

Benzen ve Su Çözeltilerinde α -Fenil-N-Tert-Bütıl Nitrone'nin Bazı Radikal Ürünlerinin Teorik Optimize Yapıları ve İnce Yapı Çiftlenim Sabitleri

Sinem Gürkan Aydın^{1,*}, Fatih Ucu¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye
*Yazışılan yazar e-posta: sin54_@hotmail.com

Alınış: 19 Kasım 2014, Kabul: 08 Aralık 2014

Özet: Benzen ve su çözeltilerinde α -fenil-N- tert-bütıl nitrone (PBN)'nin bazı radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ seviyelerinde DFT (B3LYP) ve HF metotları kullanılarak hesaplandı. Tuzaklanmış radikaller olarak, C_2H_5 , CF_3 , C_6H_5 , OOH , CO_2 , NH_2 , SO_3 ve CCl_3 kullanıldı. Tuzaklanan radikallerin hesaplanan izotropik ince yapıçiftlenim sabitleri, karşılık gelen deneysel verilerle uyum içinde olduğu görüldü. Elde edilen bütün teorik sonuçlardan bu radikaller için ince yapıçiftlenim sabitleri hesaplamalarında, HF metodunun DFT/B3LYP metoduna göre deneylerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği sonucuna ulaşıldı. Ayrıca bütün radikal ürünlerinin temel hal optimize yapılarına ait geometrik parametreler tablo halinde verildi ve tuzaklanmış bütün radikallerin bağlanma enerjileri hesaplandı.

Anahtar kelimeler: İnceyapı çiftlenim sabiti, spin tuzaklama, radikal, PBN, EPR, DFT, HF

Calculated Optimized Structures and Hyperfine Coupling Constants of Some Radical Adducts of α -Phenyl-N-Tert-Buthyl Nitrene in Benzene and Water Solutions

Abstract: Optimized ground state configurations of some radical adducts of α -phenyl-N-tert-buthyl nitrene (PBN) in benzene and water solutions were calculated using DFT(B3LYP) and HF methods with 6-311++G(d,p) and LanL2DZ levels. The radicals C_2H_5 , CF_3 , C_6H_5 , OOH , CO_2 , NH_2 , SO_3 and CCl_3 whose structures to be calculated, were assumed to be trapped in the host. The calculated isotropic hyperfine coupling constants of the trapped radicals were seen to be in good agreement with the corresponding experimental data. After the calculations it was concluded that HF method is superior rather than DFT/B3LYP method for hyperfine calculations of the radicals given above. The geometrical parameters for the ground state optimized structures of all the assumed radical adducts and the bonding energies of all the radicals are given.

Key words: Hyperfine coupling constant, spin trapping, radical, PBN, EPR, DFT, HF

