

## L-ASPARAGİNYUM PİKRAF MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Nergin GÜNAY, Hacer PİR ve Yusuf ATALAY

Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Sakarya-Türkiye  
nergingunay@yahoo.com

### ÖZET

*Bu çalışmada, L-Asparaginyum pikrat (LASP) molekülünün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), harmonik titreşim dalgasayıları, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, elektronik özellikleri (toplam enerji, dipol moment, elektronegativite, kimyasal sertlik ve yumuşaklık), Mulliken atom yükleri, NBO analizi ve termodinamik parametreleri Gaussian 09W programı kullanılarak incelendi. Molekülün yapısal ve spektroskopik değerleri Hartree-Fock metodu (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli metodu (DFT/B3LYP) kullanılarak 6-31++G(d,p) baz seti ile taban durumunda hesaplandı.*

**Anahtar kelimeler:** L-Asparaginyum pikrat, moleküler yapı analizi, titreşim frekansları, HOMO-LUMO enerjileri, elektronik özellikler, Mulliken yük değerleri, NBO analizi, termodinamik parametreler.

## THEORETICAL INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF L-ASPARAGINIUM PICRATE MOLECULE

### ABSTRACT

*In this paper, geometric parameters (bond lengths and bond angles), harmonic vibrational wavenumbers, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energies, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, the electronic properties (total energy, dipole moment, electronegativity, chemical hardness and softness), Mulliken atomic charges, NBO analysis and thermodynamic parameters of L-Asparaginium picrate (LASP) molecule have been performed by using Gaussian 09W program. The structural and spectroscopic data of the molecule in the ground state have been calculated by*

using Hartree–Fock method (HF) and density functional method (DFT/B3LYP) with the 6-31++G(d,p) basis set.

**Key Words:** *L-Asparaginium picrate, molecular structure analysis, vibrational frequencies, HOMO-LUMO energies, electronic properties, Mulliken atomic charges, NBO analysis, thermodynamic parameters.*

## 1. GİRİŞ

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanabilmektedir. Hatta bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, 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.

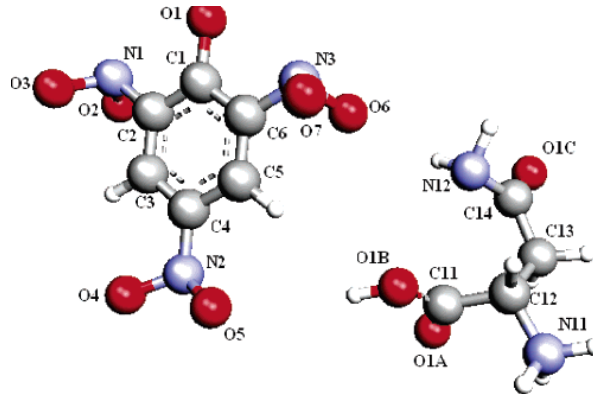
Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır; fakat hiçbir zaman teorik hesaplamalar deneysel hesaplamaların yerini alamaz. Zaten önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuçlar deneysel veriler 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.

Bu çalışmada, L-Asparaginyum pikrat (LASP)  $[C_4H_9N_2O_3^+C_6H_2N_3O_7^-]$  molekülünün spektroskopik özellikleri incelenmeye çalışılacaktır ve deneysel olarak literatürde yapılmış çalışmaların verileri ile kıyaslanacaktır.

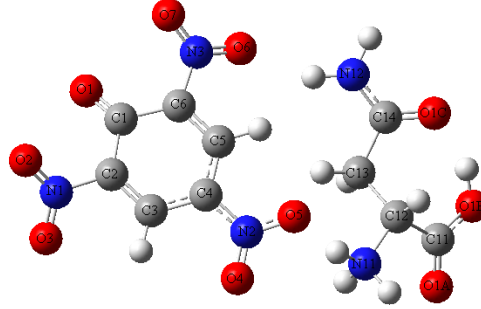
LASP molekülü L-Asparaginin verici, pikrik asitin elektron alıcı olarak davrandığı bir çeşit  $\pi$ -alıcı verici bileşigidir [1]. Anitha ve çalışma arkadaşları 2005 yılında LASP molekülünün birim hücre parametrelerini yayınlamışlardır [2]. Ayrıca, P. Srinivasan ve çalışma arkadaşları LASP kristallerinin yapı karakterizasyonu, SHG, dielektrik, mekanik ve ışın yayma özellikleri ile lineer olmayan optik özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır [1,3-4].

## 2. MOLEKÜLER YAPI ANALİZİ

LASP molekülünün üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında [5] çizilerek, moleküldeki atomların uzay yerleşimleri belirlendi. Tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programında [6] yapılmıştır. Şekil 1.a ve 1.b'de sırasıyla incelenen molekülün literatürden alınmış olan deneysel [2] yapısı ve HF/6-31++G(d,p) yöntemiyle teorik olarak hesaplanan geometrik yapısı atomların numaralandırılmış şekliyle gösterilmiştir. Hesaplamalar Gaussian 09W programında kodlanmış bulunan Hartree-Fock yöntemi (HF) ve Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli hibrid yaklaşımı [7] ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneliinden [8] oluşan B3LYP teorisi kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalarda, kutuplanma etkisini (atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur) gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-31++G(d,p) baz seti kullanılmıştır.



Şekil 1.a. LASP molekülünün deneysel yapısı.



Şekil 1.b. LASP molekülünün HF/6-31++G(d,p) metodu ile optimize edilmiş yapısı.

Molekülün HF ve DFT/B3LYP metodları ve 6-31++G(d,p) seti ile hesaplanan teorik ve deneysel [2] geometrik parametreleri (bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)) Tablo 1’de listelenmiştir. Bu sonuçlara göre B3LYP metodu ile hesaplanan bağ uzunluklarının genelde HF metodu kullanılarak hesaplanan bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğu görülmüştür. Farklı metotlarda optimize edilmiş yapının moleküller arası etkileşime maruz kalan atomların bağ uzunlukları ve bağ açılarında değişimler olduğu sonucu görülmüştür.

