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

# ASPARAJİN İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**Dilek KUZALİÇ BÜRÜCÜ**

| | | |
|---|---|---|
| **Enstitü Anabilim Dalı** | **:** | **FİZİK** |
| **Tez Danışmanı** | **:** | **Prof. Dr. Yusuf ATALAY** |

**Eylül 2018**

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# ASPARAJİN İÇEREN BAZI BİLEŞİKLERİN SENTEZLENMESİ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK VE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

## DOKTORA TEZİ

Dilek KUZALİÇ BÜRÜCÜ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 19/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Erdoğan TARCAN
Jüri Başkanı

Prof. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye

Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Üye

Doç. Dr.
Davut AVCI
Üye

Doç. Dr.
Arslan ÜNAL
Üye

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Dilek KUZALİÇ BÜRÜCÜ

19.09.2018

# TEŞEKKÜR

Doktora sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Yusuf ATALAY'a ve değerli hocalarım Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ, Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA, Doç. Dr. Davut AVCI, Öğr. Gör. Dr. Ömer TAMER, Prof. Dr. Erdoğan TARCAN ve Dr. Öğr. Üyesi Nergin GÜNAY'a; bana fiziği sevdiren, farklı bakmayı ve çözüm üretmeyi öğreten ve on yıldır ders anlatırken kendisini model aldığım sevgili hocam Prof. Dr. Taner OSKAY, değerli eşi Yıldız OSKAY ve eski danışman hocam Prof. Dr. Yüksel GÜNEY'e; iş hayatını eğlenceli hale getiren çalışma arkadaşlarım Asım ŞEN ve sevgili eşi Ayşe ŞEN, Zeynep ALTAN, Adnan KAYPMAZ, Cengiz ÖZBEK, Enver İNCE, Sena BAYAZİT, Ezgi ÖZTÜRK, Onur ÜNVER, Selin YALÇIN, Yeşim İKİKAT ve Ferda CİVAN'a; burada sayamayacağım kadar çok güzel insanla yolumu kesiştirerek bana dostlar armağan eden ve dostluğun değerini öğreten Beykent Üniversitesi'ne; oğlumun sevgili Lülü'sü olan bakıcımız ve ablamız Lütfiye İKİKAT'a; güzel müzikleri ile beni motive eden radyo Borusan Klasik'e; adımın altında biriktirdiğim her şeyimde katkısı olan sevgili dedem Aziz NESİN'e; karşılıksız sevgi ve güvenleri hiç azalmayan, bunca yıl bana olan inançlarını -ben kaybetsem bile- kaybetmeyen sonsuz destekçim sevgili anneme ve babama; derdimi alıp derdi yapan ve üstel olarak azaltan, mutluluğumu alıp mutluluğu yapan ve üstel olarak arttıran, benimle birlikte büyümenin tüm zorluklarına katlanan can kardeşim Melek KUZALİÇ'e; aynı evi paylaşmaktan çok mutlu olduğum Aysel, Suphi ve Müjgan'a; benim bile kendime katlanamadığım zamanlar bana katlanan, varlığı ile dünyamı güzelleştiren, şiirler katan sevgilim, hayat arkadaşım Şahin BÜRÜCÜ'ye; gelişi ile kuantum fiziği bilmenin bile anlamlandıramadığı hayatı bir gülüşü ile anlamlı kılan, bana analık duygusunu yaşatan ve bu satırları kucağımda oturarak benimle birlikte yazan can oğlum Mahir'ime, sonsuz teşekkür ederim.

Bu tezi, varlığı ile evrenimin tüm karanlık maddesini aydınlatan can oğlum Mahir'ime ithaf ediyorum…

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ..... viii
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... xi
TABLOLAR LİSTESİ ..... xviii
ÖZET ..... xxvi
SUMMARY ..... xxvii

BÖLÜM 1.
GİRİŞ ..... 1
1.1. Kirallık ve Optikçe Aktiflik ..... 2
1.1.1. D ve L tipi enantiyomerler ..... 3
1.1.2. Enantiyomerlerin seçici sentezi ..... 4
1.2. L-Asparajin ..... 5
1.3. Literatürde L-Asparajin Amino Asiti Üzerine Yapılan Çalışmalar ..... 8

BÖLÜM 2.
MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ ..... 11
2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ..... 13
2.1.1. Kimyasal kayma ..... 14
2.2. IR Titreşim Spektroskopisi ..... 15
2.2.1. IR ışınların soğurulması ..... 16

BÖLÜM 3.
TEORİK HESAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ ..... 18
3.1. Schrödinger Denklemi ..... 19

3.2. Teorik Hesaplanmalarda Temel Yaklaşımlar ..... 20
3.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı ..... 20
3.2.2. Varyasyon yöntemi ..... 22
3.2.3. LCAO yaklaşımı ..... 22
3.2.4. Merkezcil alan yaklaşımı ..... 23
3.3. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Metotlar ..... 24
3.3.1. Hartree-Fock (HF) ..... 25
3.3.2. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ..... 25
3.3.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi ..... 26
3.4. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Taban Setler ve Özellikleri ..... 28
3.4.1. Minimal taban setler ..... 29
3.4.2. Bölünmüş değerlik taban setler ..... 29
3.4.3. Polarize taban setler ..... 30
3.4.4. Dağılım (Difüz) taban setler ..... 30
3.5. Taban Setlerin Adlandırılması ..... 30

BÖLÜM 4.
MALZEME VE YÖNTEM ..... 32
4.1. Kullanılan Kimyasallar ..... 32
4.2. Asparajin İçeren Kompleklerin ve Bileşiklerin Sentezi ..... 32
4.2.1. L-Asparajin-L-Tartatik Asit $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ (LALT) kompleksinin sentezi ..... 32
4.2.2. L-Asparajin Nitrat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ (LASN) kompleksinin sentezi ..... 33
4.2.3. L-Asparajin Pikrat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ (LASP) kompleksinin sentezi ..... 33
4.2.4. DL-Asparajin Perklorat C4H9N2O3+•ClO4- (LASPC) kompleksinin sentezi ..... 34
4.2.5. L-Seril-L-Asparajin $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ (LSLAS) bileşiğinin sentezi ..... 34
4.2.6. N-(Fenilsülfonil)-L-Asparajin $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ (NPLAS) bileşiğinin sentezi ..... 34

4.2.7. N-(p-Tolilsülfonil)-L-asparajin $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ (NTLAS) bileşiğinin sentezi ..... 35
4.3. Ölçüm Sistemleri ..... 36
4.3.1. Örneklerin FT-IR spektrumlarının alınması..... 36
4.4. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Programlar..... 36
4.4.1. Gaussian 09W paket programı..... 36
4.4.2. GaussView 5.0 programı ..... 40

BÖLÜM 5.
DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLARIN ANALİZİ..... 41
5.1. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik ve Deneysel Geometrik Yapıları ..... 43
5.1.1. LALT kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı..... 47
5.1.2. LASN kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı ..... 52
5.1.3. LASP kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı..... 56
5.1.4. LASPC kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı .... 59
5.1.5. LSLAS bileşiğinin teorik ve deneysel geometrik yapısı ..... 62
5.1.6. NPLAS bileşiğinin teorik ve deneysel geometrik yapısı..... 65
5.1.7. NTLAS bileşiğinin teorik ve deneysel geometrik yapısı..... 69
5.2. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri..... 73
5.2.1. LALT kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ..... 75
5.2.2. LASN kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ..... 77
5.2.3. LASP kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ..... 78
5.2.4. LASPC kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri ..... 80
5.2.5. LSLAS Bileşiğinin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri ..... 82
5.2.6. NPLAS bileşiğinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri 83

5.2.7. NTLAS bileşiğinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri 85
5.3. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ Kimyasal Kaymaları ..... 87
5.3.1. LALT kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları..... 88
5.3.2. LASN kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları ..... 93
5.3.3. LASP kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları..... 97
5.3.4. LASPC kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları ... 101
5.3.5. LSLAS bileşiğinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları ..... 105
5.3.6. NPLAS bileşiğinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları..... 109
5.3.7. NTLAS bileşiğinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları ..... 113
5.4. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Moleküler Orbital Enerji Farkları ..... 117
5.4.1. LALT kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları ... 117
5.4.2. LASN kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları .. 121
5.4.3. LASP kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları ... 124
5.4.4. LASPC kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları 127
5.4.5. LSLAS bileşiğinin teorik moleküler orbital enerji farkları .... 130
5.4.6. NPLAS bileşiğinin teorik moleküler orbital enerji farkları ..... 133
5.4.7. NTLAS bileşiğinin teorik moleküler orbital enerji farkları..... 136
5.5. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Mulliken, NBO ve APT Yük Analizleri ..... 139
5.5.1. LALT kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 140
5.5.2. LASN kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 150
5.5.3. LASP kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 153
5.5.4. LASPC kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 156
5.5.5. LSLAS bileşiğinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 159

5.5.6. NPLAS bileşiğinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 162
5.5.7. NTLAS bileşiğinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri ..... 165
5.6. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Elektrostatik Potansiyel Haritaları..... 168
5.6.1. LALT kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları. 168
5.6.2. LASN kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları 169
5.6.3. LASP kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları. 171
5.6.4. LASPC kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları ..... 172
5.6.5. LSLAS bileşiğinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları ... 174
5.6.6. NPLAS bileşiğinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları... 175
5.6.7. NTLAS bileşiğinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları... 177
5.7. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi ..... 178
5.7.1. LALT kompleksinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi 180
5.7.2. LASN kompleksinin Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi 188
5.7.3. LASP kompleksinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi 193
5.7.4. LASPC kompleksinin Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi..... 204
5.7.5. LSLAS bileşiğinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi... 208
5.7.6. NPLAS bileşiğinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi .. 217
5.7.7. NTLAS bileşiğinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi .. 224
5.8. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik ve Deneysel Titreşim Frekansları..... 231
5.8.1. LALT kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları ... 232
5.8.2. LASN kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları... 235
5.8.3. LASP kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları.... 238
5.8.4. LASPC kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları. 243
5.8.5. LSLAS bileşiğinin teorik ve deneysel titreşim frekansları..... 246
5.8.6. NPLAS bileşiğinin teorik ve deneysel titreşim frekansları ..... 249

5.8.7. NTLAS bileşiğinin teorik ve deneysel titreşim frekansları ..... 253
5.9. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Termodinamik Özellikleri ..... 257
5.9.1. LALT kompleksinin teorik termodinamik özellikleri ..... 258
5.9.2. LASN kompleksinin teorik termodinamik özellikleri ..... 261
5.9.3. LASP kompleksinin teorik termodinamik özellikleri ..... 264
5.9.4. LASPC kompleksinin teorik termodinamik özellikleri ..... 267
5.9.5. LSLAS bileşiğinin teorik termodinamik özellikleri ..... 270
5.9.6. NPLAS bileşiğinin teorik termodinamik özellikleri ..... 273
5.9.7. NTLAS bileşiğinin teorik termodinamik özellikleri ..... 276

BÖLÜM 6.
SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 279
6.1. Moleküllerin Geometrik Optimizasyonu ..... 279
6.2. Moleküllerin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri ..... 285
6.3. Moleküllerin $^{1}H$ ve $^{13}C$ Kimyasal Kayma Çalışmaları ..... 287
6.4. Moleküllerin Moleküler Orbital Enerji Farkları ..... 289
6.5. Moleküllerin Muliken, NBO ve APT Yük Analizleri ..... 291
6.6. Moleküllerin Elektrostatik Potansiyel Haritaları ..... 296
6.7. Moleküllerin Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi ..... 297
6.8. Moleküllerin Titreşim Spektrumları ..... 302
6.9. Moleküllerin Termodinamik Özellikleri ..... 305

KAYNAKLAR ..... 308
EKLER ..... 316
ÖZGEÇMİŞ ..... 336

# SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|---|---|
| AO | : Atomic Orbital (Atomik orbital) |
| a.u. | : Atomik birim |
| BD | : Bağ (Bond) |
| BLYP | : LYP korelasyon enerjili Becke karma metodu |
| B3LYP | : LYP korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma metodu |
| B3PW91 | : Perdew-Wang 91 korelasyon enerjili 3 parametreli Becke karma metodu |
| B88 | : Becke 1988 |
| DFT | : Density Functional Theory (Yoğunluk fonksiyoneli teorisi) |
| ESR | : Electron Spin Resonance (Elektron spin rezonans) |
| GIAO | : Gauge Including Atomic Orbital (Atomik orbital içeren ayar) |
| GTO | : Gaussian type orbital (Gaussian tipi orbital) |
| HF | : Hartree-Fock |
| HF-SCF | : Hartree-Fock Self-Consistent Field (Hartree-Fock öz uyumlu alan) |
| HOMO | : Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital) |
| IGAIM | : Individual Gauges for Atoms in Molecules (Moleküldeki atomlar için tek tek ayarlar) |
| IR | : Infrared (Kızıl ötesi) |
| IUPAC | : International Union for Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) |
| K | : Kelvin |
| KBr | : Potasyum Bromür |
| LUMO | : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En düşük boş moleküler orbital) |
| LYP | : Lee-Yang-Parr |

MEP : Molecular Electrostatic Potential (Moleküler elektrostatik potansiyel)

MO : Moleküler orbital

NAO : Natural Atomic Orbital (Doğal atomik orbital)

NBO : Natural Bond Orbital (Doğal bağ orbital)

NMR : Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer manyetik rezonans)

RHF : Restricted Hartree-Fock (Sınırlı Hartree-Fock)

RY : Rydberg

SCF : Self Consistent Field (Öz uyumlu alan)

STO : Slater type orbital (Slater tipi orbital)

TMS : Tetrametilsilan ($Si(CH_3)_4$)

UHF : Unrestricted Hartree-Fock (Sınırsız Hartree-Fock)

UV : Ultra-Viyole (Morötesi)

$\vec{A}$ : Vektör potansiyeli

$\vec{B}_0$ : Dış magnetik alan vektörü

$c_{\mu i}$ : Moleküler orbital açılım katsayısı

$\Delta E$ : Enerji farkı

$\delta$ : Bağıl kimyasal kayma, açı burkulma titreşimi

$E$ : Toplam enerji

$e$ : Elektron yükü (1 $e$ = $1.6 \times 10^{-19}$ C) elektron yükü

e.s.u. : Electrostatic unit (CGS birim sisteminde elektrostatik yük birimi)

$E_J$ : Elektron-elektron itme enerjisi

$E_T$ : Elektronların hareketinden doğan kinetik enerji terimi

$E_V$ : Çekirdek-elektron arasındaki çekimi ifade eden potansiyel enerji terimi

$E_{XC}^{B3LYP}$ : B3LYP değişim-korelasyon enerjisi

$E^{B3LYP}$ : B3LYP enerjisi

$\gamma$ : Düzlem dışı açı bükülmesi

$\hat{H}$ : Hamiltoniyen operatörü

$h$ : Planck sabiti

$\hbar$ : $h$ Planck sabitinin $2\pi$ 'ye bölümü

$k$ : Boltzmann sabiti ($1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)

$l$ : Spin kuantum sayısı

$\vec{I}$ : Açısal momentum vektörü

$\lambda$ : Dalgaboyu

$m$ : Manyetik kuantum sayısı

$\mu$ : Etkin kütle

$\vec{\mu}$ : Manynetik moment vektörü

$\nu$ : Frekans, gerilme titreşimi

$\bar{\nu}$ : Dalga sayısı

$\vec{p}$ : Momentum operatörü

$\psi$ : Dalga fonksiyonu

$\vec{R}_0$ : Ayar orijini (Gauge origin)

$\rho$ : Elektron yoğunluğu

$\sigma$ : Perdeleme sabiti

$T$ : Sıcaklık

$V$ : Potansiyel enerji

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bir amino asitin genel yapısı..... 1
Şekil 1.2. Kiralite ve ayna görüntüsü..... 2
Şekil 1.3. Asparajin molekülün kimyasal yapısı..... 7
Şekil 1.4. L-Asparajinaz reaksiyonu..... 7
Şekil 2.1. Moleküler titreşim hareketleri..... 17
Şekil 5.1. LALT molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}$H NMR Spektrumu..... 89
Şekil 5.2. LALT molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu..... 90
Şekil 5.3. LASN molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}$H NMR Spektrumu..... 93
Şekil 5.4. LASN molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu..... 94
Şekil 5.5. LASP molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}$H NMR Spektrumu..... 97
Şekil 5.6. LASP molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu..... 98
Şekil 5.7. LASPC molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}$H NMR Spektrumu..... 101
Şekil 5.8. LASPC molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu..... 102
Şekil 5.9. LSLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}$H NMR Spektrumu..... 105
Şekil 5.10. LSLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu..... 106

Şekil 5.11. NPLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu ..... 109
Şekil 5.12. NPLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu ..... 110
Şekil 5.13. NTLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu ..... 113
Şekil 5.14. NTLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu ..... 114
Şekil 5.15. LALT molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 119
Şekil 5.16. LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 120
Şekil 5.17. LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 121
Şekil 5.18. LASN molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 122
Şekil 5.19. LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 123
Şekil 5.20. LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 124
Şekil 5.21. LASP molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 125
Şekil 5.22. LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 126
Şekil 5.23. LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 127
Şekil 5.24. LASPC molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 128
Şekil 5.25. LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 129
Şekil 5.26. LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 130

Şekil 5.27. LSLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 131
Şekil 5.28. LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 132
Şekil 5.29. LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 133
Şekil 5.30. NPLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 134
Şekil 5.31. NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 135
Şekil 5.32. NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 136
Şekil 5.33. NTLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 137
Şekil 5.34. NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri..... 138
Şekil 5.35. NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS). 139
Şekil 5.36. LALT molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi..... 144
Şekil 5.37. LALT molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi..... 146
Şekil 5.38. LALT molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi..... 149
Şekil 5.39. LASN molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi..... 151

Şekil 5.40. LASN molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi ..... 151
Şekil 5.41. LASN molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi ..... 152
Şekil 5.42. LASP molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi ..... 154
Şekil 5.43. LASP molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi ..... 154
Şekil 5.44. LASP molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi ..... 155
Şekil 5.45. LASPC molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi ..... 157
Şekil 5.46. LASPC molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi ..... 157
Şekil 5.47. LASPC molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi ..... 158
Şekil 5.48. LSLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi ..... 160
Şekil 5.49. LSLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi ..... 160

Şekil 5.50. LSLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi ..... 161
Şekil 5.51. NPLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi ..... 163
Şekil 5.52. NPLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi ..... 163
Şekil 5.53. NPLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi ..... 164
Şekil 5.54. NTLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi ..... 166
Şekil 5.55. NTLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi ..... 166
Şekil 5.56. NTLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi ..... 167
Şekil 5.57. LALT molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 169
Şekil 5.58. LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 169
Şekil 5.59. LASN molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 170
Şekil 5.60. LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 171
Şekil 5.61. LASP molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 172

Şekil 5.62. LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 172
Şekil 5.63. LASPC molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 173
Şekil 5.64. LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 174
Şekil 5.65. LSLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 175
Şekil 5.66. LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 175
Şekil 5.67. NPLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 176
Şekil 5.68. NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 177
Şekil 5.69. NTLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 178
Şekil 5.70. NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri ..... 178
Şekil 5.71. LALT molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları ..... 232
Şekil 5.72. LASN molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları ..... 236
Şekil 5.73. LASP molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları ..... 239
Şekil 5.74. LASPC molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları ..... 243

Şekil 5.75. LSLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları..... 246
Şekil 5.76. NPLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları..... 250
Şekil 5.77. NTLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları..... 254
Şekil 6.1. L-Asparajin (LAS) molekülünün HF metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde optimize edilmiş hali..... 279
Şekil 6.2. Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomların, B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış, Mulliken atomik yük yoğunluğunun incelenen moleküllere göre değişimi ..... 292
Şekil 6.3. Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomların, B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış, NBO atomik yük yoğunluğunun incelenen moleküllere göre değişimi ..... 293
Şekil 6.4. Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomların, B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış, APT atomik yük yoğunluğunun incelenen moleküllere göre değişimi ..... 295

# TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. D-asparajin, L-asparajin ve DL-asparajin moleküllerinin adlandırılmaları, temsili gösterimleri, moleküler formülleri ve farklı kaynaklardan alınan moleküler yapıları bilgileri ..... 6
Tablo 3.1. Enerjinin türevleri şeklinde hesaplanabilen moleküler özellikler..... 19
Tablo 5.1. Geometri optimizasyonlarının yakınsama ölçütlerine göre sağlandığı değerler ..... 43
Tablo 5.2. Asparajin içeren moleküllerin yapısı, adlandırılması, moleküler formülü, temsili gösterimi ve kristal yapı bilgileri ..... 45
Tablo 5.3. LALT molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°) ..... 47
Tablo 5.4. LASN molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)..... 53
Tablo 5.5. LASP molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)..... 56
Tablo 5.6. LASPC molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)..... 60
Tablo 5.7. LSLAS molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)..... 63

Tablo 5.8. NPLAS molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)..... 66
Tablo 5.9. NTLAS molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)..... 69
Tablo 5.10. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri ..... 76
Tablo 5.11. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, 10-24 e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, 10-24 e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, 10-33 e.s.u. biriminde) değerleri ..... 77
Tablo 5.12. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, 10-24 e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, 10-24 e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, 10-33 e.s.u. biriminde) değerleri ..... 79
Tablo 5.13. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, 10-24 e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, 10-24 e.s.u. biriminde) ve taban durumda

birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, 10-33 e.s.u. biriminde) değerleri ..... 81
Tablo 5.14. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, 10-24 e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, 10-24 e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, 10-33 e.s.u. biriminde) değerleri ..... 82
Tablo 5.15. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri ..... 84
Tablo 5.16. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, 10-24 e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, 10-24 e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, 10-33 e.s.u. biriminde) değerleri ..... 86
Tablo 5.17. LALT molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 92
Tablo 5.18. LASN molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 96
Tablo 5.19. LASP molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 100
Tablo 5.20. LASPC molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 104

Tablo 5.21. LSLAS molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 108
Tablo 5.22. NPLAS molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 112
Tablo 5.23. NTLAS molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir) ..... 116
Tablo 5.24. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 118
Tablo 5.25. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 122
Tablo 5.26. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 125
Tablo 5.27. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 128
Tablo 5.28. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 131
Tablo 5.29. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 134
Tablo 5.30. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri ..... 137
Tablo 5.31. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri ..... 141

Tablo 5.32. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri..... 145
Tablo 5.33. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri..... 147
Tablo 5.34. LALT molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 181
Tablo 5.35. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 187
Tablo 5.36. LASN molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 189
Tablo 5.37. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 191
Tablo 5.38. LASP molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 194
Tablo 5.39. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 202
Tablo 5.40. LASPC molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 205
Tablo 5.41. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 207
Tablo 5.42. LSLAS molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 210
Tablo 5.43. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 215

Tablo 5.44. NPLAS molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 218
Tablo 5.45. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 222
Tablo 5.46. NTLAS molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri ..... 225
Tablo 5.47. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri..... 229
Tablo 5.48. LALT molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 234
Tablo 5.49. LASN molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 237
Tablo 5.50. LASP molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 240
Tablo 5.51. LASPC molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 244
Tablo 5.52. LSLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 247
Tablo 5.53. NPLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 251
Tablo 5.54. NTLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler..... 255

Tablo 5.55. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 259
Tablo 5.56. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 262
Tablo 5.57. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 265
Tablo 5.58. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 268
Tablo 5.59. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 271
Tablo 5.60. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 274
Tablo 5.61. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler ..... 277
Tablo 6.1. İncelenen moleküllerde Asparajin zincirinin atomları arası literatürde bulunan deneysel ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik bağ uzunlukları (Å) ..... 280
Tablo 6.2. İncelenen moleküllerde Asparajin zincirinin atomları arasındaki literatüde bulunan deneysel ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik bağ açıları (°) ..... 282
Tablo 6.3. İncelenen moleküllerde Asparajin zincirinin atomları arasındaki literatüde bulunan deneysel ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik dihedral açıları (°) ..... 284
Tablo 6.4. Asparajin içeren moleküllerin 6-311++ G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama

kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (β) değerleri..... 285
Tablo 6.5. Asparajin içeren moleküllerin Asparajin zincirinde bulunan $^{1}H$ ve $^{13}C$ atomları için 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodu ile hesaplamış teorik kimyasal kayma değerleri ..... 288
Tablo 6.6. Asparajin içeren moleküllerin 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile hesaplamış en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ($E_{HOMO}$ (eV)), en düşük boş moleküler orbital enerjileri ($E_{LUMO}$ (eV)), LUMO-HOMO enerji farkları (ΔE (eV)), Elektrofillik (ω (eV)) ve toplam enerji ($E_{TOPLAM}$ (keV)) değerleri ..... 290
Tablo 6.7. Asparajin zincirinde bulunan karboksilik asit, amin ve karbonil fanksiyonel gruplarının B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış NBO verici alıcı etkileşimlerinin incelenen moleküllere göre kcal/mol biriminde $E^{(2)}$ enerjileri..... 297
Tablo 6.8. Asparajin zincirinde bulunan σ ve π bağlarının incelenen moleküllere göre B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde %p olarak hesaplanmış hibritleşme yüzdesi değişimleri ..... 299
Tablo 6.9. LALT, LASN, LASP, LASPC, LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik ve deneysel FT-IR titreşim frekanlarının ($cm^{-1}$) incelenen moleküle göre Asparajin zincirindeki değişimi..... 304
Tablo 6.10. Asparajin içeren moleküllerin B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış termodinamik parametreleri..... 306

# ÖZET

Anahtar kelimeler: Asparajin, Sentez, Kutuplanabilirlik, DFT, HF, HOMO-LUMO, MEP, $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR, IR, NBO, NLO

Bu çalışmada, Asparajin içeren yedi farklı moleküler yapının taban seviye denge geometrik yapıları, elektronik ve spektroskopik özellikleri teorik yöntemlerle elde edilmiştir. Tüm moleküllerin taban seviye geometrileri HF ve DFT (B3LYP) metotları yardımıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri kullanılarak elde edilmiştir ve literatürde bu moleküllere ait X-ışını kırınımı metoduyla aydınlatılmış olan veriler ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen optimize geometrik yapılar geriye kalan tüm hesaplamalarda giriş parametreleri olarak kullanılmıştır.