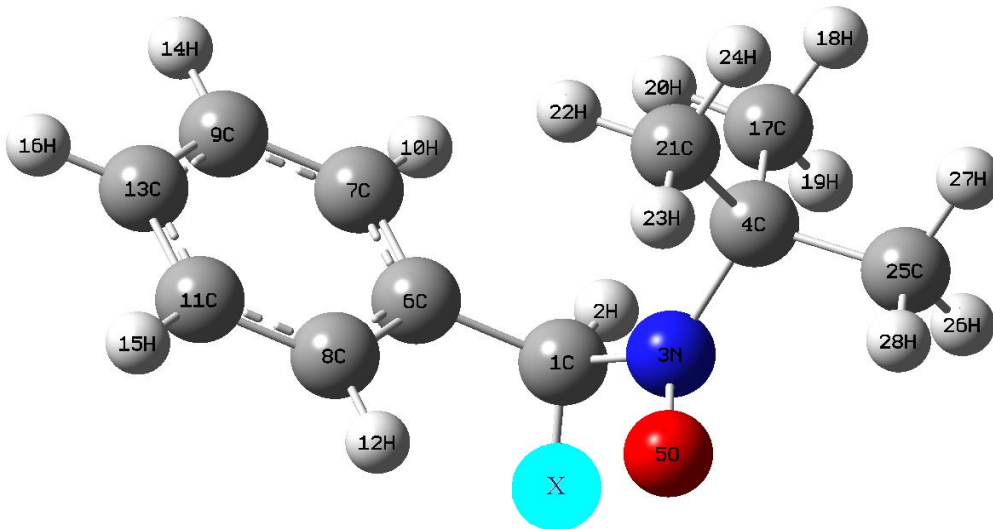
1. Giriş

Elektron paramanyetik rezonans (EPR), serbest radikalleri incelemek için kullanılan spektroskopik bir tekniktir. Ancak, kimyasal reaksiyon, ışınlama ya da bazı diğer metotlarla oluşturulan çoğu radikalın ömürleri EPR ile algılanamayacak kadar kısadır. Bu nedenle, onların ömürlerini artırmak için spin tuzaklama metodu kullanılır. Spin tuzaklama tekniği, EPR spektroskopisinde tuzak olarak kullanılan bir molekül ile tepkime sonucu oluşan daha kararlı serbest radikallerin ölçülmesi ve tanımlanması yöntemidir. Kısaca, reaksiyon sistemlerinde etkin kısa ömürlü serbest radikalleri algılamak ve tanımlamak için kullanılır. Spin tuzaklamada iki farklı yapıda tuzak kullanılmaktadır. Bunlar nitrose ve nitrone bileşikleridir. Nitrose bileşiklerinde örneğin MNP(2 metil- 2 nitrose propen)'de radikaller doğrudan nitrose azotu tarafından tuzaklanırken, nitrone bileşiklerinde örneğin PBN(α fenil-N tert-bütıl nitrone)'de radikaller, azota bitişik karbon tarafından tuzaklanır [1]. PBN tarafından tuzaklanan radikallerin karakteristik özelliği azot(N) ve β hidrojen çekirdeklerine bağlı sırasıyla üçlü (triplet) ve ikili (duplet) ince yapı yarılımlarıdır. Bazı spin ürünlerinin ince

yapıçiftlenim sabitleri literatürde listeler halinde verilmiştir [1].Tipik olarak PBN- OH spin ürünü için $a_N=14,66$ G ve $a_H^\beta=3,1$ G karakteristik özelliğine sahiptir.

EPR spektroskopisinde tuzaklanmış radikallere ait yalnızca birkaç çekirdeğin ince yapı çiftlenim sabitleri deneysel olarak gözlemlendiğinden radikal ürününün yapısının belirlenmesi oldukça zordur. Bu nedenle, radikal yapının tayini için teorik hesaplamalar yapılabilir. Bir radikal yapıda, bir kaç da deneylerle uyum içinde olacak şekilde, bütün çekirdekler ait ve ince yapıçiftlenim sabitlerinin hesabı, radikalın yapısını yorumlamada önem taşır. Bu hesaplamalar, radikalın diğer özellikleri hakkında (bağ uzunluğu, bağ açısı, radikalın bağlanma enerjisi,spin yoğunluğu, gibi..)bilgilerde verir. Zira bunların deneysel olarak gözlemlenmesi oldukça zordur. Yine de, izotropik ince yapıçiftlenim sabitleri, çekirdeğin konumunda spin yoğunluğuna çok duyarlı olduğundan deneysel değerlerle tamamen uyumlu olan hesaplamalar yapmak oldukça zordur [2]. Spin ürün parametreleri ile radikal yapısının korelasyonu Lawrence ve ark. tarafından çalışılmıştır [3]. Bazı radikallerin ince yapıçiftlenim sabitleri, Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) ve Konfigürasyon-Etkileşimi (CI) metotları kullanılarak elde edilmiştir [4]. Bazı yazarlar, Hartree-Fock (HF) metoduyla bazı organik radikallerin g tensörlerini hesaplamıştır [5]. Sülfür merkezli radikallerin EPR parametreleri (g ve a tensörleri),Çok Konfigürasyonlu Kendi Uyumlu Alan (MCSCF) ve DFT(B3LYP)metotları kullanılarak bulunmuştur [6].

