sıradan kimya bölümlerinde bile birkaç tane 200– 400 MHz NMR cihazı bulunmaktadır. 1966 yılına gelindiğinde ise R. Ernst ve W. Anderson NMR spektroskopisi için hatırı sayılır bir çalışma ortaya koymuşlardır. Aslında E. Hahn’ın düşüncesinin uygulaması olan bu çalışmada çok çizgili bir spektrumu ayırt etmek için kısa süreli puls tekniklerine dayalı Fourier Dönüşüm (FD) NMR spektroskopisi geliştirilmiştir. 1971 yılında J. Jeener, puls dizilerinin uygulamasına dönük ve sonuçlarının iki farklı frekans ölçeğine göre ayrılmasını sağlayan yeni yöntemler tasarlamıştır.

2.TEMEL KAVRAMLAR

2.1 NMR Spektroskopisi

Kimya denildiği zaman ilk akla gelen olay kimyasal reaksiyonlardır. Bir kimyacının asıl görevi kimyasalları ayırmak ve onların yapılarını belirlemektir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin analizi yapılmadığı sürece, reaksiyon üzerinden tartışmak veya yorum yapmak mümkün değildir[1].

2.1.1 NMR Spektroskopisine Genel Bakış

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi moleküllerde bulunan atomların elektromanyetik ışımanın belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlemlenmesine dayanır. NMR ultraviyole, görünür alan, infrared spektroskopileri gibi madde de bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metottur, daha da önemlisi metotlar topluluğudur. Bu metotla ölçülen enerji farkı diğer metotlarla ölçülen enerji farkından binlerce defa daha küçüktür. Bu kadar küçük enerji farklarını ölçmek daha zor olduğundan NMR spektroskopisi cihazları diğer spektroskopi cihazlarına göre daha ayrıntılı ve daha pahalıdır. Kısaca NMR spektroskopisinin temel amacı molekülün yapısı hakkında bilgi vermektir[2,3,4].

NMR spektroskopisi çalışmalarında iki türlü spektrometre kullanılmaktadır.

Bunlar;

- 1) Devamlı dalga (CW) veya frekans taramalı,
- 2) Pulslu veya Fourier dönüşümlü (FT NMR)' dır.

Devamlı dalga taramalı NMR spektroskopisinin prensibi, öteki spektroskopi prensiplerine benzer yani, ışın kaynağını frekansı yavaş yavaş değiştirilirken hangi Frekanslarda absorpsiyon olduğu bir monitörle kaydedilir. Pulslu cihazlarda numune sabit radyo frekansı ışın bantlarıyla, periyodik olarak ışınlanır[2].

NMR yöntemi atomik demet manyetik rezonans yöntemiyle benzer özelliklere sahiptir.

Temel farkları;

- Katı ve sıvı haldeki maddelerdeki çekirdeği içeriyor olması
- Rezonansın, rezonansta soğrulan radyo frekans gücü gözlemek Suretiyle gözleniyor olmasıdır[5].

Bu metodun diğer spektroskopik metotlarından farkı ise;

- Işın enerjisinin öteki metotlarda olduğu gibi elektronlar tarafından Değil, çekirdekler tarafından absorblanması.
- Aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılmasıdır[2].

2.1.2 NMR Spektroskopisinin Çalışma Prensipleri

NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur,

- 1) **Mıknatıslar:** Mıknatıs cihazın en önemli parçalarından biridir. Bunun nedeni cihazın çalışması büyük ölçüde mıknatısa bağlıdır. Cihazın hem hassaslığı hem de ayırma gücü mıknatısın vereceği alan şiddetine ve bu alanın homojenliğine bağlıdır (bir mıknatısın homojenliği tekrarlanabilir olmalıdır). Cihazın en pahalı kısmı mıknatıstır. Geçmişten günümüze kullanılan mıknatıslar: elektromıknatıslar, daimi mıknatıslar ve süper iletken bobinli mıknatıslar olmak üzere üç kısma ayrılabilir. Elektromıknatıslar günümüzde çok az kullanılmaktadır, daimi mıknatıslar ise geçmişte proton NMR da kullanılmış ancak bunlar sıcaklığa duyarlı olduklarından günümüzde kullanılmamaktadır. Bugün Fourier dönüşümlü cihazlarda en çok kullanılan süper iletken bobinli mıknatıslardır. Süper iletkenliğin devamlı olabilmesi için bobin sıvı helyum içinde tutulur. Sıvı helyum çok pahalı ve çok uçucu olduğundan sıvı helyumlu Dewar kabı, sıvı azotlu Dewar kabı içinde tutulur. Süper iletken mıknatıslar, numunenin bulunduğu bölgede milyarda birkaç farkla uzunca bir süre sabit kalabilmektedir (veri biriktirme esnasında). Bu da daimi mıknatıstan yaklaşık 100 defa daha büyük bir hassaslık demektir.
- 2) **Radyo Frekans Vericisi:** Radyo frekansı yayınlayıcısından çıkan sinyaller manyetik alan şiddetine dik olan bir yönde bulunan iki bobine gönderilir.

- 3) **Radyo Frekans Alıcısı:** Rezonans halindeki çekirdekler tarafından meydana getirilen radyo frekans sinyali, numunenin etrafını saran ve radyo frekansına dik halde bulunan bir detektör tarafından alınır. Alınan bu sinyal çok küçük olduğundan yüz bin kadar büyütülür.
- 4) **Kaydedici (Monitör):** NMR spektrumu bilgisayar ekranı kullanılarak kaydedilir ve rf vericinin frekansına ve manyetik alan şiddetine karşı sinyallerin grafiğe alınmasından ibarettir.

Kısaca NMR spektroskopisinin çalışma prensibini özetlersek;

Numune, mıknatısın kutup uçları arasında bulunur. Ölçülecek olan numune tüp içine yerleştirildikten sonra, mıknatısın oluşturduğu manyetik alan içine getirilir ve manyetik alanda var olan inhomojenliğin elimine edilebilmesi için tüp, ölçüm esnasında sürekli çevrilir. Manyetik alanda protonlar farklı enerji düzeylerine dağılırlar. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan (alan şiddeti ve elektromanyetik dalganın frekansı değiştirilebilen parametrelerdir), örnek üzerine gönderilir. Değişken alanın frekansı rezonans şartına uyduğu zaman enerji absorblanır. Kaybolan enerji, radyo frekansı alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafından sinyal olarak kaydedilir[2,3,4,6,7].

2.2 Rezonans Olayı

2.2.1 Çekirdeğin Spin Kuantum Sayısı

Atom çekirdeğinin manyetik alan içindeki davranışından bahsetmeden önce çekirdeğin spin kuantum sayısından bahsetmek gerekir çünkü bir elementin NMR ile incelenebilmesi ilgili çekirdeğin spin kuantum sayısına bağlıdır.

Elektronda olduğu gibi atom çekirdeğinin de spin kuantum sayısı bulunur. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir. Ancak, proton ve nötronların sayısı ile spin kuantum sayısı arasında geçerli olan bazı kurallar vardır. Çekirdek spinleri için aşağıdaki kurallar verilebilir:

1) Atom kütle numaraları tek olan çekirdeklerin -atom veya kütle numaraları tek veya çift olsun -spin kuantum sayıları, $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ değerlerini alır. ^1H , ^{13}C $I = 1/2$ olan çekirdeklerdir. ^{11}B ve ^{35}Cl için $I = 3/2$ ve ^{17}O için $I = 5/2$ dir. (bu grupta tek proton ile çift nötron veya çift proton ile tek nötron içeren çekirdekler bulunur.)

2) Atom kütle numaraları çift ve atom numaraları tek olan çekirdeklerin spin kuantum sayıları $I = 1, 2, 3$. değerlerini alır. Örneğin ^2H için $I = 1$ ve ^{14}N için $I = 2$ dir. (Bu grupta proton ile tek nötron içeren çekirdekler bulunur).

3) Atom kütle numaraları çift ve atom numaraları çift olan çekirdeklerin spin kuantum sayıları $I = 0$ dir , yani spinleri yoktur. ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S bu tür çekirdeklerdir.

Spin kuantum sayısı I , 0'dan büyük olan çekirdekler magnetik etkin çekirdekler, 0 olan çekirdekler ise magnetik etkin olmayan çekirdekler olarak bilinir. Organik yapıda çok bulunan çekirdeklerin H (proton) kolayca gözlenen NMR sinyalleri verir[3,6,8].

Tablo 2.2.1 NMR için önemli olan bazı elementlerin spin kuantum sayısı, doğada bulunma oranı ve jiromanyetik sabiti (T^{-1} , s^{-1}).

izotop	İzotopların doğada Bulunma oranları (%)	Spin kuantum Sayısı(I)	Jiromanyetik Sabit($\gamma/10^7$)
^1H	99.99	1/2	26.751
^{13}C	1.11	1/2	6.726
^{14}N	99.635	1	1.932
^{15}N	0.365	1/2	-2.711
^{17}O	0.037	5/2	-36.2
^{19}F	100.00	1/2	25.16
^{31}P	100.00	1/2	10.83

2.3 Kimyasal Kayma

Rezonans olayının olabilmesi için

$$V = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

eşitliğinin sağlanması gerekir. Jiromanyetik sabitin γ , her element için farklı değerde olduğundan bahsetmiştik. Örneğin proton ele alındığında, proton için belirli bir

jiromanyetik sabit vardır ve değişken ortamlarda bu değer sabittir. O halde rezonans olayına göre sabit bir manyetik alan içerisinde bulunan herhangi bir numunenin içerdiği tüm protonların aynı yerde, belli bir frekansta rezonans olması gerekirdi. Böyle bir durumda da rezonans olayı bize sadece molekül içinde proton olup olmadığını gösterirdi. Ancak molekülün yapısında proton olup olmadığını belirleyen daha basit yöntemler vardır. Farklı protonların aynı frekansta olmadığı gerçeği NMR spektroskopisinin gelişmesine katkı sağlamıştır.

Değişik kimyasal çevrede bulunan protonlar değişik alanlarda enerji absorblaması yapmaktadır. Çünkü , organik moleküllerde protonların veya ^{13}C atomlarının etrafındaki elektronlar, dış manyetik alana zıt yönde ikinci bir manyetik alan oluşturarak alan şiddetini azaltırlar. Sonuçta çekirdeğin göreceği manyetik alan azalacağı için çekirdek perdelenmiş olur ve moleküldeki çekirdekler çevrelerine bağlı olarak manyetik alandan değişik şekilde etkilenir. Buna göre;

$$H_0 = H_u - \sigma H_u = H_u(1-\sigma)$$

yazılabilir. Burada H_u uygulanan alan, H_0 da uygulanan alandan çekirdek üzerine düşen alandır. Eşitlikte geçen σ perdeleme sabitidir. Bunun büyüklüğü de çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu da elektronun çekirdek etrafındaki dağılımına, bu dağılım da çekirdeği ihtiva eden maddenin yapısına bağlıdır.

Kimyasal kayma spektrometrenin frekansına veya manyetik alan şiddetine bağlıdır. Çünkü çekirdeğin rezonans frekansını belirleyen elektronik perdeleme yukarıda belirtildiği gibi alan şiddetiyle orantılıdır. O halde kimyasal kayma spektrometrenin frekansından ve manyetik alan şiddetinden bağımsız olmalıdır. Spektrometrenin frekansı sabit tutularak manyetik alan şiddeti her tür çekirdeği, standardı dahi rezonansa getirecek şekilde tarandığı bilindiğine göre;

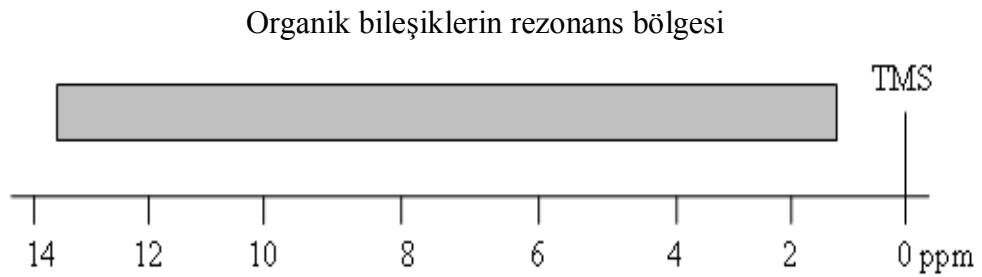
$$\text{Kimyasal kayma} = \delta = \frac{(H_{\text{standart}} - H_{\text{örnek}})}{H_0/G}$$

yazılabilir. Burada H_{standart} ve $H_{\text{örnek}}$, sırasıyla standardı ve örneğin rezonansa getiren manyetik alan şiddetidir. δ parametresi, çekirdeğe ait soğurma pikinin kimyasal kaymasını verir ve birimi yoktur[2,3,6].

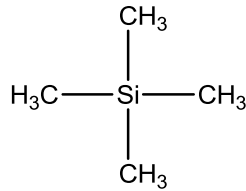
2.3.1 NMR Spektrometresinde Standart Kullanılması

Rezonans yerlerinin belirlenebilmesi için standart bir sinyal alınır ve diğer rezonansların standart sinyalinin uzaklığı Hz olarak verilir, böylece sinyallerin yeri saptanmış olur. NMR ölçümlerinde standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır.

TMS'in kullanılması bu bileşiğin birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bunlardan en önemlisi organik bileşiklerin %99'dan fazlası standart sinyalinin solunda rezonans olur.



Şekil 2.3.1.1 Tetrametilsilan sinyali ve organik bileşiklerin rezonans bölgesi.



Şekil 2.3.1.2 Tetrametilsilan

Ayrıca bu maddenin

- 1)İnert olması
- 2)Birçok çözücüde çözünmesi
- 3)Kaynama noktasının düşük (27°C) de olması gibi ek avantajları ve suda çözünmemesi gibi de bir dezavantajı vardır[2,6].

K.B. Wimberg ¹³C örtüleme değerlerini yeniden üretebilme kabiliyetini DFT metoduyla karşılaştırılması çalışmasında izotropik manyetik alan hesaplamasında; hesaplanan

miktarın moleküldeki karbon çekirdeğinin örtüleme değeri olduğunu belirtmiştir. Ayrıca perdeleme ile kimyasal kayma değerlerinin birbirleri ile zıt yönde ve birbirleriyle ilişkili olduğunu söylemiştir. Deneysel kimyasal kayma değerinden örtülemeye geçişin aşağıdaki formülle sağlanacağını belirtmiştir;

$$\sigma = 186.4 - \delta$$

Burada σ perdeleme değeri, δ ise kimyasal kayma değeridir. 186.4 ise TMS in örtülenme değeridir[13].

2.4 Proton (^1H)-NMR ve Karbon (^{13}C)-NMR

Günümüzde kimya alanında iki farklı NMR spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektroskopileridir. Bu yöntemlerden faydalanılarak bir bileşikte kaç tür H ve C olduğu, hangi grupların birbirine komşu olduğu ve bu element veya grupların uzaydaki yönelimleri gibi molekül yapısını aydınlatmaya yarayan bilgiler elde edilmektedir[13].

İlk NMR deneyi 1945 yılında yapılmış olmasına rağmen, bir bileşiğin yapısının incelenmesi 1951 yılında gerçekleşmiştir. İlk olarak proton çekirdeklerinin vermiş olduğu sinyaller incelendi. ^{13}C çekirdeklerinin incelenmesi ancak 1957 yılında Lauterbur tarafından gerçekleştirilmiştir. ^{13}C çekirdeklerinin duyarlılıkları protona göre az olduğundan ^{13}C NMR spektroskopisinin gelişimi bir süre ertelenmiş oldu. ^{13}C NMR ile ilgili çalışmalar 60'lı yıllarda başlayıp bazı organik bileşiklerin spektrumları kaydedilmesine rağmen asıl çalışmalar 1965 yılında yapılmaya başlanmıştır. ^{13}C NMR ölçüm sistemi farklı olduğunda 1970'li yıllarda ayırım gücü fazla ve daha hassas olan cihazlar piyasaya sürülmeye başlanmıştır. Daha sonra geliştirilen cihazlarda hem ^{13}C NMR hem de ^1H NMR ölçümleri yapılmaya başlanmıştır. Ancak ilk çıkan cihazlarda ^{13}C NMR ve ^1H NMR ölçümleri için ayrı problemler gerekirken günümüzde kullanılan cihazlarda tek bir komutla iki ölçüm arasında hemen geçiş sağlanabilmektedir. Teknolojideki gelişmeler NMR ölçüm sisteminde etkilemiş ve NMR ölçüm zamanlarını kısaltmıştır. Organik bileşiklerin yapı tayininde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçüm yöntemi birbirini en iyi şekilde tamamlar. Örnek verilecek olursa, ^1H -NMR spektrumlarında, protonun doğrudan bağlı olmadığı karbon atomları (nitril, karbonil,

kuvarterner karbon atomu gibi) gözlenemezken, bunlar ^{13}C -NMR spektroskopisiyle rahatlıkla gözlenebilmekte ve karakteristik pikler vermektedir. O halde ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisini birbirinden ayırmak ve bunları ayrı ayrı düşünmek mümkün değildir[6].

2.4.1 ^1H ve ^{13}C Çekirdeklerinin Karşılaştırılması

^{13}C NMR spektroskopisi yukarıda da bahsedildiği gibi ^1H NMR spektroskopisinden 20 yıl sonra gelişmeye başlamıştır. Yapı tayininde çok önemli olan aynı zamanda ^1H NMR'dan ayrı düşünölemeyen bu yöntemin geç gelişmesinin nedenini çekirdeğinin yapısında aramak gerekmektedir. Karbon ve protonların çekirdeklerindeki farklılıkları karşılaştırmadan önce ortak özellikleri üzerinde durulmuştur.