Sentezlenen Asparajin içeren kompleks ve bileşiklerin FT-IR spektrumları kaydedilerek titreşim özellikleri incelenmiştir.

Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda moleküler orbital enerjileri incelenmiş ve bu enerjilerden elektronegatiflik, moleküler sertlik ve yumuşaklık parametreleri elde edilmiştir.

Ayrıca, termodinamik özellikleri, Mulliken yük analizleri, NMR kimyasal kaymaları, NBO analizleri, potansiyel enerji yüzeyi, elektronik özellikleri, dipol moment, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri tensörel bileşenleriyle birlikte gaz fazı için belirlenerek sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

# THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF GEOMETRIC, ELECTRONIC AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME COMPOSITES CONTAINING ASPARAGINE

## SUMMARY


Keywords: Asparagine, synthesis, polarizability, DFT, HF, HOMO-LUMO, MEP, $^{1}H$ and $^{13}C$ NMR, IR, NBO, NLO

In this study, the ground state equilibrium geometric structures, electronic and spectroscopic properties of seven different molecular structure which have Asparagine have been studied theoretically and experimental. The ground state equilibrium structures of all compounds were determined by using HF and DFT (B3LYP) methods with 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets and the results were compared with the crystal structure was examined by XRD technique. The optimized geometrical structures were used as initial parameter for all remaining computations.

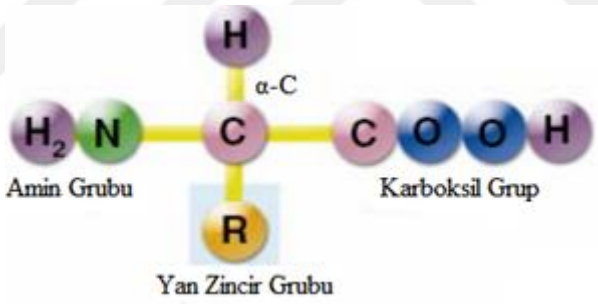
The vibrational properties of synthesized containing asparagine complexes and composites were investigated by recording experimental FT-IR spectra.

Having obtained optimized structures and structural parameters, molecular orbital energies have been investigated and the hardness and electronegativity parameters have been obtained from these energies.

Thermodynamic properties, Mulliken charge analysis, NMR chemical shifts, NBO analysis, potential energy surface, electronic properties, dipole moment, polarizability and hyperpolarizability parameters with tensor components in gas phase were also determined, the result were compared with a similar studies in the literature.

# BÖLÜM 1. GİRİŞ

Canlı organizmaların temelini nasıl hücreler meydana getiriyor ise, hücrelerin temelini de proteinler meydana getirir. Amino asitler ise proteinleri meydana getiren daha küçük moleküllerdir; yani amino asitler uzun zincirler oluşturarak proteinleri, proteinlerde kompleks bir şekilde organize olarak hücreyi meydana getirir. Amino asitler, proteinlerin içerisinde farklı dizilerde ve farklı sayılarda bulunarak binlerce çeşit protein oluşumuna neden olurlar. Merkez bir C atomuna bağlı karboksilik grup (-COOH) ve amin grup (-$NH_2$) içerdikleri için amino asit olarak adlandırılırlar. Karboksilik asit grubuna en yakın olan ilk C atomu α-C, ikinci C atomu β-C, üçüncü C atomu γ-C, dördüncü C atomu δ-C ve beşinci C atomu ise ε-C olarak adlandırılır.

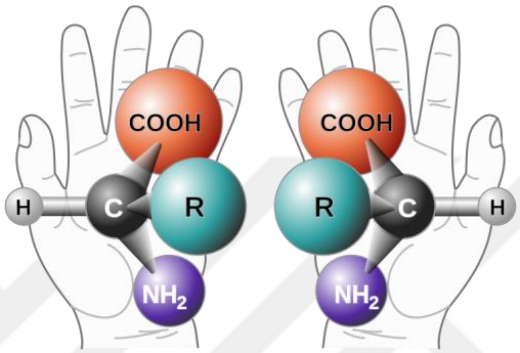



Şekil 1.1. Bir amino asitin genel yapısı.

Amino asitlerin hepsi optik bakımdan aktiftirler ve ışığı sağa ya da sola çevirebilirler. Amino asitlerde bulunan karboksilik asit ve amin grubunu ayıran tek bir C atomu (α-C) vardır. Nötral sulu çözeltilerde karboksilik asit grubu bir elektron kaybederek (-$COO^-$) eksi (-) yüklü hale geçerken amin grubu ise bir elektron kazanarak (-$NH_3^+$) artı (+) yüklü olur. Amino asitlerin asimetrik merkezleri (kiral karbonları) vardır ve bu nedenle L- veya D- formunda olabilirler. Amino asitlerin isimlendirmelerinde L veya D harfi bulunmadığı zaman, bileşiğin doğal izomer olan L formunda olduğu anlaşılır.

## 1.1. Kiralite ve Optikçe Aktiflik

Kiralite (asimetriklik); üç boyutlu nesnelerin temel simetri özelliğidir. Eğer herhangi bir nesne ayna görüntüsü ile çakışmıyorsa kiral olduğu söylenebilir. Kimyasal anlamda kirallık moleküllerin üç boyutlu yapısına uygulanmaktadır. Bir bileşikte bulunan $sp^3$ hibritleşmesi yapmış olan herhangi bir karbon atomuna (veya tetrahedral yapıda olan Si, N, P, S gibi atomlar) dört farklı grup bağlıysa bu bileşiğe kiral denir (Şekil 1.2.).




Şekil 1.2. Kiralite ve ayna görüntüsü.

Birçok bileşik molekül yapıları tamamen aynı; fakat ayna görüntülerinden kaynaklanan atomların uzaydaki dizilişleri farklı olan iki farklı şekilde elde edilebilirler. Kiral bileşikler molekül içi simetri düzlemi içermediğinden asimetrik moleküller olup ayna görüntüsü birbiriyle üst üste çakışmayan iki konfigürasyon izomerine sahiptirler. Meydana gelen bu iki izomer, enantiyomerler olarak adlandırılır ve birbirleri ile enantiyomerik oldukları söylenir.

Enantiyomerler, aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin aynı erime noktası, çözünürlük, kromatografik alıkonma zamanı, IR ve NMR gibi spektroskopik özelliklere sahiptirler. Normal kromatografik ve spektroskopik analiz metotları dışarıdan asimetrik bir etkinin uygulanmasıyla değişir. Bu durumda enantiyomerler birbirinden farklı olarak hareket eder ve analizleri mümkün olabilir. Enantiyomerleri birbirinden ayıran tek bir özellik vardır; bu da düzlem polarize ışığın düzlemini değiştirme yönüdür. Optikçe aktiflik olayı enantiyomerlerin adlandırılmasının temelini oluşturur. Enantiyomerlerin karışımında bulunan her bir maddenin tek tek çevirme açıları toplandığı zaman enantiyomerik kompozisyon ortaya çıkarılır.

Enantiyomerlerin özellikleri:

a. Enantiyomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde birbirinin aynıdır. Polarize ışığın titreşim düzlemini değiştiren maddeler optikçe aktif olduğundan enantiyomerlerde optikçe aktiftir ve biri diğerinin optik izomeridir.
b. Enantiyomerler ve rotamerler birbirinden farklı özellikler gösterirler. Enantiyomerler birbirinin çakışmayan ayna görüntüsüdür. Rotamerler çakışan ayna görüntüsüdürler.
c. Enantiyomerler dönme ile birbirlerine dönüşemezler. Rotamerler dönme ile birbirine dönüşebilir.
d. Enantiyomerler kiral, rotamerler akiraldir.
e. Enantiyomerlerin yalnız kiral özellikleri farklıdır. Bu nedenle damıtma ve kristallendirme gibi bildiğimiz yöntemlerle ayrılamazlar. Ancak kiral maddelerle tepkimeye sokularak veya polarize ışık ile etkileşimlerinde gösterdikleri farklılıktan ayrılabilirler. Konformerler ise tek bağ etrafında dönerek birbirlerine kolayca dönüşebildiklerinden ayrılamazlar.

Asparajinin ayna görüntüsü birbiriyle çakışmaz, iki tane asimetrik karbonu vardır. Birbirinin ayna hayali olan iki form, L-izomer ve D-izomer (enantiomer), söz konusudur [1].

### 1.1.1. D ve L tipi enantiyomerler

Emil Fischer, optikçe aktif olan bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde (+)-gliseraldehidin temel bileşik olarak alınmasını ve (+)-gliseraldehidin "D-" (dekstrorotatori, Latince: dexter (sağ)) enantiyomeri olan (-)-gliseraldehidin "L-" (levorotatori Latince: laevus (sol)) sembolüyle gösterilmesini önerdi. Bu öneri bilim insanları tarafından benimsendi. Buna göre gliseraldehidenantiyomerleri D-gliseraldehit ve L-gliseraldehit olarak yazıldı. D-L gösteriminin çevirme açısı (+) ve (-) ile doğrudan ilgisi yoktur. D-L gösterimi bileşiğin yapıları ile ilgilidir. D- yapısına sahip olup da polarize ışığı sağa (+) çeviren bileşikler olduğu gibi sola (-) çeviren

bileşikler de vardır. Örneğin D-(+)-gliseraldehit polarize ışığı sağa çevirirken, D-(-)-laktikasit sola çevirir.

D- ve L- tipi enantiyomerlerin özellikleri:

a. Doğal olanları L-serilerdir ve canlı organizmalar daima L-amino asitleri kullanırlar.
b. Bitkisel ve hayvansal proteinlerin kuruluşuna sadece L-amino asitler katılırlar. D-amino asitleri ise genellikle bakterilerin hücre duvarlarında bulunurlar (D-glutamik asit gibi). Bazı insekt (böcek) larvalarından ya da krizalitlerinden elde edilen D-alanin ve yer solucanından elde edilen D-serin diğer örnekleri oluştururlar.

### 1.1.2. Enantiyomerlerin seçici sentezi

Asimetrik sentez, kiral olmayan bir birimin bir substrat moleküle kiral bir moleküle dönüştürülmesi ve bu dönüşümde muhtemel izomerlerin eşit olmayan miktarda oluşumunu sağlayan bir sentez şekli olarak tanımlanabilir. En basit örnek olarak, kiral olmayan bir substrat sadece bir asimetrik merkez taşıyan kiral bir ürünün iki enantiyomerinin eşit olmayan karışımına dönüştürülür. Amaç istenen enantiyomerin mümkün olan en yüksek oranını elde etmektir ki bu da enantiyoselektifliği maksimuma ulaştırmaktır.

Enantiyoselektifliğin derecesi genel olarak enantiyomerik aşırılık (e.e.) ile ifade edilir. Burada enantiyomerlerin oranı yüzde olarak ifade edilir. Eğer 90:10 gibi bir oranda elde edilirlerse enantiyomerik aşırılık %80'dir. Benzer şekilde %90'lık bir e.e., enantiyomerler arasındaki oranın 95:5 olduğunun ifadesidir. Enantiyomerik oran yerine bütün durumlarda enantiyomerik aşırılık terimini kullanmanın nedeni doğrudan doğruya optikçe saflığı ifade etmesidir. %100 e.e.'li bir madde enantiyomerik olarak saf bileşiktir ve homokiral terimi kullanılabilir ama çok popüler değildir. e.e.'nin %100 olduğu bir ürünü veren reaksiyon "enantiyospesifik" olarak adlandırılır; çünkü bu ideal bir durumu ifade eder ve pratikte enantiyoselektif terimi kullanılır. %0'lık e.e. enantiyomerlerin 1:1 karışımını ifade eder ve (±) terimiyle gösterilir. Kiral bir bileşikte reaksiyon esnasında asimetrik merkez yok edilir ve ardından rastgele yeniden

oluşturulursa e.e. düşmeye başlar ve sonuçta sıfıra ulaşır. Bu da "rasemleşme" olarak tanımlanır. Rasemik bir bileşikte bile her bir molekül bireysel olarak kiraldır ve enantiyoselektif bir reaksiyondan üretmek için kiral - nonrasemik terimi ile ifade edilir.

Rasemik bileşikler DL- ile gösterilmektedir. Tablo 1.1.'de D-asparajin, L-asparajin ve DL-asparajin moleküllerinin adlandırılmaları, temsili gösterimleri, moleküler formülleri ve farklı kaynaklardan alınan moleküler yapıları bilgilerine yer verilmiştir.

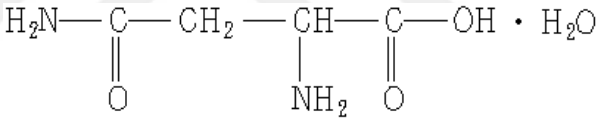
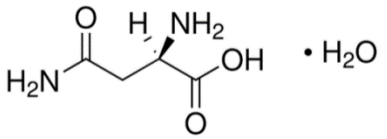
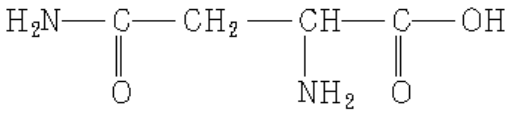
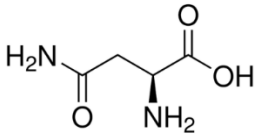
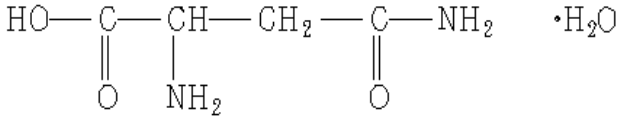
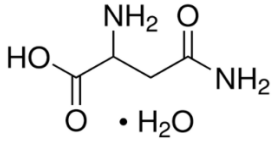
## 1.2. L-Asparajin

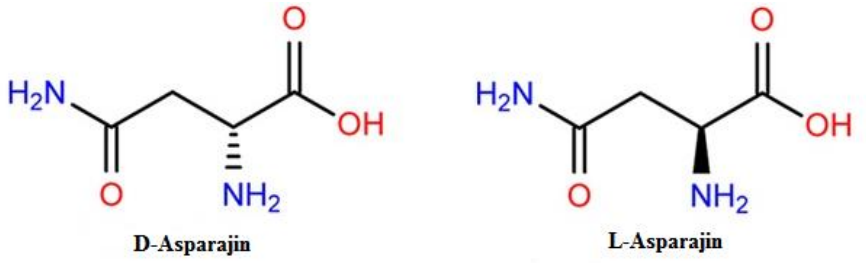
Asparajin (Asn, N), değişken yan zincir grubu (R) $–CH_2CONH_2$ olan, proteinleri meydana getiren amino asitlerden doğada en çok bulunan 20 tanesinden biridir. 1806 yılında kuşkonmaz bitkisinden elde edilmiş ilk amino asittir. Kuşkonmazda (asparagus) bol miktarda bulunduğu için adını bu bitkiden almıştır. Genellikle pek çok amino asitte olduğu gibi Asparajinin de hem L- hem de D- izomeri vardır. Yapılan araştırmalar sonucunda L-Asparajin izomerinin acı, D-Asparajin izomerinin ise tatlı bir tadının olduğu 19. yüzyılın sonlarında ortaya konulmuştur. Doğada var olan izomeri ise L-Asparajindir. L-Asparajin tüm baklagillerin fidanlarında ve patates, sığır eti, yumurta, mandıra ürünleri gibi besinlerde de bulunmaktadır. L-Asparajin, merkezi sinir sistemi dengesinin korunması için gereklidir. Aşırı sinir ve asabiyet oluşumunu engelleyerek, yatıştırıcı özelliği vardır [1].

Asparajin yüksüz olmasına rağmen kısmi pozitif (+) ve kısmi negatif (-) yükler içerdiği için polar yüksüz amino asittir. Diğer moleküllerle kolayca H- bağı yapabildikleri için reaktiftir.

Kapalı formülü $C_4H_8N_2O_3$, moleküler ağırlığı 132.1179 g/mol olan Asparajin molekülün D ve L izomerinin kimyasal yapısı Şekil 1.1.'de görülmektedir. IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) adı Asparajin olan molekülün sistematik adı 2-Amino-3- karbamoilpropionik asit olarak verilmektedir.

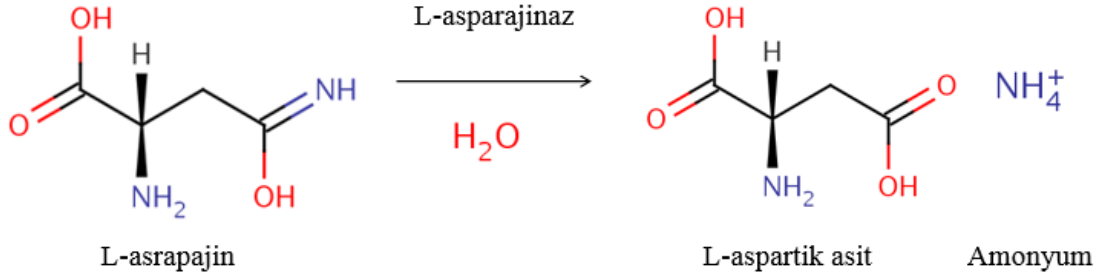
Tablo 1.1. D-asparajin, L-asparajin ve DL-asparajin moleküllerinin adlandırılmaları, temsili gösterimleri, moleküler formülleri ve farklı kaynaklardan alınan moleküler yapıları bilgileri

| Bileşik İsmi | Moleküler Yapı (SDBS) [2] | Moleküler Yapı (Sigma Aldrich) [3] | Moleküler Formül |
|---|---|---|---|
| D-asparajin<br>D-2-aminosüksinamik asit<br>(R)-2-amino-3-karbamoilpropionik asit |  |  | $C_4H_8N_2O_3$ |
| L-asparajin<br>(S)-2-amino-3-karbamoilpropionik asit<br>(S)-2-aminosüksinamik asit |  |  | $C_4H_8N_2O_3$ |
| DL-asparajin<br>DL-2-aminosüksinamik asit<br>DL-2-amino-3-karbamoilpropionik asit |  |  | $C_4H_8N_2O_3$ |




Şekil 1.3. Asparajin molekülün kimyasal yapısı.

L-Asparajin amino asidini aspartik asit ve amonyağa hidrolizleyen L-Asparajinaz enzimi, kanserli hücrelerin büyümek ve bölünmek için ihtiyaç duydukları esansiyel amino asitten yoksun bıraktığından akut lenfoblastik lösemi tedavisinde 1961 yılından itibaren kullanılmaktadır. Şekil 1.3.'te L-Asparajinaz enziminin çalışma mekanizması görülmektedir [4].




Şekil 1.4. L-Asparajinaz reaksiyonu.

Bu reaksiyonda L-Asparajin amino asidindeki karbonil bağı hidrolize edilmektedir [5]. Reaksiyonda substrat olan L-Asparajin ve reaksiyon ürünü olan L-Aspartik asit, protein sentezinde yapıtaşı olarak kullanılmalarının yanında başka önemli rollere de sahiptirler. L-Asparajin protein sentezinde tekrar kullanılan azotun taşınması ve depolanması için önemli amino asit iken, reaksiyon ürünü L-Aspartat amino asidi Krebs ve üre döngüsünde, pürin ve pirimidin sentezinde önemli rollere sahiptir [4].

L-Asparajinaz enzimi, çeşitli kanser (çocuk lösemisi başta olmak üzere, lenfosarkoma, melanosarkoma, non-Hodgkin, vb...) türlerindeki yüksek terapötik değeri ile bilinmektedir [6]. Geni insanlarda bulunmayan bu enzimin anti-lösemik etkisi sirkülasyonda bulunan L-Asparajin amino asidini hızlı bir şekilde yıkmaya dayanır. Enzim, asparajini aspartat ve amonyağa çevirerek kanserli hücrelerin büyümek ve bölünmek için ihtiyaç duydukları bu amino asitten yoksun bırakırken, enzimin normal

hücreler üzerinde böyle bir etkisi söz konusu değildir; çünkü normal hücreler kendi asparajin amino asidini aktif şekilde üreten asparajin sentetaz enzimine sahipken, kanserli hücrelerde bu enzim ya bulunmaz ya da normal hücrelerdeki seviyede sentezlenmez. Dolayısı ile kanserli hücrelerde, sağlıklı hücrelerin tersine yeterince L-Asparajin sentezi yapılamamaktadır. Bu nedenle, kanserli hücreler dışardan alınan veya sağlıklı hücreler tarafından yapılarak kana verilen asparajine bağımlıdırlar. Dolaşımda serbest bulunan bu amino asidin, enjekte edilen L-asparjinazla yıkılması sonucu neoplastik hücrelerde protein sentezi bloke edilmiş olur. Protein sentezindeki bu blok, yapımları yine protein olan çeşitli polimerazlarla gerçekleşen DNA ve RNA sentezinin inhibisyonu ile sonuçlanır [7]. Dolayısı ile hücrede protein sentezi ile beraber hücrenin genetik bilgisi de kopyalanamaz ve hücreler büyüyüp çoğalamazlar. Bunun sonucunda tüm hücre fonksiyonlarının zarar gördüğü ve belli bir süre sonra hücrelerin normal apoptosis (programlanmış hücre ölümü) ile ortadan kalktıkları saptanmıştır [8]. Enzim tedavisi görmüş lösemili çocuklarda, kanserli kan hücrelerinin zamanla ortadan kalktığı saptanırken, çeşitli kanser tümörlerinin ise büzüşerek kayboldukları rapor edilmiştir [9].

### 1.3. Literatürde L-Asparajin Amino Asiti Üzerine Yapılan Çalışmalar

Literatürde, Asparajin amino asiti ile üretilmiş çeşitli kompleks ve bileşiklere ait yayınlar bulunmaktadır.

2010 yılında S. Natarajan *(vd.)* sentezledikleri L-Asparajin- L-tartarik asit kristalinin yapısındaki H bağlarını incelemiş ve tartarik asit molekülü ile Asparajin amino asiti arasında H bağı oluştuğu sonucuna varmışlardır [10].