Önceki çalışmamızda su ve benzen çözeltilerinde PBN'nin bazı radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları, DFT(B3LYP, B3PW91 ve PBEPBE) ve HFmetotları ile 6-311++G(d, p), 6-31G(d, p) ve LanL2DZ seviyelerinde hesaplandı[7]. Tuzaklanmış radikaller olarak, F, Cl, Br, H, OH, CN, NCO ve N₃ kullanıldı. Bu çalışmada ise, PBN'nin C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃ ve CCl₃ radikal ürünlerinin optimize yapılarını ve ince yapıçiftlenim sabitlerini hesapladı. Hesaplanan sonuçlar, deneysel verilerle karşılaştırıldı. Ayrıca bütün tuzaklanmış radikallere ait bağlanma enerjileri bulundu.

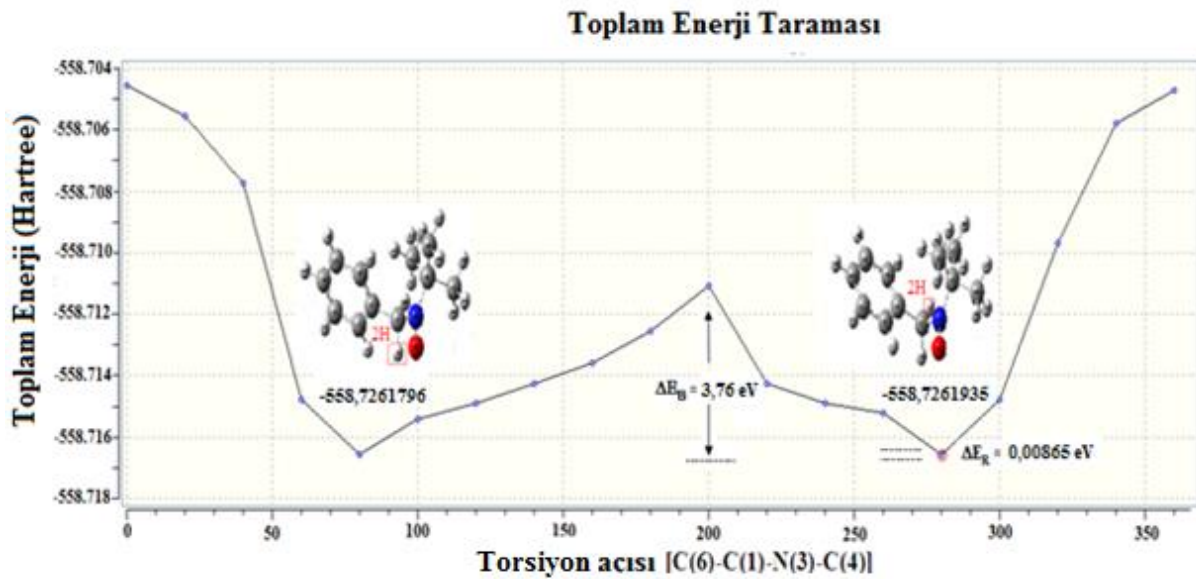


Şekil 1. PBN-X spin ürünlerinin optimize yapıları(X; C₂H₅, CF₃, C₆H₅, OOH, CO₂, NH₂, SO₃,CCl₃)

2. Materyal ve Metot

PBN'nin radikal ürünlerinin yapısı, benzen ve su çözeltilerinde Polarize Sürekli Model (PCM) uygulanmış, 6-311++G(d,p) ve LanL2DZ temel setli DFT(B3LYP) ve HF metotları

kullanılarak optimize edildi. Bütün hesaplamalar, Gaussian 03 paket [8] ve Gauss-View moleküler görüntüleme [9] programları kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarda moleküler yapı önce bu yapılar için karakteristik olarak belirlediğimiz, C(6)-C(1)-N(3)-C(4) torsiyon açısı, (Şekil 1) DFT/6-31G(d) metodu ile 20^0 lik adımlarla 0 dan 360^0 ye kadar tarandı. PBN'nin radikal ürünlerinin bu, Potansiyel Enerji Yüzey (PES) taramaları 1 yada 2 minimum enerjili eğriler gösterdi. Elde edilen minimum enerjideki yapılar, istenilen seviyede optimize yapıları elde etmek için giriş dosyası olarak kullanıldı. Bir örnek olarak, PBN-H spin ürününün PES grafiği Şekil 2' de verilmiştir. Grafik, aralarında 0,0086 eV bağıl enerji ve 3,76 eV'luk bariyer (engel) enerji bulunan iki minimum enerjili bir eğri gösterir. PBN tarafından tuzaklanmış bütün radikallerin bağlanma enerjileri, B3LYP/6-311++G (d,p)'de Boys Counterpoise metoduna bağlı olarak Temel Set Superpozisyon Hatası (BSSE) ile düzeltilmiş Supramoleküler yaklaşım kullanılarak hesaplandı [10].