Bir çekirdeğın NMR spektroskopisinde aktif olabilmesi için spin kuantum sayısının ($I \neq 0$)

sıfırdan farklı olması gerektiği bahsedilmiştir. ^{13}C çekirdeğinin spin kuantum sayısı protonda olduğu gibi

$$I_{^{13}\text{C}} = \frac{1}{2} \qquad I_{^1\text{H}} = \frac{1}{2}$$

O halde ^{13}C çekirdekleri,

$$M = 2I + 1$$

Formölüne göre ($m=2$) iki manyetik kuantum sayısına sahiptir. Bu sayılar

$$m_1 = +\frac{1}{2} \qquad m_2 = -\frac{1}{2}$$

dir. Buradan ^{13}C çekirdeklerinin manyetik alanda, protonda olduğu gibi, iki ayrı enerji seviyesine yarılacağı anlaşılmaktadır[6].

Karbon atomunun doğada bilinen iki izotopu vardır. Bu izotopların doğada bulunma oranları;

$$^{12}\text{C} = \% 98,7$$

$$^{13}\text{C} = \% 1,108$$

Oranında bulunurlar. ^{12}C çekirdeğinin spin kuantum sayısı $I=0$ olduğundan ^{12}C çekirdeği NMR da aktif değildir. Formülde $I = 0$ değerini yerine koyduğumuz zaman $m=1$ değerini elde etmekteyiz bu da çekirdeklerinin manyetik alanda tek bir yönelmeye sahip oldukları, başka bir deyişle çekirdeklerinin enerji seviyelerinde herhangi bir yarılmamanın olmadığını ortaya koyar. Bu durum NMR spektroskopisinde aktif olan çekirdeklerin ^{13}C olduğunu ortaya koyar. ^{13}C çekirdeğinin doğada bulunma oranının % 1.108 olduğu hatırlandığında ^{13}C NMR spektroskopisinin ^1H NMR spektroskopisine göre neden daha geç geliştiğinin bir nedenidir (proton ve karbon atom çekirdekleri spin kuantum sayıları NMR da aktif olma oranları göz önüne alındığında protonun karbondan yaklaşık yüz kat daha fazla olduğu görülmektedir)[6].

2.5 Teorik Hesaplama

Günümüzde yapılan teorik hesaplama metodlarıyla moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek duyulmadan hesaplanmaya çalışılmıştır. Bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilir.

Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır; fakat hiçbir zaman teorik hesaplamalar deneysel hesaplamaların yerini alamaz. Zaten önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuçlar deneysel veriler olacaktır. Teorik veriler her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmada açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır[14].

2.5.1 Teorik hesaplama yöntemleri

2.5.1.1 Hesaplama Kimyası

Hesaplama kimyası, moleküler yapı, moleküler spektroskopi, spektroskopik büyüklükleri ve kimyasal reaksiyonlar hesaplar. Hesaplamalarda kullanılan metotlar, iki ana kategoriye Elektronik Yapı Teorisi ve Moleküler Mekanik olarak ayrılır[15].

2.5.1.1.1 Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Moleküllerinin yapılarını ve özelliklerini tahmin edebilmek için klasik fizik yasaları kullanılmaktadır. Molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılan bir hesaplama yöntemidir[15,16].

2.5.1.1.2 Elektronik Yapı Metodu

Elektronik yapı metotları, hesaplamaların kaynağı olarak Kuantum mekaniği yasaları kullanılır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklükleri Schrödinger denklemi ile verilir. Çok küçük sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Elektronik yapı yöntemlerinde çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşılır. İki önemli elektronik yapı modeli bulunmaktadır:

- Yarı Denel metotlar (Semi Empirical Methods): Temel setleri AM1, MINDO/3 ve PM3'tür. Hesaplamaların basitleştirilmesi için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanmaktadır.
- Başlangıç Metotları(Ab Initio Methods) : Yarı denel metotlar ve moleküler mekanik metotlara benzememektir. Hesaplamalarda deneysel metotlar kullanılmamaktadır. GIAO hesaplama metotlarından olan ab initio hesaplama metodunun oldukça geniş kullanım alanı vardır. NMR kimyasal kaymayı bulmada ab initio hesaplaması birçok faydalı amaca hizmet eder.

Bunlardan birkaçını şöyle sıralayabiliriz:

- Moleküllerin yapısını belirlemede yardımcı olur.
- Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılmasında bir test niteliği taşır.
- Böyle bir yolla sonuçlar açıklanabilir, farklı kimyasal kaymalar incelenebilir[12]

2.6 Gaussian

Gaussian, teorik hesap programlarından biridir. Teorik NMR hesaplamaları için gauss view programı kullanabilir.

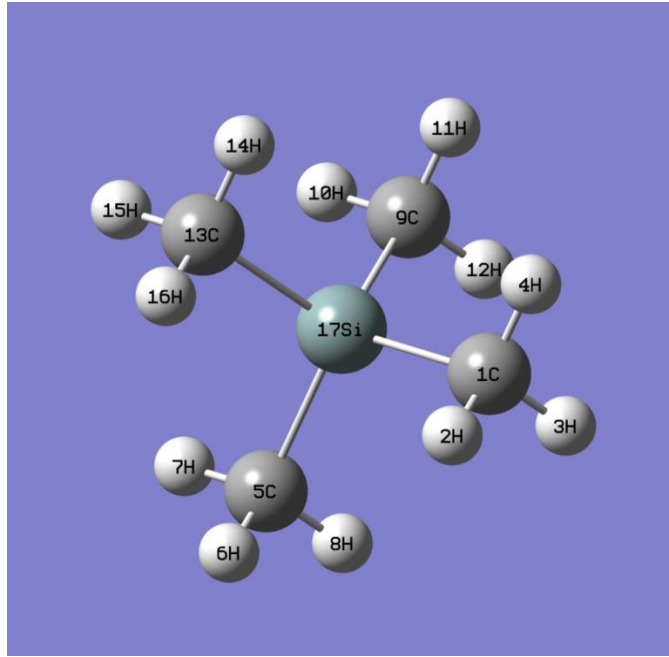
Gaussian programıyla;

- ❖ Atom ve moleküllerin enerjilerini
- ❖ Yapı parametrelerini
- ❖ Enerjiye bağlı titreşim frekanslarını
- ❖ Kuvvet sabitlerini
- ❖ Dipol momentlerini
- ❖ Termokimyasal özelliklerini
- ❖ Elektron ilgisini ve iyonlaşma enerjilerini
- ❖ IR ve Raman spektraları
- ❖ Bağ ve reaksiyon enerjileri
- ❖ Reaksiyon gidiş yolu (patway),
- ❖ Moleküler orbitaller
- ❖ Atomik yükler
- ❖ Multipole momentler
- ❖ NMR özellikleri,
- ❖ Spin- spin kapling sabitleri
- ❖ Optik çevirmelerini

hesaplayabiliriz. Bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde kristal yapılarında, temel veya uyarılmış hallerde bulunabilir[15,16,17].

Gaussian kullanıcılarına üç fayda sağlar.

- 1) Molekölü görselleştirir büyük molekülleri bile hızlı bir şekilde tasarlar, küçük bir mouse hareketiyle; döndürme, çevirme ve yaklaştırma işlemi yapılır.
- 2) Gauss View, Gaussian hesaplamalarının birçok tipinin kurulmasını kolaylaştırır. Optimizasyonlar, yapı geçişi hesaplamaları, periyodik sınır hesaplamaları ve daha başka ileri metotların kompleks input dosyalarını hazırlar.
- 3) Gauss View grafik tekniklerinin birçok çeşidini kullanan Gaussian sonuçlarının gözden geçirilmesini sağlar (IR, Raman, NMR ve diğer spektrumlar, elektrostatik potansiyel enerjisi, atomik yükler, vb.)[15,17].



Şekil 2.6 Tetrametilsilanın Gaussian programı ile üç boyutlu gösterimi

2.6.1 Gaussian Programının Kullandığı Metotlar

Gaussian programı birçok metot tarafından kapsanmıştır. Çoğunlukla (bilhassa saf maddelerde) tam sonuçlar sağlar[18]. Aşağıda Gaussian programında sık kullanılan metotlar, bunların anahtar kelimeleri ve kullanılabilirlikleri verilmiştir.

Tablo 2.6.1 Gaussian programında sık kullanılan metotlar ve bu metotların anahtar kelimeleri

Anahtar kelimeler	Metod	Kullanılabilirlik
HF	Hatree-Fock İstikrarlı alan	2. türev yoluyla
B3LYP	Becke-stili-3-Değişken Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee Yang-parr korelasyon fonksiyonu Kullanır)	2. türev yoluyla
MP2	2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori	2. türev yoluyla
MP4	2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori	Yalnızca enerjiler

Bu metotların yanında Gaussian da kullanılan diğer metotları da özetlersek;

Hesaplama:

- CHF: çift (coupled) Hatree-Fock
- SCF: tutarlı alan (self-consistent field)
- RHF: sınırlanmış (restricted) Hatree-Fock
- DFT: yoğunluk fonksiyonu teorisi (density-functional theory)
- B3PW91: Becke 3 Perdew-Wang

Alkorta ve diğerleri yaptıkları çalışmada küçük molekülü maddeler için GIAO hesaplamalarında performans değerlendirmelerinde HF<BLYP<B3LYP değerlendirmesini yapmıştır. Aromatik olmayan Totomerlerde B3LYP ve HF hesaplamalarının BLYP metoduna tercih edildiği, küçük moleküllerin büyük moleküllere göre temel setlerin (6-31+ G gibi) daha iyi sonuçlar verdiği, basit nokta hesaplamalarından olan HF ve MP2'nin çok küçük hata verdiği ancak basit nokta hesaplaması olan B3LYP'nin MP2'ye göre daha güvenilir olduğu, IGLO ve LORG'un kaliteli sonuçlar vermediği GIAO hesaplamalarıdır.

Atomlar birbirlerine yaklaştıklarında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğu bozulur. Yük dağılımının yeniden oluşması kutuplaşmaya neden olur. Bunu gidermek

için eklenen temel fonksiyonlara “polarize fonksiyonlar” denir. Polarize fonksiyonları göstermek için G den sonra parantez içinde hidrojen atomları için “p” , karbon atomları için “d”, ve geçiş metalleri için “f” harfleri kullanılır. Buna örnek olarak 6-31G(d,p) gösterilebilir.

Molekülün uyarılmış seviyede veya iyon durumunda bulunduğu durumda molekül etrafındaki elektron yoğunluğu dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara “difüze fonksiyonlar” denir. Eklenen difüze fonksiyonlarını dahil etmek için “+” veya “++” işareti kullanılır. Hidrojen haricindeki ağır atomlar için “+” işareti, hem hidrojen atomu hem de ağır atomlar için “++” işareti kullanılır. 6-31+G ve 6-31++G setleri örnek verilebilir.

Temel fonksiyonların sayısı arttıkça hesaplama süresi artar. Bu nedenle yapılacak hesaplamada amaçlanan sonuca ulaşmak için uygun setler seçilmelidir[15].

2.6.2 Yoğunluk Fonksiyonu Metotları (DFT)

DFT metotları GIAO NMR metotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç yöntemleriyle benzerlikleri vardır. DFT, B3LYP gibi NMR için MP2’ye göre bazı hesaplama avantajları vardır. Uygulama süresi ve disk depolama talebi DFT metodu için MP2 daha küçüktür. DFT hesaplamaları en az başlangıç metodu (ab initio) kadar hadree –fock gereksinim duymaktadır[23].

2.6.3 Tek hedefli enerji hesaplamaları

Gaussian ile tek hedefli enerji hesaplamaları, ele alınan molekülün belirlenmiş geometrik yapısına ilişkin bir enerji hesabıdır. Bu hesaplama sonuçlarının doğruluğu ele alınan molekülün giriş (input) için kullanılan strüktürlerine bağlıdır. Bulunan enerji değeri Hartree cinsindedir (1 Hartree 627,51 kcal/mol’dür)[24].

2.6.4 Geometri Optimizasyonları

Geometrik optimizasyon, bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Bu işlem yapılırken enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci türevi alınarak yapılır[15].

2.6.5 Frekans Hesaplamalar

- Frekans hesaplamaları farklı amaçlar için kullanılmaktadır[16].
- Metotların IR ve Raman spektralarının tahmini
- Bu bir geometri optimizasyonu için güç sabitlerinin hesabı
- Potansiyel enerji yüzeylerinde durağan kısımların doğasının tespit edilmesi.

2.7 Temel Setler

Kuramsal hesaplamaların amacı moleküllerin özelliklerini matematiksel olarak açıklamaktır. Bu özelliklerden bir tanesi moleküller orbitalleridir. Orbitallere yaklaşımlar için temel setler yararlanılır.

Temel setler iki gruba ayrılır. Genişletilmiş temel setler, orbitalleri daha fazla detaylı açıklar. Minimal temel setler ise orbitallerin en temel durumlarını açıklar[20].

STO-3G temel seti minimal bir temel settir[23].

Temel fonksiyon başına üç gaussian (3G) ilkel (primitif) fonksiyonu kullanır. 3G; Gaussian, STO; Slater Tipi Orbital, STO-3G; Gaussian fonksiyonlu Slater orbitali demektir. Minimal temel setlerin bazı eksiklikleri vardır. Elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamazlar. Minimal bir temel sette karbon ($C:1s2s2p_x2p_y2p_z$) gibi ikinci sıra bir element için $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. 3-21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri split-valans temel setlerinde çok yaygın olarak kullanılır[24]. 3-

21G, 6-31G ve 6-311G temel setleri, hem enerjiler hem de moleküler özellikler için minimal temel setinden daha kesin sonuçlar verir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç primitif gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 primitif gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde üçlü split valans temel setleri de (6-311G gibi) valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonu tanımlar. Böyle temel setler elektron korelasyon metodlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda bulundukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G (3df, 2df, p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik tablonun sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler)[22].

2.8 Regresyon Analizi

Regresyon analizi bir bağımlı değişken ile bir veya birden çok bağımsız değişken arasındaki bağıntıyı araştırmak için yapılan bir analiz metodudur. Tek değişkenli regresyon analizi bir tek bağımsız değişken kullanılırken, Çok değişkenli regresyon analizinde birden fazla çok bağımsız değişken kullanılır[25].

2.8.1 Tek Değişkenli Regresyon Analizi

Tek değişkenli regresyon analizi bir bağımlı değişken ve bir bağımsız değişken arasındaki bağıntıyı araştıran analiz yöntemidir. Bu yöntem ile bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal (lineer) bağıntıyı temsil eden bir doğru denklemi elde edilir.

2.8.2 Çok Değişkenli Regresyon Analizi

Bir bağımlı değişken ve birden çok bağımsız değişkenin yer aldığı regresyon yöntemine

çok değişkenli regresyon analizi denir. Çok değişkenli regresyon analizinde bağımsız değişkenler aynı anda bağımlı değişkendeki değişimi tanımlamaya çalışmaktadır.

2.9 Korelasyon

Korelasyon analizi, serbest ve bağımlı değişkenler arasındaki ilişki seviyesini veya derecesini ölçen analizdir. Korelasyon analizi iki gruba ayrılır, tek bir bağımsız değişken olduğu analiz, basit korelasyon analizi, birden çok bağımsız değişken olduğu analiz, çoklu korelasyon analizi olarak adlandırılır. Bilimsel çalışmalarda en çok kullanılan analiz basit korelasyon analizidir[26].

Korelasyon katsayısı -1 ile +1 arasında değişken değerler alır. Katsayı, etkileşimin olmadığında 0, tam ve kuvvetli bir etkileşim olduğunda 1, ters yönlü ve tam bir etkileşim olursa -1 değerini alır. Korelasyon katsayısı “r” harfiyle gösterilir. Bunun için; korelasyon katsayısını $-1 \leq r \leq +1$ eşitsizliğiyle gösterebiliriz.

2.10 Gauge-İndenpendent Atomic Orbital (GIAO)

Gauge-independent atomic orbital (GIAO) metodu ditchfield tarafından NMR bağ hesaplamalarının kimyasal miktarı için ilk kabul edildi[28]. Nispeten küçük elektron ilişkisi etkilerini tutan başarılı bir şekilde büyük temel setler ile sergilendiği zaman kimyasal bağların hesaplanması başarılı bir şekilde uygulanmış durumda[30].

NMR spektroskopisi yapı ve moleküller yapıyı aydınlatmak için muazzam bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Kimyasal kaymaları hesaplamak için birçok yöntem var; (İGLO (İndividual gauge localized orbital), LORG (localized or loacaorbital origin) and GIAO (gauge independent or invariant or including atomic orbital)). GIAO / DFT yaklaşımı büyük moleküllere sahip olan farklı çekirdekler için kimyasal kayma değerleri en uygun şekilde verdiği bilinir. Fakat bu kimyasal kayma değerleri sıklıkla (gaz fazı) molekülleri izole etmek için ve (optimize edilmiş) molekülleri tercih etmek için sınırlı olması gerekir. Oysa deneysel NMR spektrumları, genellikle statik ortalamaları dinamik bir işlemler ile etkilenir moleküller yanı sıra iç ve moleküller arası etkileşimler[30].

Alkorta yaptığı çalışmada küçük moleküllü maddeler için GIAO hesaplamalarında performans değerlendirmelerinde HF<BLYP<B3LYP değerlendirmesini yapmıştır. Aromatik olmayan Totomerlerde B3LYP ve HF hesaplamalarının BLYP metoduna tercih edildiği, küçük moleküllerin büyük moleküllere göre temel setlerin (6-31+ G gibi) daha iyi sonuçlar verdiği, basit nokta hesaplamalarından olan HF ve MP2'nin çok küçük hata verdiği ancak basit nokta hesaplaması olan B3LYP'nin MP2'ye göre daha güvenilir olduğu, IGLO ve LORG'un kaliteli sonuçlar vermediği GIAO hesaplamalarının IGLO ve LORG'dan daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir[31].

Perczel ve diğerleri yapmış oldukları teorik çalışmada For-Gly-NH₂ ve For-L-Ala- NH₂ protein yapı birimlerinin konformasyonları doğrudan belirlenmesi yönünde çok boyutlu NMR deneylerinin teorik ve deneysel karşılaştırmasında GIAO-RHF ve GIAO-MP2 hesaplamalarını kullanmış ve deneysel ve teorik verilerin uyumlu olduğu görülmüştür[32].