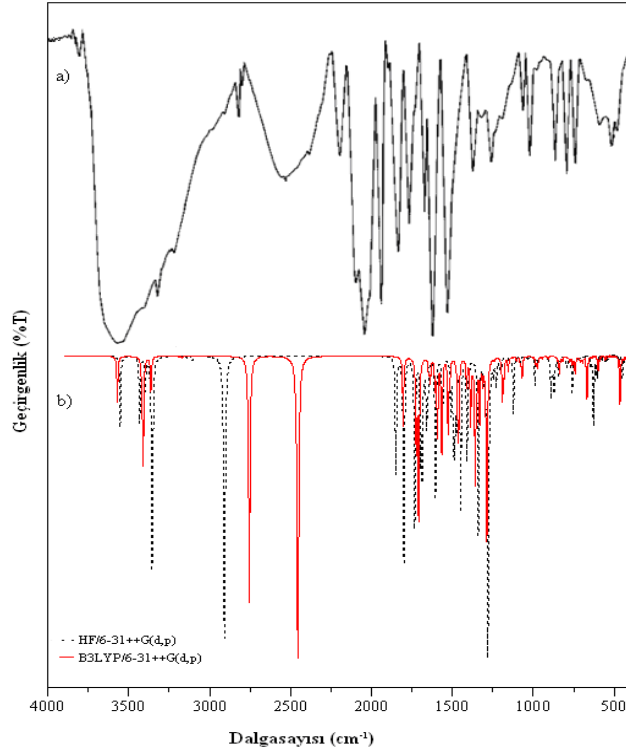
Tablo 1. LASP molekülünün deneysel ve teorik bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ uzunlukları (Å)	Deneysel [3]	Teorik (6-31++G(d,p) seti ile)	
		HF	B3LYP
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.251(2)	1.1947	1.2236
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.442(3)	1.4803	1.4842
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	1.463(3)	1.4554	1.4684
N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.211(3)	1.1869	1.2255
N <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	1.226(3)	1.2014	1.2355
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.368(3)	1.3441	1.3614
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.383(3)	1.4192	1.4215
C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	1.454(3)	1.3723	1.3894
N <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1.217(3)	1.1998	1.2419
N <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	1.226(3)	1.2483	1.2915
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.379(3)	1.4069	1.4114
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.377(3)	1.3484	1.3661
C <sub>6</sub> -N <sub>3</sub>	1.448(3)	1.4482	1.4551
N <sub>3</sub> -O <sub>6</sub>	1.217(3)	1.2184	1.2545
N <sub>3</sub> -O <sub>7</sub>	1.229(2)	1.1790	1.2194
C <sub>11</sub> -O <sub>1A</sub>	1.203(2)	1.1908	1.2185
C <sub>11</sub> -O <sub>1B</sub>	1.309(2)	1.2935	1.3089
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	1.516(3)	1.5378	1.5552
C <sub>12</sub> -N <sub>11</sub>	1.487(2)	1.4911	1.5008
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1.525(3)	1.5422	1.5459
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	1.508(3)	1.5226	1.5293
C <sub>14</sub> -O <sub>1C</sub>	1.218(3)	1.2170	1.2468
C <sub>14</sub> -N <sub>12</sub>	1.328(3)	1.3230	1.3344

<b>Bağ açıları (°)</b>			
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	121.8(2)	124.08	123.97
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	119.34(16)	118.49	118.07
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	119.4(2)	117.72	117.22
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	117.4(2)	117.16	117.32
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	124.69(18)	124.49	124.62
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	118.62(19)	119.56	119.24
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	119.0(2)	120.76	120.30
C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	118.6(2)	121.46	121.70
C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	117.6(2)	118.08	117.94
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	121.40(17)	119.71	120.34
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	119.17(19)	120.67	120.21
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -N <sub>3</sub>	115.85(19)	116.39	116.70
C <sub>6</sub> -N <sub>3</sub> -O <sub>6</sub>	118.60(18)	117.14	117.31
C <sub>6</sub> -N <sub>3</sub> -O <sub>7</sub>	119.0(2)	119.16	119.05
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	123.8(2)	123.63	123.76
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	126.3(2)	124.36	124.36
O <sub>1A</sub> -C <sub>11</sub> -O <sub>1B</sub>	125.8(2)	124.02	124.42
O <sub>1A</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	123.2(2)	118.69	118.49
O <sub>1B</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	110.9(2)	117.29	117.08
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> -N <sub>11</sub>	108.4(2)	105.87	106.17
N <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	110.71(14)	109.87	109.68
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	113.82(17)	115.33	117.05
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> -O <sub>1C</sub>	120.51(17)	119.77	120.33
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> -N <sub>12</sub>	116.6(2)	117.07	117.54

### 3. TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ

Hesaplanan dalga sayılarının işaretlenmesi HF metodu ile 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak aynı programın titreşim modlarının bir gösterimini veren animasyon seçeneği yardımıyla yapılmıştır. LASP yapısı için (3N-6) titreşim hareket serbestliğine karşılık çok sayıda titreşim frekansı elde edilmiştir. HF ile hesaplanan titreşim frekansları için 0.89 çarpanı, B3LYP ile hesaplanan titreşim frekansları için 0.96 çarpanı kullanılmıştır [9]. Şekil 2'de deneysel FT-IR ve teorik IR spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 2. LASP molekülünün a) deneysel FT-IR ve b) teorik IR spekturumları.

LASP molekülü iki ana grup içerir: 1) L-Asparagin ve 2) Pikrik Asit. Molekülün L-Asparagin grubunun  $\nu(\text{N-H})$  gerilme titreşimleri, teorik olarak  $3492\text{-}3288\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. P. Srinivasan ve arkadaşları [2] çalışmasında, LASP molekülü spektrumunda  $3084\text{ cm}^{-1}$  deki bandı aromatik  $\nu(\text{C-H})$  gerilme titreşimi olarak işaretlemiştir. Teorik olarak bu band HF ve B3LYP metotları için sırasıyla  $3080$  ve  $3128\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

P. Srinivasan ve arkadaşları [2],  $\nu(\text{C=O})$  gerilme bandını  $1740\text{-}1671\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemişlerdir. Teorik hesaplamalarda,  $\nu(\text{C=O})$  gerilme bandı HF metodunda yaklaşık  $1740\text{-}1672\text{ cm}^{-1}$ 'de, B3LYP metodunda ise  $1663\text{-}1647\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.

$\nu(\text{NH}_2)$  gerilme bandı  $1485\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\delta(\text{N-H})$  bandı da  $1633\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu bandlar, HF metodunda sırasıyla  $1501$  ve  $1615\text{ cm}^{-1}$ , B3LYP metodunda sırasıyla  $1582$  ve  $1547\text{ cm}^{-1}$  olarak işaretlenmiştir. Molekülün işaretlenen diğer bandları ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. LASP molekülünün deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı (cm<sup>-1</sup>) ve işaretlemeleri.