Şekil 2. PBN-H spin ürününün PES grafiği

3. Bulgular

Şekil 1'de PBN'nin radikal ürünlerinin hesaplanmış temel hal optimize yapıları verilmiştir. Tablo 1'de ise benzen ve su çözeltisinde DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) seviyede hesaplanan bazı geometrik parametreler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) Şekil 1'deki atom numaralandırmalarına uygun bir şekilde verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi parametreler arasında küçük farklılıklar vardır. PBN-X radikal ürünlerinin yine aynı çözeltilerde hesaplanmış ince yapıçiftlenim sabitleri ve enerjileri Tablo 2'de görülmektedir. Mukayese için tabloda deneysel ince yapıçiftlenim sabitleri de verilmiştir [1]. Teorik sonuçların tekil moleküller için yapıldığına ve deneysel sonuçların çoklu etkileşimlerin olduğu çoklu moleküllere ait olduğunu dikkate alarak, deneysel ve teorik değerlerin uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz. Bu uyumu göstermek için deneysel ve teorik ince yapıçiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri çizerek korelasyon değerlerini elde ettik. Bu korelasyon grafikleri ve korelasyon değerleri (R^2), Şekil 3'de görülebilir. Şekildeki R^2 değerlerinden, ince yapıçiftlenim sabitleri hesaplamalarında, önceki çalışmamızda kullanılan basit yapılı radikallerdekine [7] zıt olarak, kullanılan bu daha kompleks yapıya ya da daha büyük bu radikaller için, HF metodunun DFT(B3LYP) metoduna göre deneylerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği sonucunu çıkarabiliriz. Ayrıca Tablo 2'de PBN tarafından tuzaklanan bütün

radikaller için hesaplanan bağlanma enerjileri verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi tuzaklanan radikaller içinde en sıkı bağlı radikal, C₂H₅radikalidir.

Tablo 1. Benzen ve su çözeltilerinde PBN-X radikal ürünlerinin DFT(B3LYP) 6-311++G(d,p) seviyede hesaplanmış bazı geometrik parametreler