GIAO metotları özel alana bağımlı olan temel fonksiyonlarda kullanılır. Bir kıyaslama da GIAO ve CSGT metotlarının araştırılmasıdır. Bileşenlerin alanı büyük baz seti verimli bir şekilde aynı değer için bu metotlar kullanılarak belirlendiği bulundu. Fakat GIAO alanı karbondan başka diğer atomlar için baz seti boyutu için uyumlu bir şekilde daha hızlı birleşti.

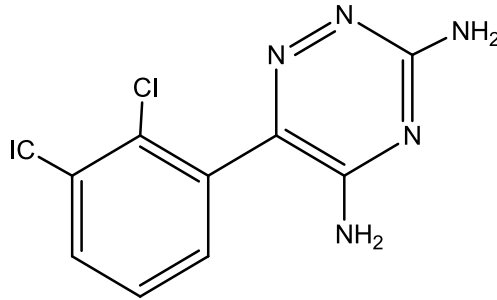
2.10.1 GIAO NMR Hesaplamalarıyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Çakmak tarafından saf 1-triflorometil tetrahidroizokinolin alkaloidlerin bileşiğini ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerini B3LYP density functional theory (DFT) temel setinde, gauge-including-atomic-orbital (GIAO) metodunu kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir bileşiğin geometrisi 6-31G(d,p) ve 6-311G temel setleri ile gaussian 03W programını kullanarak optimize etmiştir. Teorik değerler literatürden alınan deneysel değerler ile kıyaslanmıştır. En küçük regrasyon analiz sonuçları toplam değer seti için R² 0.82 den daha büyük değerler aldığını göstermiştir[36].

Kubicki ve arkadaşları Siklik 1,2 diones ve onların enolların metil eterler serisini Teorik DFT metotlarının kombinasyonu ile araştırıldı. Optimum moleküllerinin geometrileri ve de karbon çekirdeğinin manyetik alan sabitleri GIAO / DFT [PBE 1PBE/6-311++ 6 (2dp) PCM] metotları ile hesaplandığı bileşikler için elde edilen teorik veri ve deneysel veriler uyum içinde oldukları göstermiştir[37].

Kahan ve arkadaşları Triazine heterosiklik türevlerinin spektroskopik (UV- vis ve GIAO NMR) crytallogophic ve teorik hesaplama çalışmaları yapmışlardır. Bileşiklerin moleküller geometrisini temel halde 6-31G (d,p) seti ile DFT çalışmalarını kullanarak hesaplamışlardır. Bileşiklerin enerji davranışları çözeltileri verileri 6-31G(d,p) temel seti ile B3LYP metodu kullanarak hesaplamışlardır. Ayrıca bileşiklere ait homo lumo enerjileri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri hesaplanmış. Deneysel ve teorik karşılaştırmada uyumlu olduğu temsil etmişlerdir[38].

Alkorta ve arkadaşları İmino grupların taotomerleri ve izomerleri protonlaşmış laotriginenin 29 yapısı ve ilaç laotriginenin 17 yapısı için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesini hesaplamıştır. Hesaplamalar katı halleri ile kıyaslandı ve deneysel sonuçların çözümü hem literatürde rapor edildi hem de bu çalışmada belirlendi. Sonuç şudur laotriginenin diamino taotomeri olarak var olduğunu bulmuştur[39].

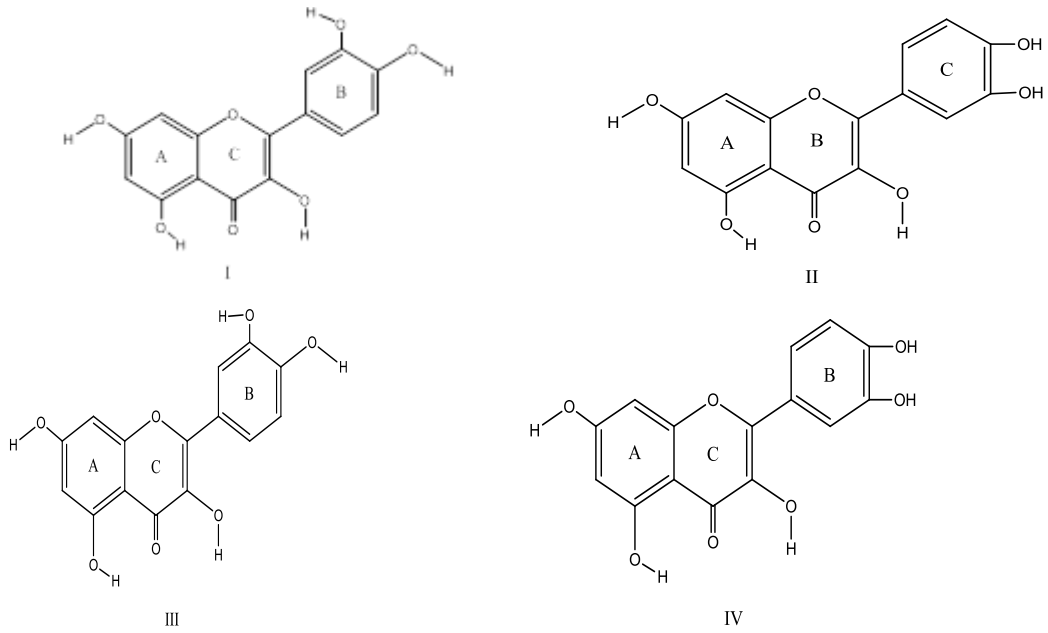


Şekil 2.10.1.1; Lamotrigine 1[6-(2,3-dichlorophenyl)-1,2,4-triazine-3,5-diamine].

K. Bhavani ve arkadaşları 2 asetoksibenzoikasitin Fourier transform infrared raman spektroskopisi katı aşamasında rapor edilmiş harmonik vibrotional frekansları infrared eğilimleri raman aktiviteleri hem uzunluğu hem açısı 6-31+G(dp), 6-311++G(dp) temel setleri kullanarak DFT metoduyla hesaplanmışlardır. Hesaplanan frekanslar deneysel

değerlerle çok iyi uyum göstermiştir. HOMO ve LUMO orbital enerjileri hesaplanmıştır. Bu enerjiler molekül içinde yük transferi olduğunu göstermiştir[40].

Anife Ahmedova ve arkadaşları ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi katı querçetin ve onun AL(III) karışımı için rapor etmişler. DFT GIAO hesaplamaları deneysel veriler için kullanılarak ve deneysel değerlerle kıyaslandı. Sonuç; DFT GIAO ve ¹³C NMR yaklaşımını başarılı bir şekilde uygulaması ve katı halde ele alındığı zaman moleküller arası etkileşimin önemini göstermiştir[41].

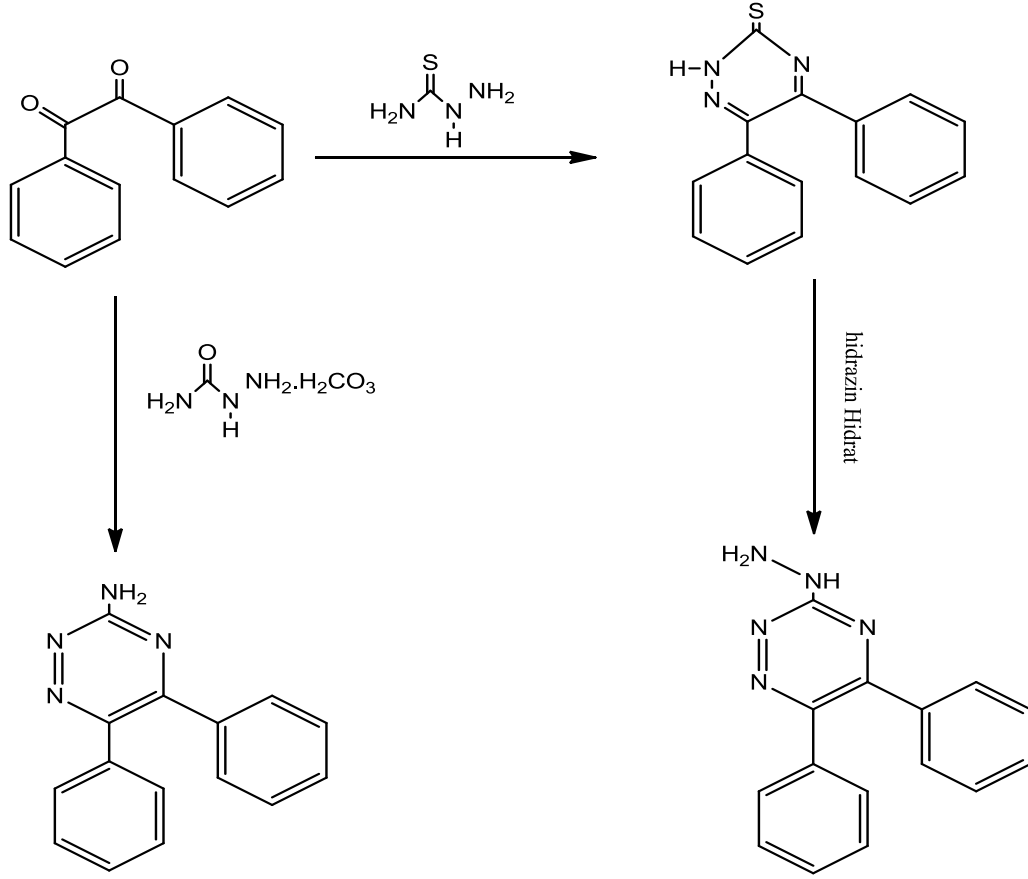


Şekil 2.10.1.2; Querçetin 1.konformerleri

DİWAKER Elektronik, NMR, titreşim yeni prizolin türevleri 2-(5-(4-Chlorophenyl)-3-(pyridine-2-yl)-4,5-dihydropyrazol-1-yl)benzo[d] thiazole Gaussian 03 paketi kullanılarak araştırmıştır. VEDA4 programı kullanarak bileşiğin titreşimlerinin normal bir modunun potansiyel enerji dağılımı (PED) rapor etti. Diwaker aynı zamanda 6-311++G (2d,2p) temel seti ile B3LYP metodu kullanarak bileşiğin ¹H ve ¹³C kimyasal alanları rapor etmiştir. Bileşiğin elektronik spektrumları, HOMO ve LUMO enerjileri gibi elektronik özellikleri DFT kullanarak çalışarak rapor etmiştir. Deneysel ve teorik değerler kıyaslanarak R değeri 0,99 regresyon grafiğinden yararlanarak $Y=1,028X+0,0322$ denklemi ve $R^2; 0,9932$ bulmuştur[42].

farhot nozirof ve arkadaşları spin-spin bağıntısı ve çok çekirdekli izotropik Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) alanın hesaplanması ve titreşim analizi tarafından desteklenen cis ve trans perhidro ve perfloro -2- metilen -4,5- dimetil -1,3- dioksolanlar yapmışlar. POF malzemeleri hidrojenleştirmiş ve florolaştırmış yapılar 6-311++G3(3DF,2DP) temel setleri ile B3LYP ve BLYP metotları kullanarak hesaplamıştır. B3LYP/6-311++G3(3DF,2DP) teorisi titreşim analizi göstermiştir. Gauge independent atomic orbitals (GIAO) hesaplamaları 1,3-dioksolanların cis ve trans izomerleri arasında ayırt etmeyi uygulamıştır. Elde edilen sonuçlar önemli derecede deneysel ve teorik verilerle kıyaslandı. Deneysel ve teorik birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi[43].

S. anan ve arkadaşları İki (tiyoüre) Nickel klorid (BTNC) FT- IR, FT raman spektroskopide kaydetmiş ve analiz etmiştir. Bilgisayar hesaplamaları 6-31++ G(dp) ve 6-311++ G(dp) temel setleri ile HF ve DFT (B3LYP ve B3PW91) metotları ile yapıldı. C ve H NMR verileri B3LYP 6-311++g (dp) temel setleri GIAO metoduyla hesaplamıştır. Ve HOMO LUMO enerjileri aynı temel set ve metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda tetrametilsilan (TMS) referans alınmıştır[44].



Şekil 2.10.1.3; Triazin Türevlerin Sentezi

F.D.P Morisso ve arkadaşları Kimyasal alanı hesaplamak için 1-5 moleküllerin ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymalarını teorik ve deneysel arasındaki bir karşılaştırmasını yapmışlardır. Kimyasal alanda kullanılan herhangi bir teori seviyesi dealkoller için geometrik parametreleri hesaplamak için gerekirdi. Bu yüzden RHF inito ve DFT en az 6-31 G(d) temel setleri kullanmışlardır. Alkolün geometri parametreleri X-ray verileriyle kıyaslanır. Teorik kimyasal alan 6-31 G(d) temel setleri ile DFT metodu ve abinitio RHF ile ilişkiler aynı zamanda test etmişler. Bu veriler vinylic sistemde bromlaşmışın hesaplanmasında geometrik özelliğin sorunlarını gösterir. Ayrıca nortricyclenic siklopropan halkası için hesaplamalar deneysel bulgular ile iyi uyumlu olduğunu göstermiştir[45].

Maciej Pisklak ve arkadaşları ^{13}C cross-polarisation (CP) magicangle spinning (MAS) NMR verileri, (anksiyolitik ilaç) buspironenin yeni bir analogu olan 1-4-dikloro-dibenzole [e,h] bisiklo [2,2,3] oktan -2,3-dicorboimidenin türevleri için rapor etmişler. Katı halde ^{13}C NMR spektroskopisi verilerin çözümü ve hesaplanmış alan sabiti ile kıyaslanmanın yanı sıra deneyselelerin çeşitli etkileşimi yardımıyla yapmıştır. ^{13}C (MAS) NMR spektroskopisi asimetrik birim hücre de muhtemelen var olan n-bütilin zincirinin farklı bileşenleri 1 ve 3 iki molekülünde 1-7 katının metilen karbonun bozukluğunu gösterir. Denetsel kimyasal kayma (hem sulu hem de katı halde) ve teorik kimyasal değerleri (GIAO/ DFT ve GIAO/ HF metotları hesaplanma) arasında iyi bir uyum kurulmuşlardır ve korelasyon katsayısı $R^2 > 0,98$ bulunmuştur[46].

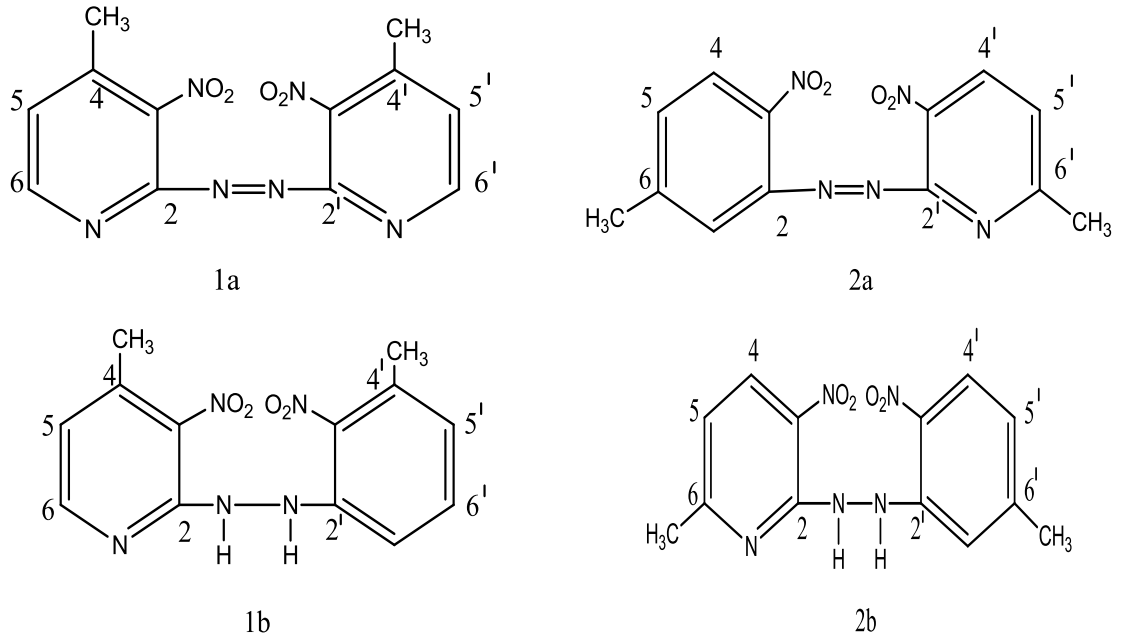
Eduardo ve arkadaşları 15 pentasiklik terpenoidsin ^{13}C kimyasal kaymaları GIAO alanında ölçülüp elde edilen deneysel kaymaları tahmin edip kıyaslamışlar. ^{13}C kimyasal kayma tahminleri küçük temel setleri ve DFT hesaplamalarından elde edilen geometrilerin temeli üzerine GIAO teorisiyle hesaplanmış bu fernenin için ulaşabilir. En iyi sonuçlar B3LYP/ 6-31 G(d) // B3LYP/ 6-31 G(d) hesaplarında elde etmişler. Deneysel ve Teorik veriler uyumlu bir şekilde ve kimyasal kayma sabitini $R^2 = 0,06$ bulmuşlardır[47].

Roberta C. Salles ve arkadaşları CC-PVTZ Temel setleri kullanarak GIAO/ DFT metodu ile katı polisiklik bileşikleri için ^1H ve ^{13}C kimyasal kaymaları hesapladılar. Elde edilen veriler deneysel veriler kıyaslandı. Bu teorik model bileşenler için uyum kimyasal kaymalarının iyi tanımı elde etmek için yeterli bulmuşlardır[48].

Alan R. Katritzky ve arkadaşları 2-cyanopyridines bileşiğinin ve hesaplanan NMR verileri deneysel NMR verileri kıyaslanmışlardır. 1-14 2 cyanopy GIAO / DFT metodu ile proton ve karbon kimyasal kaymaları tahmin için kullanıldı. Sonuç deneysel veriler JHH ve JCH çiftlerinin sabiti GIAO / DFT hesaplamalarından elde edilen verilerle iyi uyum olduğunu bulmuşlardır[49].