İşaretlemeler	Deneysel(cm <sup>-1</sup> )	Teorik (6-31++G(d,p) seti)	
		HF	B3LYP
v(O-H)	3531 s	-	-
v <sub>a</sub> (N-H <sub>2</sub> )		3492	3510
v <sub>s</sub> (N-H <sub>2</sub> )		3372	-
v <sub>a</sub> (N-H <sub>3</sub> )		3337	3358
v <sub>s</sub> (N-H <sub>2</sub> ), v <sub>s</sub> (N-H <sub>3</sub> ), v(O-H)		3296	3350
v <sub>s</sub> (N-H <sub>3</sub> )		3288	3302
v(C-H)	3084 s	3080	3128
v(C-H)		3046	3110
v(C-H)	2950 s	2936	-
v(C-H), v <sub>s</sub> (C-H <sub>2</sub> )		2913	2997
v <sub>s</sub> (C-H <sub>2</sub> )		2858	2964
v <sub>s</sub> (C-H <sub>2</sub> )		-	2930
v(COOH)	2367 w	-	2695
v(N-H <sub>3</sub> )		2848	2394
δ <sub>a</sub> (N-H <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	1978 m	-	-
v(COOH), δ <sub>a</sub> (N-H <sub>3</sub> )		1789	1743
v(C=O), v(N-O <sub>2</sub> )	1740 m	1740	1663
v(C=O), δ(N-H <sub>2</sub> )	1671 s	1672	1647
v(N-O <sub>2</sub> ), v(C=O)		1638	1644
v(N-O <sub>2</sub> ), v(C=C)		1627	1587
δ(N-H <sub>3</sub> )	1633 s	1615	1582
δ(N-H <sub>2</sub> )		1603	1576
δ(N-H <sub>3</sub> ), δ(N-H <sub>2</sub> )		1600	-
t(N-H <sub>3</sub> ), δ(N-H <sub>2</sub> ), ρ(C-H), v <sub>a</sub> (COO)	1562 s	1592	-
γ(N-H <sub>3</sub> )		1544	-
v(C=C), γ(N-H <sub>3</sub> ), v(N=O), ρ(C-H)		1509	-
γ(N-H <sub>3</sub> ), v(N=O), ρ(C-H)	1485 s	1501	1547
v(N-O <sub>2</sub> ), v(C-N)		1451	1532
δ(C-H <sub>2</sub> ), v(COO)	1437 m	1434	-
γ(C-H <sub>2</sub> ), δ(N-H <sub>2</sub> ), ρ(C-H)		1431	1505
v(N-O <sub>2</sub> ), v(C-C), γ(C-H <sub>2</sub> ), ρ(C-H)		1425	1501
δ(C-H <sub>2</sub> ), ρ(O-H)		1415	1466
v(N-O <sub>2</sub> ), v(C-N)	1335 s	1389	1455
ρ(C-H), ρ(O-H), ρ(N-H <sub>3</sub> )		1351	-
ρ(C-H), v(C-N)		1348	-
ρ(C-H), ρ(O-H), ρ(N-H <sub>3</sub> )		1334	-
δ(C-H <sub>2</sub> )	1370 m	-	1420
γ(C-H <sub>2</sub> ), v(C-C), v(N-O <sub>2</sub> )		-	1405
γ(C-H <sub>2</sub> ), v(C-C), v(N-O <sub>2</sub> )		-	1400
γ(C-H <sub>2</sub> ), ρ(C-H), ρ(O-H), ρ(N-H <sub>3</sub> )		1286	-
γ(C-H <sub>2</sub> ), ρ(C-H), ρ(O-H), ρ(N-H <sub>3</sub> )	1271 s	1280	-
ρ(C-H), γ(C-H <sub>2</sub> ), ρ(N-H <sub>3</sub> )		-	1352
ρ(C-H), γ(C-H <sub>2</sub> ), ρ(N-H <sub>3</sub> )		-	1347
t(C-H <sub>2</sub> ), ρ(C-H), ρ(O-H), ρ(N-H <sub>3</sub> )		1246	-

$\nu(\text{C-NO}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		1221	1327
$t(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{O-H})$	1159 m	1187	1315
$\nu(\text{C-NO}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		1169	1299
$\gamma(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$ , $\rho(\text{N-H}_3)$		-	1286
$\rho(\text{C-H})$		1148	1270
$\rho(\text{C-H})$ , $\rho(\text{N-H}_3)$		1135	1252
$\nu(\text{C-NO}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		-	1227
$t(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{C-H})$		-	1181
$\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		1089	-
$\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		1080	1136
$\tau(\text{C-C})$ ring, $\rho(\text{C-H})$ , $\rho(\text{N-H}_3)$		-	1131
$\rho(\text{C-H})$		1063	1120
$\nu(\text{C-N})$ , $\rho(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$		1020	1093
$\rho(\text{N-H}_2)$		-	1067
$\gamma(\text{C-H})$		975	-
$\gamma(\text{C-H})$		969	-
$\rho(\text{C-H})$		-	1043
$\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$ , $\nu(\text{C-C})$		950	1020
$\nu(\text{C-NO}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$ , $\rho(\text{N-H}_3)$		930	-
$\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		922	-
$\nu(\text{C-NO}_2)$		912	-
$\rho(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$		-	943
$\rho(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$		-	924
$\delta(\text{C-N})$ , $\rho(\text{N-H}_3)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$	937 w	845	914
$\gamma(\text{C-H})$		-	911
$\rho(\text{O-H})$		831	-
$\delta(\text{C-N})$	906 w	821	884
$\tau(\text{C-C})$ , $\delta(\text{N-O}_2)$ , $\rho(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_2)$		812	802
$\delta(\text{C-O}_2)$ , $\nu(\text{C-C})$ , $\rho(\text{C-H}_2)$ , $\rho(\text{N-H}_3)$		808	791
$\gamma(\text{N-O}_2)$ , $\rho(\text{C-H})$		789	-
$\gamma(\text{N-O}_2)$ , $\nu(\text{C-C})$ , $\rho(\text{C-H})$		786	-
$\gamma(\text{N-O}_2)$ , $\nu(\text{C-C})$ , $\gamma(\text{C-H})$		780	-
$\gamma(\text{C-O}_2)$ , $t(\text{C-H}_2)$ , $t(\text{N-H}_2)$		737	-
$\delta(\text{N-O}_2)$	795 m	731	779
$\delta(\text{N-O}_2)$	745 m	700	759
$\delta$ halka	706 m	681	-
$t(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H}_2)$		674	-
$\gamma(\text{N-O}_2)$ , $\rho(\text{C-O})$ halka		658	749
$t(\text{N-H}_2)$ , $\gamma(\text{C-O}_2)$		638	726
$t(\text{N-H}_2)$ , $\gamma(\text{N-O}_2)$		-	714
$t(\text{N-H}_2)$ , $\delta(\text{N-O}_2)$ , $\rho(\text{C-H}_2)$		-	699
$t(\text{N-H}_2)$ , $\delta(\text{N-O}_2)$ , $\rho(\text{C-H}_2)$		-	694
$\delta$ halka		-	681
$\rho(\text{N-H}_2)$		586	649
$\gamma(\text{N-H}_2)$		567	608
$\nu(\text{C-NO}_2)$	599 m	546	-
$\rho(\text{N-H}_2)$	523 m	-	577
$t(\text{N-H}_2)$ , $\rho(\text{C-H}_2)$		514	527
$\gamma(\text{C-C})$ halka		497	506
$\delta(\text{C-COH})$		483	492

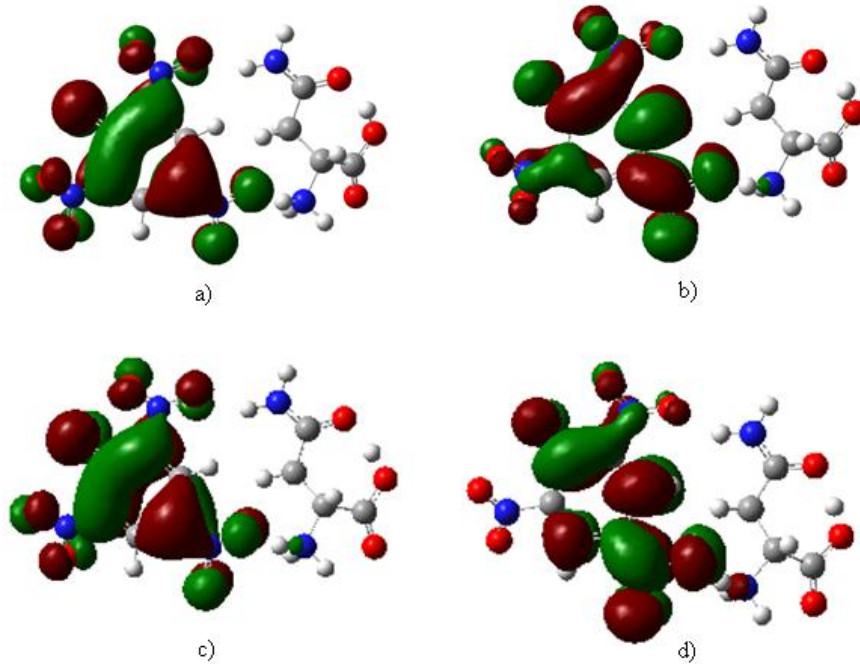


$\gamma$ (C-C)halka	476	-
$\gamma$ (C-C)halka, $\rho$ (N-O <sub>2</sub> )	459	468

Titreşim modları:  $\nu$ , gerilme;  $\alpha$ , asimetric;  $\sigma$ , simetrik;  $\rho$ , sallanma;  $\delta$ , makaslama  $w$ , dalgalanma;  $t$ , kıvrıma;  $\tau$ , bükülme.  $s$ , kuvvetli;  $m$ , orta;  $w$ , zayıf.