2012 yılında K. Moovendaran *(vd.)* sentezledikleri L-Asparajin- L-tartarik asit kristalinin IR, Raman ve UV-Vis spektrumlarını inceleyerek doğrusal olmayan optik (NLO) bir kristal olduğunu saptamışlardır. Doğrusal olmayan optik alanındaki uygulama çalışmaları için uygun bir kristal olduğu sonucuna varmışlardır [11].

2014 yılında Mohd Shkir ve Haider Abbas sentezledikleri L-Asparajin- L-tartarik asit kristalininin HOMO-LUMO enerji seviyelerini, X-ışını kırınımını, Mulliken yük dağılımını ve UV-Vis spektrumunu inceleyerek optoelektronik uygulamalar için uygun bir kristal olduğu sonucuna varmışlardır [12].

2005 yılında A. Aarthy *(vd.)* ve 2009 yılında Nabila Moussa Slimane *(vd.)* sentezledikleri L-Asparajin nitrat kristalinin H bağlarını incelemiş ve nitrik asit molekülü ile Asparajin amino asiti arasında H bağı oluştuğunu saptamışlardır [13, 14].

2016 yılında Nabil Elleuch *(vd.)* L-Asparajin nitrat kristalini sentezleyerek XRD, IR, Raman ve HOMO-LUMO enerji seviyelerini incelemiş ve H bağlarının kristalin oluşumunda ve optik özelliklerinde büyük etkisi olduğunu saptamışlardır [15].

2005 yılında K. Anitha *(vd.)* L-Asparajin pikrat kristalini sentezleyerek H bağlarını incelemiş ve pikrik asit molekülü ile Asparajin amino asiti arasında H bağı oluştuğunu saptamışlardır [16].

2006 yılında P. Srinivasan *(vd.)* L-Asparajin pikrat kristalini farklı çözücüler ile sentezleyerek, X-ışını kırınımını, elektriksel özelliklerini, UV-Vis ve IR spektrumlarını inceleyrek optik açlışmaların uygulama alanı için uygun bir kristal olduğunu saptamışlardır [17].

2007 yılında P. Srinivasan *(vd.)* L-Asparajin pikrat kristalini sentezleyerek, dielektrik sabiti, dielektrik kayıplarını ve optik özelliklerini inceleyerek kristalin yapısını aydınlatmışlardır [18].

2007 yılında P. Srinivasan *(vd.)* L-Asparajin pikrat kompleksinin FTIR spektrumunu ve kutuplanabilirlik özelliklerini teorik olarak Gaussian 98W programı ile hesaplayarak incelemişlerdir [19].

2011 yılında F. Yogam *(vd.)* L-Asparajin pikrat kristalini sentezleyerek, XRD, FTIR spektrumu, doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO), SEM analizi gibi özellikler inceleyerek kristal yapısını aydınlatmışlardır [20].

2013 yılında K. Russel Raj ve P. Murugakoothan L-Asparajin pikrat kristaline $Co^{+2}$ metalini %5, %10 ve %15 mol gibi farklı yoğunluklarda ekleyerek saf LASP kristaline göre doğrusal olmayan optik (NLO), X-ışını kırınımı, UV-Vis Spektrumu, termal, dielektrik ve mekanik özelliklerindeki değişimleri aydınlatmışlardır [21].

2009 yılında Fatiha Guenifa *(vd.)* DL-Asparajin perklorik kristalini sentezleyerek H bağlarını incelemiş ve perklorik asit molekülü ile Asparajin amino asiti arasında H bağı oluştuğunu saptamışlardır [22].

2008 yılında Carl Henrik Görbitz ve Lars Male Hartviksen sentezledikleri L-Seril L-Asparajin kristalinin H bağlarını incelemiş ve Seril amino asit molekülü ile Asparajin amino asiti arasında H bağı oluştuğunu ve bileşik yapısı oluşturduğunu saptamışlardır [23].

2009 yılında Muhammad Nadeem Arshad *(vd.)* N-fenilsülfonil-L- Asparajin kristalini sentezleyerek H bağlarını incelemiş ve bileşiğin kristal yapısını aydınlatmışlardır [24].

2010 yılında Muhammad Nadeem Arshad *(vd.)* N-tolilsülfonil-L- Asparajin kristalini sentezleyerek H bağlarını incelemiş ve bileşiğin kristal yapısını aydınlatmışlardır [25].

Bu tez çalışmasında, literatürde bazı özellikleri incelenmiş olan L-Asparajin içeren bileşikler sentezlenerek, bu bileşiklerin spektroskopik özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. Bileşiklerin gaz fazındaki moleküler yapısının, yapısal, spektroskopik, doğrusal olmayan optik ve elektronik özellikleri Gaussian 09W paket programı ile hesaplanarak teorik olarak incelenmiştir. Deneysel ve teorik sonuçların uyumu karşılaştırılmıştır.

# BÖLÜM 2. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi terimi ilk olarak 1882 yılında Sir Franz Arthur Friedrich Schustter tarafından kullanılmıştır. Spektroskopinin tarihi, Newton'un 17. yüzyılda güneş ışığını renklere ayırdığı meşhur prizma deneyi ile başlamıştır. 19. Yüzyılın başlarında elektromanyetik ışının görünür bölge dışında kalan kısımlarının da olduğunun anlaşılması ile görünür ışık spektrumu olan Newton spektrumu genişlemiştir. Spektral çizgilerin maddenin karakteristik özelliği olduğu anlaşılmış fakat uzun süre bu çizgilerin çoğunun ne ifade ettiği gizemini korumuştur. Niels Bohr tarafından ortaya atılan atom teorisi ve 1885 yılında ilk kez Balmer tarafından gözlenen H atomu spektrumu ile spektral çizgiler anlamlı olmaya başlamıştır. Spektral çizgilerin anlamlı hale gelmesi ile spektroskopi ve kuantum fiziğinin gelişimi hızlanarak, atomların, moleküllerin ve katıların spektrumları alınarak tanımlanmıştır. 19. yüzyılda gelişen spektrometreler ile bilinen elementlerin spektral çizgileri gözlemlenerek sınıflandırılmıştır. Spektroskopinin gelişimi ile elementlerin ruhunun fotoğraflandığı söylenebilir.

Spektroskopi ile enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde tarafından soğurulmasını ve yayımlanmasını dikkate alarak madde yapısı incelenmektedir. Günümüzde spektroskopi fizik, kimya, tıp, moleküler biyoloji ve uzay araştırmaları başta olmak üzere bir çok alanda kullanılmaktadır. Elektromanyetik ışınımın enerjisi $10^{-9}$ eV'dan $10^{7}$ eV'a kadar çok geniş bir aralığa sahiptir. Yüksek frekanslı gama ışınlarından düşük frekanslı radyo dalgalarına kadar değişen elektromanyetik spektrumun görünür ışık bölgesi çok küçük bir kısmıdır. Bu kadar geniş enerjili spektrumda molekülün farklı özellikleri incelenebilmektedir. Elektromanyetik ışıma çok hızlı hareket eden bir enerjidir ve elektromanyetik dalganın moleküllerle etkileşmesi, molekülün içinde değişik enerji düzeylerinde geçişe neden olur. Elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı olarak bu geçişler farklı spektrum

bölgelerine ayrılır. Radyo dalgaları bölgesinde, çekirdek spinlerinin etkileşmesini inceleyen NMR spektrumu ve elektron spinlerinin etkileşmesi inceleyen ESR spektrumu bulunmaktadır. Mikrodalga bölgesi molekülün dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler görülmektedir. Titreşim spektroskopisi olarak bilinen IR spektrumu kızıl ötesi bölgede elektromanyetik ışımanın elektrik alan bileşeni ile molekülün dipol momentinin etkileşmesi sonucu molekülün uyarılmış duruma geçmesi ile oluşur. Bu bölgede moleküllerin bağ titreşimleri ve açı bükülmeleri incelenmektedir. Elektromanyetik dalganın görünür ışık ve mor ötesi bölgesinde ise elektromanyetik ışınım molekülün değerlilik elektronları ile etkileşerek yer değiştirmelerine neden olabilir. UV spektrumu ile bu yer değişmeler gözlemlenebilir. X-ışını bölgesi yüksek enerjili olduğundan moleküllerin iç kabuklarındaki elektronları kopartarak atomik düzlemlerden saçılmasına neden olur ve bu bölgede bu saçılmalar incelenmektedir. Gama ışınları bölgesi ise çok yüksek enerjili ışınlar olduğundan doğrudan atom çekirdeği ile etkileşerek çekirdeğin uyarılmış duruma geçmesine neden olur. Çekirdek tekrar karalı duruma geçmek için gama ışını salgılar. Çekirdek enerji seviyeleri arasındaki geçişleri bu bölgede gözlenir.

Moleküllerin yapısının belirlenmesi için molekül titreşim spektroskopisi kullanılır. Moleküller de tıpkı atomlar gibi uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde fotonları soğurarak uyarılmış duruma geçerler ve bu durumda kararsız yapıda olduklarından üzerlerinde bulunan fazla enerjiyi dağıtarak kararlı duruma dönmeye çalışırlar. Elde edilen spektrum molekülün yapısı hakkında verir. Bu spektrumdan, molekülün simetrisi, bağları arasındaki açılar, kuvvetler ve uzunluklar, elektronik dağılımı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetleri gibi maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilir. Molekülün toplam enerjisi, öteleme, titreşim, dönme ve elektronik enerjisinin toplamından oluşur. Öteleme sürekli bir enerji olup spektroskopide gözlenememektedir. Bu nedenle toplam enerjiye katkısı bulunmamaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre molekülün toplam enerjisi;

$$E_{Toplam} = E_{Titreşim} + E_{Dönme} + E_{Elektronik} \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Molekülün titreşim enerjisi, molekül yapısında bulunan tüm atomların denge konumundan ayrılarak periyodik bir şekilde yer değiştirmesi ile oluşan enerjidir. Dönme enerjisi, molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesi ile ortaya çıkmaktadır. Moleküldeki atomlarda bulunan elektronların sürekli hareketleri ile ortaya çıkan enerji ise elektronik enerjidir.

Bu tez çalışmasında incelenen yedi adet Asparajin kompleks ve bileşiklerinin NMR ve IR spektrumları deneysel ve teorik olarak Bölüm 5'te ayrıntılı olarak verilmektedir.

### 2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, elektromanyetik dalganın radyo frekansı bölgesindeki ışınların madde tarafından soğrulmasıdır. UV, görünür bölge ve kızıl ötesi ışınların soğurulması atomun dış kabuğunda gerçekleşirken, NMR spektroskopisinde etkilenen atom çekirdeğidir. 1924 yılında Pauli bazı çekirdeklerin de spin özelliğinin olduğunu ve dolayısıyla manyetik momente sahip olduğunu ve manyetik momente sahip çekirdeklerin bir manyetik alana maruz kaldığında enerjilerinde yarılmalar oluşacağını ifade ederek NMR spektroskopisinin temelini atmıştır. 1946 yılında Bloch ve Purcell manyetik alanda çekirdekte oluşan enerji seviyelerinin yarılırken elektromanyetik ışığı soğurduğunu keşfederek Nobel fizik ödülünü aldılar ve böylece NMR spektroskopisi bir molekülün fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini tanımlama metodu olarak kullanılmaya başlandı.

NMR atom çekirdeğinin manyetik özelliklerine bağlı olarak ortaya çıkan bir fiziksel olgudur. NMR spektrumu için atomun çekirdeği dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakılarak, atom çekirdeğinin manyetik momenti uygulanan alan ile aynı yöne gelmeye zorlanır. Sonra çekirdek manyetik momentlerinin yönelimi elektromanyetik dalga ile bozulur. Atom çekirdeğinin, dışarıdan uygulanan kuvvetli manyetik alan tarafından yönlendirilmiş manyetik momentinin bulunabileceği iki enerji seviyesi vardır. Bu enerji düzeyleri, uygulanan kuvvetli manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerji seviyesi ve bu alana ters yönde olan yüksek enerji seviyesidir. Bu iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit seviyede bir enerjiye sahip bir foton

soğurulursa, çekirdeğin manyetik momenti bir an için yön değiştirir ve bu enerjiye sahip fotonun frekansında bir rezonans gözlenir. Bu tip rezonanslar NMR spektrumunu oluşturmaktadır.

### 2.1.1. Kimyasal kayma

Bilindiği gibi, tüm atom ve moleküller mutlaka diamanyetik özelliğe sahiptirler. Dolayısıyla manyetik alana konan her bir atom veya molekülün elektronları alan ekseni etrafında presesyon hareketi yaparak, dış alanın zıttına yönelmiş bir manyetik alan meydana getirirler. Elektronların bu etkisine perdeleme etkisi denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma denir.

Organik maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan, yöntem önce protonlar için uygulanmıştır. Böylece NMR yöntemiyle örnekte hidrojen olup olmadığı, varsa ne kadar bulunduğu ölçülebilir. Uygulanan dış manyetik alana protonun etrafını saran elektronlar ters yönde manyetik alan oluşturduklarından rezonansın gerçekleşmesi için daha fazla dış manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece C-H bağındaki hidrojen çekirdeği O-H bağındaki hidrojen çekirdeğine göre daha fazla elektron yoğunluğu etkisindedir (Oksijenin daha fazla elektronegatif olmasından dolayı). Elektronların çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği elektron yoğunluğuna bağlı olup, σ ile gösterilir ve perdeleme sabiti olarak adlandırılır. σC-H > σO-H'dir. Böylece $CH_3OH$ NMR spektrumunda O-H ve C-H türü protonlar farklı manyetik alan değerlerinde pik verirler. Ayrıca $CH_3OH$'de 3 tane C-H ve 1 tane O-H protonu bulunduğundan C-H NMR piki O-H pikinden 3 kat daha şiddetlidir. Ayrıca π elektronları da perdeleme etkisini artırmaktadır.

Karbon, organik moleküllerin en önemli yapı taşı olduğu için bir molekülde karbon atomlarının çevresinin bulunmasına yönelik yöntemler özellikle yararlıdır. Karbon atomunun doğada bulunan iki önemli izotopu vardır: $^{12}C$ ve $^{13}C$. $^{12}C$ çekirdeğinin spin kuantum sayısı $l = 0$ olduğundan $^{12}C$ çekirdekleri NMR da aktif değildir; çünkü çekirdek spin çok katlılığını ifade eden; bir çekirdeğin spin manyetik kuantum sayısı

ile spin kuantum sayısı arasında $m = (2l + 1)$ bağıntısında $l = 0$ değerini denklemde yerine yazdığımız zaman $m = 1$ elde etmekteyiz. Bu da $^{12}C$ çekirdeklerinin manyetik alanda tek bir yönlenmeye sahip olduklarını diğer bir deyimle çekirdeğin enerji seviyelerinde herhangi bir yarılmanın olmadığını ortaya koyar. O halde karbon NMR spektroskopisinde aktif olan $^{13}C$ çekirdekleridir.

$^{1}H$ NMR ve $^{13}C$ NMR spektrumları arasındaki önemli bir fark sinyallerin (piklerin) şiddetidir. $^{1}H$'in bolluğu %100 olduğu için bir rezonans sinyalinde her hidrojen atomunun katkısı vardır; fakat $^{13}C$'un doğal bolluğu %1.1 olduğu için, karbon atomlarının çoğu rezonans olayına katılmaz. $^{13}C$'un manyetik duyarlığı $^{1}H$'e göre yaklaşık 6000 kere daha azdır.

$^{1}H$ NMR ile $^{13}C$ NMR spektrumları arasındaki ikinci bir fark $^{13}C$ 'un manyetik rezonans frekansının, $^{1}H$'in manyetik rezonans frekansının ¼'ü olmasıdır. Diğer taraftan kimyasal kayma aralığı $^{1}H$ atomları için 0 - 10 (en çok 17) ppm olduğu halde $^{13}C$ atomları için 0 - 200 (en çok 250) ppm'dir.

$^{1}H$ NMR ile $^{13}C$ NMR spektrumları arasındaki üçüncü önemli fark, $^{13}C$ NMR piklerinin integrasyonunun pek doğru olmadığıdır; çünkü spin - örgü ve spin - spin durulma süreleri karbondan karbona değişir. $^{1}H$ NMR ile $^{13}C$ NMR spektrumları arasındaki en önemli fark, spektrumların görünüşündedir. $^{1}H$ NMR spektrumları, pik çokluklarından oluştuğu halde, $^{13}C$ NMR spektrumları, çoğunlukla $^{13}C$-H ve $^{13}C$-C-H eşleşmelerinin önlendiği bir seri keskin tek piklerden ibarettir.

### 2.2. IR Titreşim Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesinin madde ile etkileşimi IR spektroskopisi olarak bilinmektedir. Elektromanyetik spektrumun, kırmızı-altı bölgesi 0,78µm ile 1000µm dalga boyu aralığından oluşmaktadır. IR spektroskopisinde, madde üzerine elektromanyetik spektrumun kırmızı-altı bölgesindeki frekanslarda elektromanyetik ışın gönderilerek, yansıyan ve soğurulan frekanslardaki ışınlar incelenir. IR spektroskopisi ile bir molekülün fonksiyonel grupları belirlenerek analiz

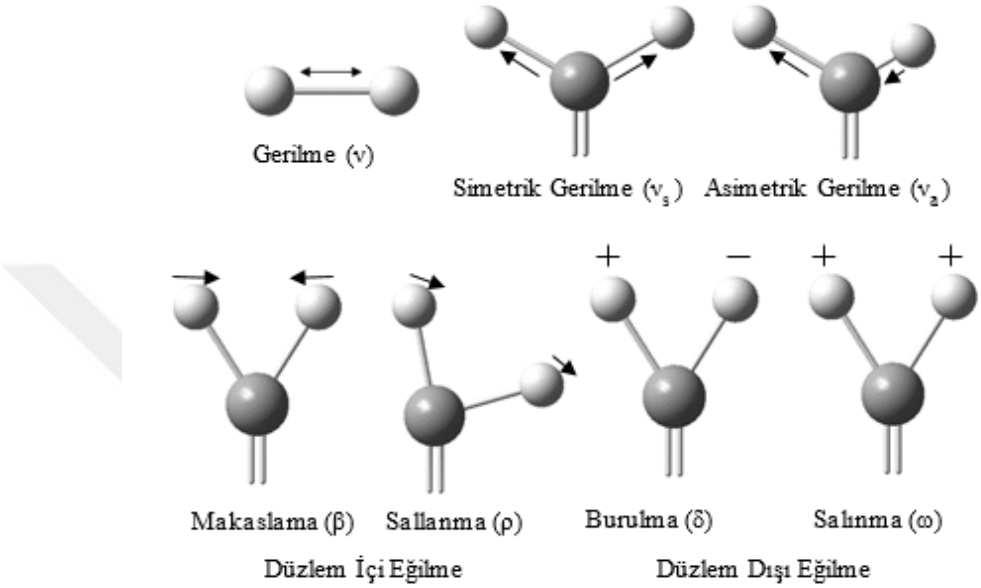
edilebilir. Fonksiyonel gruplar, IR spektrumunda kendilerine özgü frekanslarda soğurma piki vermektedir. IR spektrum ölçümü maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinin hepsinde alınabilmektedir. IR spektrumu ile moleküllerin kompleks ve bileşik yapıları tanımlanabilir.

Elektromanyetik dalganın kırmızı-altı frekansındaki ışınlar, moleküldeki atomların dış katmanları tarafından gerçekleştirilen titreşim hareketleri tarafından soğurulur. Bu nedenle IR spektroskopisi, titreşim spektroskopisi olarak da isimlendirilebilir. Molekülün sahip olduğu dipol momentin sahip olduğu titreşim frekansı ile gönderilen IR ışımasının frekansı eşit olduğunda rezonans oluşur ve molekül tarafından o frenstaki IR ışıması soğurulur. Soğurulan IR ışınları, moleküllerin titreşme ve dönme seviyelerini uyarır. Elektromanyetik spektrumun kırmızı-altı bölgesindeki ışımanın enerjisi molekülü elektronik olarak uyarmaya ve molekülün bağlarını bozmaya yetecek kadar yüksek değildir. Molekül içerisinde bulunan atomların kütlesine, bağ gücüne ve molekülün geometrik şekline göre bağlar arasındaki titreşim genliklerini arttırır. IR soğurma bandında görünen titreşimler molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentinde değişim gerçekleştirebilen titreşimlerdir. IR spektrumu dalga sayısına göre verilir ve organik moleküllerin titreşim frekansları 400 $cm^{-1}$ ile 4000 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında olduğu için bu aralıkta soğurulan ışınlar dikkate alınır. Dalga sayısı 400 $cm^{-1}$ değerinden küçük olan ışınlar molekülün dönme enerji seviyesinde oldukları için havadaki moleküller tarafından bile kolayca soğurulabilir, bu nedenle bu soğurmalar IR spektrumunda dikkate alınmaz.

### 2.2.1. IR ışınların soğurulması

Moleküldeki bağların IR ışınlarını soğurarak titreşim ve dönme enerji düzeylerinin uyarılması, molekül yapısına, molekül geometrisine, molekül içerisindeki atomların büyüklüğüne ve molekül içerisindeki bağların kuvvetine göre değişmektedir. Molekül içerisinde gerilme ve bükülme olarak iki tip titreşim gerçekleşmektedir. Gerilme titreşimi (ν), molekül içindeki atomların arasındaki bağların, bağ ekseni doğrultusunda ritmik olarak uzayıp kısalması şeklindedir. Uzayıp kısalmanın yönelimine göre simetrik gerilme ($\nu_s$) ve asimetrik gerilme ($\nu_a$) olarak ikiye ayrılır. Bükülme titreşimi

ise, bağ açılarındaki değişim ve atom gruplarının molekül içindeki ritmik hareketidir. Bükülme hareketleri molekül düzlemine göre, düzlem içi ve düzlem dışı olarak iki grupta incelenebilir. Düzlem içi bükülmeler, makaslama ve sallanma, düzlem dışı bükülmeler ise salınma ve burkulma titreşimleridir. Moleküler titreşim türleri Şekil 2.1.'de verilmiştir.




Şekil 2.1. Moleküler titreşim hareketleri.

N atomlu bir molekül 3N serbestlik derecesine sahiptir. Doğrusal olmayan bir molekülün ise molekülün, üç ekseninde dönme ve üç ekseninde öteleme serbestlik derecesi olduğundan, molekülün titreşim serbestlik derecesi 3N-6, doğrusal moleküllerde ise 3N-5 kadardır. N atomlu kapalı halka oluşturmayan bir molekülde bağ sayısı N-1 tanedir ve bu tip moleküllerin 3N-6 tane titreşiminden N-1 tanesi bağ gerilmesi ve 2N-5 tanesi açı bükülmesidir. Doğrusal olmayan moleküllerin açı bükülme titreşimi 2N-4 tanedir [26].

Molekülün atomlarını nokta yükler olarak kabul edersek, moleküllerin bir dipol momentleri olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. Elektromanyetik ışıma bu dipolü oluşturan yükleri kutuplayarak, titreşim sırasında, yüklerin denge konumunu değiştirir. Yüklerin denge konumu değiştiğinde moleküler sistemin kutuplanması ve elektrik dipol momenti değişir. Soğurulan elektromanyetik ışın molekülün elektrik dipol momentini değiştirdiğinde IR soğurması gerçekleşmektedir.

# BÖLÜM 3. TEORİK HESAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ

Moleküllerin yapıları incelenmek istenirse kullanılabilecek iki yöntem vardır. Bunlardan bir tanesi deneysel yöntemdir. Bu şekilde yapı incelemesi yapılabilmesi için molekülün gerçekte var olması gerekmektedir [27, 28]. Diğer inceleme yöntemi ise teorik incelemedir [29]. Bu yöntemde gerçekte var olmayan yapılar da incelenebilmektedir. Bunlara örnek vermek istenirse, bir tetrahedron yapı bütan yapı kadar kolay hesaplanabilir. Ancak tetrahedron yapı saf şekilde elde edilemediği için deneysel olarak incelenemez [30].