Wandes Katı faz ve çözelti de 4,4 dimetil -3,3'- azo ve hidrazo- pridin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarını ölçmüştür. Spektrum verileri B3LYP /6-311G ve 6-

311G**yaklaşımlarını kullanarak DFT kuantum kimyasal hesaplamaları temeli üzerine analiz yapılmıştır. Tüm moleküllerin yapıları trans ve cins moleküller geometrisinde hidrazo türevleri için diamino takviyeli bir şekilde başlatılarak optimize etmiştir. XRD verileri ile kıyaslanmıştır. Optimizasyon süreci daima trans izomerlerine yol açmıştır. Tüm sistemin elektronik özellikleri üzerine azo bağlarının etkisi analiz etmiştir. Hidrojen hidrazo türevleri yapısal kararlılığındaki hidrojen bağın rolü tartışılmıştır. Teorik DFT hesaplamaları ile deneysel sonuçlar uyum içinde ve regrasyon katsayısını 13C kimyasal kayma için 0,9745 bulmuşlardır[50].

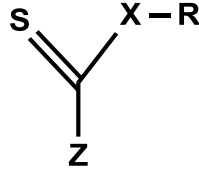


Şekil 2.10.1.4; 1a) 4,4-dimetil-3,3-dinitro-2,2-azopyridine 1b) 4,4-dimetil-3,3-dinitro-2,2-hydrazopyridine 2a) 6,6-dimetil-3,3-dinitro- 2,2-azopyridine 2b) 6,6-dimetil-3,3-dinitro-2,2-hydrazopyridin

3.GENEL BİLGİLER

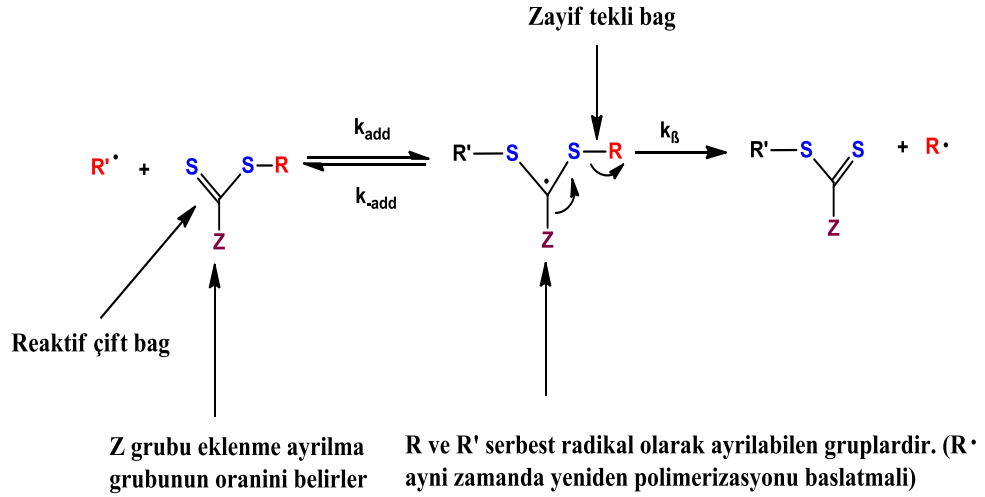
3.1 RAFT AJANI

RAFT polimerizasyonunda zincir transferini sağlamak için kullanılan maddelere RAFT ajanı denir. RAFT polimerizasyonun gerçekleşmesinde en önemli görevi üstlenen bileşiklerdir. Tiyokarbonil tiyo bileşikleri yaygın bir biçimde RAFT ajanı olarak kullanılmaktadır. Yapısında R ve Z olmak üzere iki fonksiyonel grup bulunmaktadır. Diğer kontrollü radikal polimerizasyon mekanizmaları ATRP ve NMP' de benzer kimyasal ajanların üzerindeki sadece R fonksiyonel grubu kullanılabilir. RAFT polimerizasyonda kopolimer zinciri hem R fonksiyonel grubundan hem de Z fonksiyonel grubundan eklenebilir. RAFT polimerizasyonunda Z grubunda kullanılabilir olması RAFT mekanizmasını üstün kılar[21].



RAFT Ajanının Yapısı

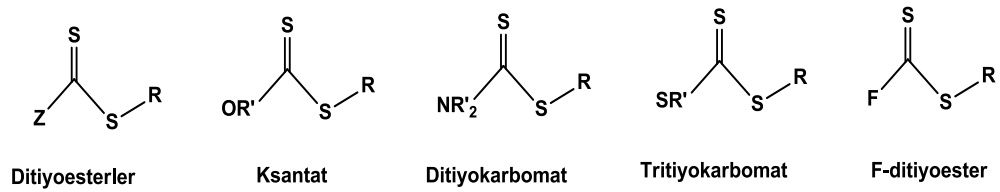
RAFT ajanlarının etkinlikleri yapılarında bulunan Z ve R gruplarına bağlıdır. Z grubunun yapısı RAFT ajanın aktivitesini belirlerken R grubunun yapısı bütün reaksiyonu reaktivitesinin iyi ayarlanmasına izin vermektedir. Kontrollü bir şekilde bu türlerin etkili olarak polimerizasyon kapasitesini R grubunun yapısı sağlar. Z grubu ile birlikte R grubunun iki önemli rolü vardır. İlki serbest radikalın (homolitik) gruptan iyi ayrılmasıdır. İkincisi homolitik ayrılma sonucu radikalın başarılı bir şekilde yeni polimerizasyonu başlatması gerekir. Makro RAFT ajanı olması halinde kolayca monomer eklenir[33]. İyi bir homolitik ayrılma grubu olması gereken R grubu yardımıyla S-R bağı kırılır ve arasına monomer eklenir. Bölünme sonucu yeni polimer zincirlerini başlatır. R grubunun yapısı polimerizasyonda ve kontrolün her basamağında derin bir etkiye sahiptir. Z grubu tiyokarbonil çift bağının aktivasyonu ve deaktivasyonun oranını belirler[21,34,35].



Şekil 3.1.Tiyokarboniltiyo RAFT Ajanlarının ve Radikal Eklenmesiyle Oluşan Ara Ürünün Yapısal Özellikleri

3.1.1 RAFT Zincir Transfer Ajanları

RAFT ajanları ditiyoester, ksantat, ditiyokarbomat, tritiyokarbonat ve F-ditiyoester şeklindeki tiyokarboniltiyo bileşikleridir. Bunun ötesinde farklı ajan türlerinin arasında ki farklılık Z ve R gruplarının doğasında kaynaklanır. Bu iki grup belirli fonksiyonlar sunar. RAFT zincir transfer ajanlarının genel yapısı aşağıda görülmektedir.



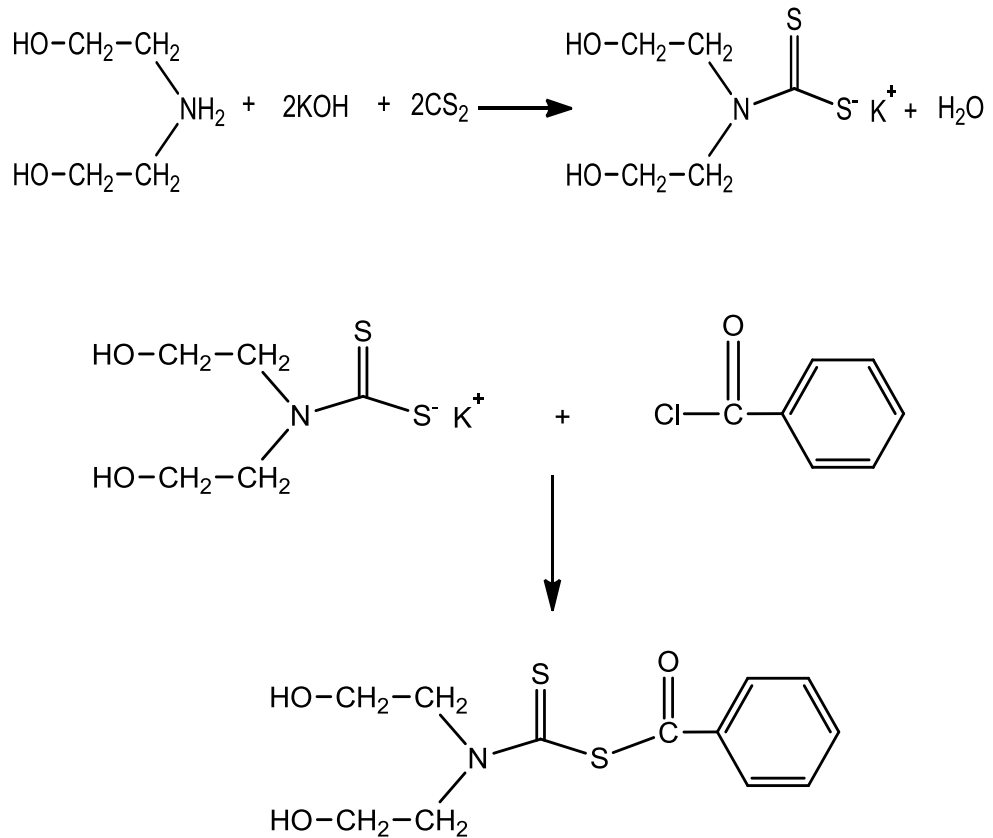
Şekil 3.1.1 RAFT zincir transfer ajanlarının genel yapıları

4. YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.1 Deneysel

4.1.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı Sentezinin Deneysel İncelenmesi

Cam bir balona 10,5 ml dietanolamin, N,N Dimetilformamitte çözüldü. Üzerine 5,62 g potasyum hidroksit eklenerek magnetik karıştırıcı ile 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 11,6 ml benzoil klorür eklenerek karışımın ekzotermik ısını bertaraf etmek için su-buz banyosunda bekletilerek karıştırıldı. Açık turuncu sarı bir renk elde edildi. Çözelti bir gün karıştırıldı. Çözelti süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Çözücü (N,N Dimetilformamit 153°C) vakumlu evaporatörde 60°C uçuruldu.

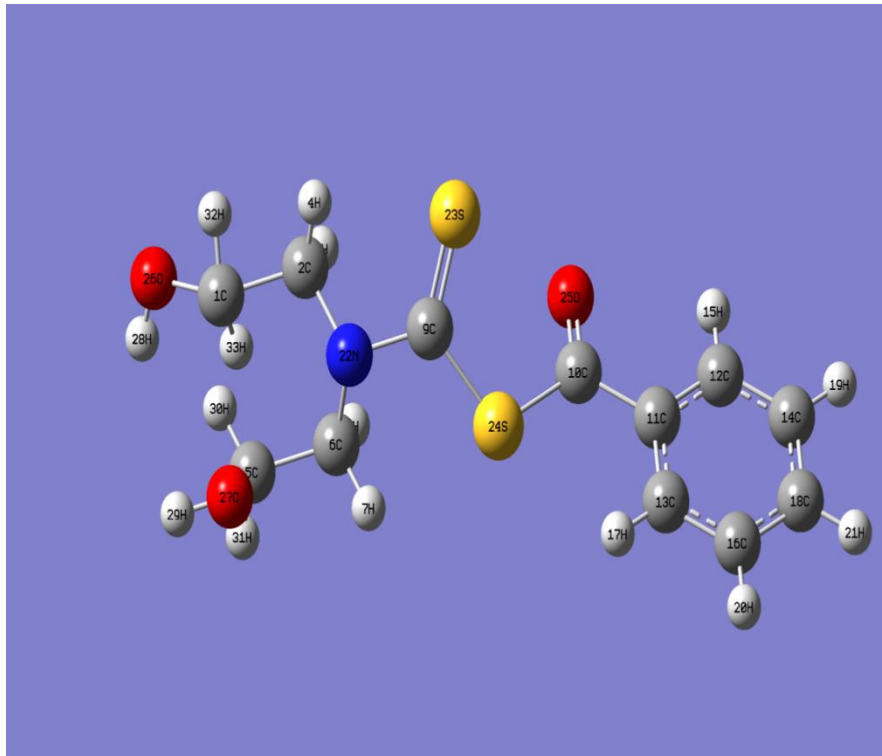


Şekil 4.1.1 Ditiyokarbamat RAFT ajanı sentezi

4.2. Teorik Veriler

4.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının ^1H -NMR Spektrumunun Teorik olarak Hesaplanması

Bu çalışmada teorik verilere ulaşmak için gaussian 03W paket programı kullanılmıştır. Gaussian programı ile Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajani çizilerek input dosyası oluşturuldu.



Şekil 4.2.1.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajani bileşiğinin 3 boyutlu gösterimi

Oluşturulan input dosyasının Gaussian 03W programı da çalıştırılmak üzere şu yol takip edilir.

1) Gaussian 03W programından calculate menüsünden Gaussian Calculation Setup... Ctrl+G seçilir.

2)Job Type' de optimization seçilir

3)Metod kısmında DFT B3LYP / 6-311G metodu seçilerek minimize edilir.

2)Job Type' de optimization seçilir

3)Metod kısmında DFT B3LYP / 6-311G metodu seçilerek minimize edilir.

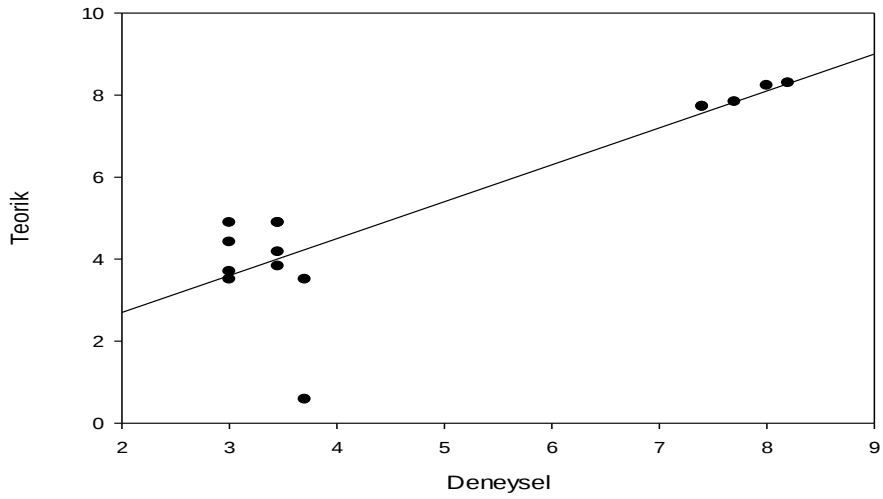
4)Minimize işlemi bittiğinde output dosyası oluşur. Output dosyası üzerinde NMR menüsünde Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanın ¹H-NMR Spektrumunun teorik veriler alınır.

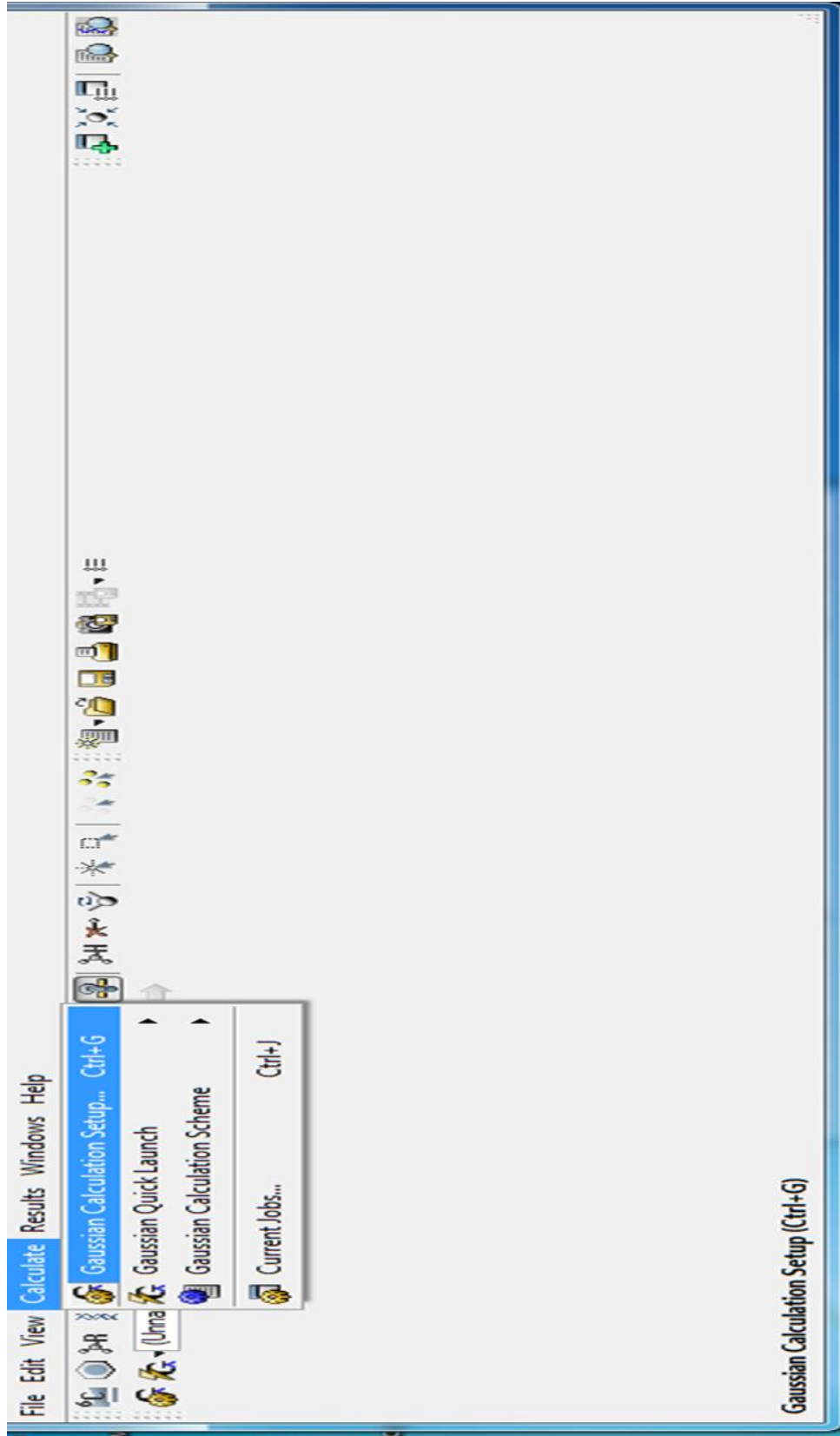
GIAO metoduna göre kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ¹H değerleri deneysel verilerle Tablo 4.2.1 ve Şekil 4.2.1.2 de gösterildiği gibi karşılaştırılır.