#### 4. HOMO-LUMO ENERJİLERİ

Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmasını sağlayan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluşturur. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir [10]. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ( $E_{\text{HOMO}}$ ) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi ( $E_{\text{LUMO}}$ ) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi molekülün elektron verme ( $\pi_{\text{donor}}$ ), LUMO enerjisi molekülün elektron alma ( $\pi_{\text{acceptor}}$ ) yeteneği olarak tanımlanır. Şekil 3'de LASP molekülü için HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodları ile hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri görülmektedir.



Şekil 3. LASP molekülü için HF/6-31++G(d,p) metodu ile hesaplanan a) HOMO, b) LUMO ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodu ile hesaplanan c) HOMO, d) LUMO gösterimleri.

## 5. ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

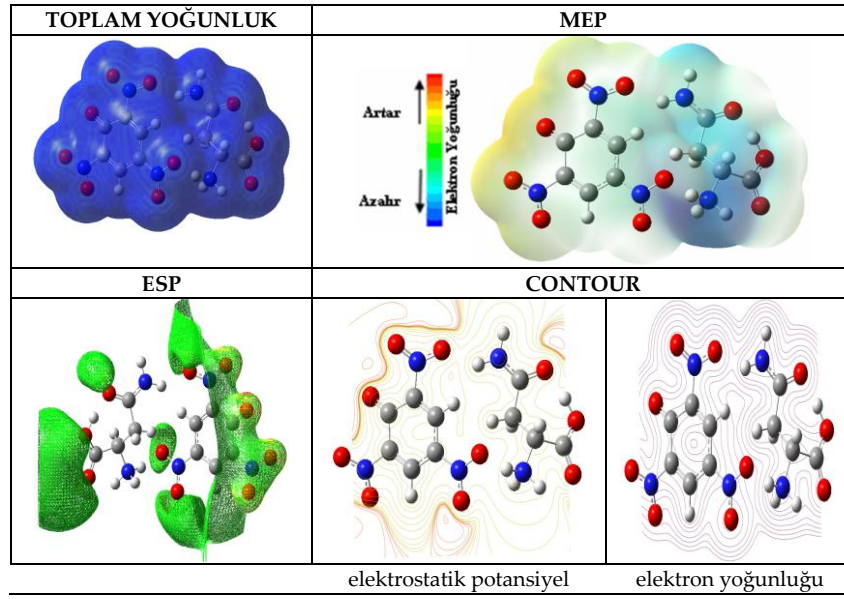
HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır [11]. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Yani  $\Delta E$  enerji farkı ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreleri hesaplayabiliriz: İyonizasyon potansiyeli ( $I = -E_{HOMO}$ ), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi ( $A = -E_{LUMO}$ ), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik ( $\chi = \frac{I + A}{2}$ ), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir. Kimyasal sertlik ( $\eta = \frac{I - A}{2}$ ) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir [12]. Kimyasal yumuşaklık ( $S = \frac{1}{2\eta}$ ) [13].

6-31++G(d,p) seti kullanılarak HF ve B3LYP metodları ile hesaplanan elektronik yapı parametre değerleri Tablo 3'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 3. LASP molekülü için hesaplanan elektronik yapı parametreleri.		
	HF/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31++G(d,p)
$E_{HOMO}$ (eV)	-0.32341	-0.32169
$E_{LUMO}$ (eV)	-0.20719	-0.21126
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	0.11622	0.11043
$I$ (eV)	0.32341	0.32169
$A$ (eV)	0.20719	0.21126
$\chi$ (eV)	0.2653	0.266475
$\eta$ (eV)	0.05811	0.055215
$S$ (eV <sup>-1</sup> )	8.6037	9.0498

Atomik yükleri hesaplamak için, tahmini atomik yükler tanımlanır. En küçük kareler yönteminden türetilen atomik yükler elektrostatik potansiyelle uygun olduğunda ise, incelenen molekül çevresinde çok sayıda noktalar tanımlayarak elektrostatik potansiyeli (ESP) hesaplanır. Elektrostatik potansiyelin hesaplandığı uzaysal noktaların yerleşimini genelleştirmeye dayandığından dolayı bu yükler bazı farklılıklar

gösterebilirler. ESP kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir. Şekil 4'de ESP potansiyel yüzeyine ek olarak, sabit elektron yoğunluğu yüzeyine eşlenen elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve toplam yoğunluk ile contour şekilleri gösterilmiştir.



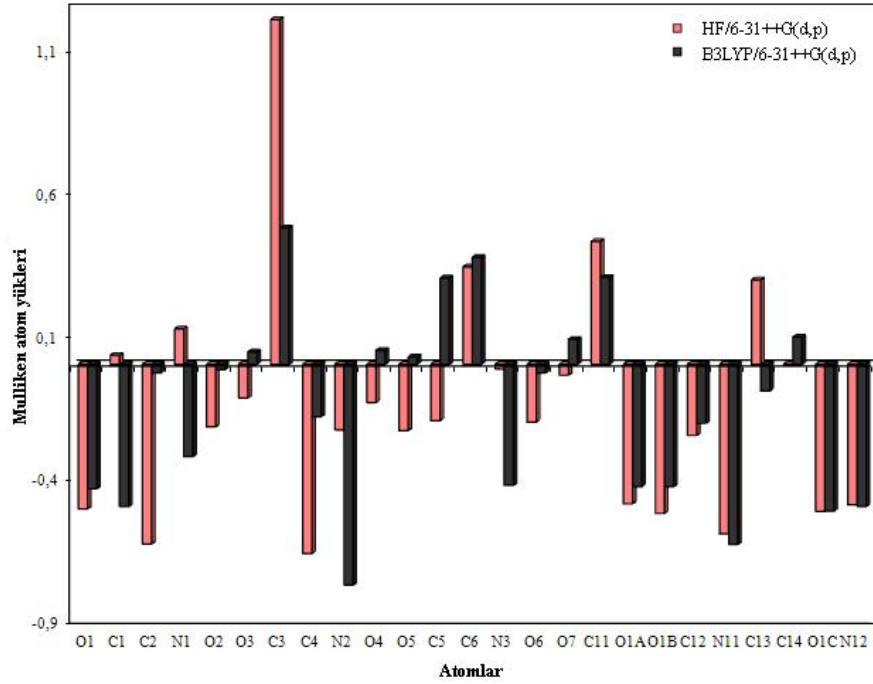
Şekil 4. LASP molekülü için B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler yüzeyleri.