Teorik olarak bir molekülün incelenmesi için çeşitli bilgisayar programları kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan porgramlar ise Gaussian09W ve GaussView 5.0 isimli hesaplama programlarıdır. Teorik olarak bir molekülün incelenmesi kuantum fiziği yasalarına göre bir molekülün modellenmesidir. Moleküler modelleme ile analitik olarak çözülmesi zor kimyasal yapılar bilgisayar programı ile çözülebilmektedir. Teorik olarak elde edilen sonuçlar ile deneysel veriler arasında bir bağlantı kurulmasına olanak sağlamaktadır. Moleküler modelleme ile gereken hesaplamaların yapılması için öncelikle sistemin enerji ifadesini oluşturmak gerekmektedir. Bir molekülün enerji ifadesi yazıldığında, türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri de hesaplanabilir. Enerji türevleri ile hesaplanabilen bazı büyüklükler Tablo 3.1.'de verilmektedir [31, 32].

Deneysel çalışma yapılmadan teorik olarak elde edilebilecek sonuçları öngörebilmek için hesaplama programlarında kullanılabilecek dört farklı yöntem vardır. Bunlar; moleküler mekanik yöntemler, yarı deneysel yöntemler, ab initio yöntemler ve yoğunluk fonksiyonu teorisidir.

Tablo 3.1. Enerjinin türevleri şeklinde hesaplanabilen moleküler özellikler

| | |
|---|---|
| $\frac{dE}{d\varepsilon_i}$ | Dipol moment; benzer şekilde multipol momentler, elektrik alan gradyentleri gibi |
| $\frac{d^2E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$ | Kutuplanabilirlik |
| $\frac{d^3E}{d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta d\varepsilon_\gamma}$ | Birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik |
| $\frac{dE}{dx_i}$ | Çekirdek üzerine kuvvetler; potansiyel yüzey üzerindeki sabit noktalar, denge ve geçiş durumu yapıları |
| $\frac{d^2E}{dx_i dx_j}$ | Harmonik kuvvet sabitleri; harmonik titreşimsel frekanslar |
| $\frac{d^2E}{dx_i d\varepsilon_\alpha}$ | Dipol türevleri; harmonik yaklaşım içinde IR şiddetleri |
| $\frac{d^3E}{dx_i d\varepsilon_\alpha d\varepsilon_\beta}$ | Kutuplanabilirlik türevi; Raman şiddetleri |
| $\frac{d^2E}{dB_\alpha dB_\beta}$ | Mıknatıslanabilirlik |
| $\frac{d^2E}{dm_{Kj} dB_\alpha}$ | Nükleer manyetik perdeleme tensörü, izafi NMR kaymaları |

## 3.1. Schrödinger Denklemi

Bir molekülün enerjisi ve buna bağlı olarak diğer fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin o molekül için çözümü ile bulunabilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{3.1}$$

şeklindedir. Bu denklemde, $\hat{H}$ ; Hamiltonyen işlemcisi, $\Psi$; dalga fonksiyonu ve $E$; enerji özdeğeri olarak verilmektedir. Herhangi bir dış alan olmadığında çekirdek ve elektronların etkileşmesi ile oluşan sistemin Hamiltonyeni genel olarak;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j>i}^{n}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N-1}\sum_{J>I}^{N}\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{IJ}} \tag{3.2}$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemde, $m$ kütleli elektronlar küçük harfli indislerle, $M$ kütlesine ve $Z$ atom numarasına sahip olan çekirdekler de büyük harfli indislerle verilmektedir. Elektronların yer vektörleri $\vec{r}$, çekirdekler arası koordinat ise $\vec{R}$ ile gösterilmektedir. Birinci ve ikinci terimler sırasıyla, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji Hamilteniyeni, üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşim Hamiltoniyeni, dördüncü terim elektronlar arasındaki ve beşinci terim çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşim Hamiltoniyenidir. Çok cisim problemi olarak bilinen bu sistem, Schrödinger dalga denkleminin zamandan bağımsız olarak çözülmesi ile incelenir:

$$H\Psi(\vec{r};\vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi(\vec{r};\vec{R}) \tag{3.3}$$

burada $\Psi(\vec{r};\vec{R})$ çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu, $E_e(\vec{R})$ sistemin elektronik enerjisidir.

### 3.2. Teorik Hesaplanmalarda Temel Yaklaşımlar

Moleküler sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle kuantum fiziği yöntemlerinin, moleküler sisteme uygulanmasında yaklaşık yöntemlerin kullanılmalıdır.

#### 3.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Çekirdeklerin kütlesinin elektronların kütlesinden çok daha büyük ve elektronların çekirdeğe göre daha hızlı hareket ettiğinden yola çıkılarak, Born ve Oppenheimer tarafından önerilen, çekirdek hareketilerini elektron hareketlerinin yanında ihmal edilmesi yaklaşımıdır. Bu yaklaşım Schrödinger denklemini elektronlar ve çekirdekler için iki bağımsız kısım olarak incelenmesini sağlar. Elektronların enerjisi çekirdeklerin hızlarına bağlı değil sadece koordinatlarına bağlıdır [33]. Sistemin dalga fonksiyonu ise elektronların serbestlik derecesine bağlıdır. Çekirdekler klasik mekanik yöntemine göre belirtilen yerlerinde hareketsiz olarak durmakta ve elektronlar onların

etrafında hareket etmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r};\vec{R}) = \psi(\vec{r};\vec{R})\chi(\vec{R}) \tag{3.4}$$

şeklini almaktadır. Bu denklemde, $\psi(\vec{r};\vec{R})$ elektronik dalga fonksiyonunu, $\chi(\vec{R})$ ise çekirdek dalga fonksiyonunu göstermektedir. $N$ tane çekirdek alanında hareket eden $n$ tane elektron içeren sistemin elektronik Hamiltoniyeni atomik birimlerde $(\hbar = m_e = |e| = 4\pi\varepsilon_0 = 1)$;

$$\hat{H}_e(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j\rangle i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.5}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklemde; $\hat{H}_e(\vec{R})$ elektronik Hamiltoniyenin çekirdekler arası koordinata bağlı olduğunu göstermektedir. $\hat{H}_e$ içerisinde $R$ koordinatı bulunmamakta sadece $r_{iI}$ koordinatları bulunmaktadır. 1927'de Walter Heinrich Heitler ve Fritz London bu Hamiltoniyeni kullanarak, $H_2$ molekülü için, yaklaşık dalga fonksiyonu olarak 2 tane 1*s* orbitalinin antisimetrik birleşimini alarak, bağ enerjisini ve elektron çekirdek uzaklığını hesaplamıştır [34]. 1929 yılında Felix Bloch ile elektronik yapı hesapları başlamıştır [35].

Yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, Born-Oppenheimer yaklaşımı, her zaman kabul edilebilir sonuçlar vermeyebilir. Uyarılmış moleküllerdeki çekirdek hareketlerinin çok hızlı olması nedeniyle elektronlar bu hareketi hemen fark edemez ve böylece çekirdek ile elektronun hareketleri ayırt edilemez hale gelir, bu durumda Born-Oppenheimer yaklaşımı doğru sonuçlar vermez [36].

### 3.2.2. Varyasyon yöntemi

Zamandan bağımsız bir $\hat{H}$ Hamiltoniyen ile bifade edilen bir sistemin en düşük özdeğeri ya da taban durumuna karşılık gelen enerjisi $E_0$ olarak verilsin. Deneme dalga fonksiyonu $\Psi_{deneme}$ olarak ifade edilerek, Rayleigh oranı $(\varepsilon)$:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^*_{deneme} H \psi_{deneme} d\tau}{\int \psi^*_{deneme} \psi_{deneme} d\tau} \tag{3.6}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Varyasyon yöntemi, gerçek taban durum enerjisi $E_0$ için bir üst sınırı $\varepsilon \geq E_0$ hesaplanmasını sağlamaktadır [37]. Bu yaklaşım ile, başlangıçta tahmin edilen deneme dalga fonksiyonunun en iyi hale gelmesi için, Rayleigh oranının en küçük değeri elde edilinceye kadar, içindeki değişkenleri değiştirerek, sistemin en uygun dalga fonksiyonunu bulmayı amaçlanmaktadır.

Varyasyon yöntemi, sistemin tam çözümüne yakın sonuç vermesine rağmen, elde edilen çözümün tam çözüme yakınlığı hakkında fikir vermemektedir. Sistemi en iyi tanımlayan deneme dalga fonksiyonunun nasıl seçileceği bu yaklaşımın zayıf tarafıdır. Tüm bunlara rağmen bu yöntem, teorik hesaplamalarda yaklaşık dalga fonksiyonunu elde etmek için ilk yaklaşım olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

### 3.2.3. LCAO yaklaşımı

Çekirdek ve elektron hareketlerini ayırarak değişken sayısını azaltan Born-Oppenheimer yaklaşımı, moleküler enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonlarının hesaplanmasında yeterli bir yaklaşım değildir. Seçilecek deneme fonksiyonunu bilinen fonksiyonlardan oluşturan LCAO yöntemi ile daha doğru sonuçlar bulunması hedeflenmiştir. Bu yaklaşımda, molekülün dalga fonksiyonu, kendini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olacak şekilde bir sonlu toplamla ifade edilmektedir.

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = \sum_r^n c_r\phi_r \tag{3.7}$$

Bu denklemde, $\psi$ moleküler orbital dalga fonksiyonu, $\phi_r$ taban set adı verilen atomik orbitallerin dalga fonksiyonları toplamı ve $C_r$ ise bilinmeyen katsayıların toplamı olarak verilmektedir. Minimum enerji şartına göre, $n$ tane doğrusal denklemden oluşan doğrusal homojen denklem sistemi

$$\sum_r^n c_r \{H_{rs} - ES_{rs}\} = 0 \tag{3.8}$$

şeklinde verilmektedir. Burada;

$$H_{rs} = H_{sr}^* = \int \phi_r^* \hat{H} \phi_s d\tau \tag{3.9}$$

şeklindeki integraller, Coulomb integralleridir ve elektronun $r$ ve $s$ atomları etkisindeki enerjisini göstermektedir ve atomlar arasındaki uzaklığa bağlıdır. Bu enerjiye moleküldeki diğer çekirdeklerin etki etmediği kabul edilmektedir. Coulomb integrali eğer atomlar arası bağ yok ise sıfır olarak kabul edilmektedir [38]. Hückel yaklaşımı ile belirlenen çakışma integrali;

$$S_{rs} = S_{sr}^* = \int \phi_r^* \phi_s d\tau \tag{3.10}$$

şeklindedir. Bu intergral elektronların $r$ ve $s$ atomlarında bulunma olasılığını göstermektedir. $r = s$ ise 1 değerini, $r \neq s$ ise 0 sonucunu vermektedir [39].

### 3.2.4. Merkezcil alan yaklaşımı

Merkezcil alan yaklaşımı, sistemdeki her elektronun, sistemin diğer elektron ve çekirdeklerinin oluşturduğu etkin ve küresel simetrik potansiyelde hareket ettiğini kabul eden yaklaşımdır [40].

Merkezcil alan yaklaşımı ile bulunan potansiyel, küresel simetrik özellik gösterdiğinden, tüm atomlar için Schrödinger denkleminin açısal kısmının çözümü ile küresel harmonik fonksiyon $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ elde edilir [41]. Schrödinger denkleminin radyal kısmının çözümü $R_{nl}(r)$ ise, zamandan bağımsız Hamiltoniyenin özfonksiyonları,

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.11}$$

olarak verilir. Spin etkileşimlerinin de yer aldığı merkezcil alan yaklaşımında, spin dalga fonksiyonu $\psi_{m_s}(\sigma)$ olarak ifade edildiğinde, tek elektronlu sistemin dalga fonksiyonu;

$$\psi_{nlmm_s}(r,\theta,\varphi,\sigma) = \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\psi_{m_s}(\sigma) \tag{3.12}$$

şeklinde ifade edilir.

### 3.3. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Metotlar

Moleküler modelleme ile molekülün üç boyutlu yapısını incelemek mümkündür. Molekülün modellenmesinde kullanılan hesaplama metotları, molekül yapısına ve kullanılan matematiksel metotlara göre moleküler mekanik ve kuantum mekanik olarak iki grupta incelenebilir. Moleküler mekanik metotlarda klasik fizik yasaları kullanarak molekülün yapısı, atomlar arası etkileşmeler ve spektroskopik özellikler elde edilir. Kuantum mekaniksel metotlarda ise kuantum mekaniği yasaları kullanılarak molekülün enerjisi ve diğer özellikleri Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir. Küçük sistemler için bile Schrödinger denkleminin kesin bir çözümü bulunmamaktadır. Bu nedenle denklemin çözümü için yarı deneysel ve ab initio olmak üzere farklı matematiksel metotlar kullanılır. Teorik hesabın kolaylaşması için yarı deneysel metotlarda deneysel verilerden türetilen parametreler kullanılmaktadır. Yarı deneysel metotlar, moleküler sistem için Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile moleküler sistemin enerjisi ve yapısı ile ilgili tahmini

sonuçlar vermektedir. AM1, MINDO/3 ve PM3 yaygın kullanılan yarı deneysel metotlardır. Ab initio metodu ile yapılan teorik hesaplamalarda deneysel veri kullanılmamaktadır. Kuantum mekanik yasaları ve ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdek yükü gibi fiziksel sabitler kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmaktadır. Ab initio metodu ile moleküler sistemin daha gerçekçi çözümleri elde edilmektedir. Ab initio metodunda Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) olmak üzere iki farklı yaklaşım kullanılır.

### 3.3.1. Hartree-Fock (HF)

HF modelinde, enerji ifadesi $\Psi$ moleküler dalga fonksiyonuna bağlı olarak verilmektedir. Moleküler sistemde elektron-elektron itmeleri çok önemlidir ve elektronik yapı hesaplamalarında eksiksiz olarak işleme katılmalıdır. HF modelinde, elektron-elektron itmeleri için ortalama bir potansiyel kabul edilerek çözüm yapılır. HF modelini, molekül geometrisinin tayininde ve moleküler frekansların hesaplanmasında kullanmak uygundur. HF hesaplamalarında, temel dalga fonksiyonları kullanılarak molekülün dalga fonksiyonu oluşturulur ve Schrödinger denkleminin çözümünden enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi yardımıyla enerji minimize edilerek en uygun enerji özdeğeri ve moleküler frekanslar hesaplanır. Bu hesaplamalar, Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) (Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan) teorisi kullanılarak yapılabilir. HF hesaplamalarında merkezcil alan yaklaşıklığı kullanılır ve elektron-elektron itmesinin Coulomb etkisi hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi sonradan düzeltme olarak hesaba eklenir. HF metodunda herhangi bir elektronun diğer tüm elektonların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel içinde hareket ettiği varsayılmaktadır [42]. Bu tez çalışmasında HF teorisi kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.3.2. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)

DFT (Density Functional Theory) modelinde deneysel olarak gözlenebilen elektronun olasılık yoğunluğu kavramı ile başlamaktadır ve karşılıklı elektron etkileşimleri hesaba katılmaktadır. DFT modelinde, sistemin taban durum enerji ifadesi molekülün

dalga fonksiyonu yerine, $\rho$ elektron yoğunluğuna bağlıdır. DFT modeli ile yapılan hesaplamalar molekülün özelliklerinin belirlenmesinde daha doğru sonuçlar vermektedir. Walter Kohn ve P. Hohenberg tarafından, dalga fonksiyonunun varyasyonel bir yaklaşıklık içinde temel değişken olarak kabul edilmesinin çok cisimli sistemler için çözümü oldukça güçleştirdiği öne sürülerek, yerine yer ve zamanın bir fonksiyonu olan $\rho$ elektron yoğunluğunun temel bir değişken olarak seçilmesi önerilmiştir. Bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında ilişki vardır. Bu ilişki, dalga fonksiyonu yöntemleri ile elektron yoğunluğu yöntemleri karşılaştırılarak basitçe açıklanabilir. *n*-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu 4*n* (her elektron için üç konumsal ve bir spin koordinatı) değişkenin fonksiyonu iken elektron yoğunluğu sadece üç konumsal koordinatın fonksiyonudur. Dalga fonksiyonunun karmaşıklığı elektron sayısı ile artarken, elektron yoğunluğu sistemin büyüklüğünden bağımsızdır. 3-boyutlu elektron yoğunluğu, 4*n*-boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir. Buradaki tek problem, elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir. DFT metodunun amacı, bu fonksiyonelleri tespit etmektir.

DFT metodunun avantajı elektron korelasyonlarının yapılan hesaplamalara katılması ve elde edilen sonuçların deneysel verilere daha iyi uyum sağlamasıdır. Varyasyonel bir metot olan DFT yöntemindeki fonksiyonların bazıları BP86 (Becke ve Perdew), BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP'nin değiştirilmesi ile oluşturulan B3LYP'dir. Bu tez çalışmasında B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.3.3. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Enerjiyi $\Psi$ moleküler dalga fonksiyonuna bağlı olarak ifade eden HF teorisinde, korelasyon enerjilerinin hesaplanmaması, değiş-tokuş enerjilerinin sonucunu doğru olarak verememektedir. Buna rağmen kinetik enerji için uygun bir hesaplama yapılmıştır. DFT teorisinde ise korelasyon enerji terimleri hesaba katılarak, değiş-tokuş enerjisi için uygun bir hesaplama yapılmasına rağmen kinetik enerji için uygun

sonuçlar alınamamaktadır. Her iki yöntemin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji hesabına katılması ile karma modeller üretilmiş ve üretilen bu modeller ile yapılan hesaplamaların sonucunda, toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi fiziksel büyüklükler saf modellere göre çok daha uyumlu sonuçlar vermiştir.

Karma modellerde enerji ifadeleri birleştirilerek, yeni enerji ifadeleri elde edilmektedir. Becke, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi $E_{XC}$ için

$$E_{XC}^{karma} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT} \tag{3.13}$$

şeklinde karma model önermiştir [43]. Burada $c$'ler sabitlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller B3PW91, BLYP, B3LYP gibi modellerdir. Bu modellerden B3LYP, en iyi karşılıklı etkileşim enerjisini hesaplamak için Stephens *(vd.)* tarafından PW91 yerine LYP karşılıklı etkileşim fonksiyoneli hesaba katılarak elde edilmiştir. B3LYP modelinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \tag{3.14}$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $a, b$ ve $c$ katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırasıyla 0.2, 0.7 ve 0.8 olarak verilmektedir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}^{B3LYP} \tag{3.15}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $E^{B3LYP}$ B3LYP enerjisi, $E_T$ elektronların hareketinin kinetik enerjisi, $E_V$ çekirdek-elektron ve çekirdekler arası etkileşim enerjisi, $E_J$ elektron-elektron itme terimi, $E_{XC}^{B3LYP}$ B3LYP değişim-korelasyon enerjisidir [44].

### 3.4. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Taban Setler ve Özellikleri

Moleküler orbital yapısının en gerçekçi şekilde modellenebilmesi için, molekülde bulunan her atoma bir grup temel fonksiyon seçilerek taban setler oluşturularak hesaplama yapılmaktadır. Teorik hesaplamalar, teorik bir model ve bir taban setin birlikte meydana getirdiği çözümlerdir. Kullanılan model ve taban set çifti Schrödinger denkleminde farklı bir yaklaşımı göstermektedir [43].

Bir çekirdeğin etrafında bulunan elektronların dağılımı pek çok şekilde tanımlanabilir. Tek elektron ve tek çekirdekten oluşan H ve H bezeri atomlar için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü gerçekleştiren fonksiyonların dışında Slater tipi orbital (STO) fonksiyonları da uygun çözüm sağlamaktadır. Çekirdeğe yakın bölgelerdeki elektron davranışlarını oldukça iyi hesaplayan STO fonksiyonları J.C. Slater tarafından;

$$STO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \tag{3.16}$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu denklemde; N normalizasyon katsayısı, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmonik, $\xi$ atomun etkin yükünü belirten bir sabittir. Atomik boyutlar için uygun sonuç veren STO fonksiyonları moleküler boyutlar için kullanmak hem zor hem de zaman alıcı olduğundan tercih edilmemektedir. Daha hızlı bir çözüm için Gaussian dağılımı olarak bilinen Gaussian tipi orbital (GTO) fonksiyonu türetilmiştir. GTO denklemi;

$$GTO = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-2-l} e^{-\alpha r^2} \tag{3.17}$$

şeklinde ifade edilmiştir. Üstel olarak $r^2$ 'ye bağlı olduğu için GTO hesaplamaları STO'lardan daha hızlı sıfırlanarak çözüm sürecine avantaj sağlamaktadır. Kuantum kimyasal hesaplamalarda, GTO fonksiyonları ile integrallerin hesaplanması diğer

fonksiyonlara göre daha hızlı ve daha basittir. GTO'ların kullanıldığı dört farklı taban set vardır.

### 3.4.1. Minimal taban setler

Taban setlerin en basit şeklidir ve orbitallerin her biri için bir fonksiyonun kullanıldığı, her atom için gerekli taban fonksiyonun minimum sayısından oluşan minimal taban settir. GTO fonksiyonlarının lineer mbinasyonu kullanılarak elde edilir ve STO-nG şeklinde gösterilmektedir. STO-nG ifadesinde n ise doğrusal bileşimde kullanılan GTO fonksiyonu sayısını ifade etmektedir. Sabit hacimli atomik orbital çözümleri için minimal taban setler uygundur. Taban fonksiyonları atom merkezli olduğu için moleküler bağlar arasındaki elektron dağılımını belirlemek için minimal taban setler uygun değildir.

Minimal taban sette H için bir (1s) ve C için beş (1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) fonksiyon kullanılmaktadır.

### 3.4.2. Bölünmüş değerlik taban setler

Atomun sahip olduğu her değerlik orbitali için birden fazla baz fonksiyonu tanımlatan taban set bölünmüş değerlik taban set olarak adlandırılmaktadır. 3-21G, 6-31G ve 6-311 gibi bölünmüş değerlik taban setlerinde her bir değerlik orbitali için iki veya daha fazla taban fonksiyonu vardır. 3-21G taban setinde H için iki (1s, 1s′) ve C için dokuz (1s, 2s, 2s′, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $2p_x'$, $2p_y'$, $2p_z'$) fonksiyon kullanılmaktadır.

Değerlik orbitali 2 taban fonksiyon ile tanımlanırsa değerlik 2'li bölünmüş taban set, 3 taban fonksiyon ile tanımlanmışsa değerlik 3'lü bölünmüş taban set olarak adlandırılmaktadır. Yaygın kullanılan 3-21G, 6-31G ve 6-311G taban setleri, molekül enerjileri ve moleküler özellikleri için minimal taban setten daha iyi sonuçlar vermektedir.

### 3.4.3. Polarize taban setler

Molekülde bulunan ana grup ağır atomlar için *d* tipi fonksiyon, H atomları için *p* tipi fonksiyon ve geçiş metalleri için *f* tipi fonksiyonlar eklenerek minimal taban setin daha uygun sonuçlar vermesi sağlanır. Bölünen değerlik taban setleri, orbitalin şeklini değiştirmez fakat boyutunun değişebilmesine ve molekülün daha esnek olmasına olanak sağlar. Polarize taban setler ile, atomun tanımına uygun temel fonksiyonuna daha büyük açısal momentum kuantum sayılı fonksiyonlar eklenmektedir. Orta boyutlu moleküllerin teorik hesabında en yaygın kullanılan 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) taban setleridir.

### 3.4.4. Dağılım (Difüz) taban setler

Çekirdekten uzakta bulunan elektron dağılımı minimal ve bölünmüş değerlik taban setleri ile doğru olarak tanımlanamamaktadır. Moleküler bağlarında ortaklanmamış elektron çiftleri içeren moleküller, uyarılmış seviyedeki sistem durumlarına dağılım fonksiyonların ilave edilerek, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölgeye dağılmaları sağlanmaktadır. Taban setlerin dağılım fonksiyonu eklenerek iyileştirilmesi enerji de dikkate alınacak seviyede değişiklikler meyda getirmez. Taban setlere dağılım fonksiyonların eklenmesi + veya ++ işaretlerin varlığı ile gösterilmektedir. 6-31+G(d,p) taban seti, 6-31G(d,p) taban setinin ağır atomlarına dağılım fonksiyonlarının eklendiğini ve 6-31++G(d,p) ise aynı taban setin H atomlarına da dağılım fonksiyonlarının eklendiğini göstermektedir.