Deneysel veriler ile teorik veriler arasında $Y_{\text{deneysel}} = 0,92X_{\text{teorik}} + 0,78$ şeklinde şeklin de bir ilişki olduğu gözlemlendi. Burada eğim 1 olması gerekirken 0,92 bulundu,

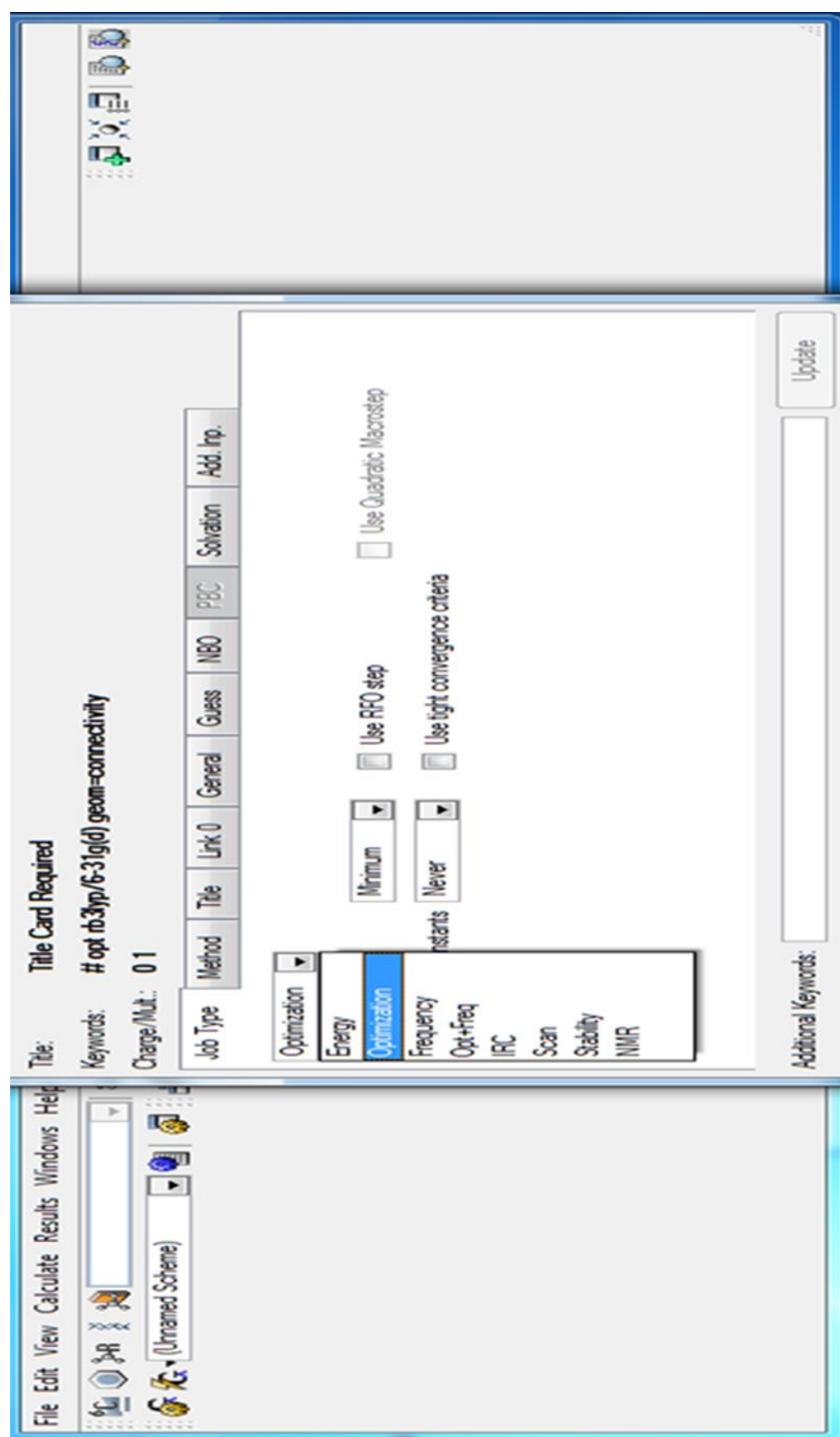
Tablo 4.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^1H -NMR Deneysel ve Teorik Değerleri

Hidrojen No	Deneysel	B3LYP/6-31G(dp) /DFT	Fark
^{13}H	8,199	8,299	-0,1
^{14}H	7,40	7,726	-0,326
^{15}H	7,70	7,838	-0,138
^{16}H	7,40	7,726	-0,326
^{17}H	8,00	8,238	-0,238
^{18}H	3,00	4,892	-1,892
^{19}H	3,00	3,70	-0,70
^{20}H	3,45	3,828	-0378
^{21}H	3,45	4,892	-1,442
^{22}H	3,00	3,506	-0,506
^{23}H	3,00	4,415	-1,415
^{24}H	3,45	4,892	-1,442
^{25}H	3,45	4,176	-0,726
^{26}H	3,7	3,506	0,194
^{27}H	3,7	0,580	3,12

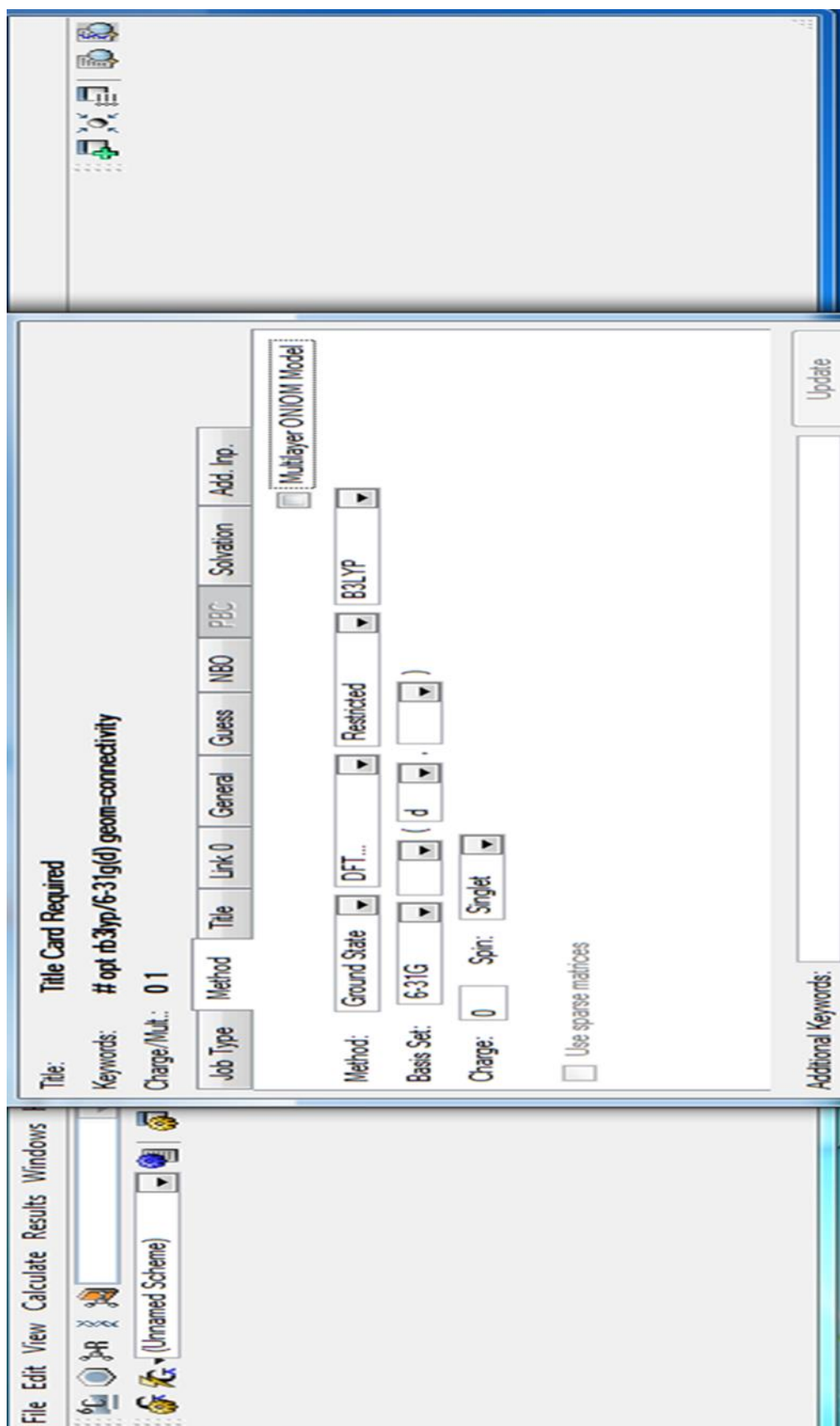
**Şekil 4.2.1.2** Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^1H -NMR deneysel ve DFT teorik değerlerinin karşılaştırılması



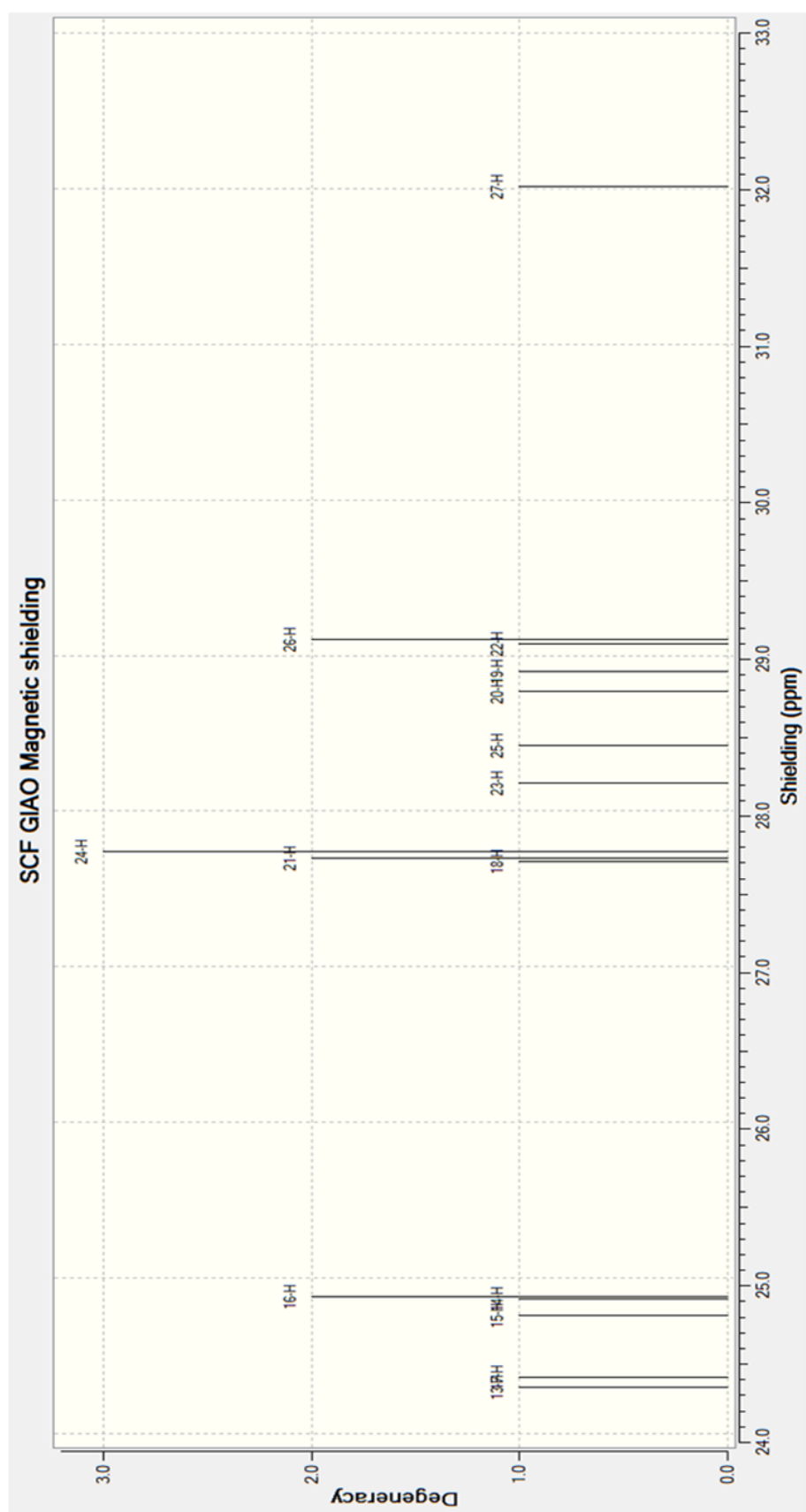
Resim 4.2.1.1 Gaussian 03W Programından Calculate Menüünün Görünümü



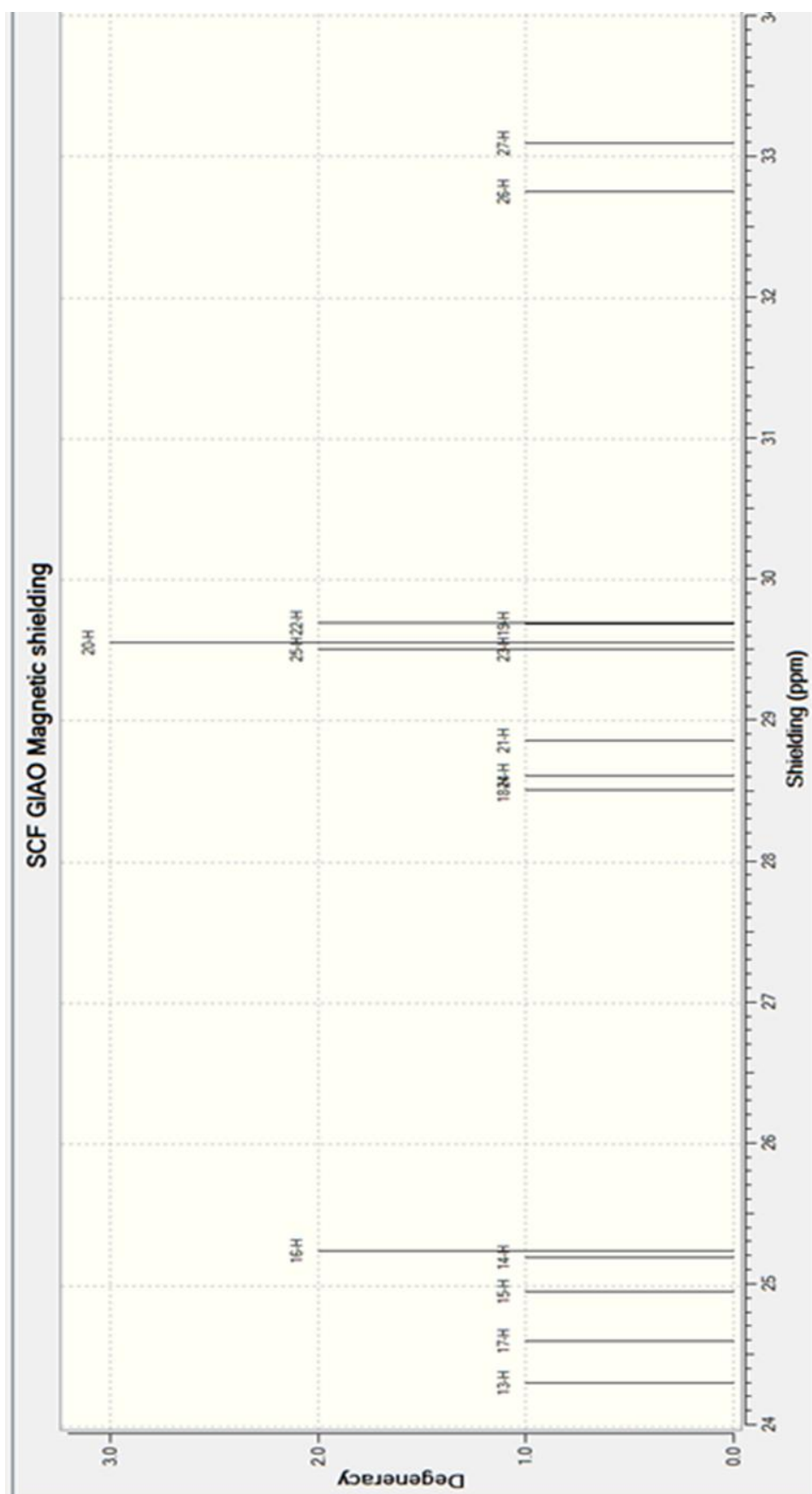
Resim 4.2.1.2 Gaussian 03W Programından Optimization Menüünün Görünümü



Resim 4.2.1.3 DFT B3LYP/6-311G Metodun Görünümü



Kesim 4.2.1.4 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Teorik ^1H Yontemine Gore Hesaplanan ^1H -NMR Gorunumu