	PBN-X							
	Benzen				Su			
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CF ₃	OOH	NH ₂	CO ₂	SO ₃	CCl ₃
Dihedral açı (°)								
C(17)-C(4)-N(3)-C(1)	-23,957	11,906	-29,887	-10,697	20,325	-3,788	0,251	-23,095
C(25)-C(4)-N(3)-C(1)	-443,482	-109,205	-149,226	-130,787	140,084	-124,638	120,894	-142,808
C(21)-C(4)-N(3)-C(1)	97,588	132,048	91,781	110,148	-100,928	116,893	-120,146	98,249
C(4)-N(3)-C(1)-C(6)	-82,345	-141,300	-94,257	-87,026	79,804	65,225	129,541	-94,700
O(5)-N(3)-C(1)-H(2)	-162,691	164,348	-172,581	-153,205	157,550	-6,353	-172,148	-172,563
O(5)-N(3)-C(1)-X	C-C	C-C	C-C	C-O	C-N	C-C	C-S	C-C
	-46,543	-78,902	-60,849	-44,022	40,177	104,827	78,244	-61,521
N(3)-C(1)-C(6)-C(7)	123,270	93,212	125,573	146,836	-133,314	-129,610	-114,917	128,416
N(3)-C(1)-C(6)-C(8)	-57,642	-86,213	-53,992	-34,104	48,672	51,477	64,487	-49,461
Açı (°)								
H(20)-C(17)-C(4)	112,375	112,097	112,710	112,262	112,340	110,960	112,274	112,699
H(26)-C(25)-C(4)	110,842	110,875	110,838	110,851	110,862	110,588	110,360	110,843
H(22)-C(21)-C(4)	111,200	111,079	111,397	111,148	111,149	109,567	110,934	111,202
C(4)-N(3)-O(5)	116,456	116,806	117,448	117,497	116,942	115,849	116,766	117,063
O(5)-N(3)-C(1)	117,158	117,660	116,943	116,876	116,637	116,000	118,138	117,793
H(2)-C(1)-N(3)	106,481	106,164	107,388	107,602	106,055	101,554	108,521	106,546
X-C(1)-C(6)	113,309	113,924	112,904	114,494	110,656	116,023	113,010	114,892
C(7)-C(6)-C(1)	120,133	118,798	118,664	117,983	119,373	118,192	118,028	118,139
C(1)-C(6)-C(8)	121,155	148,841	122,045	122,702	121,587	123,531	123,002	122,746
Bağ uzunluğu (Å)								
H(20)-C(17)	1,092	1,093	1,093	1,092	1,092	1,089	1,093	1,093
H(28)-C(25)	1,090	1,090	1,089	1,092	1,090	1,091	1,091	1,090
H(22)-C(21)	1,092	1,093	1,092	1,092	1,092	1,090	1,093	1,093
C(25)-C(4)	1,538	1,539	1,536	1,538	1,538	1,539	1,537	1,537
C(4)-N(3)	1,509	1,509	1,513	1,507	1,506	1,506	1,515	1,517
N(3)-O(5)	1,281	1,279	1,278	1,284	1,281	1,288	1,279	1,273
N(3)-C(1)	1,490	1,499	1,476	1,484	1,511	1,482	1,461	1,477
C(1)-H(2)	1,090	1,088	1,088	1,090	1,089	1,094	1,085	1,087
C(1)-X	1,541	1,528	1,540	1,421	1,443	1,573	1,890	1,567
C(1)-C(6)	1,526	1,526	1,523	1,517	1,525	1,531	1,512	1,525
C(6)-C(7)	1,398	1,398	1,398	1,398	1,398	1,402	1,400	1,400
C(7)-H(10)	1,087	1,085	1,086	1,086	1,086	1,088	1,088	1,088
C(8)-H(12)	1,084	1,082	1,082	1,083	1,085	1,084	1,082	1,083
X...O(5)	2,791	3,129	2,901	2,702	2,766	3,406	3,323	2,965

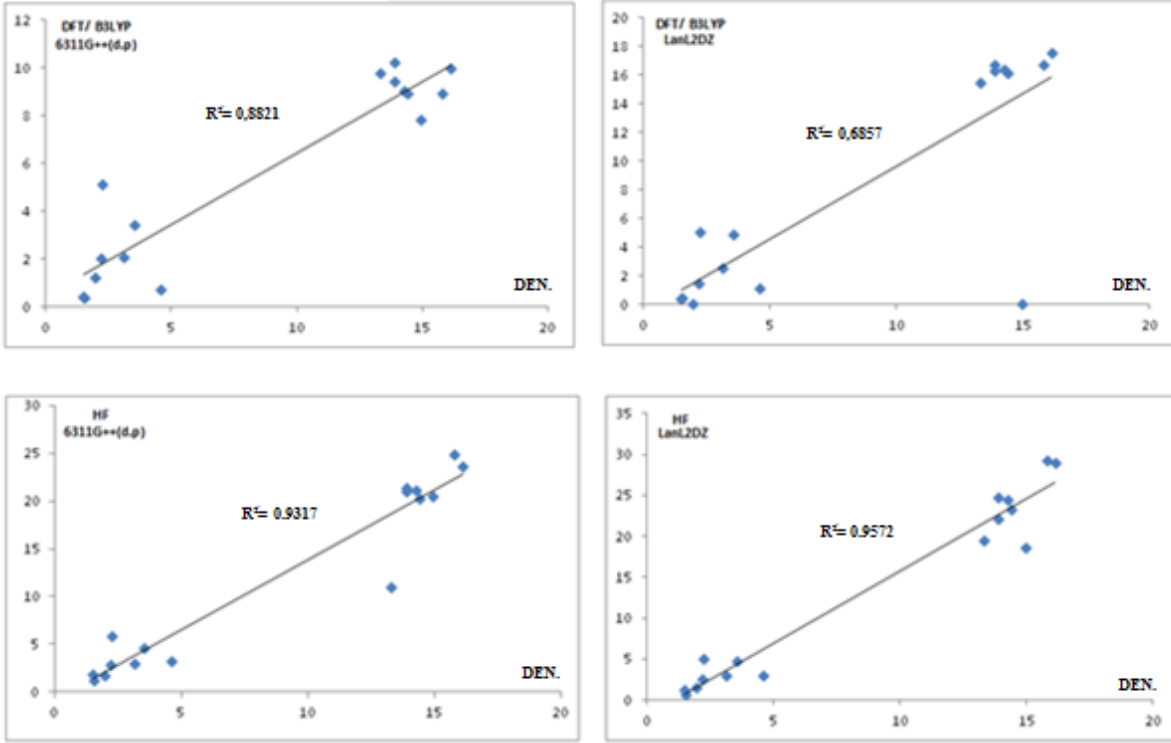
Tablo2 Benzen ve su çözeltilerinde, PBN-X radikal ürünlerinin optimize yapıları için hesaplanmış ince yapıçiftlenim sabitleri, enerjileri ve radikallerin bağlanma enerjileri