Molekülün tümünde elektron yoğunluğu düzgün bir dağılım göstermektedir. MEP haritasında ortaya çıkan yüzey, aynı zamanda moleküler büyüklük, şekil ve elektrostatik potansiyel değerini göstermektedir. MEP haritasında nötral molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli olarak görülmektedir. Her zaman olduğu gibi, kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin bölgeleri belirtir. Şekil incelendiğinde, nötral form için elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin oksijen atomlarının civarında olduğu ve elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin N-H bölgesinde olduğu bulunmuştur.

## 6. MULLİKEN YÜK DEĞERLERİ

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum mekaniksel olarak kesin bir şekilde hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde

rastgelelik ihtiva eder [14]. Bu çalışmada atomik yükleri hesaplamak için Gaussian09W programında herhangi bir optimizasyon sonucunda programın kendiliğinden hesapladığı Mulliken yük değerleri değerlendirilmiştir. Mulliken yük dağılımı metodu bazı eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Mulliken yük dağılımı metodunun esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan baz setine bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [15]. Şekil 5’de HF ve B3LYP seviyelerinde 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak aynı atomlar için Mulliken yüklerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5. LASP molekülü için Mulliken atom yükleri.

## 7. Natural Bağ Orbital (NBO) Analizi

LASP molekülünde moleküller arası etkileşimleri daha iyi anlamak için optimize yapılar üzerinde NBO analizi gerçekleştirilmiştir. NBO analizi için Gaussian 09W program paketi içerisinde mevcut olan program kullanılmıştır. Tablo 4’de yapılan karşılaştırmalarda HF ve DFT (B3LYP) metodlarında farklı bağlardaki  $\sigma$  ve  $\pi$  bağları için ayrı ayrı bağ elektron bulunma yüzdeleri ile her atomun üzerindeki elektronların s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdelerindeki değişimler gösterilmiştir. Buradan atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de elde edilmektedir. Buradaki  $\pi$  bağları tabiatları gereği C, O ve N atomlarının p atomik orbitallerinden oluşması gerekir. C atomunda oluşan melezleşmede  $\sigma$  bağında s orbitalinin katkı miktarının p orbitalleri lehine azaldığı görülmüştür. O atomlarında ise bu değişim C atomlarına göre çok daha az olmuştur. Bu değişimler  $\pi$  bağları için tahmin edileceği gibi nerdeyse yok gibidir.

Tablo 5’te yapı içerisindeki verici-alıcı etkileşimleri verilmiştir. Burada elektronegatif atomun yalnız elektron çiftinden C-H anti bağına elektron transferleri görülmektedir. Bu hiperkonjugatif etkileşimler H-bağı etkileşiminin delillerindedir.

Tablo 4. LASP molekülü için optimize olmuş yapılarda moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

			HF/6-31++G(d,p)				B3LYP/6-31++G(d,p)					
			%	%s	%p	%d	H.O	%	%s	%p	%d	H.O
C <sub>3</sub> =C <sub>3</sub>	$\sigma$	C <sub>2</sub>	50.03	39.83	60.09	0.08	sp <sup>1.51</sup>	49.97	39.84	60.12	0.04	sp <sup>1.51</sup>
		C <sub>3</sub>	49.97	36.02	63.90	0.08	sp <sup>1.77</sup>	50.03	35.73	64.23	0.04	sp <sup>1.80</sup>
	$\pi$	C <sub>2</sub>	60.98	0.06	99.87	0.07	P	55.59	0.07	99.90	0.03	P
		C <sub>3</sub>	39.02	0.01	99.79	0.20	P	44.41	0.02	99.90	0.08	P
C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	52.80	35.18	64.73	0.09	sp <sup>1.54</sup>	52.18	35.34	64.63	0.04	sp <sup>1.53</sup>	
	C <sub>1</sub>	47.20	33.44	66.43	0.12	sp <sup>1.59</sup>	47.82	33.72	66.23	0.05	sp <sup>1.56</sup>	
C <sub>3</sub> -N <sub>1</sub>	C	37.02	24.86	74.97	0.17	sp <sup>1.02</sup>	37.80	24.69	75.17	0.13	sp <sup>1.04</sup>	
	N	62.98	35.00	64.83	0.17	sp <sup>1.85</sup>	62.20	35.31	64.65	0.04	sp <sup>1.53</sup>	
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	48.91	32.54	67.37	0.09	sp <sup>1.07</sup>	48.82	32.67	67.29	0.04	sp <sup>1.06</sup>	
	C <sub>4</sub>	51.09	36.44	63.48	0.08	sp <sup>1.74</sup>	51.18	36.68	63.29	0.03	sp <sup>1.73</sup>	
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	50.58	36.33	63.59	0.08	sp <sup>1.75</sup>	50.70	36.63	63.33	0.03	sp <sup>1.73</sup>	
	C <sub>5</sub>	49.42	33.31	66.60	0.09	sp <sup>1.00</sup>	49.30	33.34	66.61	0.04	sp <sup>1.00</sup>	
C <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	C	36.43	27.13	72.73	0.15	sp <sup>1.69</sup>	37.21	26.58	40.33	0.12	sp <sup>1.76</sup>	
	N	63.57	39.61	60.23	0.15	sp <sup>1.52</sup>	62.79	40.33	59.64	0.03	sp <sup>1.48</sup>	
C <sub>5</sub> =C <sub>5</sub>	$\sigma$	C <sub>5</sub>	50.09	35.92	64.00	0.08	sp <sup>1.75</sup>	50.04	35.54	64.42	0.04	sp <sup>1.51</sup>
		C <sub>6</sub>	49.91	39.24	60.68	0.08	sp <sup>1.59</sup>	49.96	39.29	60.68	0.04	sp <sup>1.54</sup>
	$\pi$	C <sub>5</sub>	37.81	0.01	99.80	0.19	P	43.51	0.03	99.89	0.07	P
		C <sub>6</sub>	62.19	0.07	99.87	0.07	P	56.49	0.11	99.86	0.03	P
C <sub>5</sub> -C <sub>1</sub>	C <sub>5</sub>	53.21	35.69	64.23	0.08	sp <sup>1.80</sup>	52.66	35.72	64.25	0.03	sp <sup>1.80</sup>	
	C <sub>1</sub>	46.79	33.36	66.52	0.12	sp <sup>1.59</sup>	47.34	33.41	66.54	0.05	sp <sup>1.59</sup>	
C <sub>5</sub> -N <sub>3</sub>	C	36.60	24.94	74.89	0.17	sp <sup>1.00</sup>	37.26	24.82	75.04	0.13	sp <sup>1.02</sup>	
	N	63.40	35.70	64.13	0.16	sp <sup>1.80</sup>	62.74	36.61	63.36	0.04	sp <sup>1.73</sup>	
C <sub>1</sub> =O <sub>1</sub>	$\sigma$	C	35.36	32.98	66.88	0.14	sp <sup>1.03</sup>	36.19	32.68	67.24	0.08	sp <sup>1.06</sup>
		O	64.64	44.25	55.21	0.54	sp <sup>1.35</sup>	63.81	40.15	59.46	0.38	sp <sup>1.48</sup>
	$\pi$	C	29.88	0.01	99.72	0.27	P	33.62	0.02	99.86	0.13	P
		O	70.12	0.04	99.46	0.50	P	66.38	0.04	99.64	0.32	P