## 3.5. Taban Setlerin Adlandırılması

Bölünmüş değerlik taban setlerinin genel ifadesi K-nlm…G(…) şeklinde yazılmaktadır. Bu ifadede K atomun iç tabaka orbitalleri için kullanılan temel fonksiyonun sıkıştırılma derecesini ifade etmektedir. nlm olarak ifade edilen rakamların sayısı değerlik orbitali başına kullanılan temel fonksiyonların sayısını ve nlm rakamlarının değeri ise o taban set için sıkıştırılma derecesini belirtmektedir. Sonra eklenen + işaretleri taban sete dağılım fonksiyonunun eklenmiş olduğunu

belirtmektedir. G harfi taban setin Gaussian tipi orbital fonksiyonlardan oluştuğunu ifade etmektedir. (…) şeklindeki son ifade ise polarize taban seti ile hesaplama yapıldığını göstermektedir.

Bu ifade şekline uygun olarak bu tez çalışmasında kullanılan 6-311++G(d,p) taban seti için kullanılan fonksiyonları incelendiğinde; 6 rakamı ile iç kabukta bulunan elektronları 6 ilkel Gaussian tipi orbital fonksiyonun çizgisel bileşimi olduğunu göstermektedir, 311 ile verilen nlm yapısında ise üçlü bölünmüş değerlik set belirtilmektedir, 3 değerlik orbitallerinin iç kısmını 3 ilkel Gaussian tipi orbital fonksiyonun çizgisel bileşimi olduğunu göstermektedir, 1 rakamları ile orbitellerin dış kısmının 1 ilkel Gaussian tipi orbital fonksiyon ile ifade edildiğini belirtmektedir, ++ ifadesi H ve ağır atomlar için dağılım fonksiyonlarının eklendiğini ifade etmektedir, d harfi ile H atomu haricindeki tüm ağır atomlar için d orbitallerinin hesaba katıldığını ve p harfi de H atomları için p orbitallerinin hesaba katıldığını belirtmektedir.

# BÖLÜM 4. MALZEME VE YÖNTEM

## 4.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan lineer formülü $H_2NCOCH_2CH(NH_2)CO_2H$ ve molekül ağırlığı 132.12 gr/mol olan L-Asparajin adlı amino asit SIGMA-ALDRICH marka olup ≥%98 saflıktadır. L-Asparajin içeren moleküllerin sentezinde kullanılan L-Tartarik asit ($HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$), Perklorik asit ($HClO_4$), Nitrik asit ($HNO_3$), L-Serine ($C_3H_7NO_3$), Pikrik asit ($(O_2N)_3C_6H_2OH$), Benzensülfonil klorür ($C_6H_5SO_2Cl$) ve p-Toluensulfonil klorür ($CH_3C_6H_4SO_2Cl$) hepsi SIGMA-ALDRICH markalı kimyasallardır. Bileşiklerin sentezi sırasında çözücü olarak iki kez distile edilmiş su, deiyonize su, ≥%99.8 saflıkta MERCK marka Aseton ($CH_3COCH_3$) ve ≥%99.9 saflıkta MERCK marka Metanol ($CH_3OH$) kullanılmıştır. pH dengesi için ≥%99.0 saflıkta SIGMA-ALDRICH marka Sodyum karbonat ($Na_2CO_3$) ve %37 saflıkta MERCK marka Hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır.

## 4.2. Asparajin İçeren Komplekslerin ve Bileşiklerin Sentezi

### 4.2.1. L-Asparajin-L-Tartatik Asit $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ (LALT) kompleksinin sentezi

L-Asparajin-L-Tartatik Asit $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ kompleksinin sentezinde kullanılan L-Asparajinin ($H_2NCOCH_2CH(NH_2)CO_2H$) molekül ağırlığı 132.12 gr/mol ve saflığı ≥%98 iken L-Tartarik asitin ($HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$) molekül ağırlığı 150.09 gr/mol ve saflığı ≥%99.5'tir. L-Asparajinin su içerisinde 20 gr/mL olacak şekilde çözünebilmektedir. İki kez distile edilmiş 60 ml su içerisine 1:1 oranında olacak şekilde molekül ağırlıklarına göre L-Asparajin (1.32 gr) ve L-Tartarik asit (1.51 gr) ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 30°C de 4 saat karıştırılmış ve sonra oda

sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. 1 hafta sonra çözelti içinde renksiz, şeffaf, büyükçe tek bir kristal oluştuğu gözlenmiştir [10, 11, 12]. Bu çalışamada adı geçen kompleks kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek LALT olarak adlandırılmıştır.

### 4.2.2. L-Asparajin Nitrat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ (LASN) kompleksinin sentezi

L-Asparajin Nitrat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ kompleksinin sentezinde kullanılan Nitrik asitin ($HNO_3$) molekül ağırlığı 63.01 gr/mol ve saflığı %68-70'tir. İki kez distile edilmiş 60 ml su içerisine L-Asparajin (1.32 gr) konularak manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlamıştır. Bu çözeltiye 1:1 oranında olacak şekilde nitrik asit yavaşça ilave edilerek 40°C de 6 saat daha karıştırılmış ve sonra oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. 2 gün sonra çözelti içinde renksiz, şeffaf, yaklaşık 6-7mm uzunluğunda, 4-5mm yüksekliğinde ve 2mm genişliğinde dikdörtgenler prizması şeklinde kristaller oluştuğu gözlenmiştir [13,14]. Bu çalışamada adı geçen kompleks kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek LASN olarak adlandırılmıştır.

### 4.2.3. L-Asparajin Pikrat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ (LASP) kompleksinin sentezi

L-Asparajin Pikrat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ kompleksinin sentezinde kullanılan Pikrik asitin ($(O_2N)_3C_6H_2OH$) molekül ağırlığı 229.10 gr/mol ve saflığı ≥%98'dir. Aseton ve deiyonize su 1:1 oranında karıştırılarak elde edilen 80 ml sıvı içerisine L-Asparajin (1.32 gr) ve Pikrik asit (2.29 gr) eklenerek manyetik karıştırıcıda 50°C'de 24 saat karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlamıştır. Bu çözeltinin, pH seviyesini 2.0 olacak şekilde ayarlamak için 0.1mol/lt olacak şekilde hazırlanan Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve sonra oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. 5 gün sonra çözelti içinde bulanık açık sarı renkli, büyük boyutlarda, düzgün olmayan şekillerde kristaller oluştuğu gözlenmiştir [16, 17]. Bu çalışamada adı geçen kompleks kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek LASP olarak adlandırılmıştır.

### 4.2.4. DL-Asparajin Perklorat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ (LASPC) kompleksinin sentezi

DL-Asparajin Perklorat $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ kompleksinin sentezinde kullanılan Perklorik asitin ($HClO_4$) molekül ağırlığı 100.46 gr/mol ve saflığı %67-72'dir. İki kez distile edilmiş 60 ml su içerisine L-Asparajin (1.32 gr) konularak manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 1 saat karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlamıştır. Bu çözeltiye 1:1 oranında olacak şekilde perklorik asit yavaşça ilave edilerek 60°C de 6 saat daha karıştırılılarak yoğun bir çözelti elde edilmiş ve sonra oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. 2 gün sonra çözelti içinde şeffaf, yaklaşık 5mm uzunluğunda 1mm genişliğinde ince dikdörtgenler şeklinde kristaller oluştuğu gözlenmiştir [22]. Bu çalışamada adı geçen kompleks kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek LASPC olarak adlandırılmıştır.

### 4.2.5. L-Seril-L-Asparajin $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ (LSLAS) bileşiğinin sentezi

L-Seril-L-Asparajin $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ bileşiğinin sentezinde kullanılan amino asit L-Serin'in ($C_3H_7NO_3$) molekül ağırlığı 105.09 gr/mol ve saflığı ≥%99'dur. İki kez distile edilmiş 60 ml su içerisine 1:1 oranında olacak şekilde molekül ağırlıklarına göre L-Asparajin (1.32 gr) ve L-Serin (1.06 gr) eklenerek manyetik karıştırıcıda 30°C de 10 saat karıştırılmış ve sonra oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır. 1 hafta sonra çözelti içinde mat renkli, irice kristaller oluştuğu gözlenmiştir [23]. Bu çalışamada adı geçen bileşik kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek LSLAS olarak adlandırılmıştır.

### 4.2.6. N-(Fenilsülfonil)-L-Asparajin $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ (NPLAS) bileşiğinin sentezi

N-(Fenilsülfonil)-L-Asparajin $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ bileşiğinin sentezinde kullanılan Benzensülfonil klorürün ($C_6H_5SO_2Cl$) molekül ağırlığı 176.62 gr/mol ve saflığı %99'dur. İki kez distile edilmiş 60 ml su içerisine L-Asparajin (1.32 gr) eklenerek tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözeltinin pH derecesi, çözelti içerisine 0.1mol/lt olacak şekilde hazırlanan Sodyum

karbonat ($Na_2CO_3$) çözeltisi yavaş yavaş eklenerek 8-9 arasında olacak şekilde ayarlandı. Bu çözelti içine Benzensülfonil klorid (1.77 gr) eklendi. Eklenen Benzensülfonil klorid çözücü üzerinde birikti. Çözeti içerisinde Benzensülfonil klorid tamamen yok olana ve şeffaf bir çözelti elde edene kadar manyetik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu şeffaf çözelti içerisine 0.1mol/lt olacak şekilde hazırlanan Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek çözeltinin pH seviyesi 1-2 olacak şekilde ayarlandı. Çözeltinin dibine çöken kısım bir filtre yardımıyla süzülerek distile su ile yıkandı ve 45°C'ye ayarlanmış fırında 5 saat kurutuldu. Elde edilen toz karışım, 20 ml Metanol ($CH_3OH$) içine eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat oda sıcaklığında karıştırılarak buharlaşmaya bırakılmıştır. 2 hafta sonra çözelti içinde beyaz renkli, mat, toplu iğne ucu büyüklüğünde ve toz şeklinde kristaller oluştuğu gözlenmiştir [24]. Bu çalışamada adı geçen bileşik kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek NPLAS olarak adlandırılmıştır.

### 4.2.7. N-(p-Tolilsülfonil)-L-asparajin $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ (NTLAS) bileşiğinin sentezi

N-(p-Tolilsülfonil)-L-asparajin $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ bileşiğinin sentezinde kullanılan p-Toluensülfonil kloridin ($CH_3C_6H_4SO_2Cl$) molekül ağırlığı 190.65 gr/mol ve saflığı %99'dur. İki kez distile edilmiş 60 ml su içerisine L-Asparajin (1.32 gr) eklenerek tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çözeltinin pH derecesi, çözelti içerisine 0.1mol/lt olacak şekilde hazırlanan Sodyum karbonat ($Na_2CO_3$) çözeltisi yavaş yavaş eklenerek 8-9 arasında olacak şekilde ayarlandı. Bu çözelti içine p- Toluensülfonil klorid (1.91 gr) eklendi. Eklenen p-Toluensülfonil klorid çözücü üzerinde birikti. Çözeti içerisinde p- Toluensülfonil klorid tamamen yok olana ve şeffaf bir çözelti elde edene kadar manyetik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu şeffaf çözelti içerisine 0.1mol/lt olacak şekilde hazırlanan Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek çözeltinin pH seviyesi 1-2 olacak şekilde ayarlandı. Çözeltinin dibine çöken kısım bir filtre ile süzülerek distile su ile yıkandı ve 45°C'ye ayarlanmış fırında 5 saat kurutuldu. Elde edilen toz karışım, 20 ml Metanol ($CH_3OH$) içine eklenerek tamamen çözülmesi için manyetik karıştırıcıda 2 saat oda sıcaklığında karıştırılarak buharlaşmaya bırakılmıştır. 2 hafta sonra çözelti içinde beyaz renkli, mat, toplu iğne ucu büyüklüğünde ve toz

şeklinde kristaller oluştuğu gözlenmiştir [25]. Bu çalışamada adı geçen bileşik kendisini oluşturan moleküllerin isimlerinden esinlenerek NTLAS olarak adlandırılmıştır.

## 4.3. Ölçüm Sistemleri

### 4.3.1. Örneklerin FT-IR spektrumlarının alınması

Sentezlenen Asparajin içeren komplekslerin ve bileşiklerin deneysel IR çalışmalarında Sakarya Ünivesitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan Perkin-Elmer FT-IR spektrometresi kullanıldı. Elde edilen kristallerin, ATR yöntemi ile deneysel FT-IR ölçümleri alındı.

## 4.4. Teorik Hesaplamalarda Kullanılan Programlar

### 4.4.1. Gaussian 09W paket programı

Bu çalışamada incelenen moleküllerin yapısal, spektroskopik, doğrusal olmayan optik ve elektronik özelliklerinin teorik olarak hesaplamaları Gaussian 09W paket programı kullanılarak yapılmıştır. Gaussian 09W, moleküler mekanik, yarı deneysel ve ab inito yöntemlerini içeren kapsamlı bir hesaplama programıdır. Bu üç yöntemden her biri için çok sayıda teori ve baz seti seçeneği sunan Gaussian 09W, moleküller yapıların geometrik optimizasyonunu, kararlı durum enerjilerini ve enerjiye bağlı terimlerini (kuvvet sabitlerini, dipol momentlerini ve titreşim frekanslarını) hesaplayabilen bir paket programdır. Gaussian 09W hesaplama sırasında potansiye enerji yüzeylerini kullanarak en düşük enerji seviyelerini, geçiş hallerini ve tepkime yönlerini taramaktadır. Atomlar ve moleküllerin IR, Raman, NMR, UV-Vis spektrumlarının, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjilerinin, atomik yüklerinin, moleküler orbital enerjilerinin, elektron ve spin yoğunluğu haritalarının, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeden kutuplanabilirlik parametrelerinin ve elektrostatik potansiyelinin hesaplanmasını sağlayan bir bilgisayar programıdır. Gaussian 09W programında, moleküllerin gaz ve çözücü içerisindeki halleri için, bu teorik hesaplamaların tümü

yapılabilmektedir. Teorik hesaplamalarda atom ve moleküllerin temel hali ya da uyarılmış hali kullanılarak hesaplama yapmak mümkündür [43].

Bu çalışmada incelenen moleküllerin hepsi Gaussian 09W paket programı kullanılarak, gaz fazında optimize edilerek en düşük enerjili kararlı hal yapıları teorik olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde HF ve B3LYP yoğunluk fonksiyonları kullanılarak yapılmıştır. Molekülün geometrik yapısı ve termodinamik özellikleri hakkındaki veriler, Gaussian 09W programında gerçekleştirilen titreşim frekansları hesaplamalarının sonuç dosyasından elde edilmektedir.

Moleküllerin gaz fazında optimize edilmiş yapıları üzerinden temel set ve yoğunluk fonksiyonları seçilerek teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan titreşim frekansları, HF ve B3LYP metotları anharmoniklik, elektron korelasyonu ve temel set eksikliği nedeniyle deneysel verilerden bir miktar büyük sonuçlar vermektedir. Bu nedenle elde edilen teorik titreşim frekansı değerleri, HF/6-311++G(d,p) metodu için 0.9051 ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için ise 0.9614 olan uyum faktörü değerleri ile çarpılarak elektron korelasyonunun ihmal edilen kısmı ve harmoniklikteki hatalar düzeltilerek, deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar elde edilmektedir [43].

İncelenen moleküllerin gaz fazında elektronik soğurma spektrumları 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde HF ve B3LYP metotları için hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan moleküllerin en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjileri elde edilmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark, molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanmaktadır [45].

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \tag{4.1}$$

Moleküllerin, HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin birbirine yakın olması etkileşmelerini kolaylaştıracaktır. $\Delta E$ enerji farkının küçük olması, reaktantların

etkileşimini daha kolay hale getirdiği için reaksiyon da daha hızlı ve kolay gerçekleşecek demektir.

Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerleri, gaz fazındaki molekülden bir elektron uzaklaştırmak için gerekli olan minumum enerji olarak tanımlanan iyonizasyon potansiyelini $(I = -E_{HOMO})$ ve gaz fazındaki moleküle bir elektron eklendiğinde yükselen enerji miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisini $(A = -E_{LUMO})$ belirlemede kullanılır [46].

HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak, moleküler sertlik parametresi Robert G. Parr ve Ralph G. Pearson tarafından önerilen sonlu fark formülünden elde edilebilir [47].

$$\eta = (I - A)/2 \tag{4.2}$$

Moleküler sertlik, molekül içerisinde oluşacak yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Sertlik parametresinin yük trensferi üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Literatüre göre moleküler sertlik değerleri, küçük olduğunda molekül içerisinde daha güçlü yük transferi ve etkileşimleri meydana gelmekte iken büyük olduğunda ise molekül içi yük transferi ya çok az ya da hiç gerçekleşmemektedir [48].

Kimyasal reaktiflik derecesinin bir ölçüsü olan yumuşaklık parametresi, moleküler setlik parametresinin tersidir.

$$S = 1/2\eta \tag{4.3}$$

Elektronegatiflik parametresi $\chi$ moleküldeki atomların elektronları çekme gücü olarak tanımlanmaktadır [48].

$$\chi = (I + A)/2 \tag{4.4}$$

Elektronegatiflik parametresinin büyük olduğu değerler asitliği, küçük olduğu değerler ise bazlığı ifade etmektedir. İki molekül arasında elektron hareketliliği, küçük elektronegatiflik parametresine sahip olan molekülden, büyük elektronegatiflik parametresine sahip olan moleküle doğru gerçekleşir. Birbirine yakın elektronegatiflik değerine sahip moleküller de ise her iki yöne doğru elektron hareketliliği görülebilir [48].

İncelenen moleküllerin kararlı hal geometrileri üzerinden doğal bağ orbital (NBO) analizi yapılarak, molekül içerisindeki bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki yüksek enerjili etkileşimler ve hidrojen bağı oluşumları hakkında bilgi elde edilmiştir. Moleküllerin elektrofilik ve nükleofilik bölgelerini görebilmek ve hidrojen bağı oluşumlarını açıklayabilmek için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri aynı temel setler ve metodlar seçilerek hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasında adı geçen moleküller için Mulliken, NBO ve atomik polar tensör (APT) yükleri 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde HF ve B3LYP metotları için hesaplanarak Bölüm 5'te ayrıntılı olarak karşılaştırılmaktadır.

Çalışılan moleküllerin Gaussian 09W paket programı ile doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri hesaplanmıştır. Gaussian 09W programında gerçekleştirilen titreşim frekansları hesaplamalarının sonuç dosyasından, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik değerlerinin kartezyen bileşenleri a.u birimi cinsinden elde edilmektedir. Bu bileşenler kullanılarak ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) parametreleri sırasıyla Denklem 4.5 ve Denklem 4.6 ile hesaplanmaktadır.

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \tag{4.5}$$

$$\Delta\alpha = \left[\frac{1}{2}\left\{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2\right\}\right]^{1/2} \tag{4.6}$$

Birinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$), molekülün doğrusal olmayan etkisini ifade etmektedir ve 4.7 denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$\langle\beta\rangle = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2\right]^{1/2} \qquad (4.7)$$

Bu tez çalışmasında adı geçen moleküller için kutuplanabilirlik, yönelime bağlı kutuplanabilirlik ve birinci mertebeden yüksek kutuplanabilirlik 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde HF ve B3LYP metotları için hesaplanarak Bölüm 5'te ayrıntılı olarak incelenmektedir.

Asparajin içeren moleküllerin $^{13}C$ ve $^{1}H$ NMR kimyasal kaymaları, GIAO, IGAIM ve CSGT metotları kullanılarak Gaussian 09W programında, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanmıştır. GaussView 5.0 programı kullanılarak sonuç dosyalarından NMR spektrumları elde edilmektedir. Teorik kimyasal kayma verileri bu spektrumlardan alınmaktadır. Kimyasal kayma değerleri, etkisi çok küçük, birimi olmayan, ppm (parts per million – milyonda bir birim) şeklinde ifade edilen ve bir referansa göre verilen değerlerdir. En yaygın kullanılan referans tetrametilsilan (TMS - $Si(CH_3)_4$)'dır ve spektrumdaki diğer protonların ve karbonların kaymaları bu referansa olan uzaklığa göre ifade edilmektedir. Bu tez çalışmasında incelenen yedi adet Asparajin içeren moleküle ait proton ve karbon kimyasal kayma verileri Bölüm 5'te deneysel ve teorik olarak verilmekte ve ayrıntılı olarak incelenmektedir.

### 4.4.2. GaussView 5.0 programı

Gaussian 09W programının içinde bulunan GaussView 5.0, molekülün üç boyutlu tasarımının yapılmasına olanak sağlayan, molekülün özelliklerini görsel olarak tanımlayan ve molekül üzerinde değişiklik yapılmasını sağlayan bir grafik ara yüzüdür. Hesaplaması yapılacak moleküllerin giriş dosyası GaussView 5.0 kullanılarak oluşturulur ve bu dosya üzerinden Gaussian 09W programı ile hesaplama başlatılır. Gaussian 09W programının sonuç dosyaları GaussView 5.0 kullanılarak grafiksel olarak görselleştirilir.

# BÖLÜM 5. DENEYSEL VE TEORİK SONUÇLARIN ANALİZİ

Bu bölümde Asparajin içeren yedi farklı molekülün teorik ve deneysel olarak geometrik yapıları, 1H ve 13C kimyasal kaymaları, titreşim frekansları ve sadece teorik olarak dipol moment, kutuplanabilirlik, yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, moleküler orbital enerji farkları, Muliken, NBO ve APT yük analizleri, elektrostatik potansiyel haritaları, doğal bağ orbital (NBO) analizleri, potansiyel enerji yüzeyleri ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Teorik bulgular için optimizasyon sürecine, Asparajin içeren yedi farklı moleküler yapının deneysel olarak gözlenen kristalografik geometrileri başlangıç kabul edilerek, üç boyutlu yaklaşık geometrilerinin GaussView 5.0 [49] programında çizilmesi ve hesaplamaların yapıldığı Gaussian 09W [31] paket programında giriş verileri olarak kullanılmasıyla başlanmıştır.

Hesaplamalar, herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceğini kabul eden HF yöntemi ve sistemin temel haldeki özelliklerini yük yoğunluğunun fonksiyonelleri olarak yazan DFT yöntemi yardımlarıyla kapalı (sınırlı) kabuk K-S öz uyumlu alan eşitlikleriyle gerçekleştirilmiştir. DFT yönteminde yerel olmayan LYP korelasyon fonksiyoneliyle dizgenin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve geleneksel yerel spin yoğunluk değişim enerji fonksiyonelini harmanlayan Becke'nin üç parametreli hibrit değişim-korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) kullanılmıştır [50]. Gaussian 09W yazılımı içine gömülü, kutuplanma etkisini (atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğun bozulmasını) gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve elektron yoğunluğunun molekülün taban durumuna göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüz fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) taban seti

kullanılmıştır. Ayrıca orbitallerin matematiksel olarak ifade edilmesinde difüz fonksiyonları içermeyen 6-311G(d,p) ve 6-31G(d,p) taban setleri de kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında kullanılan Gaussian 09W programında optimizasyon sürecinin (PES üzerinde durağan nokta arama işleminin) sonlandırılması için dört farklı optimizasyon yakınsama ölçütü kullanılmaktadır. Bu ölçütler, maksimum kuvvet, RMS kuvvet, maksimum yer değiştirme ve RMS yer değiştirme olarak ifade edilebilir.. Bu dört ölçütün sağlandığı noktanın molekülün optimize edilmiş geometrisine karşılık geldiği kabul edilmektedir.

Maksimum kuvvet niceliği, molekülün enerjisinin içsel koordinatlara göre hesaplanan gradiyentinin en büyük bileşenidir ve değeri 0.00045 olmalıdır. RMS kuvvet niceliği, ardışık iki optimizasyon döngüsünde göz önüne alınan moleküler geometrilere ait gradiyent vektörlerinin elemanlarının farklarının karelerinin ortalamasının karekökü dür ve değeri 0.0003 olmalıdır. Maksimum yer değiştirme, söz konusu iki ardışık geometrideki atomik konumlar arasındaki en büyük farktır ve değeri 0.0018 olmalıdır. RMS yer değiştirme ise bu ardışık geometrilere ait atomik konumlar arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökü olarak tanımlanabilir ve değeri 0.0012 olmalıdır.