Benzen		İnceyapı Çiftlenim Sabitleri (Gauss)					Enerji(Hartree/ parç.)	Radikalin bağlanma enerjisi(Kc al/mol)		
		C(1)	H(2)	N(3)	O(5)	X				
PBN- C ₂ H ₅	Den,[1]		3,13	13,89						
	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-4,17	2,10	10,25	-10,30	$a_C=2,510$ $a_H=-0,403$ $a_H=-0,200$ $a_C=-0,380$ $a_H=-0,307$ $a_H=-0,007$ $a_H=-0,227$	-637,523196	93,696	
		LanL2DZ	-4,76	2,54	16,70	-27,32	$a_C=2,286$ $a_H=-0,384$ $a_H=-0,201$ a_C $=-0,465$ $a_H=0,294$ $a_H=0,012$ $a_H=0,184$	-637,259679	97,526	
	HF	6311G++(d,p)	-11,31	2,95	21,34	-39,64	$a_C=2,160$ $a_H=-0,826$ $a_H=0,534$ $a_C=-0,937$ $a_H=0,211$ $a_H=0,068$ $a_H=0,194$	-633,241857	115,353	
		LanL2DZ	-11,17	2,99	24,70	-61,92	$a_C=1,895$ $a_H=-0,818$ $a_H=0,532$ $a_C=-1,011$ $a_H=0,248$ $a_H=0,098$ $a_H=0,193$	-633,013511	123,328	
	Den,[1]		1,54	13,3		1,54				
	PBN- CF ₃	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-5,49	0,37	9,79	-10,411	$a_C=8,226$ $a_F=2,318$ $a_F=1,048$ $a_F=-0,008$	-896,017807	96,52
			LanL2DZ	-5,97	0,43	15,46	-28,316	$a_C=8,570$ $a_F=1,861$ $a_F=0,878$ $a_F=-0,070$	-895,688212	81,495
		HF	6311G++(d,p)	-11,78	1,20	11,01	-40,34	$a_C=6,575$ $a_F=1,424$ $a_F=-0,577$ $a_F=-1,933$	-890,965712	106,394
			LanL2DZ	-10,44	0,68	19,51	-64,02	$a_C=6,346$ $a_F=1,497$ $a_F=-0,769$ $a_F=-1,436$	-890,556644	111,425
PBN- C ₆ H ₅	Den,[1]		2,21	14,41						
	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-5,65	2,03	8,94	-10,26	$a_C=11,62$ $a_C=0,65$ $a_H=-0,06$ $a_C=0,08$ $a_H=0,43$ $a_C=0,21$ $a_H=0,30$ $a_C=0,35$ $a_H=-0,04$ $a_C=-0,01$ $a_H=-0,02$	-789,974990	80,311	
		LanL2DZ	-5,62	1,44	16,14	-27,64	$a_C=11,07$ $a_C=0,41$ $a_H=0,55$ $a_C=0,80$ $a_H=0,04$ $a_C=0,54$ $a_H=-0,05$ $a_C=0,24$ $a_H=0,28$ $a_C=0,02$ $a_H=0,03$	-789,653373	84,143	
	HF	6311G++(d,p)	-12,47	2,87	20,27	-39,76	$a_C=10,27$ $a_C=0,40$ $a_H=-0,20$ $a_C=-0,68$ $a_H=0,35$ $a_C=-0,15$ $a_H=-0,31$ $a_C=-0,04$ $a_H=0,12$ $a_C=0,23$ $a_H=-0,19$	-784,840355	92,514	
		LanL2DZ	-11,80	2,53	23,28	-62,652	$a_C=7,91$ $a_C=0,74$ $a_H=-0,33$ $a_C=-0,38$ $a_H=0,38$ $a_C=-0,67$ $a_H=0,43$ $a_C=-0,52$ $a_H=0,28$ $a_C=0,71$ $a_H=-0,34$	-784,444541	105,321	
	Den,[1]		2,25	14,28						
	PBN- OOH	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-6,12	5,14	9,05	-10,29	$a_O=0,25$ $a_O=0,24$ $a_H=0,09$	-709,271204	70,643
			LanL2DZ	-6,44	5,09	16,39	-26,88	$a_O=0,25$ $a_O=0,36$ $a_H=0,008$	-708,988841	68,653
		HF	6311G++(d,p)	-14,06	5,84	21,19	-39,18	$a_O=0,42$ $a_O=0,38$ $a_H=0,23$	-704,914045	85,802
			LanL2DZ	-12,77	5,10	24,45	-62,17	$a_O=0,33$ $a_O=0,37$ $a_H=0,23$	-704,562562	79,286