		O	70.12	0.04	99.46	0.50	P	66.38	0.04	99.64	0.32	p
N <sub>2</sub> =O <sub>4</sub>	σ	N	49.01	31.07	68.75	0.18	sp <sup>2.21</sup>	49.51	31.00	68.88	0.11	sp <sup>2.22</sup>
		O	50.99	27.45	72.04	0.51	sp <sup>2.62</sup>	50.49	23.64	76.22	0.14	sp <sup>2.22</sup>
		π	N	33.33	0.01	99.54	0.44	P	38.50	0.05	99.68	0.27
		O	66.67	0.01	99.61	0.37	P	61.50	0.02	99.75	0.23	p
N <sub>2</sub> =O <sub>5</sub>		N	48.94	29.15	70.57	0.29	sp <sup>2.42</sup>	48.21	28.45	71.41	0.13	sp <sup>2.51</sup>
		O	51.06	24.69	75.16	0.15	sp <sup>2.04</sup>	51.79	21.57	78.29	0.14	sp <sup>2.63</sup>
N <sub>3</sub> =O <sub>6</sub>		N	48.39	31.55	68.23	0.22	sp <sup>2.16</sup>	48.70	31.03	68.86	0.11	sp <sup>2.22</sup>
		O	51.61	25.37	74.17	0.46	sp <sup>2.92</sup>	51.30	23.21	76.65	0.14	sp <sup>2.30</sup>
N <sub>3</sub> =O <sub>7</sub>	σ	N	48.41	32.65	67.15	0.21	sp <sup>2.06</sup>	49.00	32.09	67.79	0.11	sp <sup>2.11</sup>
		O	51.59	28.38	71.10	0.52	sp <sup>2.51</sup>	51.00	24.60	75.27	0.13	sp <sup>2.06</sup>
		π	N	37.41	0.01	99.52	0.47	P	42.56	0.16	99.59	0.25
		O	62.59	0.20	99.35	0.44	P	57.44	0.27	99.46	0.26	p
C <sub>14</sub> =C <sub>13</sub>		C <sub>14</sub>	46.00	34.57	65.28	0.14	sp <sup>1.89</sup>	47.91	35.02	64.93	0.05	sp <sup>1.85</sup>
		C <sub>13</sub>	54.00	25.68	74.21	0.12	sp <sup>2.89</sup>	52.09	25.31	74.64	0.05	sp <sup>2.99</sup>
C <sub>14</sub> =O <sub>16</sub>	σ	C	33.22	31.11	68.68	0.20	sp <sup>2.21</sup>	34.69	29.40	70.50	0.10	sp <sup>2.40</sup>
		O	66.78	43.97	55.45	0.57	sp <sup>1.26</sup>	65.31	36.77	62.87	0.36	sp <sup>1.71</sup>
		π	C	28.43	0.02	99.65	0.33	P	26.03	1.91	97.89	0.20
		O	71.57	0.02	99.47	0.51	P	73.97	1.78	97.94	0.27	p
C <sub>13</sub> =C <sub>12</sub>		C <sub>13</sub>	47.73	25.59	74.30	0.11	sp <sup>2.90</sup>	48.61	25.68	74.27	0.05	sp <sup>2.89</sup>
		C <sub>12</sub>	52.27	28.68	71.22	0.10	sp <sup>2.48</sup>	51.39	29.11	70.85	0.04	sp <sup>2.43</sup>
C <sub>12</sub> =C <sub>11</sub>		C <sub>12</sub>	53.75	25.44	74.42	0.13	sp <sup>2.92</sup>	54.22	25.53	74.41	0.06	sp <sup>2.91</sup>
		C <sub>11</sub>	46.25	35.41	64.45	0.15	sp <sup>1.82</sup>	45.78	34.67	65.26	0.07	sp <sup>1.88</sup>
C <sub>12</sub> =N <sub>11</sub>		C	35.65	20.16	79.64	0.20	sp <sup>2.95</sup>	36.90	20.30	79.55	0.15	sp <sup>2.92</sup>
		N	64.35	27.84	71.99	0.17	sp <sup>2.99</sup>	63.10	27.30	72.67	0.03	sp <sup>2.66</sup>
C <sub>11</sub> =O <sub>18</sub>		C	32.11	30.60	69.18	0.22	sp <sup>2.26</sup>	33.25	31.30	68.56	0.13	sp <sup>2.19</sup>
		O	67.89	35.43	64.17	0.40	sp <sup>1.81</sup>	66.75	33.11	66.59	0.30	sp <sup>2.01</sup>
C <sub>11</sub> =O <sub>1A</sub>	σ	C	34.12	33.90	65.93	0.17	sp <sup>1.84</sup>	34.94	33.73	66.17	0.10	sp <sup>1.86</sup>
		O	65.88	43.40	56.01	0.59	sp <sup>1.29</sup>	65.06	39.48	60.09	0.43	sp <sup>1.52</sup>
		π	C	27.03	0.05	99.59	0.36	P	29.82	0.25	99.56	0.19
		O	72.97	0.05	99.41	0.54	P	70.18	0.31	99.34	0.34	p
N <sub>1</sub> =O <sub>3</sub>		N	48.70	32.20	67.58	0.22	sp <sup>2.10</sup>	49.08	32.10	67.78	0.12	sp <sup>2.11</sup>
		O	51.30	26.35	73.17	0.49	sp <sup>2.78</sup>	50.92	23.57	76.29	0.14	sp <sup>2.24</sup>
N <sub>1</sub> =O <sub>2</sub>	σ	N	48.56	32.60	67.20	0.21	sp <sup>2.06</sup>	49.05	32.20	67.68	0.11	sp <sup>2.10</sup>
		O	51.44	27.63	71.87	0.51	sp <sup>2.60</sup>	50.95	24.00	75.86	0.14	sp <sup>2.16</sup>
		π	N	35.99	0.10	99.43	0.47	P	41.48	0.26	99.49	0.25
		O	64.01	0.37	99.21	0.42	P	58.52	0.45	99.30	0.25	p

Tablo 5. LASP molekülü için NBO verici-alıcı etkileşimleri.