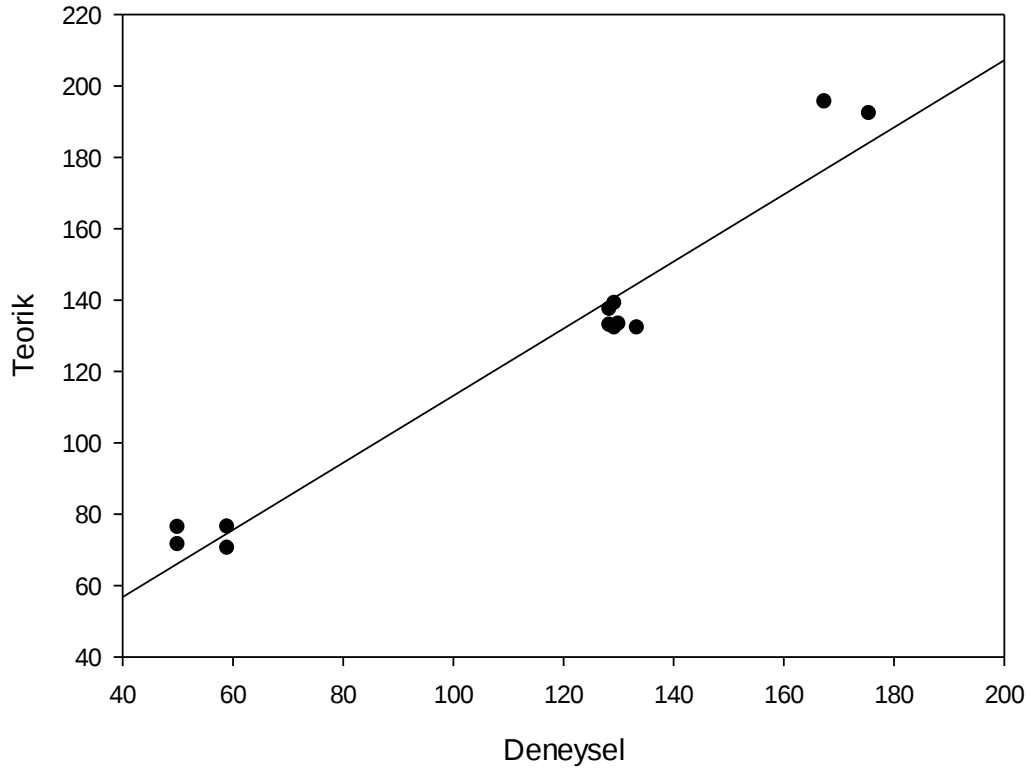
Resim 4.2.1.5 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Teorik HF Yöntemine Göre Hesaplanan ^1H –NMR Görünümü

4.2.2 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumunun Teorik olarak Hesaplanması

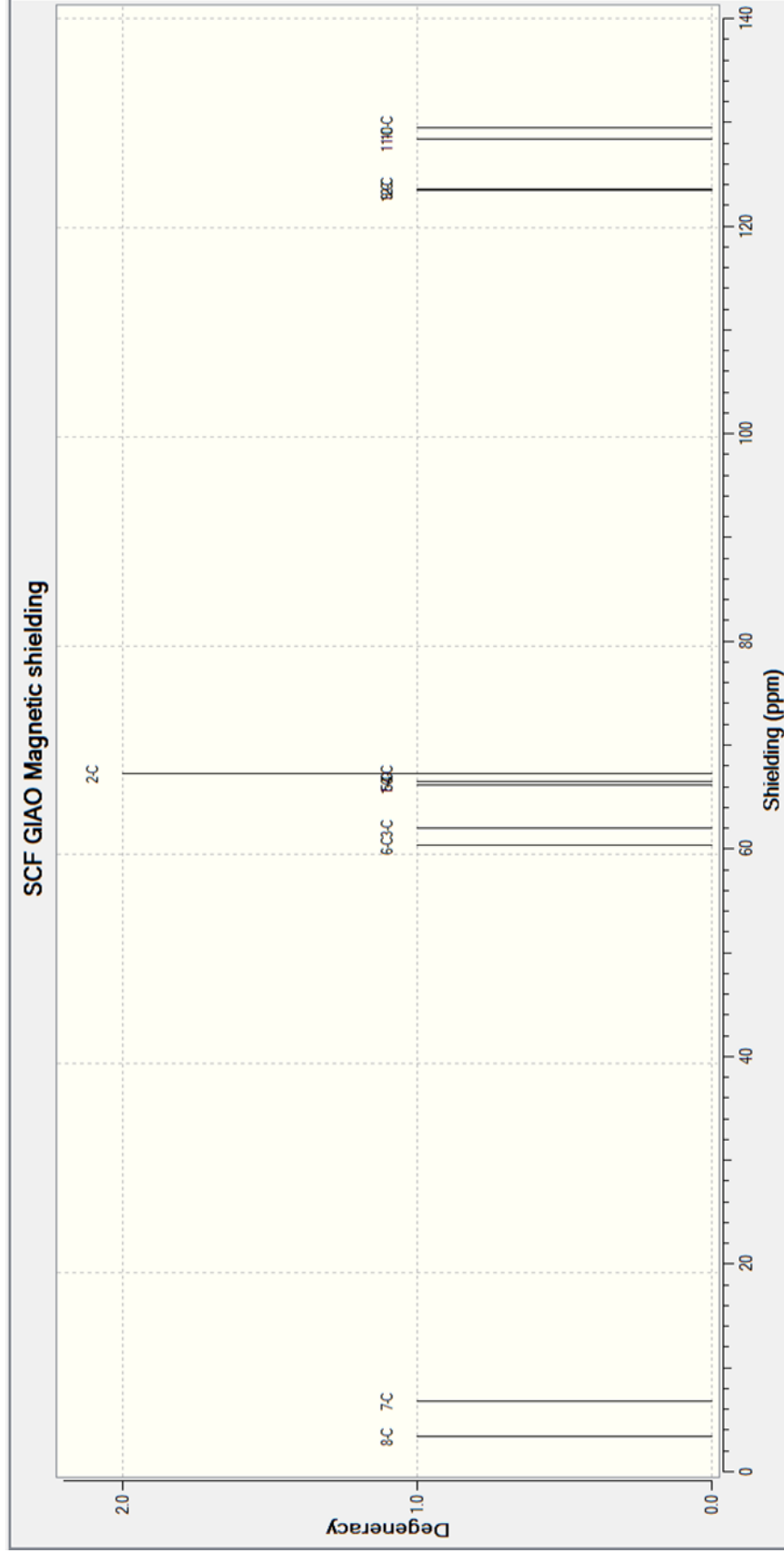
Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanının yapısı Gaussian 03W programı ile DFT B3LYP / 6-311G metodu ile minimize edildikten sonra GIAO metoduna göre ^{13}C kayma değerleri hesaplandı. Hesaplamalarda TMS referans alındı. Hesaplanan ^{13}C değerleri deneysel verilerle Tablo 4.2.2.1 ve Şekil 4.2.2.1 de gösterildiği gibi karşılaştırıldı. Ydeneyse $l = 0,940X_{\text{teorik}} + 19,17$ şeklinde bir ilişki olduğu gözlemlendi. Burada eğim 1 olması gerekirken 0,94 bulundu ve değerler birbirleriyle uyumlu bulundu.

Tablo 4.2.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^{13}C -NMR Deneysel ve DFT Teorik Değerleri

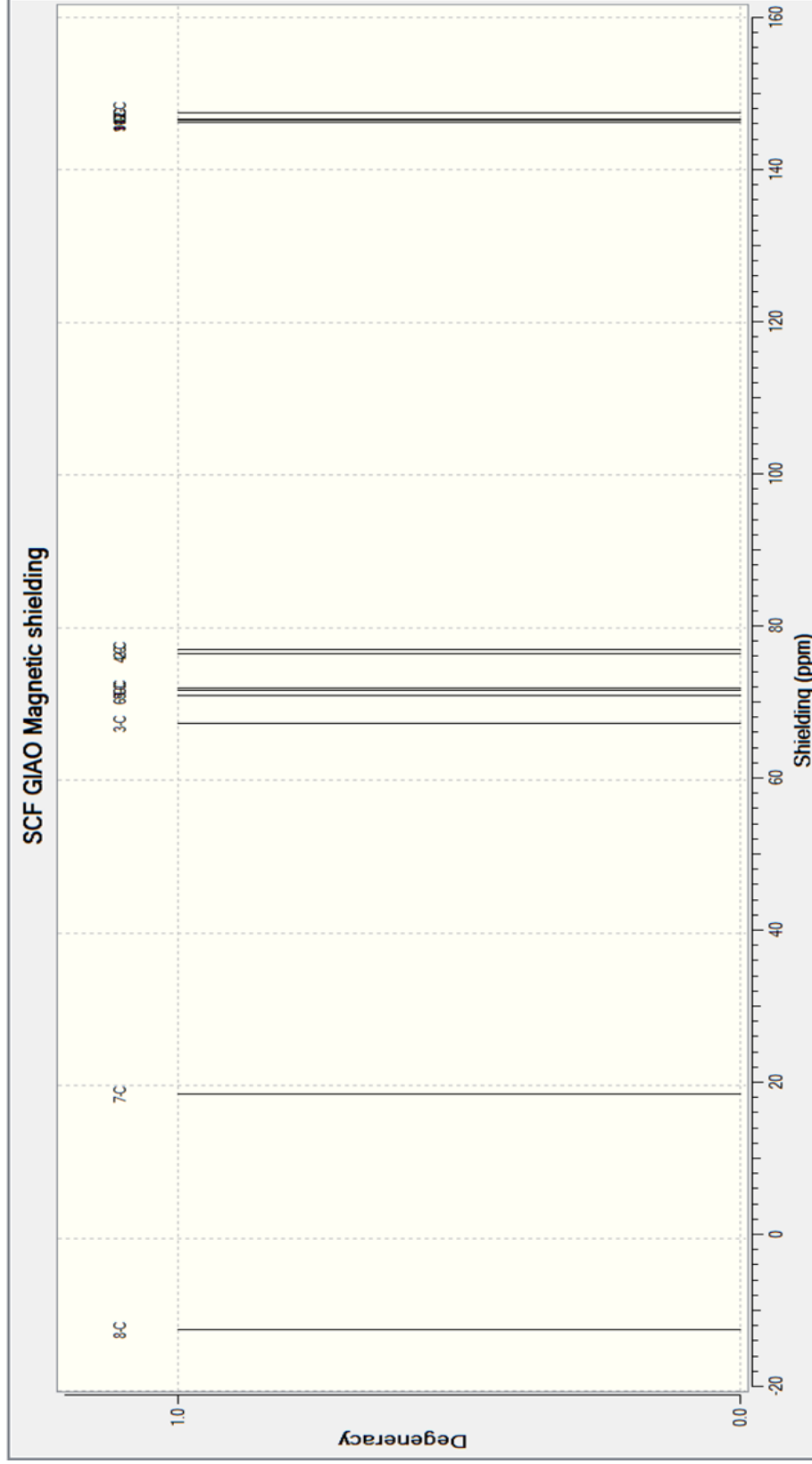
Karbon No	Deneysel	B3LYP/6-31G(dp)/DFT	Fark
$_1\text{C}$	130,00	133,29	-3,29
$_2\text{C}$	129,31	132,23	-2,92
$_3\text{C}$	128,40	137,42	-9,02
$_4\text{C}$	133,40	132,23	1,17
$_5\text{C}$	128,40	133,02	-4,62
$_6\text{C}$	129,31	139,10	-9,79
$_7\text{C}$	175,50	192,29	-16,79
$_8\text{C}$	167,40	195,59	-28,19
$_9\text{C}$	59,00	76,42	-17,46
$_{10}\text{C}$	59,00	70,46	-11,46
$_{11}\text{C}$	50,00	71,49	-21,49
$_{12}\text{C}$	50,00	76,28	-26,28



Şekil 4.2.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat ^{13}C -NMR deneysel ve DFT teorik değerlerinin karşılaştırılması



Resim 4.2.2.1 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Teorik DFT Yöntemine Göre Hesaplanan ^{13}C -NMR Görünümü



Resim 4.2.2.2 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Teorik HF Yöntemine Göre Hesaplanan ^{13}C -NMR

Kimyasal araştırmada bilgisayar kullanılarak ayrıca; Tablo 4.2.2.2’de Bağ uzunluğu, tablo 4.2.2.3’de Bağ Açıları, tablo 4.2.2.4’de Moleköl Yukleri, Resim 4.2.2.5’de HOMO-LUMO Enerjileri, tablo 4.2.2.6’de Dipol Momentleri ve tablo 4.2.2.7’de Enerjileri hesaplanarak gösterilmiştir.

Tablo 4.2.2.2 Dietanol Amin Ditiyokarbamat bileşiğin DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Uzunluğu.

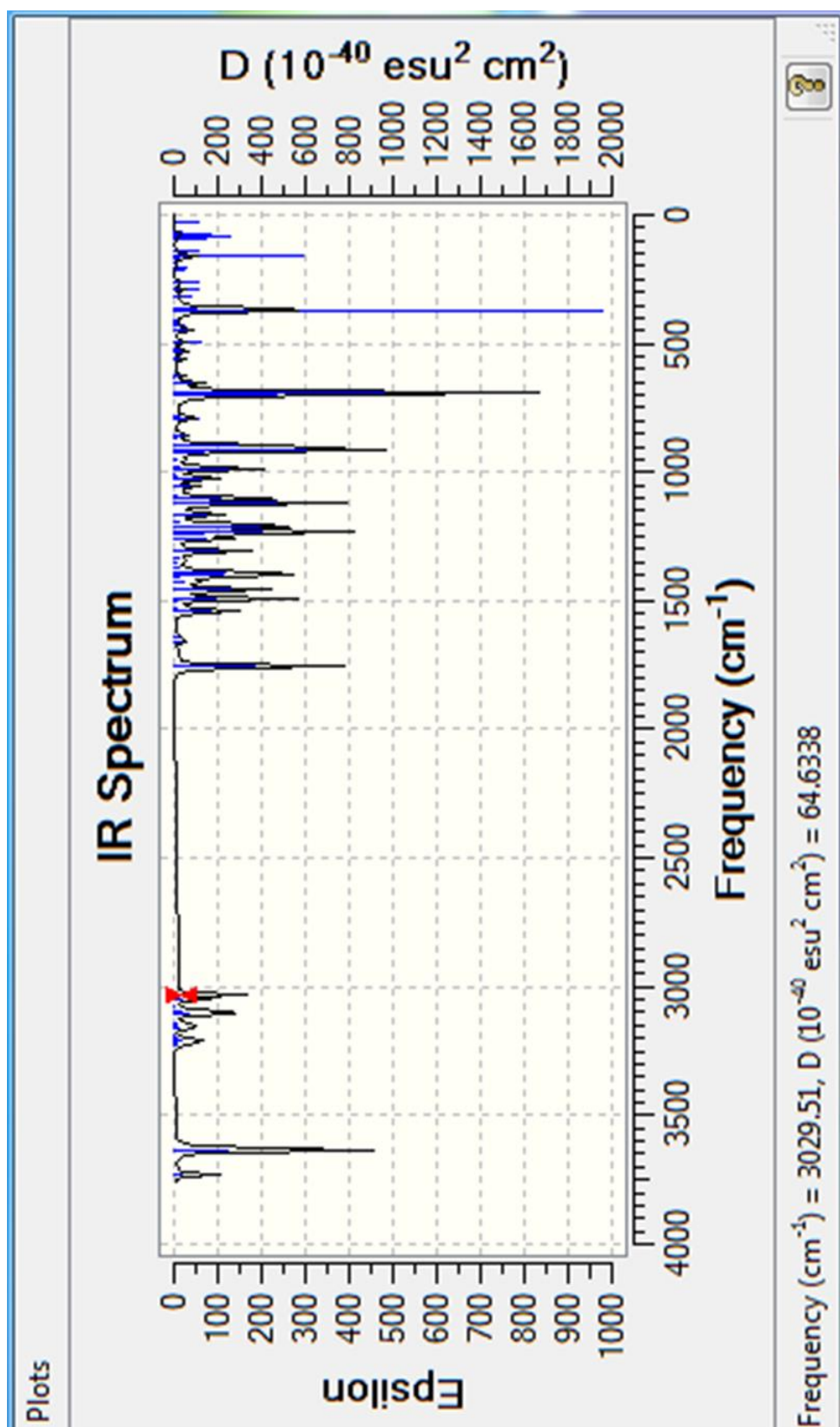
	Bağ Uzunluğu (Å⁰)	DFT	HF
1	C(1)-C(2)	1,393	1,384
2	C(2)-C(3)	1,396	1,384
3	C(3)-C(4)	1,397	1,387
4	C(4)-C(5)	1,395	1,381
5	C(5)-C(6)	1,405	1,393
6	C(2)-H(16)	1,086	1,074
7	C(3)-H(15)	1,086	1,075
8	C(5)-H(13)	1,084	1,072
9	C(6)-C(7)	1,491	1,493
10	C(7)-O(30)	1,242	1,186
11	C(7)-S(28)	1,825	1,800
12	C(8)-S(28)	1,837	1,819
13	C(8)-C(29)	1,661	1,659
14	C(8)-N(33)	1,351	1,325
15	N(33)-C(11)	1,477	1,471
16	C(11)-C(12)	1,536	1,528
17	C(12)-O(32)	1,427	1,402
18	N(33)-C(9)	1,482	1,471
19	C(9)-C(10)	1,533	1,517

Tablo 4.2.2.3 Dietanol Amin Ditiyokarbamat bileşiğın DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Açıları