Tablo 2. Devamı

Su		İnceyapı Çiftlenim Sabitleri (Gauss)					Enerji(Hartree/parç,)		Radikalin bağlanma enerjisi(Kcal/mol)	
		C(1)	H(2)	N(3)	O(5)	X				
PBN-CO ₂	Den,[1]	11,70	4,60	15,80						
	DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-6,70	0,71	8,94	-9,49	a _C =8,744 a _O =0,091 a _O =-0,580	-747,004791	68,92	
		LanL2DZ	-7,01	1,11	16,72	-26,03	a _C =8,935 a _O =0,023 a _O =-0,647	-746,736527	65,75	
	HF	6311G++(d,p)	-15,00	3,25	24,94	-37,19	a _C =9,315 a _O =0,236 a _O =-0,411	-742,463200	90,23	
		LanL2DZ	-14,25	3,07	29,34	-59,40	a _C =7,427 a _O =0,293 a _O =-0,287	-742,065400	-93,92	
	PBN-NH ₂	Den,[1]		3,54	16,14		1,23 0,54 N H			
		DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-4,48	3,45	9,98	-10,32	a _N =0,327 a _H =-0,345 a _H =-0,067	-614,247313	92,56
			LanL2DZ	-4,87	4,87	17,55	-26,43	a _N =0,370 a _H =-0,222 a _H =0,127	-614,000093	97,01
HF		6311G++(d,p)	-12,88	4,60	23,61	-38,37	a _N =0,455 a _H =-0,300 a _H =-0,607	-610,312183	106,36	
		LanL2DZ	-12,42	4,70	29,00	-59,54	a _N =0,390 a _H =0,013 a _H =-0,261	-609,995671	115,90	
PBN-SO ₃		Den,[1]		1,97	14,95		0,34 H			
		DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-7,48	1,22	7,85	-10,01	a _S =13,294 a _O =-0,024 a _O =-1,493 a _O =-0,770	-1182,353724	33,21
			LanL2DZ	0,68	0,02	0,03	-0,00	a _S =0,001 a _O =-6,91 a _O =-6,70 a _O =-0,006	-793,801629	12,63
	HF	6311G++(d,p)	-15,24	1,74	20,57	-39,36	a _S =6,806 a _O =0,036 a _O =-1,104 a _O =-0,408	-1176,936774	64,47	
		LanL2DZ	-14,72	1,48	18,61	-64,15	a _S =0,000 a _O =-0,116 a _O =-0,932 a _O =-0,215	-788,481055	34,61	
	PBN-CCl ₃	Den,[1]	9,50	1,50	13,90		0,23 Cl			
		DFT/ B3LYP	6311G++(d,p)	-5,90	0,43	9,47	-10,17	a _C =11,688 a _{Cl} =-0,246 a _{Cl} =-0,283 a _{Cl} =-0,009	-1977,046853	68,54
			LanL2DZ	-5,73	0,42	16,33	27,41	a _C =10,962 a _{Cl} =-0,000 a _{Cl} =0,000 a _{Cl} =0,003	-640,939827	71,59
HF		6311G++(d,p)	-13,45	1,89	20,95	-39,20	a _C =7,226 a _{Cl} =-0,033 a _{Cl} =-0,020 a _{Cl} =-0,358	-1971,046810	75,28	
		LanL2DZ	-11,54	1,22	22,17	-62,73	a _C =6,729 a _{Cl} =0,000 a _{Cl} =0,000 a _{Cl} =0,000	-636,300989	84,14	