Verici $\phi$	Elektron sayısı		Alıcı $\phi$	Elektron sayısı		$E(2)^a$ (kcal/mol)		$E(1)-E(2)^b$ (a.u.)		$F(1)-F(2)^c$ (a.u.)	
	HF	B3LYP		HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP	HF	B3LYP
$\sigma$ (C-C)	1.97631	1.97473	$\sigma^*$ (C-C)	0.06169	0.07437	3.41	2.16	1.71	1.19	0.069	0.046
$\sigma$ (C-C)	1.97631	1.97473	$\sigma^*$ (C-C)	0.01799	0.02072	3.15	2.24	1.80	1.26	0.067	0.048
$\sigma$ (C-C)	1.97631	1.97473	$\sigma^*$ (C-N)	0.05467	0.06560	4.24	3.47	1.68	1.13	0.076	0.057
$\sigma$ (C-C)	1.97631	1.97473	$\sigma^*$ (C-O)	0.00593	0.00761	1.87	1.90	1.97	1.36	0.055	0.045
$\sigma$ (C-C)	1.97631	1.97473	$\sigma^*$ (N-O)	0.04634	0.06431	2.45	1.89	1.83	1.19	0.060	0.043
$\pi$ (C-C)	1.84164	1.79642	$\pi^*$ (C-C)	0.17387	0.20983	1.17	0.60	0.58	0.31	0.023	0.012
$\pi$ (C-C)	1.84164	1.79642	$\pi^*$ (C-O)	0.20955	0.27595	31.46	19.50	0.61	0.31	0.125	0.071
$\pi$ (C-C)	1.84164	1.79642	$\pi^*$ (N-O)	0.05626	0.06735	1.40	1.29	1.17	0.71	0.037	0.028
$\pi$ (C-C)	1.84164	1.79642	$\pi^*$ (N-O)	0.04634	0.06431	1.17	1.01	1.21	0.72	0.035	0.025
$\pi$ (C-C)	1.84164	1.79642	$\pi^*$ (N-O)	0.49429	0.58485	21.98	14.31	0.43	0.19	0.095	0.052
$\sigma$ (C-C)	1.97385	1.97149	$\sigma^*$ (C-C)	0.01460	0.01659	4.40	2.97	1.80	1.27	0.090	0.055
$\sigma$ (C-C)	1.97385	1.97149	$\sigma^*$ (C-N)	0.07213	0.08698	4.44	3.51	1.46	0.98	0.073	0.053
$\sigma$ (C-C)	1.97385	1.97149	$\sigma^*$ (C-O)	0.00593	0.00761	1.71	1.01	1.86	1.28	0.051	0.032
$\sigma$ (C-C)	1.97385	1.97149	$\sigma^*$ (N-O)	0.05626	0.06735	2.55	1.95	1.68	1.10	0.059	0.042
$\sigma$ (C-C)	1.97385	1.97149	$\pi^*$ (N-O)	0.49429	0.58485	0.64	0.56	0.94	0.58	0.025	0.019
$\sigma$ (C-N)	1.98598	1.98645	$\sigma^*$ (C-C)	0.01460	0.01659	1.11	0.74	1.95	1.39	0.041	0.029
$\sigma$ (C-N)	1.98598	1.98645	$\sigma^*$ (C-C)	0.01799	0.02072	2.40	2.10	1.84	1.30	0.059	0.047
$\sigma$ (C-N)	1.98598	1.98645	$\sigma^*$ (C-C)	0.06180	0.07581	1.30	1.22	1.75	1.23	0.043	0.035
$\sigma$ (C-N)	1.97158	1.96963	$\sigma^*$ (C-C)	0.01460	0.01659	3.22	2.26	1.84	1.31	0.069	0.049
$\sigma$ (C-N)	1.97158	1.96963	$\sigma^*$ (C-N)	0.07543	0.09566	5.18	4.08	1.50	1.01	0.080	0.058
$\sigma$ (C-N)	1.97158	1.96963	$\sigma^*$ (C-C)	0.01850	0.02125	4.57	3.35	1.74	1.23	0.080	0.057
$\sigma$ (C-N)	1.97158	1.96963	$\sigma^*$ (C-N)	0.05467	0.06560	1.03	0.62	1.60	1.09	0.036	0.023
$\sigma$ (C-N)	1.97158	1.96963	$\sigma^*$ (N-O)	0.05180	0.10186	4.64	3.71	1.59	1.00	0.077	0.055
$\sigma$ (C-C)	1.97222	1.97055	$\sigma^*$ (C-C)	0.01799	0.02072	4.51	3.31	1.74	1.23	0.079	0.057
$\sigma$ (C-C)	1.97222	1.97055	$\sigma^*$ (C-N)	0.05467	0.06560	0.95	0.58	1.62	1.10	0.035	0.023
$\sigma$ (C-C)	1.97222	1.97055	$\sigma^*$ (C-C)	0.01542	0.01768	3.65	2.49	1.85	1.31	0.073	0.051
$\sigma$ (C-C)	1.97222	1.97055	$\sigma^*$ (C-N)	0.07213	0.08698	4.81	3.85	1.52	1.03	0.077	0.057
$\sigma$ (C-C)	1.97222	1.97055	$\sigma^*$ (N-O)	0.03387	0.04444	4.82	3.88	1.72	1.12	0.081	0.059
$\sigma$ (C-N)	1.98688	1.98818	$\sigma^*$ (C-C)	0.01460	0.01659	0.87	0.95	2.07	1.48	0.038	0.033
$\sigma$ (C-N)	1.98688	1.98818	$\sigma^*$ (C-C)	0.01799	0.02072	1.37	0.91	1.95	1.39	0.046	0.032
$\sigma$ (C-N)	1.98688	1.98818	$\sigma^*$ (C-C)	0.01850	0.02125	1.39	1.00	1.97	1.40	0.047	0.033
$\sigma$ (C-N)	1.98688	1.98818	$\sigma^*$ (C-C)	0.01542	0.01768	1.10	1.10	2.06	1.47	0.043	0.036
$\sigma$ (C-C)	1.97609	1.97449	$\sigma^*$ (C-C)	0.01850	0.02125	3.57	2.48	1.82	1.28	0.072	0.050
$\sigma$ (C-C)	1.97609	1.97449	$\sigma^*$ (C-N)	0.05467	0.06560	3.89	3.29	1.68	1.14	0.073	0.055
$\sigma$ (C-C)	1.97609	1.97449	$\sigma^*$ (C-C)	0.06180	0.07581	3.54	2.27	1.72	1.19	0.070	0.047
$\sigma$ (C-C)	1.97609	1.97449	$\sigma^*$ (C-O)	0.00593	0.00761	2.05	2.00	1.98	1.36	0.057	0.047
$\sigma$ (C-C)	1.97609	1.97449	$\sigma^*$ (N-O)	0.04041	0.05329	2.87	2.37	1.84	1.19	0.065	0.048
$\pi$ (C-C)	1.82922	1.77923	$\pi^*$ (C-C)	0.21527	0.25945	1.65	0.99	0.57	0.30	0.028	0.016
$\pi$ (C-C)	1.82922	1.77923	$\pi^*$ (C-O)	0.20955	0.27595	32.32	19.54	0.61	0.32	0.127	0.071
$\pi$ (C-C)	1.82922	1.77923	$\sigma^*$ (N-O)	0.07186	0.07717	0.80	0.96	1.12	0.66	0.027	0.023
$\pi$ (C-C)	1.82922	1.77923	$\sigma^*$ (N-O)	0.04041	0.05329	0.84	0.71	1.22	0.73	0.029	0.021
$\pi$ (C-C)	1.82922	1.77923	$\pi^*$ (N-O)	0.45484	0.55775	28.48	19.67	0.43	0.18	0.107	0.058
$\sigma$ (C-C)	1.97407	1.97077	$\sigma^*$ (C-N)	0.07543	0.09566	3.80	3.10	1.47	0.98	0.067	0.050
$\sigma$ (C-C)	1.97407	1.97077	$\sigma^*$ (C-C)	0.01542	0.01768	4.59	3.09	1.79	1.26	0.081	0.056
$\sigma$ (C-C)	1.97407	1.97077	$\sigma^*$ (C-O)	0.00593	0.00761	1.70	0.97	1.86	1.28	0.050	0.032
$\sigma$ (C-C)	1.97407	1.97077	$\sigma^*$ (N-O)	0.07186	0.07717	2.80	2.33	1.63	1.05	0.061	0.045
$\sigma$ (C-N)	1.98630	1.98733	$\sigma^*$ (C-C)	0.06169	0.07437	1.13	1.05	1.77	1.26	0.040	0.033
$\sigma$ (C-N)	1.98630	1.98733	$\sigma^*$ (C-C)	0.01850	0.02125	2.43	2.04	1.87	1.34	0.060	0.047