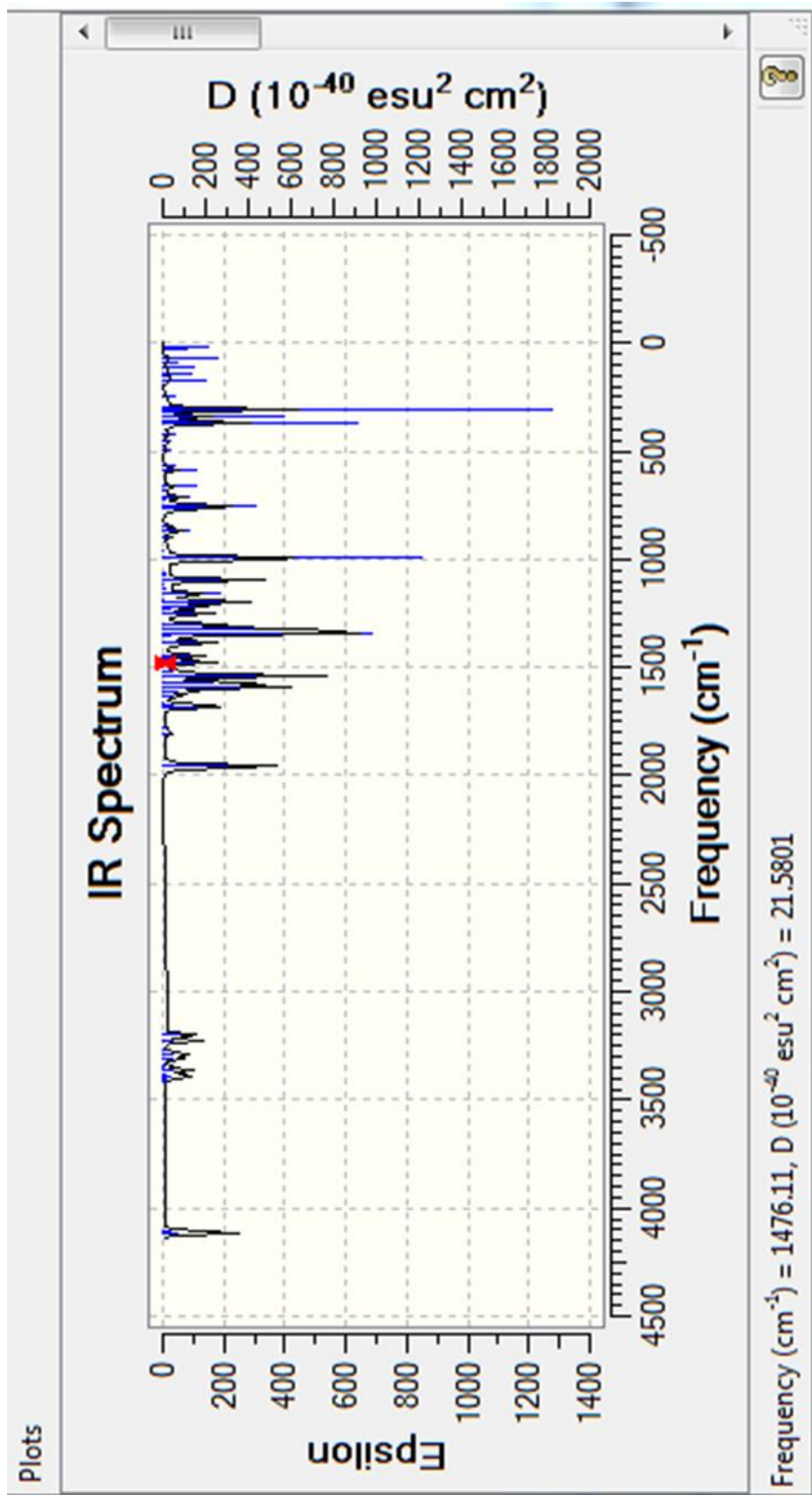
	Bağ Açıları	DFT	HF
1	C(1)-C(2)-C(3)	120,184	120,046
2	C(1)-C(6)-C(5)	119,550	119,745
3	H(17)-C(1)-C(2)	119,628	119,264
4	H(17)-C(1)-C(6)	120,360	120,765
5	H(16)-C(2)-C(1)	119,664	119,734
6	H(16)-C(2)-C(3)	120,150	120,220
7	C(2)-C(3)-C(4)	120,046	120,207
8	C(3)-C(4)-C(5)	120,013	119,946
9	C(4)-C(5)-C(6)	120,205	120,134
10	C(2)-C(3)-H(15)	119,948	119,877
11	H(15)-C(3)-C(4)	120,005	119,916
12	C(3)-C(4)-H(14)	120,140	120,166
13	C(5)-C(4)-H(14)	119,846	119,928
14	C(4)-C(5)-H(13)	121,124	120,754
15	C(6)-C(5)-H(13)	118,067	119,112
16	C(6)-C(7)-O(30)	123,409	123,109
17	C(6)-C(7)-S(28)	114,685	115,650
18	S(28)-C(7)-O(30)	121,881	121,199
19	C(7)-S(28)-C(8)	101,353	99,789
20	S(28)-C(8)-S(29)	116,097	115,844
21	S(29)-C(8)-N(33)	126,288	126,327
22	N(33)-C(8)-S(28)	117,676	117,794
23	C(8)-(33)-C(11)	123,632	124,145
24	C(8)-N(33)-C(9)	118,484	118,773
25	C(9)-N(33)-C(11)	117,681	116,986

Tablo 4.2.2.4 Dietanol Amin Ditiyokarbamat bileşiminin DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Molekül yükleri

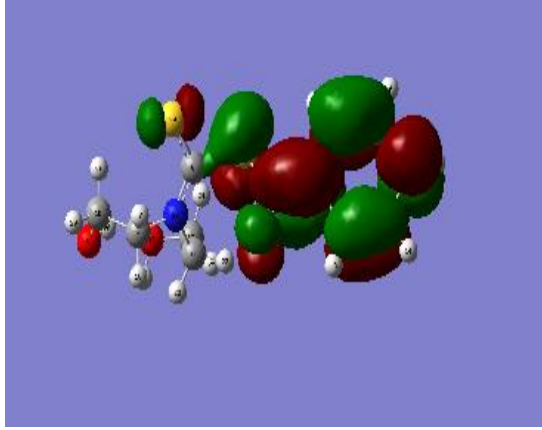
No	DFT	HF	No	DFT	HF
C₁	-0.181	-0.218	H₂₅	0.143	0.155
C₂	-0.136	-0.212	H₂₆	0.418	0.448
C₃	-0.115	-0.178	H₂₇	0.406	0.439
C₄	-0.132	-0.210	S₂₈	0.140	0.198
C₅	-0.151	-0.171	S₂₉	-0.178	-0.253
C₆	0.098	-0.092	O₃₀	-0.436	-0.512
C₇	0.204	0.354	O₃₁	-0.657	-0.745
C₈	-0.050	0.016	O₃₂	-0.608	-0.740
C₉	-0.73	-0.150			
C₁₀	-0.037	0.00			
C₁₁	-0.134	-0.149			
C₁₂	-0.044	-0.004			
H₁₃	0.165	-0.250			
H₁₄	0.144	0.216			
H₁₅	0.144	0.216			
H₁₆	0.164	0.217			
H₁₇	0.177	0.251			
H₁₈	0.192	0.238			
H₁₉	0.158	0.201			
H₂₀	0.147	0.154			
H₂₁	0.159	0.188			
H₂₂	0.161	0.210			
H₂₃	0.199	0.202			
H₂₄	0.188	0.216			



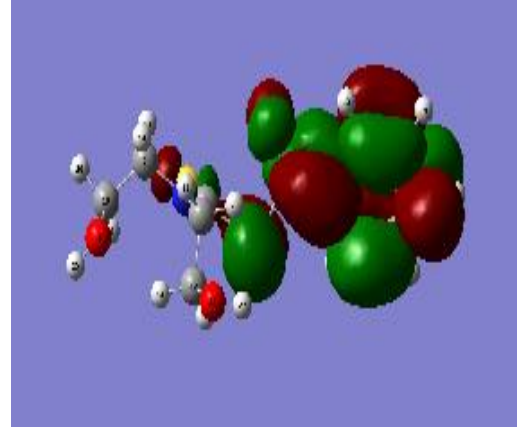
Resim 4.2.2.3 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Bileşiğın Teorik DFT Yöntemine Göre Hesaplanan IR Spektrumu Görünümü



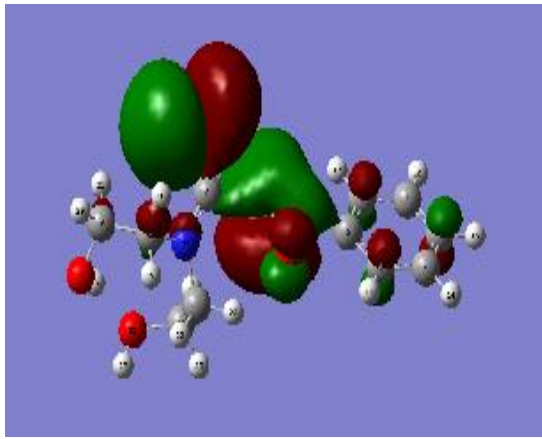
Resim 4.2.2.4 Dietanol Amin Ditiyokarbamat Teorik HF Yöntemine Göre Hesaplanan IR Spektrumun Görünümü



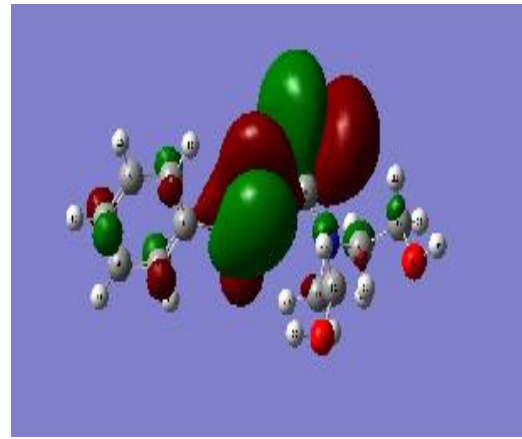
$E_{\text{LUMO}}(\text{DFT}) : -0,18363$



$E_{\text{LUMO}}(\text{HF}) : -0,18221$



$E_{\text{HOMO}}(\text{DFT}) : -0,24405$



$E_{\text{HOMO}}(\text{HF}) : -0,24266$

Resim 4.2.2.5 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan LUMO-HOMO Enerjileri

Tablo 4.2.2.6 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Dipol Moment Değerleri

Dipol Moment	DFT	HF
μ_{Toplam}	5,9844	2,9243

Tablo 4.2.2.7 Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı DFT ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Enerji

Enerji	DFT	HF
(a.u)	-1543,083	-1537,168

5. SONUÇLAR

Çalışmamızın temel konusu Dietanolamin RAFT ajanının moleküler modellemesinin deneysel teorik spektroskopik değerlerinin karşılaştırılmasıdır. Bilindiği üzere hesaplamalı kimya programlarının amacı moleküllerin özelliklerinin deneye ihtiyaç duyulmadan bilgisayar yardımı ile açığa kavuşturmadır. Sentezlemiş olduğumuz RAFT ajanının molekül yapısı ve spektroskopik değerleri tesbiti için Gaussian 03 programı yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31++G(d,p) baz seti ile hesaplandı. NMR spektroskopisi moleküler yapı aydınlatmada başarılı bir şekilde ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmaların sonuçları NMR spektrum serisi olan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikler ile kontrol edilmektedir. Dietanol amin RAFT ajanına ait deneysel verilerle teorik olarak hesaplanarak elde edilen ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik değerler arasında genel olarak iyi uyum tespit edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler kullanılan metodun güvenilirliğini göstermiştir.

Bu çalışma ile kontrollü radikal polimerizasyonda kullanılması amacı ile sentezlenen Dietanol amin ditiyokarbamat RAFT ajanının yapısı ve kimyasal özellikleri hakkında elde edilen deneysel teorik bilgiler karşılaştırılmasındaki uyum takip edilmiştir. Böylece kullanılan Gaussian 03 programının yapı aydınlatmada başarısı ve güvenirliliği tespit edilmiştir.

6.KAYNAKLAR

- [1]. Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
- [2]. 2.Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, ISBN: 978-975-7313-43-4, Gazi Kitapevi, Ankara, 2007.
- [3]. Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, ISBN: 975-7373-041, Gazi Kitapevi, Ankara, 2007.
- [4]. Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
- [5]. Krane. K. S., “Nükleer Fizik”, ISBN: 975-8624-89-3, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002
- [6]. Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
- [7]. Marek, R., Antonin, L., “¹⁵N NMR Spectroscopy in Structural Analysis” Current Organic Chemistry, 6, s35-66 (2002)
- [8]. Güleç, A., “Çekirdek Magnetik Rezonans Bilgisayarlarında ÇMR Puls Dizilerinin Kullanımı” Yüksek Lisans Tezi; Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [9]. Şaka, İ., “Çarpım İşlemci Teorisinin Spin-1 İçeren Sistemlere Genelleştirilmesi ve Bazı Çoklu- Kuantum NMR Deneylerine Uygulamaları”, Doktora Tezi; Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [10]. Yüksek, H., Cakmak, I., Sadi, S., Alkan, M., Baykara, H., “Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4- Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,3-triazol-5-one Derivates: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H- and ¹³C- Chemical Shifts” Int.J.Mol.Sci., 6, s219-229 (2005).
- [11]. Wimberg, K. B., “Comparision of Density Functional Theory Models’ Ability to Reproduce Experimental ¹³C-NMR Shielding Values” Journal of Computational Chemistry, 20, s1299-1303 (1999).
- [12]. Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.

- [13]. Lewars, E., “*Pyramidane 2. Further Computational Studies: Potential Energy Surface, Basicity and Acidity, Electron-Withdrawing and Electron-Donating Powe, Ionization Energy and Electron Affinity, Heat of Formation and Strain Energy, and NMR Chemical Shifts*” Journal of Molecular Structure (Theochem), 507, s165-184 (2000).
- [14]. Sayır, Z., “*Bazı Geçiş Metal (II) Klorür Komplekslerin Yapısal ve Spektroskopik Parametrelerinin Gaussian 03 Programı ile İncelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi; Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [15]. Baykara, H., “*Bazı Yeni Kiral Grup İhtiva Eden Vinil Bileşiklerinin Sentezi ve Polimerizasyonu*” Doktora Tezi; Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [16]. Barone, G., Paloma, L. G., Duca, D., Silvestri, A., Riccio R., and Bifulco, G., “*Structure Validation of Natural Products by Quantum- Mechanical GIAO Calculation of ^{13}C NMR Chemical Shifts*” Chem. Eur. ,14, s3233 (2002).
- [17]. Balcı, M., “*Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
- [18]. Alkorta, I., Elguero, J., “*GIAO Calculation of Chemical Shifts in Heterocyclic Compounds*” Structural Chemistry,14, s378-387 (2003).
- [19]. Perczel, A., Csaszar, A. G., “*Toward Direct Determination of Conformations of Protein Building Units from Multidimensional NMR Experiments I. A Theoretical Case Study of For-Gly-NH₂ and For-L-Ala-NH₂*” Journal of Computational Chemistry, 21, s882 (2000).
- [20]. Wiberg, K.B., “*Comparision of Density Functional Theory Models Ability to Reproduce Experimental ^{13}C -NMR Shielding Values*” Journal of Computational Chemistry, 20, s1299 (1999).
- [21]. Foresman, B. and Frisch, E., 1993, *Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using gaussian*, Gaussian Pittsburgh, PA.
- [22]. Balcı, M., “*Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*”, ISBN: 975-7064-23-8, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 2004.
- [23]. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P. and Pople J.A., 1986, *Ab Initio molecular orbital theory*, 1st edition, John Wiley. 1986).

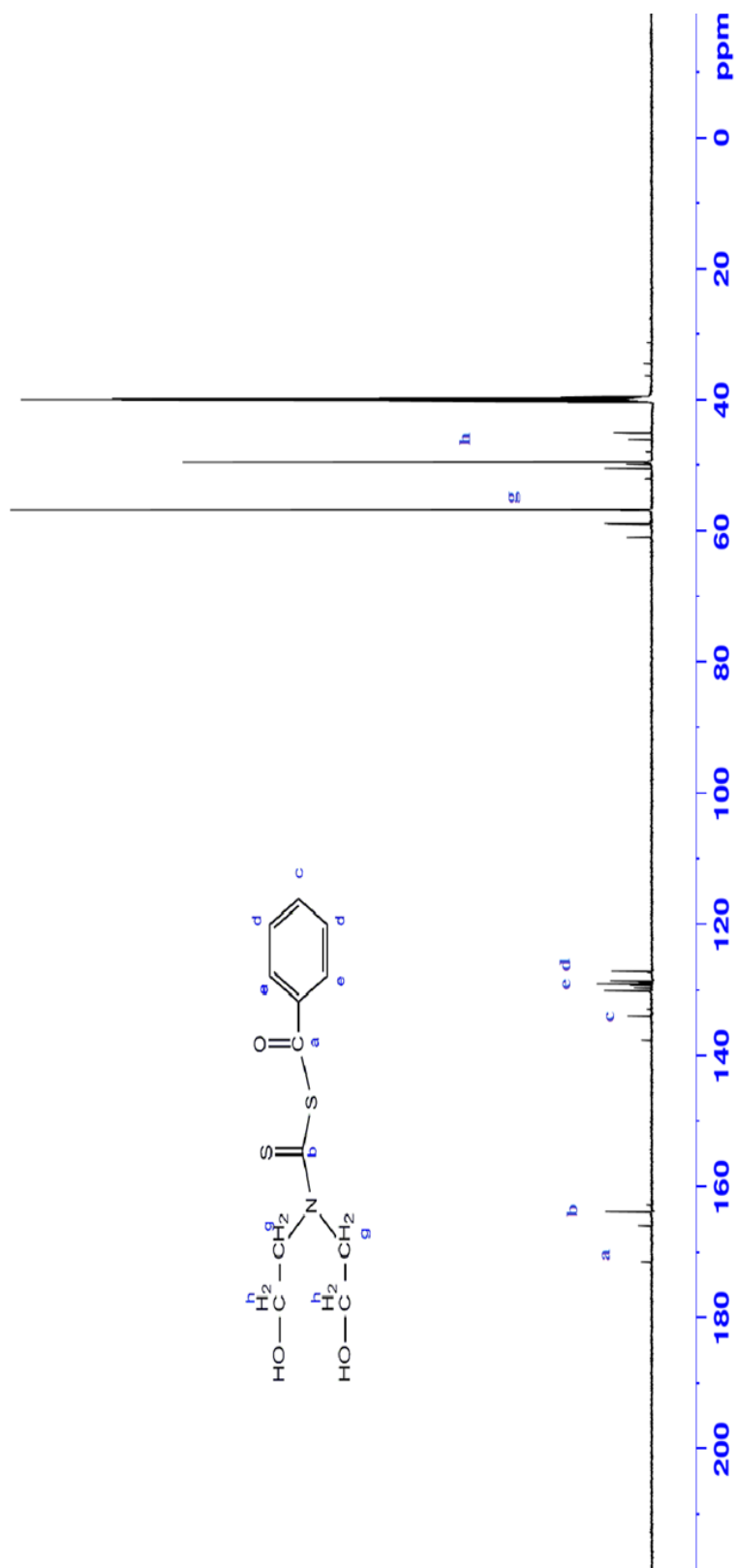
- [24]. 25, Jensen, F., 1999, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 440- 462.
- [25]. *Uygulamalı Regresyon Ve Korelasyon Analizi*, Doç.Dr.Neyran ORHUN BİLGE , İşletme Fakültesi
- [26]. Bilimsel Araştırma Süreci ve SPSS ile Veri Analizi , SPSS 12.0 for Windows , Ayhan URAL, 2005
- [27]. ÜNAL, Işıl. (1996). *Eğitim ve Yetiştirme Ekonomisi*, Ankara: Epar Yayınları s.171).
- [28]. TÜRKBAL, Aydın. (1981). *Bilimsel Araştırma Metodları ve Uygulamalı İstatistik*, Erzurum., s.158).
- [29]. ÜNAL, Işıl. (1996). *Eğitim ve Yetiştirme Ekonomisi*, Ankara: Epar Yayınları s.171).
- [30]. M.B. Ferrano, J. Mol. Struct. (Theochem) 528 (2000) 199.
- [31]. P.R. Seidl, J.W.M. Carniero, J.G.R. Tostes, J.F. Dias, P.S.S. Pinto, V.E.U. Costa, C.A. Taft, J. Mol. Struct. (Theochem) 579 (2002) 101.
- [32]. R. Ditchfield, Mol. Phys. 27 (1974) 789.
- [33]. J.M. Manaj, D. Maciewska, I. Waver, Magn. Reson. Chem. 38 (2000) 482.
- [34]. J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D.J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, Rabuck, K. Raghavachari, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,

I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.