İnceyapı Çiftlenim Sabitleri (G)



Şekil 3. Tüm radikal ürünlerinin deneysel ve teorik ince yapıçiftlenim sabitleri arasındaki korelasyon grafikleri

4. Sonuç

Bu çalışmada benzen ve su çözeltisinde α fenil-N-tert-bütilnitron (PBN)'nin bazı radikal ürünlerinin temel hal optimize yapıları, 6-311++G(d, p) ve LanL2DZ setli DFT(B3LYP) ve HF metotları kullanılarak hesaplandı. Radikaller olarak önceki çalışmamızda kullanılan basit yapıları radikallerdekenden daha kompleks yapıları ya da daha büyük olmak üzere sırasıyla, C_2H_5 , CF_3 , C_6H_5 , OOH , CO_2 , NH_2 , SO_3 ve CCl_3 kullanıldı. Hesaplanmış izotropik ince yapıçiftlenim sabitlerinin, deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu gözlemlendi. Bütün teorik sonuçlardan, ince yapıçiftlenim sabitleri hesaplamalarında, bu daha kompleks radikaller için önceki çalışmamızdakine zıt olarak HF metodunun, DFT(B3LYP) metoduna kıyasla deneylerle daha iyi uyumlu sonuçlar verdiği belirlendi. Ayrıca bütün radikal ürünlerinin teorik optimize geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı) tablo halinde listelendi ve bütün tuzaklanan radikallerin bağlanma enerjileri hesaplandı.

Kaynaklar

- [1] Buettner G.R.,1987. Spin trapping: ESR parameters of spin adducts, *Free Radical Biology & Medicine*, 3: 259-303.
- [2] Feller D., Davidson E.R., 1984. Ab initio configuration-interaction calculations of the hyperfine-structure in small radicals, *Journal of Chemical Physics*, 80: 1006-1017.
- [3] Haire D.L., Oehler U.M., Krygsmann, P.H., Janzen, E.G., 1988. Correlation of radical structure with EPR spin adduct parameters: utility of the proton, carbon-13, and nitrogen-14 hyperfine splitting constants of aminoxyl adducts of PBN-nitronyl- ^{13}C for three-parameter scatter plots, *Journal of Organic Chemistry*, 53: 4535-4542.
- [4] Chen Bo-Z., Huang Ming-B., 1999. Hyperfine structure in HCS and related radicals: a theoretical study, *Chemical Physics Letters*, 308: 256-262.

- [5] Engström M., Vahtras O., Agren H., 1999. Hartree-Fock linear response calculations of g-tensors of substituted benzene radicals, *Chemical Physics*, 243: 263-271.
- [6] Engström M., Vahtras O., Agren H., 2000. MCSCF and DFT calculations of EPR parameters of sulfur centered radicals, *Chemical Physics Letters*, 328: 483-491.
- [7] Uçun F., Aydın S.G., 2014. Calculated optimized structures and hyperfine coupling constants of some radical adducts of a-phenyl-N-tert-butyl nitrene in water and benzene solutions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 759; 27-32.
- [8] Frisch M. J., et al., 2003. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA.
- [9] Frisch A., Nielsen A. B., Holder A.J., 2001. Gauss View User Manual, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA.
- [10] Boys S. F., Bernardi F., 1970. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Molecular Physics*, 19: 553-566.

Fatih UCUN e-posta: fatihucun@sdu.edu.tr