$\sigma$ (C-N <sub>2</sub> )	1.98630	1.98733	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.01542	0.01768	1.07	0.77	1.96	1.41	0.041	0.029
$\sigma$ (C-O <sub>2</sub> )	1.99495	1.99433	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.01460	0.01659	1.11	1.02	2.31	1.64	0.045	0.037
$\pi$ (C-O <sub>2</sub> )	1.98184	1.96211	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	4.70	5.38	0.70	0.38	0.053	0.042
$\pi$ (C-O <sub>2</sub> )	1.98184	1.96211	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.21527	0.25945	4.62	5.31	0.68	0.36	0.053	0.042
$\sigma$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99507	1.99514	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.01850	0.02125	1.20	1.22	2.26	1.59	0.047	0.039
$\pi$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99029	1.98367	$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.56854	0.72283	5.52	7.33	0.61	0.30	0.061	0.052
$\sigma$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99340	1.99254	$\sigma^*$ (C-N <sub>2</sub> )	0.05467	0.06560	1.31	0.69	2.02	1.38	0.046	0.038
$\sigma$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99594	1.99602	$\sigma^*$ (C-N <sub>2</sub> )	0.07213	0.08698	1.06	0.68	2.03	1.39	0.042	0.038
$\pi$ (N-O <sub>2</sub> )	1.98704	1.98429	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.21527	0.25945	3.68	3.57	0.80	0.47	0.051	0.039
$\pi$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99029	1.98367	$\sigma^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.07186	0.07717	4.43	5.62	0.67	0.35	0.055	0.046
$\sigma$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99458	1.99605	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.06163	0.07437	0.68	0.62	2.10	1.48	0.034	0.028
$\sigma$ (N-O <sub>2</sub> )	1.99458	1.99605	$\sigma^*$ (C-N <sub>2</sub> )	0.07543	0.09566	0.91	0.56	1.97	1.35	0.038	0.025
$\pi$ (N-O <sub>2</sub> )	1.98830	1.98544	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	3.13	3.02	0.81	0.46	0.047	0.035
$\pi$ (N-O <sub>2</sub> )	1.98830	1.98544	$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.49429	0.58485	5.22	6.32	0.66	0.35	0.060	0.049
LP1 (O <sub>2</sub> )	1.29592	1.15426	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	74.46	51.14	0.37	0.18	0.172	0.102
LP1 (O <sub>2</sub> )	1.97944	1.97973	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.06163	0.07437	2.55	2.27	1.61	1.11	0.05	0.045
LP2 (O4)	1.92196	1.89505	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.01850	0.02125	0.96	0.63	1.31	0.82	0.032	0.021
LP3 (O5)	1.72623	1.63194	$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.56854	0.72283	124.61	92.60	0.43	0.15	0.223	0.117
LP1 (O <sub>2</sub> )	1.98099	1.98067	$\sigma^*$ (C-N <sub>2</sub> )	0.07543	0.09566	5.79	3.95	1.61	1.09	0.088	0.060
$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	$\pi^*$ (C-O <sub>2</sub> )	0.20955	0.27595	103.41	135.19	0.02	0.01	0.103	0.074
$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	0.74	3.93	0.02	0.01	0.007	0.013
$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.45484	0.55775	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.21527	0.25945	16.58	11.54	0.14	0.12	0.074	0.053
$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.45484	0.55775	$\sigma^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.04041	0.05329	1.91	2.96	0.79	0.55	0.069	0.065
$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.49429	0.58485	$\pi^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.17387	0.20983	13.04	9.43	0.15	0.12	0.068	0.047
$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.49429	0.58485	$\sigma^*$ (C-C <sub>2</sub> )	0.06163	0.07437	0.74	0.64	0.66	0.53	0.037	0.029
$\pi^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.49429	0.58485	$\sigma^*$ (N-O <sub>2</sub> )	0.04634	0.06431	3.7	4.83	0.78	0.53	0.09	0.079
$\pi^*$ (C <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> )	1.99559	1.98900	$\sigma^*$ (C <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> )	1.97965	1.97488	1.35	1.08	0.38	0.31	0.066	0.044

E(2) İkinci Derece Pertürbasyon Enerjisi. <sup>b</sup>Verici (i) ve Alıcı (j) NBO orbitalleri arasındaki enerji farkları.

<sup>F</sup>(i, j) i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı.

LP (1), LP (2) (Elektronegatif Atom Üzerindeki Serbest Elektronlar)

## 8. TERMODİNAMİK PARAMETRELER

Termokimyasal özelliklerden ısı oluşumu en önemli parametrelerden biridir. Çoğu organik bileşiklerde ısı oluşumu değerleri bilinmemektedir. Isı etkilerinin incelenmesinin oldukça zor oluşu, kuantum kimyasal hesaplamaların önemini arttırmaktadır. Termodinamik açıdan ısı etkilerine bakılarak, kimyasal reaksiyonun olup olmayacağına karar verilebilir. Termodinamik kuantum kimyasal veriler organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

LASP molekülü için termodinamik parametreler HF/6-31++G(d,p) ve B3LYP/6-31++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 6'da listelenmiştir.



Tablo 6. LASP molekülü için hesaplanan termodinamik parametreler.

Parametreler	HF/6-31++G(d,p)	B3LYP/6-31++G(d,p)
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	171.40314	156.61828
Dipol Moment (Debye)	16.0754	10.7842
Toplam enerji (a.u)	1405.66	1413.49
Dönme sabitleri (GHz)		
A	0.36062	0.34046
B	0.10611	0.11087
C	0.08583	0.08934
Entropi: S (cal/molK)		
Dönme	35.836	35.809
Ötelenme	43.545	43.545
Titreşim	89.728	92.963
Toplam	169.108	172.317

## 9. KAYNAKÇA

- [1] K. Anitha, S. Athimoolam, R. K. Rajaram, L-Asparaginium picrate, *Acta Cryst. E* 61 (2005) 1463-1465.
- [2] P. Srinivasan, T. Kanagasekaran, R. Gopalakrishnan, G. Bhagavannarayana, and P. Ramasamy, Studies on the Growth and Characterization of L-Asparaginium Picrate (LASP)-A Novel Nonlinear Optical Crystal, *Crystal Growth & Design*, 6(7) (2006) 1663-1670.
- [3] P. Srinivasan, T. Kanagasekaran, R. Gopalakrishnan, Factor group analysis and hyperpolarizability studies of nonlinear optical L-asparaginium picrate (LASP) crystals, *Acta Cryst. A* 71 (2008), 592-596.
- [4] P. Srinivasan, T. Kanagasekaran, P. K. Kulriya, D. K. Lal, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, Cognitions on the effects of swift heavy ion irradiation on the dielectric and optical behaviour in L-asparaginium picrate, *Nucl. Instrum. Method B* 256 (2007) 698-704.
- [5] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, (2009).
- [6] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand,

- K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [7] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38(6) (1988) 3098-3100.
- [8] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785-789.
- [9] A. P. Scott, L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502-16513.
- [10] D. Avcı, Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, (2009).
- [11] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Science* 218 (1982) 747-754.
- [12] R. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, *J. Org.Chem.*, 54 (1989) 1423-1430.
- [13] R. G. Pearson, *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 83 (1986) 8440-8441.
- [14] L.A. Woodward, *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, (1972) 1-55.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864-871.