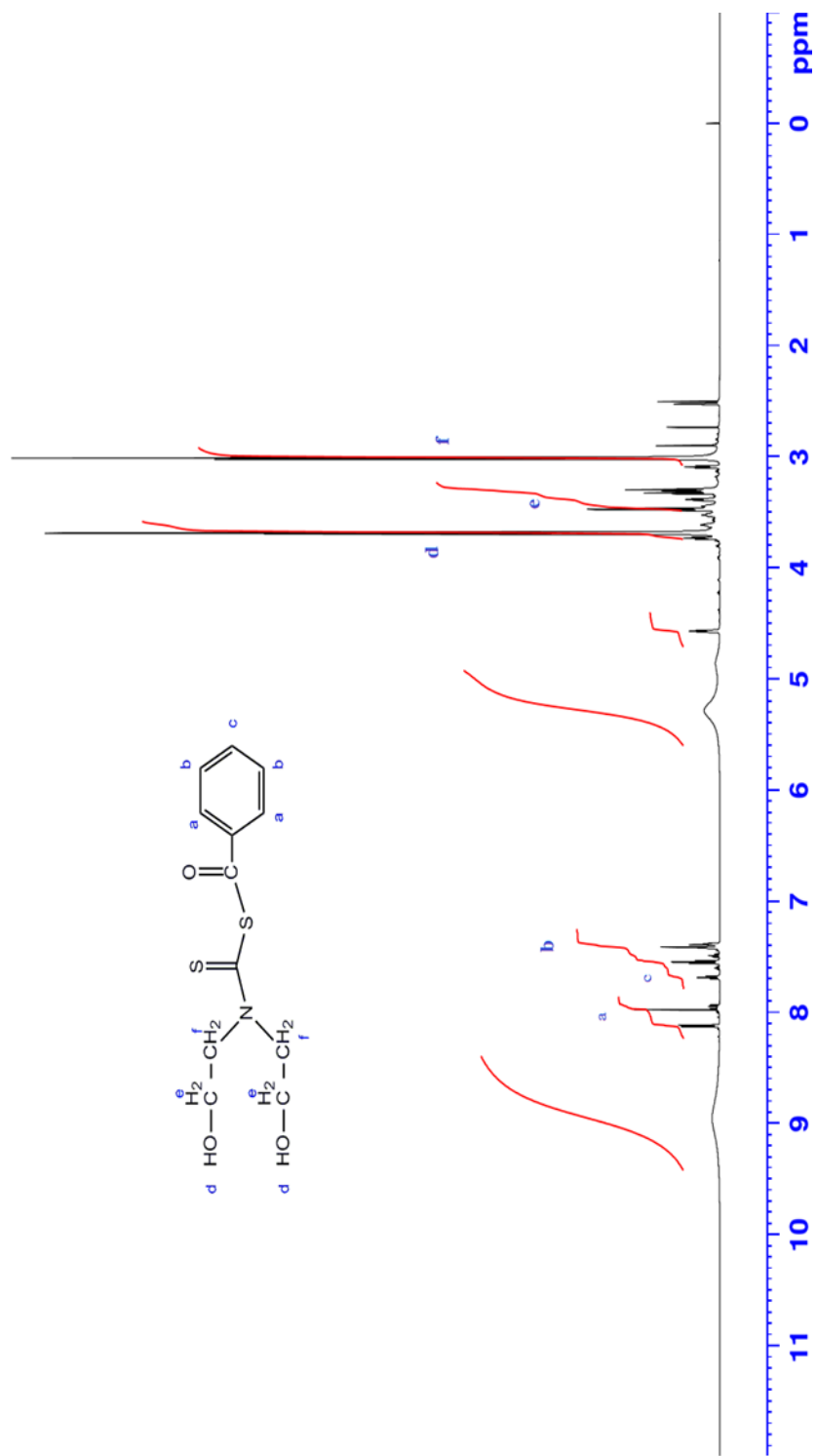
- [35]. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb,
- [36]. Çakmak.İ "GIAO calculations of chemical shifts in enantiometrically pure 1-trifluoromethyl tetrahydroisoquinoline alkaloids "THEOCHEM 716 (2005)
- [37]. Dominik Kubicki , Adam Gryff-Keller, Przemysław Szczecin' ski"A combined DFT – NMR study of cyclic 1,2-diones and methyl ether of their enols: The power and limitations of the method based theoretical predictions of ¹³C NMR chemical shifts Journal of Molecular Structure 1021 (2012) 95–101
- [38]. Salman A. Khan , Abdullah Y. Obaid , Laila M. Al-Harbi ,Muhammad Nadeem Arshad , Onur S_ahin , Cem Cuneýt Ersanlı ,R.M.Abdel-Rehman , Abdullah M. Asiri, Michael B. Hursthouse"Synthesis, spectroscopic (UV–vis and GIAO NMR), crystallographicand theoretical studies of triazine heterocyclic derivatives "Journal of Molecular Structure 1096 (2015) 29–37
- [39]. Ibon Alkorta , Jos_e Elguero , Anna Font , Judit Galcera , Ignasi Mata, Elies Molins , Albert Virgili " An experimental and theoretical study of the structure of Lamotrigine in its neutral and protonated forms: evidence of Lamotrigine enantiomers " Tetrahedron 70 (2014) 2784e2795
- [40]. K. Bhavani, S. Renuga, S. Muthu, K. Sankara narayanan "Quantum mechanical study and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹³C, ¹H) study, first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis of 2-acetoxybenzoic acid by density functional methods " Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 136 (2015) 1260–126
- [41]. Anife Ahmedova, Katarzyna Paradowska, Iwona Wawer " ¹H, ¹³C MAS NMR and DFT GIAO study of quercetin and its complex with Al(III) in solid state " Journal of Inorganic Biochemistry 110 (2012) 27–35

- [42]. Diwaker " Quantum mechanical and spectroscopic(FT-IR, ^{13}C , ^1H NMR and UV)investigations of 2-(5-(4-Chlorophenyl)-3-(pyridin-2-yl)-4,5 dihydropyrazol-1-yl)benzo[d]thiazole by DFT method "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 128 (2014) 819–829
- [43]. Farhod Nozirova , Teobald Kupkab , Michał Stachów "Theoretical prediction of structural, vibrational and NMR parameters of plastic optical fiber (POF) material precursors. Cis and transperhydro- and perfluoro-2-methylene-4,5-dimethyl-1,3-dioxolanes" Journal of Molecular Graphics and Modelling 52 (2014) 36–45
- [44]. S. Anand, R.S. Sundararajan, C. Ramachandraraja, S. Ramalingam, R. Durga "Molecular vibrational investigation [FT-IR, FT-Raman, UV–Visible and NMR] on Bis(thiourea) Nickel chloride using HF and DFT calculations " Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138 (2015) 203–215
- [45]. F.D.P. Morisso, H. Stassen, P.R. Livotto, V.E.U. Costa " ^1H and ^{13}C chemical shift calculations for 12-oxa-pentacyclo[6.2.1.16,9.02,7.02,10]dodeca-4-eno systems using GIAO method at different levels of theory " Journal of Molecular Structure 738 (2005) 281–290
- [46]. Maciej Pisklak, Jerzy Kossakowski, Mirosław Perlin'ski, Iwona Wawer " ^1H , ^{13}C NMR studies and GIAO/DFT calculations of substituted N-(4-aryl-1-piperazinylbutyl) derivatives, new analogues of buspirone " Journal of Molecular Structure 698 (2004) 93–102
- [47]. Eduardo J. Borkowski, Fernando D. Suvire, Ricardo D. Enriz "Advances in correlation between experimental and DFT/GIAO computed ^{13}C NMR chemical shifts: A theoretical study on pentacyclic terpenoids (fernenes " Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 953 (2010) 83–90
- [48]. Roberta C. Salles, Valdemar Lacerda Jr. , Layla Rosário Barbosa, Felícia M. Ito, Dênis P. de Lima, Reginaldo B. dos Santos, Sandro J. Greco, Álvaro C. Neto, Eustáquio V.R. de Castro, Adilson Beatriz " GIAO chemical shifts calculations of some polycyclic cage compounds: Unambiguous assignment of NMR signals and stereoisomers "Journal of Molecular Structure 1007 (2012) 191–195

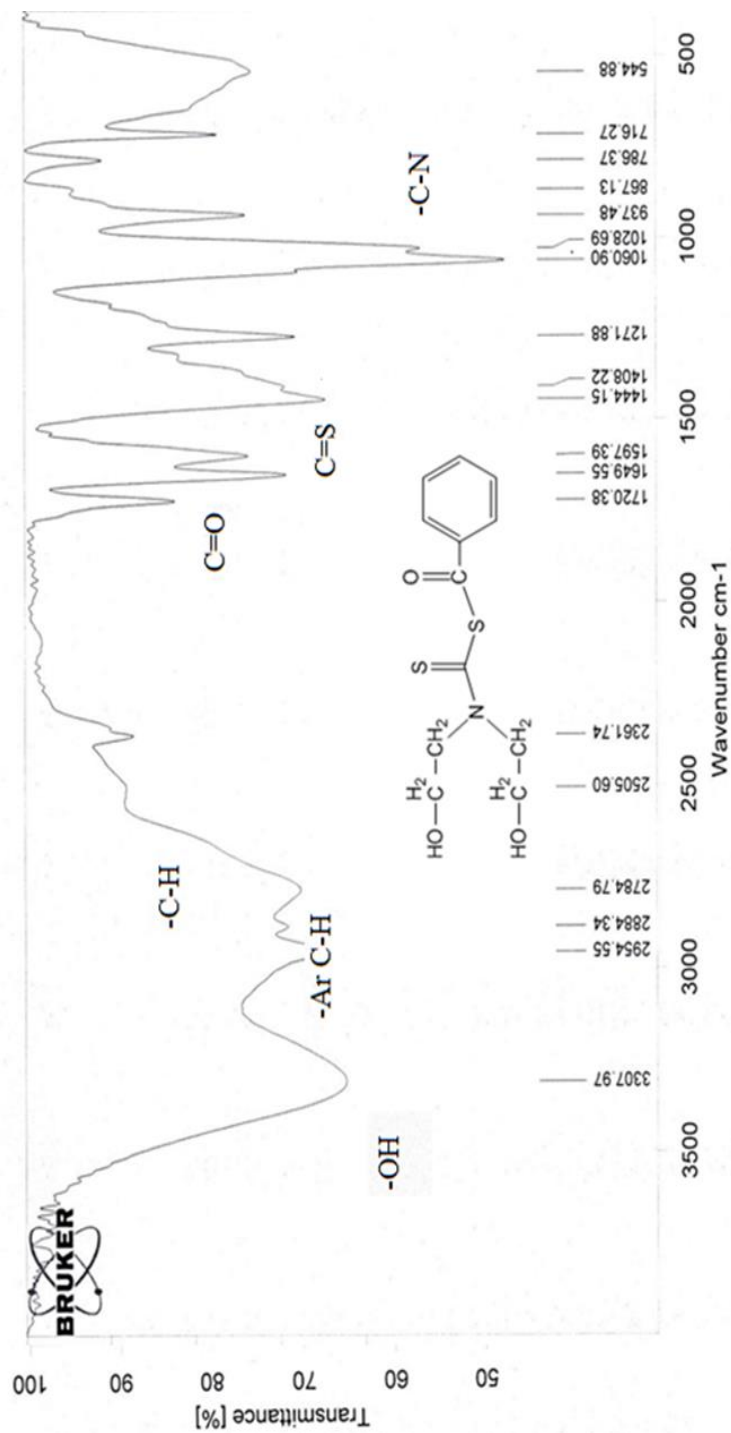
- [49]. Alan R. Katritzky, Novruz G. Akhmedova, Alaattin Güven, Eric F.V. Scriven, Suman Majumder, Rena G. Akhmedova, C. Dennis Hall" One-bond and long-range coupling constants of substituted 2-cyanopyridines. GIAO/DFT calculations of proton and carbon chemical shifts and coupling constants "Journal of Molecular Structure 783 (2006)
- [50]. M. Wandas, E. Kucharska , J. Michalski , Z. Talik , J. Lorenc , J. Hanuza , "Experimental and simulated ^1H and ^{13}C NMR spectra (GIAO/DFT approach) and molecular and crystal structures of dimethyl-dinitro-azo- and dimethyl-dinitro-hydrazo-pyridines "Journal of Molecular Structure 1004 (2011) 156–162



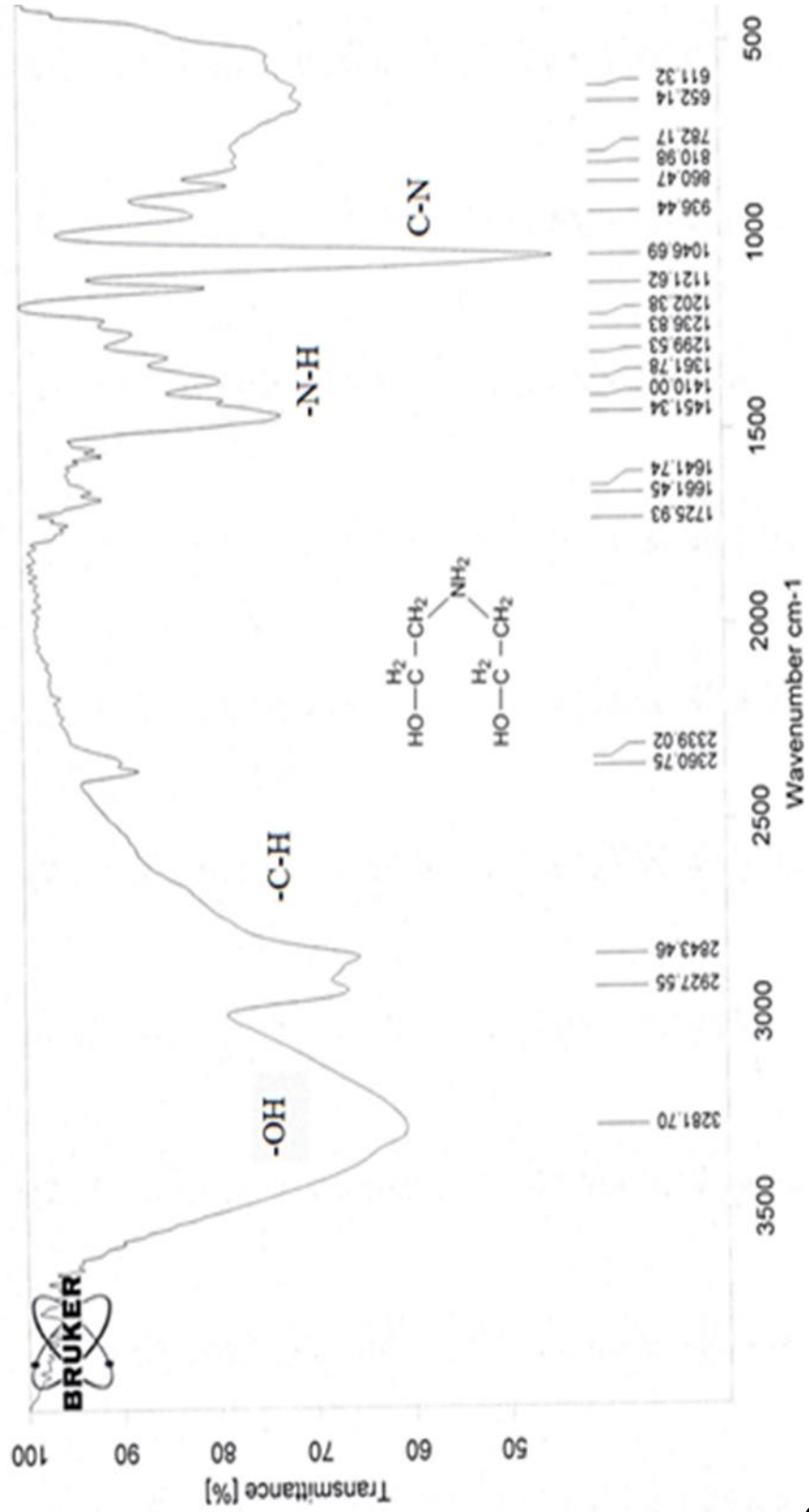
Ek Şekil 1. Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 2. Dietanol Amin Ditiyokarbamat RAFT Ajanin ^1H -NMR Spektrumu



Ek Şekil 3. Dietanolamin Ditiyokarbamat RAFT Ajanı IR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kenan GÖREN

Doğum Yeri : MUŞ/Malazgirt

Doğum Tarihi : 11.12.1987

Medeni hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Osmangazi /2007

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / 2013

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Fiziko Kimya Bölümü/ 2015

Okul No : YL13/049