Optimizasyon ölçütleri arasında, molekülün enerjisinin ardışık optimizasyon döngülerindeki değerlerini dikkate alan kesin bir ölçüt bulunmamaktadır. Genel olarak minimuma yakın bölgelerde, ardışık iki optimizasyon döngüsünde hesaplanan enerjilerin arasındaki farkın sıfıra çok yakın olacağı ve minimumlardan uzakta yer alan bölgelerde ise enerji farkının büyük değerler alacağı söylenebilir.

Asparajin içeren yedi farklı molekülden ilki olan LALT kompleksinin, 6-311++G(d,p) taban seti yardımıyla elde edilen optimizasyon sonuçları HF ve B3LYP metotlarında sırasıyla şu değerlerin aşağısında durağanımsı bir noktaya yakınsamıştır; maksimum kuvvet için $6.4 \times 10^{-5}$ ve $2.5 \times 10^{-5}$ Hartree/Bohr, RMS kuvvet için $0.9 \times 10^{-5}$ ve $0.5 \times 10^{-5}$ Hartree/Bohr, maksimum yer değiştirme için $10.68 \times 10^{-4}$ ve $13.95 \times 10^{-4}$ Å ve RMS yer değiştirme için $2.31 \times 10^{-4}$ ve $4.32 \times 10^{-4}$ Å. Bu çalışmada incelenen Asparajin içeren

diğer moleküllerin 6-311++G(d,p) taban seti yardımıyla elde edilen optimizasyon sonuçları HF ve B3LYP metotlarında durağanımsı bir noktaya yakınsadıkları değerler Tablo 5.1.'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Geometri optimizasyonlarının yakınsama ölçütlerine göre sağlandığı değerler

| Yakınsama | LASN | | LASP | | LASPC | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ölçütleri | HF | B3LYP | HF | B3LYP | HF | B3LYP |
| Maksimum Kuvvet ($x10^{-5}$ Hartree/Bohr) | 1.5 | 6.0 | 1.5 | 2.3 | 3.0 | 2.3 |
| RMS Kuvvet ($x10^{-5}$ Hartree/Bohr) | 0..3 | 0.8 | 0.3 | 0.4 | 1.0 | 0.5 |
| Maksimum Yer Değiştirme ($x10^{-4}$ Å) | 4.07 | 12.44 | 3.41 | 13.74 | 14.11 | 12.26 |
| RMS Yer Değiştirme ($x10^{-4}$ Å) | 0.86 | 2.55 | 0.90 | 3.71 | 3.68 | 3.07 |
| Yakınsama | LSLAS | | NPLAS | | NTLAS | |
| Ölçütleri | HF | B3LYP | HF | B3LYP | HF | B3LYP |
| Maksimum Kuvvet ($x10^{-5}$ Hartree/Bohr) | 1.2 | 2.8 | 4.4 | 1.2 | 2.5 | 2.0 |
| RMS Kuvvet ($x10^{-5}$ Hartree/Bohr) | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Maksimum Yer Değiştirme ($x10^{-4}$ Å) | 5.63 | 15.83 | 14.33 | 10.34 | 11.90 | 11.28 |
| RMS Yer Değiştirme ($x10^{-4}$ Å) | 1.13 | 3.40 | 3.83 | 3.15 | 2.84 | 1.96 |

Asparajin içeren yedi farklı molekül için Gaussian 09W programında bulunan yakınsama ölçütleri, belirlenen sınır değerlerinden küçüktür. Yakınsama ölçütlerinden, maksimum yer değiştirme (Å), diğer ölçütlere göre sınıra daha yakın değerler vermektedir.

## 5.1. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik ve Deneysel Geometrik Yapıları

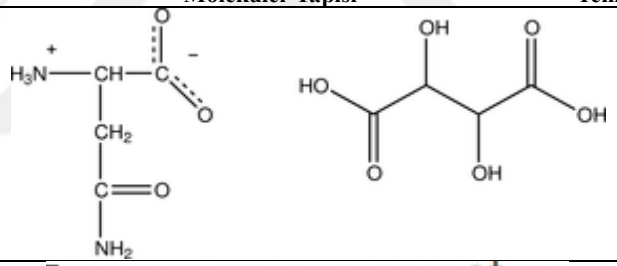
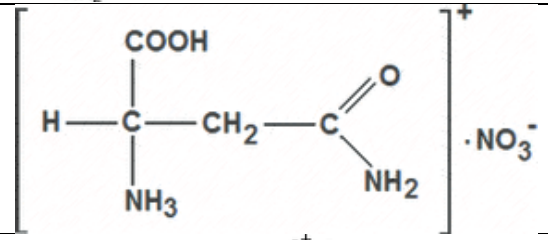
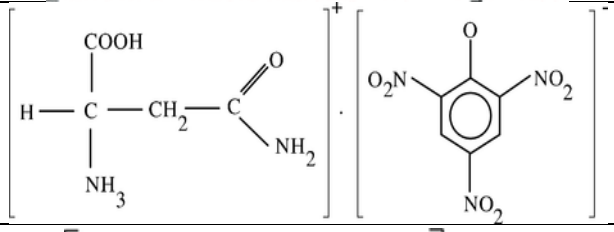
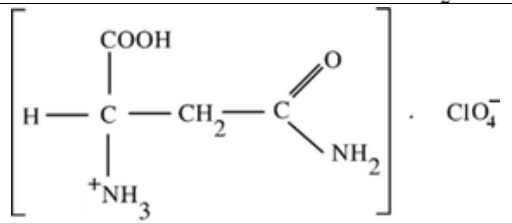
Bu çalışmada incelenen, sentezlenmiş olan Asparajin içeren komplekslerin ve bileşiklerin yapıları, IUPAC adlandırılmaları, moleküler formülleri, çalışmada

kullanılan kısaltmaları ve kristalografik verileri ile ilgili ayrıntılar Tablo 5.2.'de görülmektedir.

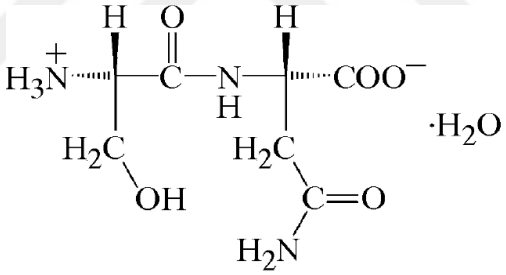
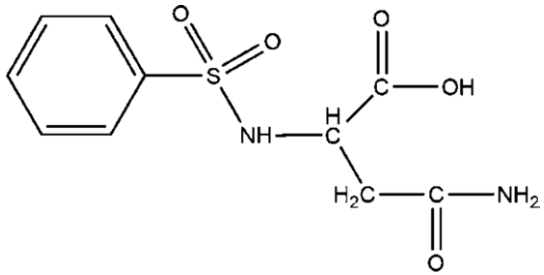
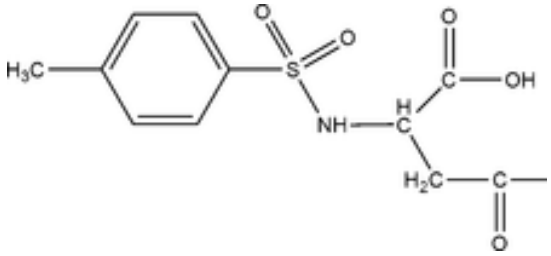
$C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ (LALT), $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ (LASN), $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ (LASP), $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ (LASPC), $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ (LSLAS), $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ (NPLAS) ve $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ (NTLAS) molekülleri, herhangi bir simetri sınırlaması uygulanmadan, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri kullanılarak optimize edilmiş ve hesaplamaları yapılmıştır. 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^o$) ve dihedral açıları ($^o$)) tablolarda listelenmiştir. Tablolarda kristallerin literatürde bulunan deneysel ve moleküllerin hesaplanan teorik bağ uzunluklarının ve bağ açılarının karşılaştırılmasını kolaylaştırması açısından doğrusal korelasyon katsayıları ($R^2$) değerleri verilmiştir. Moleküler yapıya ait literatürde bulunan şematik gösterim ve literatüre en uyumlu optimizasyon sonucunu verdiği için HF/6-311++G(d,p) ile optimize edilen geometrik yapı da ilgili tablolarda gösterilmiştir. Asparajin amino asiti molekülünde bulunan atomların isimleri her bileşikte aynı olsun diye atomlara numara verirken literatürde var olandan farklı numaralar verilmiştir. Böylece C1, C2, C3, C4, O1, O2, O3, N1 ve N2 numaralı atomlar tüm bileşiklerde Asparajin zincirine ait atomlarını göstermektedir.

Moleküler arası etkileşimler, o molekülün katı, sıvı veya gaz halinde olacağını belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Molekül geometrileri katı, sıvı ve gaz hallerine göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada deneysel olarak bulunan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar, katı (kristal) yapıya ait iken teorik olarak hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar aynı kristal yapıya ait, tek bir molekülün gaz hali için hesaplanmaktadır. Bu farklılık, deneysel ve teorik olarak ifade edilen bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açı değerleri arasında bir miktar farklılığa neden olmaktadır [51].

Tablo 5.2. Asparajin içeren moleküllerin yapısı, adlandırılması, moleküler formülü, temsili gösterimi ve kristal yapı bilgileri

| Molekülün Adı | Moleküler Formülü | Moleküler Yapısı | Temsili Gösterimi | Kristal Yapı Bilgileri | |
|---|---|---|---|---|---|
| L-Asparajin L-Tartarik Asit [10] | $C_4H_8N_2O_3.C_4H_6O_6$ |  | LALT | Kristal Sistemi: Monoclinic<br>Uzay Grubu: P 21<br>Birim Hücrenin Hacmi: V=579.64 (7) Å3<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=2<br>Kristal Boyutları: 0.28 x 0.23 x 0.21 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>a = 5.0860 (4) Å<br>b = 9.6720 (6) Å<br>c = 11.8340 (8) Å<br>β = 95.311 (8)º |
| L-Asparajin Nitrat [14] | $C_4H_9N_2O_3^+.NO_3^-$ |  | LASN | Kristal Sistemi: Monoclinic<br>Uzay Grubu: P 21/c<br>Birim Hücrenin Hacmi: V=772.2 (3) Å3<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=4<br>Kristal Boyutları: 0.30 x 0.20 x 0.09 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>a = 7.923 (2) Å<br>b = 9.608 (2) Å<br>c = 10.613 (3) Å<br>β = 107.105 (2)º |
| L-Asparajin Pikrat [16] | $C_4H_9N_2O_3^+.C_6H_2N_3O_7^-$ |  | LASP | Kristal Sistemi: Monoclinic<br>Uzay Grubu: P 21<br>Birim Hücrenin Hacmi: V=700.9 (3) Å3<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=2<br>Kristal Boyutları: 0.30 x 0.25 x 0.20 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>a = 10.367 (4) Å<br>b = 5.1611 (7) Å<br>c = 13.120 (3) Å<br>β = 93.20 (2)º |
| DL-Asparajin Perklorat [22] | $C_4H_9N_2O_3^+.ClO_4^-$ |  | LASPC | Kristal Sistemi: Orthorhombic<br>Uzay Grubu: P b c a<br>Birim Hücrenin Hacmi: V=1694.4 (12) Å3<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=8<br>Kristal Boyutları: 0.09 x 0.04 x 0.02 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>a = 9.861 (5) Å<br>b = 10.289 (4) Å<br>c = 16.700 (5) Å |

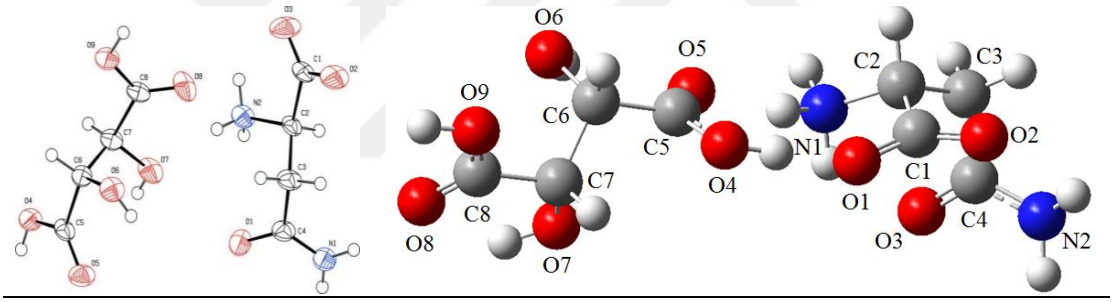
Tablo 5.2. (Devamı)

| Molekülün Adı | Moleküler Formülü | Moleküler Yapısı | Temsili Gösterimi | Kristal Yapı Bilgileri | |
|---|---|---|---|---|---|
| L-seril-L-Asparajin [23] | $C_7H_{13}N_3O.H_2O$ |  | LSLAS | Kristal Sistemi: Triklinik<br>Uzay Grubu: P 1<br>Birim Hücrenin Hacmi: 263.87 (1) Å$^3$<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=1<br>Kristal Boyutları: 0.30 x 0.25 x 0.20 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>$a$ = 4.7547 (1) Å<br>$b$ = 7.5121 (2) Å<br>$c$ = 8.5626 (2) Å<br>$\alpha$ = 115.691 (1)$^o$<br>$\beta$ = 90.266 (1)$^o$<br>$\gamma$ = 104.957 (1)$^o$ |
| N-(Fenilsülfonil)-L-Asparajin [24] | $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ |  | NPLAS | Kristal Sistemi: Monoclinic<br>Uzay Grubu: P $2_1$<br>Birim Hücrenin Hacmi: 599.03 (6) Å$^3$<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=2<br>Kristal Boyutları: 0.25 x 0.21 x 0.13 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>$a$ = 10.5479 (6) Å<br>$b$ = 5.1587 (3) Å<br>$c$ = 11.0157 (7) Å<br>$\beta$ = 92.011 (3)$^o$ |
| N-(p-Tolilsülfonil)- L-Asparajin [25] | $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ |  | NTLAS | Kristal Sistemi: Orthorhombic<br>Uzay Grubu: P $2_1$ $2_1$ 2<br>Birim Hücrenin Hacmi: V=1397.5 (2) Å$^3$<br>Birim Hücredeki Molekül Sayısı: Z=4<br>Kristal Boyutları: 0.37 x 0.11 x 0.07 mm | Birim Hücre Boyutları:<br>a = 8.7566 (6) Å<br>b = 22.900 (2) Å<br>c = 6.9692 (7) Å |

### 5.1.1. LALT kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT, + ve – iyonların kovalent bağ oluşturmadan bir arada durması ile oluştuğu için asit-amin kompleks yapısındadır. LALT molekülü Gaussian 09W programında 148 elektron 516 taban, 810 ilkel Gaussian ve 535 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. LALT kompleksi için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve herhangi bir simetri sınırlandırması uygulanmadan, teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları ($^o$) ve dihedral açıları ($^o$) Tablo 5.3.'te listelenmiştir.

Tablo 5.3. LALT molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | 6-31G(d.p) | | 6-311G(d.p) | | 6-311++G(d.p) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [10] | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| C2-N1 | 1.492 (10) | 1.495 | 1.508 | 1.496 | 1.508 | 1.497 | 1.513 |
| N1-H | 0.89 | 1.021 | 1.053 | 1.020 | 1.048 | 1.020 | 1.048 |
| N1-H | 0.89 | 1012 | 1.035 | 1.011 | 1.032 | 1.011 | 1.039 |
| N1-H | 0.89 | 1.005 | 1.021 | 1.005 | 1.020 | 1.005 | 1.019 |
| C4-N2 | 1.311 (11) | 1.340 | 1.353 | 1.341 | 1.351 | 1.341 | 1.349 |
| N2-H | 0.86 | 0.996 | 1.014 | 0.996 | 1.012 | 0.996 | 1.011 |
| N2-H | 0.86 | 0.996 | 1.012 | 0.996 | 1.011 | 0.996 | 1.012 |
| C1-C2 | 1.533 (9) | 1.560 | 1.574 | 1.561 | 1.577 | 1.560 | 1.576 |
| C2-C3 | 1.533 (10) | 1.527 | 1.534 | 1.527 | 1.532 | 1.528 | 1.532 |
| C2-H | 0.98 | 1.083 | 1.094 | 1.083 | 1.092 | 1.083 | 1.092 |
| C3-C4 | 1.507 (9) | 1.517 | 1.525 | 1.517 | 1.524 | 1.518 | 1.522 |
| C3-H | 0.97 | 1.078 | 1.095 | 1.085 | 1.094 | 1.086 | 1.094 |
| C3-H | 0.97 | 1.085 | 1.089 | 1.078 | 1.088 | 1.079 | 1.088 |
| C1-O1 | 1.271 (10) | 1.240 | 1.268 | 1.235 | 1.262 | 1.236 | 1.263 |
| C1-O2 | 1.219 (10) | 1.212 | 1.234 | 1.207 | 1.228 | 1.208 | 1.229 |
| C4-O3 | 1.247 (10) | 1.211 | 1.237 | 1.206 | 1.231 | 1.207 | 1.235 |

Tablo 5.3. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | 6-31G(d.p) | | 6-311G(d.p) | | 6-311++G(d.p) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [10] | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| C5-O4 | 1.306 (10) | 1.290 | 1.301 | 1.290 | 1.301 | 1.289 | 1.304 |
| O4-H | 0.82 | 0.978 | 1.038 | 0.974 | 1.025 | 0.973 | 1.021 |
| C5-O5 | 1.205 (10) | 1.204 | 1.237 | 1.199 | 1.229 | 1.200 | 1.228 |
| C6-O6 | 1.422 (9) | 1.384 | 1.404 | 1.383 | 1.405 | 1.384 | 1.406 |
| O6-H | 0.82 | 0.945 | 0.971 | 0.943 | 0.967 | 0.944 | 0.968 |
| C7-O7 | 1.409 (9) | 1.388 | 1.405 | 1.388 | 1.407 | 1.387 | 1.406 |
| O7-H | 0.82 | 0.947 | 0.972 | 0.944 | 0.968 | 0.945 | 0.968 |
| C8-O8 | 1.215 (9) | 1.188 | 1.213 | 1.182 | 1.206 | 1.182 | 1.205 |
| C8-O9 | 1.302 (9) | 1.318 | 1.343 | 1.317 | 1.342 | 1.318 | 1.344 |
| O9-H | 0.82 | 0.949 | 0.972 | 0.946 | 0.969 | 0.947 | 0.969 |
| C5-C6 | 1.522 (9) | 1.519 | 1.527 | 1.519 | 1.526 | 1.520 | 1.527 |
| C6-C7 | 1.532 (10) | 1.533 | 1.553 | 1.533 | 1.552 | 1.535 | 1.552 |
| C6-H | 0.98 | 1.082 | 1.096 | 1.081 | 1.093 | 1.082 | 1.095 |
| C7-C8 | 1.528 (8) | 1.515 | 1.522 | 1.515 | 1.521 | 1.517 | 1.522 |
| C7-H | 0.98 | 1.086 | 1.0987 | 1.086 | 1.096 | 1.086 | 1.095 |
| **$R^2$** | | **0.9768** | **0.97776** | **0.97459** | **0.97705** | **0.9747** | **0.9778** |
| **Bağ açıları (°)** | | | | | | | |
| C4-N2-H | 120.0 | 117.9 | 116.871 | 117.6 | 117.5 | 118.1 | 117.8 |
| C4 N2-H | 120.0 | 116.1 | 115.961 | 116.1 | 116.4 | 116.4 | 116.8 |
| H-N2-H | 120.0 | 116.9 | 116.886 | 116.7 | 117.1 | 116.8 | 117.2 |
| C2-N1-H | 109.5 | 109.4 | 110.524 | 112.1 | 111.9 | 110.0 | 110.6 |
| C2-N1-H | 109.5 | 109.4 | 107.668 | 109.6 | 110.3 | 109.5 | 108.1 |
| H-N1-H | 109.5 | 109.8 | 108.0 | 108.6 | 108.1 | 109.3 | 108.4 |
| C2-N1-H | 109.5 | 112.2 | 111.8 | 109.4 | 108.1 | 112.0 | 112.8 |
| H-N1-H | 109.5 | 108.7 | 111.9 | 109.6 | 107.1 | 108.6 | 108.9 |
| H-N1-H | 109.5 | 107.47 | 107.0 | 107.4 | 111.3 | 107.3 | 107.9 |
| O2-C1-O1 | 126.0 (6) | 131.5 | 130.3 | 131.6 | 130.7 | 131.4 | 131.2 |
| O2-C1-C2 | 117.5 (6) | 113.9 | 114.6 | 113.7 | 114.2 | 113.9 | 112.1 |
| C2-C1-O1 | 116.2 (7) | 114.6 | 115.0 | 114.7 | 115.0 | 114.7 | 116.7 |
| C3-C2-N1 | 111.1 (5) | 111.2 | 110.2 | 111.4 | 110.5 | 111.4 | 110.9 |
| C1-C2-N1 | 107.6 (6) | 108.7 | 109.4 | 108.8 | 109.4 | 109.0 | 108.3 |
| C1-C2-C3 | 114.5 (5) | 112.2 | 110.8 | 112.5 | 111.1 | 112.9 | 112.9 |
| N1-C2-H | 107.8 | 106.5 | 106.9 | 106.3 | 106.8 | 106.3 | 107.1 |
| C3-C2-H | 107.8 | 109.9 | 110.7 | 109.8 | 110.5 | 109.5 | 110.3 |
| C1-C2-H | 107.8 | 108.3 | 108.8 | 107.8 | 108.3 | 107.5 | 107.1 |
| C2-C3-C4 | 110.0 (6) | 109.9 | 108.4 | 110.2 | 108.7 | 110.7 | 110.0 |
| C4-C3-H | 109.7 | 107.4 | 108.1 | 107.2 | 107.9 | 107.1 | 107.4 |
| C2-C3-H | 109.7 | 111.3 | 111.7 | 111.2 | 111.7 | 111.0 | 111.2 |
| C4-C3-H | 109.7 | 112.2 | 112.4 | 112.1 | 112.4 | 112.1 | 112.2 |
| C2-C3-H | 109.7 | 107.3 | 107.2 | 107.4 | 107.2 | 107.5 | 107.3 |
| H-C3-H | 108.2 | 108.9 | 109.1 | 108.8 | 109.0 | 108.6 | 108.7 |
| O3-C4-N2 | 122.6 (6) | 123.6 | 123.7 | 123.7 | 123.7 | 123.4 | 123.4 |
| C3-C4-O3 | 118.6 (7) | 119.4 | 119.9 | 119.5 | 119.9 | 119.5 | 119.44 |
| C3-C4-N2 | 118.7 (7) | 116.9 | 116.3 | 116.8 | 116.4 | 117.1 | 117.2 |

Tablo 5.3. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | 6-31G(d.p) | | 6-311G(d.p) | | 6-311++G(d.p) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ açıları (°)** | [10] | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| C5-O4-H | 109.5 | 112.4 | 111.2 | 112.2 | 111.1 | 112.4 | 111.3 |
| C6-O6-H | 109.5 | 108.5 | 105.4 | 108.5 | 105.8 | 109.3 | 106.7 |
| C7-O7-H | 109.5 | 109.1 | 105.9 | 109.0 | 106.2 | 109.7 | 107.4 |
| C8-O9-H | 109.5 | 109.1 | 107.0 | 109.1 | 107.4 | 109.5 | 107.9 |
| O4-C5-O5 | 125.7 (6) | 125.7 | 126.3 | 125.6 | 126.1 | 125.6 | 126.2 |
| C6-C5-O5 | 122.1 (7) | 121.4 | 119.5 | 121.6 | 119.9 | 121.5 | 120.1 |
| C6-C5-O4 | 112.1 (6) | 112.9 | 114.2 | 112.8 | 114.0 | 112.9 | 113.7 |
| C5-C6-O6 | 110.6 (6) | 111.2 | 110.7 | 111.3 | 110.8 | 111.4 | 110.8 |
| C7-C6-O6 | 111.6 (6) | 110.9 | 111.1 | 111.0 | 111.1 | 111.4 | 111.2 |
| C5-C6-C7 | 108.5 (5) | 109.1 | 108.7 | 109.2 | 108.8 | 109.3 | 109.3 |
| O6-C6-H | 108.7 | 108.3 | 109.1 | 108.1 | 108.8 | 108.3 | 109.3 |
| C5-C6-H | 108.7 | 108.0 | 108.6 | 107.8 | 108.6 | 107.6 | 108.1 |
| C7-C6-H | 108.7 | 109.3 | 108.6 | 109.2 | 108.6 | 108.8 | 108.1 |
| C8-C7-O7 | 106.3 (6) | 109.7 | 109.3 | 109.9 | 109.5 | 110.2 | 110.0 |
| C6-C7-O7 | 112.2 (6) | 109.0 | 110.4 | 108.9 | 110.3 | 109.7 | 111.3 |
| C6-C7-C8 | 108.8 (5) | 110.3 | 109.8 | 110.7 | 109.9 | 110.5 | 109.9 |
| O7-C7-H | 109.8 | 110.7 | 110.3 | 110.7 | 110.1 | 110.2 | 109.3 |
| C8-C7-H | 109.8 | 107.7 | 108.6 | 107.4 | 108.6 | 107.3 | 108.4 |
| C6-C7-H | 109.8 | 109.4 | 108.4 | 109.3 | 108.5 | 108.8 | 107.9 |
| O8-C8-O9 | 124.4 (6) | 123.9 | 124.0 | 124.0 | 124.1 | 124.0 | 124.0 |
| C7-C8-O8 | 122.0 (6) | 123.0 | 122.8 | 123.1 | 123.0 | 123.1 | 123.3 |
| C7-C8-O9 | 113.6 (6) | 113.1 | 113.2 | 113.0 | 112.9 | 112.8 | 112.7 |
| **$R^2$** | | **0.88674** | **0.86096** | **0.88267** | **0.87397** | **0.89104** | **0.88349** |
| **Dihedral açılar (°)** | | | | | | | |
| O2-C1-C2-N1 | -24.9 (9) | -18.3 | -17.7 | -20.5 | -18.1 | -20.8 | -36.6 |
| O1-C1-C2-N1 | 160.4 (6) | 161.2 | 160.4 | 159.3 | 160.4 | 159.5 | 145.0 |
| O2-C1-C2-C3 | -149.0 (7) | -141.6 | -139.3 | -20.5 | -140.4 | -145.2 | -159.7 |
| O1-C1-C2-C3 | 36.4 (9) | 37.9 | 38.8 | 35.4 | 38.2 | 35.1 | 21.9 |
| N1-C2-C3-C4 | 63.9 (8) | -61.4 | -60.7 | -61.5 | -60.5 | -61.8 | -55.9 |
| C1-C2-C3-C4 | -173.9 (6) | 60.5 | 60.5 | 60.9 | 61.1 | 61.2 | 65.9 |
| C2-C3-C4-O3 | -80.7 (9) | 68.4 | 70.1 | 67.4 | 69.8 | 64.3 | 67.3 |
| C2-C3-C4-N2 | 95.9 (8) | -111.0 | -108.0 | -112.4 | -108.3 | -116.2 | -112.1 |
| O5-C5-C6-O6 | -11.4 (9) | -9.9 | -11.4 | -10.225 | -11.1 | -9.10 | -6.5 |
| O4-C5-C6-O6 | 170.0 (6) | 170.3 | 169.4 | 169.9 | 169.6 | 170.7 | 173.5 |
| O5-C5-C6-C7 | 111.3 (8) | 110.9 | 110.9 | 112.8 | 111.3 | 114.3 | 116.4 |
| O4-C5-C6-C7 | -67.4 (8) | -67.1 | -68.3 | -67.1 | -67.9 | -65.8 | -63.6 |
| O6-C6-C7-O7 | 70.9 (7) | 64.5 | 63.3 | 63.5 | 62.4 | 66.7 | 66.9 |
| C5-C6-C7-O7 | -51.2 (8) | -58.2 | -58.8 | -59.7 | -59.8 | -56.7 | -55.7 |
| O6-C6-C7-C8 | -46.4 (8) | -56.0 | -57.3 | -57.4 | -58.4 | -55.0 | -55.2 |
| C5-C6-C7-C8 | -168.5 (6) | -178.8 | -179.3 | 179.4 | 179.3 | -178.5 | -177.9 |
| O7-C7-C8-O8 | -0.7 (9) | 3.6 | -3.8 | 4.1 | -3.6 | 2.9 | -5.4 |
| C6-C7-C8-O8 | 120.3 (7) | 123.6 | 117.5 | 124.4 | 117.7 | 124.3 | 117.4 |
| O7-C7-C8-O9 | 178.5 (6) | -178.2 | 176.3 | -177.7 | 176.3 | -178.9 | 174.4 |
| C6-C7-C8-O9 | -60.6 (8) | -58.1 | -62.5 | -57.4 | -62.3 | -57.5 | -62.8 |
| **$R^2$** | | **0.78977** | **0.78874** | **0.58333** | **0.79006** | **0.79005** | **0.7965** |

LALT molekülü için Tablo 5.3.'te verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açı (°) sonuçlarının tüm taban setlerinde uyumlu olduğunu söyleyebilmektedir. Doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre deneysel ve teorik verilerin en uyumlu olduğu taban setin 6-311++G(d,p) olduğu görülmektedir. Asparajin içeren tüm moleküller için yapılan hesaplamalarda, moleküllerin deneysel geometrik yapıları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerine göre hesaplanan teorik geometrik yapıları büyük farklılıklar göstermemektedir. Aynı taban sette HF ve B3LYP metotlarına göre bir miktar değişiklik olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle bu çalışmanın, LALT hariç diğer Asparajin içeren moleküller için geometrik yapı sonuçlarının HF ve B3LYP metotlarına göre 6-311++G(d,p) taban setinde verilmesi yeterli bulunmuştur.

LALT ($C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$) molekülünde O—H···O, N—H···O ve C—H···O hidrojen bağı etkileşimleri bulunmaktadır [10]. LALT molekülünde bulunan hidrojen bağlarının (N—H, C—H ve O—H) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir. Asparajin zincirinin $-NH_2$ amin grubu olan N1 atomu bir H ile daha bağ yaparak $-NH_3^+$ yapıya ve -COOH karboksilik asit grubunda bulunan O1 atomu H bağını kopartarak $-COO^-$ yapıya sahip olmuştur. B3LYP metodunda O4'e bağlı hidrojen atomu, O1 atomu tarafından çekilerek O4—H bağı kopartılmış görünmektedir. Fakat O1-H arasında bir bağ da oluşmamıştır. O4—H arasındaki uzaklık ise hidrojen bağı uzaklığı olarak kabul edilebilir bir bağ uzunluğu olarak hesaplanmıştır. Asparajin zincirinde bulunan C—N bağ uzunlukları da tıpkı hidrojen bağları gibi sonuçlar vermiş ve deneysel bağ uzunlukları ile teorik bağ uzunlukları çok yakın olmasına rağmen deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel sonuçlarla daha uyumludur. LALT molekülüne ait C—O bağlarının deneysel bağ uzunlukları genelde teorik bağ uzunluklarından daha büyüktür. C1—O2 bağının deneysel bağ uzunluğu HF yöntemi ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır. C8—O9 atomları arasındaki deneysel bağ uzunluğu ise teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarından daha kısadır. Tartarik asit molekülünde bulunan —COOH fonksiyonel grubundaki C5—O5 çift bağının teorik uzunluğu ise, HF metodunda

deneysel veriden daha kısa iken B3LYP metodunda deneysel veriden daha uzun olarak hesaplanmıştır. LALT molekülüne ait karakteristik C—C bağ uzunluklarına bakıldığında ise genelde deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısa olduğu görülmektedir. Tartarik asit molekülünde fonksiyonel gruba bağlı olan C7—C8 ve Asparajin zincirinde bulunan C2—C3 (Cα—R veya Cα—Cβ) bağlarında ise deneysel bağ uzunluklarının daha büyük olduğu görülmektedir. Tartarik asit molekülünde bulunan -COOH fonksiyonel grubundaki C5—C6 bağının teorik uzunluğu ise HF metodunda deneysel bağdan daha kısa ve B3LYP metodunda deneysel bağdan daha uzun olarak hesaplanmıştır.

LALT molekülünde bulunan C1, C4, C5 ve C8 atomlarının komşu atomlarla yaptığı teorik ve deneysel açıların yaklaşık olarak 120 $^{o}$ olduğu tablodan görülmektedir. Bu nedenle adı geçen bu atomların $sp^2$ hibritleşmesi yaptığı belirlenmiştir. C2, C3, C6, ve C7 atomlarının komşu atomları ile yaptığı deneysel ve teorik açı değerleri 109 $^{o}$ civarındadır ve bu C atomları $sp^3$ hibritleşmesi yapmaktadır. Asparajin zincirinde bulunan N1 atomunun komşu atomlarla yaptığı deneysel ve teorik açı değerleri 109 $^{o}$ civarındadır ve N1 atomu da $sp^3$ hibritleşmesi yapmaktadır.

Dihedral açılar, ortada bulunan iki atomu merkez atomlar kabul ederek bu iki atoma bağlı diğer atomlarla oluşturulan düzlemlerin arasında oluşan açıdır. İncelenen yapının bir kısmının düzlemde olup olmadığını gösterir. 0˚ ve 180˚ olarak verilen dihedral açılar yapıların aynı düzlemde olduğunu, diğer açı değerleri ise bu düzlemden ne kadar saptığını gösterir. Moleküller arası etkileşmeler, bir molekülün katı, sıvı veya gaz halinde olacağını belirleyen en önemli parametredir. Molekülün geometrisi katı, sıvı ve gaz hallerine göre değişiklik göstermektedir. Tablodaki deneysel dihedral açı değerleri ile teorik dihedral açı değerleri karşılaştırıldığında moleküllerin aynı düzlemsel yapıda olmadığı görülmektedir. Deneysel X-ışını kristal verileri alınırken moleküller üç boyutta düzenli olarak dizilmiş haldedir ve hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşmeler bu veriler üzerinde etkili olmaktadır. Teorik hesaplamalar da ise molekül gaz fazında tek başına izole edilmiş olarak ele alınmakta ve moleküller arası etkileşmeler hesaba katılmamaktadır. Katı hal yapısında

moleküller arası etkileşmeler daha kuvvetlidir, bu nedenle teorik sonuçlar gaz ve sıvı hallerdeki deneysel veriler ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir.

LALT molekülündeki deneysel dihedral açı değerlerinin teroik açı değerleri ile genelde yakın değerler olduğu Tablo 5.3.'ten görülmektedir. N1—C2—C3—C4, C1—C2—C3—C4, C2—C3—C4—O3 ve C2—C3—C4—N2 arasındaki deneysel ve teorik dihedral açıların değerleri birbirine uyumlu iken yönlerinin uyumsuz olduğu, O7—C7—C8—O9 atomları arasındaki deneysel ve B3LYP metodu ile hesaplanan teorik dihedral açı değerleri yakın ve aynı yönlü iken, HF metodu ile hesaplanan teorik dihedral açı değerlerinin zıt yönlü olduğu görülmektedir.

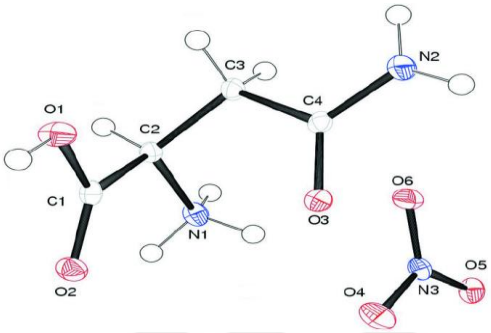
Ortaklanmamış elektron çifti taşıyan, yüksek elektronegatiflikte bir atoma bağlı bir H atomu, komşu molekülün yüksek elektronegatiflikte bir atomu tarafından eş zamanlı olarak çekildiğinde oluşan hidrojen bağı moleküller arası etkileşimlerin en kuvvetlisidir. H bağı oluşumunda, H atomunun kovalent olarak bağlandığı yüksek elektronegatiflikteki atom, bağ elektronlarını kendine doğru çekerek, hidrojen çekirdeğini yalnız bırakır. Elektronsuz kalan bu çekirdek komşu moleküldeki elektronegatif atomun ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilir. Böylece H atomu, iki molekül arasında köprü görevi görerek moleküller arası etkileşmeyi arttırır. Bu nedenle moleküller için hidrojen bağının oluşması önemlidir. Moleküler içi —O···H etkileşimi, deneysel olarak -67,4˚ bulunan O4—C5—C6—C7 atomları arasındaki dihedral açıyı —O2···H etkileşimi ile B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda teorik olarak -63,6˚ hesaplanmasına neden olmuştur. —O2···H etkileşimi ile C5—O4—H arasındaki deneysel bağ açısı 109,5˚ iken bu açı değerleri teorik olarak daha büyük hesaplanmıştır. Moleküler içi zayıf etkileşimler bile moleküllerin konformasyonları üzerinde önemli etkiler oluşturmaktadır.

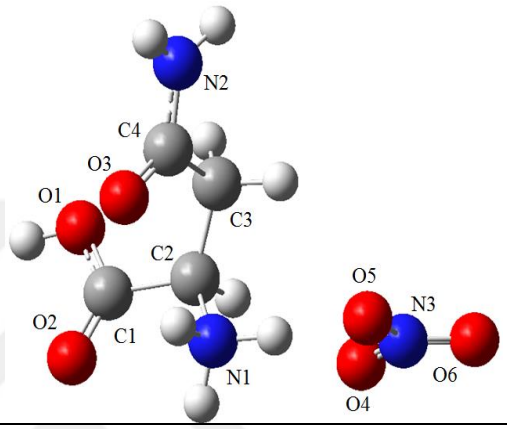
### 5.1.2. LASN kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN, + ve – iyonların kovalent bağ oluşturmadan bir arada durması ile oluştuğu için asit-amin kompleks yapısındadır. LASN molekülü Gaussian 09W programında 102 elektron 349 taban, 549 ilkel

Gaussian ve 362 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. LASN kompleksi için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (º) ve dihedral açıları (º) Tablo 5.4.'te listelenmiştir.

Tablo 5.4. LASN molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [14] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [14] | **6-311++G(d.p)** | |
| C1-C2 | 1.5198 (17) | 1.5169 | 1.5308 | N3-O5 | 1.2397 (15) | 1.1843 | 1.2044 |
| C2-C3 | 1.5218 (18) | 1.5273 | 1.5328 | N3-O6 | 1.2599 (15) | 1.2548 | 1.2268 |
| C3-C4 | 1.5072 (18) | 1.5172 | 1.5247 | C2-N1 | 1.4898 (17) | 1.4788 | 1.4725 |
| C2-H | 1.0000 | 1.0823 | 1.0957 | C4-N2 | 1.3205 (18) | 1.3413 | 1.3586 |
| C3-H | 0.9900 | 1.0827 | 1.0919 | N1-H | 0.899 (15) | 1.0053 | - |
| C3-H | 0.9900 | 1.0852 | 1.0938 | N1-H | 0.903 (14) | 1.0549 | 1.0213 |
| C1-O1 | 1.3107 (16) | 1.3172 | 1.3513 | N1-H | 0.907 (15) | 1.0084 | 1.0189 |
| C1-O2 | 1.2173 (16) | 1.1806 | 1.2036 | N2-H | 0.893 (16) | 0.9944 | 1.0189 |
| C4-O3 | 1.2494 (16) | 1.2024 | 1.2237 | N2-H | 0.850 (16) | 0.9921 | 1.0213 |
| O1-H | 0.845 (16) | 0.9474 | 0.9697 | O4-H | - | - | 1.04963 |
| N3-O4 | 1.2608 (14) | 1.2251 | 1.3611 | **$R^2$** | | **0.9564** | **0.5711** |
| **Bağ açıları (°)** | | | | **Bağ açıları (°)** | | | |
| C1-O1-H | 111.7 (11) | 109.5 | 107.5 | C1-C2-C3 | 113.09 (9) | 115.67 | 114.27 |
| H-N1-H | 106.6 (13) | 110.8 | 105.8 | C3-C2-N1 | 111.74 (8) | 111.27 | 111.85 |
| C2-N1-H | 111.5 (10) | 109.5 | 108.4 | C1-C2-N1 | 109.57 (9) | 107.97 | 110.83 |
| H-N1-H | 111.3 (14) | 108.6 | 111.5 | C2-C3-C4 | 113.02 (9) | 112.64 | 113.40 |
| C2-N1-H | 113.6 (9) | 110.2 | 115.8 | C3-C4-N2 | 116.35 (10) | 116.04 | 115.36 |
| C2-N1-H | 108.9 (9) | 109.0 | 107.4 | N2-C4-O3 | 123.27 (11) | 123.00 | 122.28 |
| H-N1-H | 104.7 (13) | 108.7 | 107.5 | C3-C4-O3 | 120.38 (10) | 120.97 | 122.35 |
| C4-N2-H | 120.7 (11) | 122.0 | 122.4 | N1-C2-H | 107.00 | 106.14 | 107.45 |
| H-N2-H | 119.9 (15) | 118.8 | 118.9 | C1-C2-H | 107.00 | 107.30 | 105.38 |
| C4-N2-H | 118.8 (10) | 118.6 | 118.6 | C3-C2-H | 107.00 | 108.01 | 106.52 |
| O4-N3-O6 | 118.68 (9) | 117.18 | 117.19 | C2-C3-H | 109.00 | 108.55 | 108.10 |

Tablo 5.4. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ açıları (°)** | [14] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ açıları (°)** | [14] | **6-311++G(d.p)** | |
| O5-N3-O6 | 120.55 (9) | 120.23 | 127.04 | H-C3-H | 108.00 | 107.58 | 106.83 |
| O4-N3-O5 | 120.76 (9) | 122.59 | 115.77 | C4-C3-H | 109.00 | 110.02 | 109.70 |
| C2-C1-O1 | 111.14 (9) | 112.38 | 112.47 | C4-C3-H | 109.00 | 108.95 | 109.25 |
| O1-C1-O2 | 126.15 (10) | 124.37 | 123.24 | C2-C3-H | 109.00 | 108.96 | 109.34 |
| C2-C1-O2 | 122.67 (10) | 123.15 | 124.18 | **$R^2$** | | **0.9150** | **0.8761** |
| **Dihedral açılar (°)** | | | | **Dihedral açılar (°)** | | | |
| O1-C1-C2-N1 | 170.37 (9) | 164.58 | 162.75 | N1-C2-C3-C4 | -67.79 (11) | -63.09 | -64.17 |
| O1-C1-C2-C3 | 45.00 (12) | 39.20 | 35.27 | C1-C2-C3-C4 | 56.40 (11) | 60.58 | 62.78 |
| O2-C1-C2-N1 | -11.93 (15) | -18.73 | -20.93 | C2-C3-C4-O3 | 0.35 (14) | 7.48 | 10.11 |
| O2-C1-C2-C3 | -137.30 (11) | -144.11 | -148.40 | C2-C3-C4-N2 | 179.75 (10) | 172.79 | 170.64 |
| | | | | **$R^2$** | | **0.9920** | **0.9828** |

LASN molekülü için Tablo 5.4.'te verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å) sonuçlarının HF metodunda daha uyumlu olduğu görülmektedir. B3LYP metodunda ise Asparajin zincirinde bulunan N1 atomuna bağlı H atamlarından birinin N1—H bağını koparark Nitrik asit molekülüne ait Oksijen atomlarından biri ile O4—H bağı yaptığı ve bu nedenle deneysel sonuçlar ile uyumun az olduğu görülmektedir. N1—H ve O4—H bağları dışında ise deneysel ve teorik bağ uzunluklarının korelasyon katsayısı ($R^2$), HF ve B3LYP metotları için sırasıyla 0.9538 ve 0.9556 olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu deneysel bağ uzunluklarına daha yakın sonuçlar vermektedir. Doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre bağ açıları (°) ve dihedral açı (°) sonuçlarının HF metodunda daha uyumlu olduğunu görülmektedir.

LASN molekülünü ($C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$) yapısal olarak bir arada tutan O—H···O, N—H···O ve C—H···O etkileşmeleridir [14]. LASN molekülünde bulunan hidrojen bağlarının (N—H, C—H ve O—H) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir. Asparajin zincirinde bulunan C—N bağ uzunluklarından $-NH_3$ amino asitin Cα—Amin grubu arasındaki C2—N1 bağının deneysel bağ uzunluğu teorik bağ uzunluğundan daha büyük iken, $NH_2$ fonksiyonel grubuna bağlanan C4—N2 bağının deneysel bağ uzunluğu teorik bağ uzunluğundan daha kısadır ve HF metodu deneysel sonuçlarla daha uyumludur. LASN molekülündeki Asparajin zincirinde bulunan C—O

bağ uzunluklarına bakıldığında C1—O2 ve C4—O3 ikili bağlarının deneysel uzunlukları teroik bağ uzunluklarından büyüktür ve B3LYP metodu deneyle daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Amino asitin karboksilik asit grubunda bulunan C1—O1 tekli bağının deneysel uzunluğu ise teroik uzunluğundan daha kısadır ve HF metodu daha uyumludur. LASN molekülündeki N—O bağ uzunlukları için genelde deneysel verilerin daha büyük olduğu görülmektedir. Nitrik asit molekülünde bulunan N3—O4 bağ uzunluğunun B3LYP metodunda hesaplanan teroik bağ uzunluğu O4 atomu bir hidrojen atomu ile O4—H bağı yaptığı için deneysel bağ uzunluğundan farkedilir derecede büyüktür. LASN molekülünün Asparajin zincirine ait karakteristik C—C bağ uzunluklarına bakılırsa genelde deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır. Amino asitin Cα—COOH arasında oluşan C1—C2 teorik bağ uzunluğu ise HF metodunda deneysel veriden daha kısa, B3LYP metodunda ise deneysel veriden daha büyük olarak hesaplanmıştır. LASN molekülünde bulunan C—C deneysel bağ uzunlukları HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluklarına daha uyumludur.

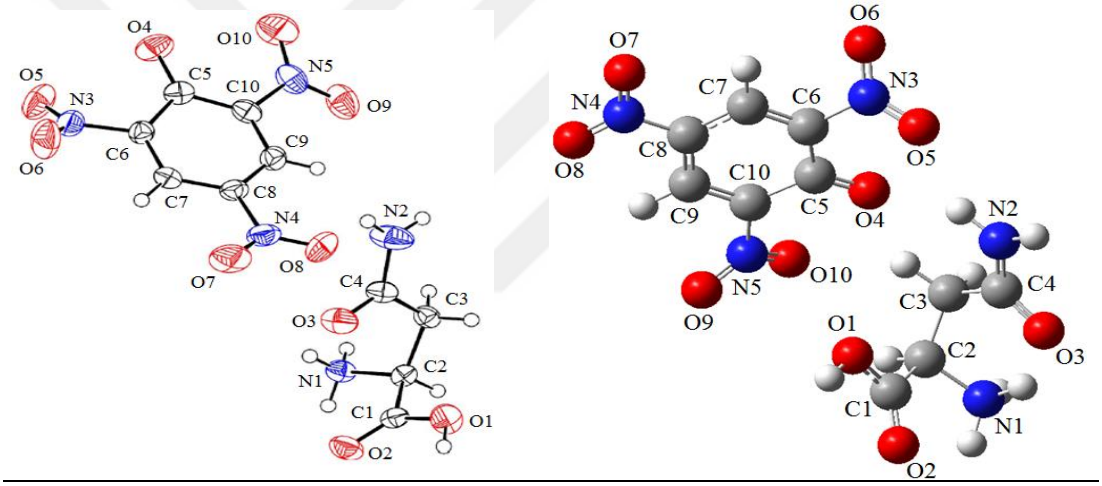
C1 ve C4 atomlarının komşu atomları ile yaptıkları deneysel ve teorik açı değerleri 120° civarındadır ve bu atomların $sp^2$ hibritleşmesi yaptığı anlaşılmaktadır. Benzer şekilde C2 ve C3 atomlarının yapmış olduğu açılar ise yaklaşık olarak 109° değerindedir ve bu atomların $sp^3$ hibritleşmesi yaptığını söyleyebiliriz. N1 atomunun komşu atomları ile yaptığı açılar yaklaşık 109° iken N2 ve N3 atomlarının yaptığı açılar ise yaklaşık 120° değerindedir ve N1 atomunun $sp^3$, N2 ve N3 atomlarının ise $sp^2$ hibritleşmesi yaptığı deneysel ve teorik açı değerlerine bakılarak anlaşılmaktadır.

LASN molekülündeki deneysel dihedral açı değerlerinin teroik açı değerleri ile genelde yakın ve aynı yönlü değerler olduğu Tablo 5.4.'ten görülmektedir. C2—C3—C4—N2 atomları arasındaki deneysel ve teorik dihedral açıların sayısal değerleri birbirine yakın iken yönleri uyumsuzdur. C1—C2—C3—C4 atomları arasındaki deneysel ve teorik dihedral açı değerleri uyumlu olduğundan N2 atomunun teorik optimizsyonda deneysel yapı ile aynı düzlemde olmadığı anlaşılmaktadır.

### 5.1.3. LASP kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP, + ve – iyonların kovalent bağ oluşturmadan bir arada durması ile oluştuğu için asit-amin kompleks yapısındadır. LASP molekülü Gaussian 09W programında 186 elektron 627 taban, 999 ilkel Gaussian ve 652 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. LASP kompleksi için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°) Tablo 5.5.'te listelenmiştir.

Tablo 5.5. LASP molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları(Å)** | [16] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [16] | **6-311++G(d.p)** | |
| C1-O2 | 1.203 (2) | 1.185 | 1.209 | C5-C6 | 1.442 (3) | 1.451 | 1.452 |
| C1-O1 | 1.309 (2) | 1.300 | 1.315 | C5-C10 | 1.445 (3) | 1.451 | 1.450 |
| O1-H | 0.8200 | 0.949 | 0.987 | C6-C7 | 1.368 (3) | 1.371 | 1.368 |
| C1-C2 | 1.516 (3) | 1.526 | 1.535 | C6-N3 | 1.463 (3) | 1.451 | 1.466 |
| C2-N1 | 1.487 (2) | 1.500 | 1.503 | N3-O5 | 1.211 (3) | 1.192 | 1.213 |
| C2-C3 | 1.525 (3) | 1.526 | 1.553 | N3-O6 | 1.226 (3) | 1.194 | 1.243 |
| C2-H | 0.9800 | 1.083 | 1.090 | C7-C8 | 1.383 (3) | 1.383 | 1.401 |
| C3-C4 | 1.508 (3) | 1.519 | 1.526 | C7-H | 0.9300 | 1.071 | 1.082 |
| C3-H | 0.9700 | 1.088 | 1.094 | C8-C9 | 1.379 (3) | 1.392 | 1.388 |
| C3-H | 0.9700 | 1.077 | 1.090 | C8-N4 | 1.454 (3) | 1.439 | 1.455 |
| N1-H | 0.8900 | 1.032 | 1.140 | N4-O7 | 1.217 (3) | 1.192 | 1.230 |
| N1-H | 0.8900 | 1.005 | 1.029 | N4-O8 | 1.226 (3) | 1.191 | 1.228 |
| N1-H | 0.8900 | 1.009 | 1.016 | C9-C10 | 1.377 (3) | 1.362 | 1.385 |
| C4-O3 | 1.218 (3) | 1.224 | 1.263 | C9-H | 0.9300 | 1.071 | 1.081 |
| C4-N2 | 1.328 (3) | 1.315 | 1.314 | C10-N5 | 1.448 (3) | 1.456 | 1.460 |

Tablo 5.5. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları(Å)** | [16] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [16] | **6-311++G(d.p)** | |
| N2-H | 0.8600 | 0.995 | 1.011 | N5-O9 | 1.217 (3) | 1.190 | 1.226 |
| N2-H | 0.8600 | 1.005 | 1.036 | N5-O10 | 1.229 (2) | 1.191 | 1.232 |
| C5-O4 | 1.251 (2) | 1.218 | 1.253 | **$R^2$** | | **0.9553** | **0.9575** |
| **Bağ açıları (°)** | | | | **Bağ açıları (°)** | | | |
| C1-O1-H | 109.5 | 110.64 | 113.94 | C6-C5-O4 | 121.8 (2) | 124.56 | 121.53 |
| O2-C1-O1 | 125.8 (2) | 125.68 | 127.89 | C10-C5-O4 | 126.3 (2) | 123.41 | 126.83 |
| C2-C1-O2 | 123.2 (2) | 121.23 | 122.07 | C6-C5-C10 | 111.84 (16) | 112.04 | 111.64 |
| C2-C1-O1 | 110.9 (2) | 113.06 | 110.04 | C5-C6-C7 | 124.69 (18) | 123.71 | 125.86 |
| C1-C2-N1 | 108.4 (2) | 105.27 | 107.14 | C7-C6-N3 | 115.94 (18) | 116.13 | 118.80 |
| C3-C2-N1 | 110.71 (14) | 110.50 | 111.35 | C5-C6-N3 | 119.34 (16) | 120.13 | 115.28 |
| C1-C2-C3 | 113.82 (17) | 116.69 | 111.96 | O5-N3-O6 | 123.2 (2) | 123.05 | 124.06 |
| N1-C2-H | 107.9 | 108.52 | 109.57 | C6-N3-O5 | 119.4 (2) | 119.38 | 118.36 |
| C1-C2-H | 107.9 | 106.21 | 107.74 | C6-N3-O6 | 117.4 (2) | 117.58 | 117.54 |
| C3-C2-H | 107.9 | 109.29 | 109.01 | C6-C7-C8 | 118.62 (19) | 119.90 | 118.11 |
| C2-C3-C4 | 112.30 (16) | 112.17 | 114.12 | C6-C7-H | 120.7 | 120.04 | 121.79 |
| C4-C3-H | 109.1 | 107.17 | 105.64 | C8-C7-H | 120.7 | 120.05 | 120.09 |
| C2-C3-H | 109.1 | 108.76 | 108.71 | C7-C8-C9 | 121.40 (17) | 120.42 | 120.74 |
| C4-C3-H | 109.1 | 112.16 | 111.09 | C9-C8-N4 | 119.45 (18) | 119.81 | 119.90 |
| C2-C3-H | 109.1 | 109.44 | 109.47 | C7-C8-N4 | 119.0 (2) | 119.77 | 119.36 |
| H-C3-H | 107.9 | 106.92 | 107.51 | O7-N4-O8 | 123.8 (2) | 124.28 | 124.36 |
| C2-N1-H | 109.5 | 111.89 | 104.08 | C8-N4-O7 | 118.6 (2) | 117.90 | 117.61 |
| C2-N1-H | 109.5 | 110.26 | 107.45 | C8-N4-O8 | 117.6 (2) | 117.83 | 118.03 |
| H-N1-H | 109.5 | 110.07 | 108.94 | C8-C9-C10 | 119.17 (19) | 119.55 | 120.12 |
| C2-N1-H | 109.5 | 105.26 | 113.20 | C10-C9-H | 120.4 | 120.19 | 119.83 |
| H-N1-H | 109.5 | 109.47 | 112.82 | C8-C9-H | 120.4 | 120.25 | 120.04 |
| H-N1-H | 109.5 | 109.77 | 110.04 | C5-C10-C9 | 123.8 (2) | 124.23 | 123.39 |
| O3-C4-N2 | 122.9 (2) | 124.34 | 123.33 | C9-C10-N5 | 115.85 (19) | 116.64 | 116.43 |
| O3-C4-C3 | 120.51 (17) | 118.86 | 118.85 | C5-C10-N5 | 120.31 (17) | 119.13 | 120.19 |
| C3-C4-N2 | 116.6 (2) | 116.78 | 117.74 | O9-N5-O10 | 122.4 (2) | 123.93 | 123.69 |
| C4-N2-H | 120.0 | 118.68 | 118.85 | C10-N5-O9 | 118.60 (18) | 117.54 | 118.06 |
| C4-N2-H | 120.0 | 121.42 | 122.18 | C10-N5-O10 | 119.0 (2) | 118.50 | 118.24 |
| H-N2-H | 120.0 | 119.43 | 118.10 | **$R^2$** | | **0.9396** | **0.9134** |
| **Dihedral açılar (°)** | | | | **Dihedral açılar (°)** | | | |
| O2-C1-C2-N1 | 9.4 (3) | -21.73 | 9.02 | C6-C7-C8-C9 | -1.4 (3) | -2.43 | -2.05 |
| O1-C1-C2-N1 | -173.3 (2) | 160.16 | -170.83 | C6-C7-C8-N4 | 174.40 (19) | 178.52 | 178.58 |
| O2-C1-C2-C3 | 133.0 (2) | -144.65 | -113.33 | C9-C8-N4-O7 | 171.9 (2) | -179.88 | 179.67 |
| O1-C1-C2-C3 | -49.7 (2) | 37.23 | 66.82 | C7-C8-N4-O7 | -3.9 (3) | -0.82 | -0.95 |
| N1-C2-C3-C4 | 67.7 (2) | -58.79 | -32.06 | C9-C8-N4-O8 | -7.7 (3) | 0.09 | -0.28 |
| C1-C2-C3-C4 | -54.6 (2) | 61.39 | 87.85 | C7-C4-N2-O5 | 176.5 (2) | 179.14 | 179.10 |
| C2-C3-C4-O3 | 11.0 (3) | 36.96 | 41.50 | C3-C8-C9-C10 | 3.9 (3) | -0.26 | -1.39 |
| C2-C3-C4-N2 | -169.8 (2) | -144.41 | -141.76 | N4-C8-C9-C10 | -171.9 (2) | 178.79 | 177.99 |
| O4-C5-C6-C7 | -169.9 (2) | -178.93 | 176.25 | C8-C9-C10-C5 | -0.2 (3) | 3.83 | 2.74 |
| C10-C5-C6-C7 | 7.9 (3) | 1.42 | -3.13 | C8-C9-C10-N5 | 178.09 (18) | -176.52 | -177.29 |
| O4-C5-C6-N3 | 7.9 (3) | 3.12 | -0.99 | O4-C5-C10-C9 | 172.5 (2) | 176.09 | -179.94 |

Tablo 5.5. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dihedral açılar (°)** | [16] | **6-311++G(d.p)** | | **Dihedral açılar (°)** | [16] | **6-311++G(d.p)** | |
| C10-C5-C6-N3 | -174.28 (18) | -176.53 | 179.63 | C6-C5-C10-C9 | -5.2 (3) | -4.25 | -0.60 |
| C7-C6-N3-O5 | -149.7 (2) | 152.21 | 116.56 | O4-C5-C10-N5 | -5.7 (3) | -3.55 | 0.09 |
| C5-C6-N3-O5 | 32.3 (3) | -29.69 | -65.99 | C6-C5-C10-N5 | 176.56 (18) | 176.10 | 179.42 |
| C7-C6-N3-O6 | 29.2 (3) | -27.50 | -65.68 | C9-C10-N5-O9 | 18.7 (3) | -31.97 | -27.76 |
| C5-C6-N3-O6 | -148.8 (2) | 150.61 | 111.77 | C5-C10-N5-O9 | -162.9 (2) | 147.70 | 152.22 |
| C5-C6-C7-C8 | -5.0 (3) | 1.73 | 4.50 | C9-C10-N5-O10 | -160.9 (2) | 146.07 | 151.10 |
| N3-C6-C7-C8 | 177.13 (18) | 179.76 | -178.35 | C5-C10-N5-O10 | 17.5 (3) | -34.25 | -28.93 |
| | | | | **$R^2$** | | **0.9833** | **0.9480** |

LASP molekülü için Tablo 5.5.'te verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açı (°) sonuçlarının çok uyumlu olduğunu görülmektedir. Genel olarak HF metodu deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir.

LASP molekülünde ($C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$) O—H···O ve N—H···O etkileşimleri bulunmaktadır [16, 18]. LASP molekülünde bulunan hidrojen bağlarının (N-H, C—H ve O—H) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir. Asparajin zincirinde bulunan C—N bağ uzunluklarından amino asitin Cα atomunu amin grubuna bağlanan C2—N1 bağının deneysel bağ uzunluğu teorik bağ uzunluğundan daha kısa iken, $NH_2$ fonksiyonel grubuna bağlanan C4—N2 bağının deneysel bağ uzunluğu teorik bağ uzunluğundan daha büyüktür ve HF metodu deneysel sonuçlarla daha uyumludur. Pikrik asit halkasında bulunan NO2 fonksiyonel grubuna bağlı C—N bağ uzunluklarından C6—N3 ve C8—N4 bağlarının deneysel bağ uzunlukları HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır ve B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerle daha uyumludur. C10—N5 atomları arasındaki deneysel bağ uzunluğu ise teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarından kısadır. LASP molekülünde bulunan C—O bağ uzunluklarına bakıldığında C1—O1, C1—O2 ve C5—O4 atomları arasındaki bağlarının deneysel uzunlukları HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır ve B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerle daha uyumludur. C4—O3 bağının deneysel uzunluğu ise teroik

uzunluğundan daha kısadır ve HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluğu deneysel bağ uzunluğuna daha yakındır. Pikrik asit molekülünde NO2 fonksiyonel grubu içinde bulunan N—O deneysel bağ uzunlukları HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır ve B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerle daha uyumludur. LASP molekülünün Asparajin zincirine ait karakteristik C—C bağ uzunluklarına bakılırsa, deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deney ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Pikrik asit molekülüne ait C—C deneysel bağ uzunlukları teroik bağ uzunluklarından kısadır. Sadece C9—C10 bağının deneysel bağ uzunluğu HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan kısa fakat B3LYP metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan fazladır.

Tablo 5.5.'te bulunan deneysel ve teorik bağ açıları (°) birbiri ile çok uyumludur. Pikrik asit molekülünde bulunan C ve N atomları ve Asparajin zincirinde bulunan C1, C4 ve N2 atomlarının yaptığı bağ açıları incelendiğinde $sp^2$ hibritleşmesi yaptığı görülmektedir. C2, C3 ve N1 atomları ise bağ açı değerlerine göre $sp^3$ hibritleşmesi yapmaktadır.

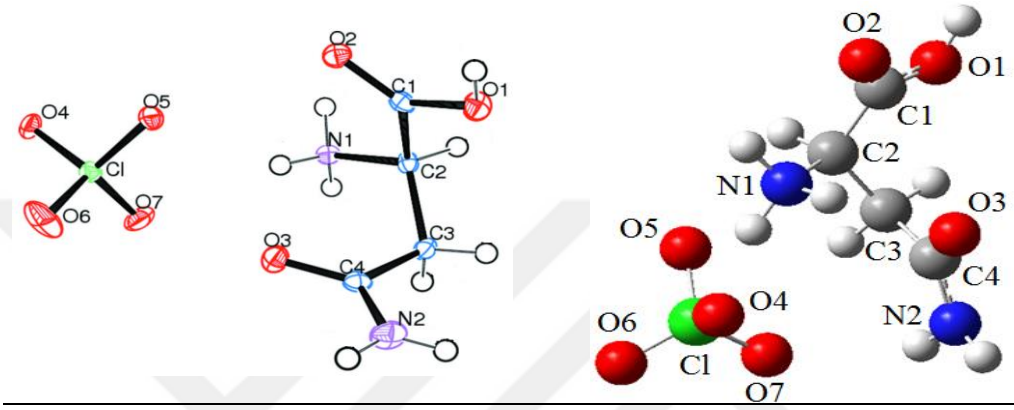
Dihedral açıların (°) deneysel değerleri ile teorik değerleri birbirine uyumlu olmakla birlikte deneysel ve teorik yapılarda atomların aynı düzlemlerde olmadığı görülmektedir. Teorik olarak HF ve B3LYP metotları ile yapılan optimizasyonlarda dihedral açı değerlerinin yön olarak uyumsuz olduğu ve O2—C1—C2—N1, O4—C5—C6—C7, C10—C5—C6—N3, N3—C6—C7—C8 ve O4—C5—C10—C9 atomları arasındaki deneysel dihedral açılar HF metodu ile daha uyumlu iken O1—C1—C2—N1 ve O4—C5—C10—C9 atomları arasındaki deneysel dihedral açı değerleri B3LYP metodu ile uyumludur.

### 5.1.4. LASPC kompleksinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC, + ve – iyonların kovalent bağ oluşturmadan bir arada durması ile oluştuğu için asit-amin kompleks yapısındadır. LASPC molekülü Gaussian 09W programında 120 elektron 379 taban, 602 ilkel

Gaussian ve 393 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. LASPC kompleksi için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (º) ve dihedral açıları (º) Tablo 5.6.'da listelenmiştir.

Tablo 5.6. LASPC molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [22] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [22] | **6-311++G(d.p)** | |
| C1-C2 | 1.522 (2) | 1.5198 | 1.5260 | N1-H | 0.8900 | 1.0290 | 1.0705 |
| C2-C3 | 1.527 (2) | 1.5316 | 1.5385 | N1-H | 0.8900 | 1.0109 | 1.0299 |
| C3-C4 | 1.510 (2) | 1.5163 | 1.5245 | N1-H | 0.8900 | 1.0055 | 1.0205 |
| C*l*-O5 | 1.4601 (13) | 1.4699 | 1.4986 | N2-H | 0.8400 | 0.9955 | 1.0105 |
| C*l*-O6 | 1.4239 (15) | 1.4176 | 1.4642 | N2-H | 0.8400 | 0.9968 | 1.0143 |
| C*l*-O4 | 1.4499 (13) | 1.4502 | 1.5397 | C2-N1 | 1.4879 (19) | 1.4892 | 1.4994 |
| C*l*-O7 | 1.4398 (13) | 1.4413 | 1.4968 | C4-N2 | 1.3190 (19) | 1.3378 | 1.3474 |
| C1-O1 | 1.3086 (18) | 1.3121 | 1.3381 | C2-H | 0.9800 | 1.0830 | 1.0934 |
| C1-O2 | 1.2179 (18) | 1.1818 | 1.2052 | C3-H | 0.9700 | 1.0780 | 1.0885 |
| C4-O3 | 1.2511 (18) | 1.2055 | 1.2316 | C3-H | 0.9700 | 1.0835 | 1.0922 |
| O1-H | 0.8200 | 0.9476 | 0.9701 | **$R^2$** | | **0.9785** | **0.9739** |
| **Bağ açıları (°)** | | | | **Bağ açıları (°)** | | | |
| O5-C*l*-O6 | 109.74 (7) | 111.65 | 112.26 | C2-C1-O1 | 110.01 (11) | 112.66 | 112.25 |
| O5-C*l*-O7 | 108.32 (6) | 109.19 | 109.43 | O1-C1-O2 | 126.42 (13) | 124.68 | 124.57 |
| O6-C*l*-O7 | 111.07 (8) | 111.62 | 111.44 | C3-C2-N1 | 113.22 (11) | 111.94 | 111.23 |
| O4-C*l*-O5 | 108.27 (6) | 105.99 | 106.33 | C1-C2-N1 | 108.09 (10) | 106.21 | 106.48 |
| O4-C*l*-O6 | 110.17 (7) | 110.28 | 109.48 | C1-C2-C3 | 112.86 (11) | 116.22 | 116.70 |
| O4-C*l*-O7 | 109.23 (6) | 107.90 | 107.67 | C2-C3-C4 | 113.37 (11) | 112.25 | 111.99 |
| C1-O1-H | 109.00 | 109.72 | 108.22 | N2-C4-C3 | 117.32 (12) | 115.78 | 115.45 |
| C2-N1-H | 109.00 | 108.71 | 107.31 | O3-C4-N2 | 123.53 (13) | 124.26 | 124.25 |
| C2-N1-H | 109.00 | 110.76 | 110.47 | C3-C4-O3 | 119.16 (12) | 119.95 | 120.31 |
| H-N1-H | 109.00 | 109.78 | 111.10 | N1-C2-H | 107.00 | 106.94 | 106.76 |
| H-N1-H | 109.00 | 107.80 | 108.38 | C1-C2-H | 107.00 | 107.20 | 107.51 |

Tablo 5.6. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ açıları (°)** | [22] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ açıları (°)** | [22] | **6-311++G(d.p)** | |
| C2-N1-H | 109.00 | 111.78 | 111.15 | C3-C2-H | 107.00 | 107.88 | 107.70 |
| H-N1-H | 109.00 | 107.89 | 108.29 | H-C3-H | 108.00 | 107.20 | 107.37 |
| C4-N2-H | 117.00 | 117.05 | 117.07 | C2-C3-H | 109.00 | 109.71 | 109.53 |
| H-N2-H | 125.00 | 117.26 | 117.49 | C2-C3-H | 109.00 | 108.28 | 108.38 |
| C4-N2-H | 117.00 | 119.32 | 118.95 | C4-C3-H | 109.00 | 111.59 | 111.62 |
| C2-C1-O2 | 123.57 (12) | 122.55 | 123.09 | C4-C3-H | 109.00 | 107.60 | 107.78 |
| | | | | **$R^2$** | | **0.8649** | **0.8630** |
| **Dihedral açılar (°)** | | | | **Dihedral açılar (°)** | | | |
| C4-C3-C2-H | - | -162.117 | -154.0536 | C1-C2-N1-H | - | 58,4114 | 51,3935 |
| H-C2-C3-H | - | -37.4502 | -29.6667 | C1-C2-N1-H | - | -59,9559 | -66,4595 |
| H-C2-C3-H | - | 79.243 | 87.1849 | C1-C2-N1-H | - | -178,8251 | 175,2006 |
| C1-C2-C3-C4 | - | 77.5338 | 85.0207 | C1-C2-N1-O4 | - | -170,7764 | -179,6821 |
| C1-C2-C3-H | - | -157.7994 | -150.5924 | C2-C3-C4-O3 | - | -26,7619 | -34,6867 |
| C1-C2-C3-H | - | -41.1062 | -33.7408 | C2-C3-C4-N2 | - | 154,6106 | 145,652 |
| C4-C3-C2-N1 | - | -44.7307 | -37.3945 | H-C3-C4-O3 | - | -150,3873 | -157,9039 |
| N1-C2-C3-H | - | 79.9361 | 86.9924 | H-C3-C4-N2 | - | 30,9851 | 22,4349 |
| N1-C2-C3-H | - | -163.3707 | -156.156 | H-C3-C4-O3 | - | 92,277 | 84,4339 |
| C3-C2-C1-O2 | - | -140.6772 | -141.2482 | H-C3-C4-N2 | - | -86,3506 | -95,2274 |
| C3-C2-C1-O1 | - | 42.9205 | 42.2049 | C3-C4-N2-H | - | -23,3645 | -24,0742 |
| O2-C1-C2-H | - | 98.6071 | 97.725 | C3-C4-N2-H | - | -174,614 | -175,1405 |
| O1-C1-C2-H | - | -77.7953 | -78.8219 | O3-C3-N2-H | - | 158,0743 | 156,2796 |
| N1-C2-C1-O2 | - | -15.4436 | -16.3934 | O3-C3-N2-H | - | 6,8247 | 5,2133 |
| N1-C2-C1-O1 | - | 168.1541 | 167.0596 | C2-C1-O1-H | - | 177,8468 | 177,2927 |
| C3-C2-N1-H | - | -173.7743 | 179.5384 | O2-C1-O1-H | - | 1,5346 | 0,8063 |
| C3-C2-N1-H | - | 67.8584 | 61.6854 | C2-N1-O4-*Cl* | - | -29,605 | -17,245 |
| C3-C2-N1-H | - | -51,0108 | -56,6545 | H-N1-O4-*Cl* | - | 97,8269 | 108,8079 |
| C3-C2-N1-O4 | - | -42,9622 | -51,5372 | H-N1-O4-*Cl* | - | -144,7916 | -132,2233 |
| H-C2-N1-H | - | -55,8207 | -63,2316 | H-N1-O4-*Cl* | - | 75,439 | 86,1215 |
| H-C2-N1-H | - | -174,188 | 178,9154 | O5-C*l*-O4-N1 | - | -22,743 | -28,1966 |
| H-C2-N1-H | - | 66,9428 | 60,5755 | O6-C*l*-O4-N1 | - | -143,7415 | -149,6861 |
| O4-N1-C2-H | - | 74,9915 | 65,6928 | O7-C*l*-O4-N1 | - | 94,1155 | 89,0036 |

LASPC molekülü için Tablo 5.6.'da verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre deneysel ve teorik bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) sonuçlarının uyumlu olduğunu görülmektedir .HF metodu ile bulunan teorik sonuçların deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir. Dihedral açıların (°) deneysel verileri literatürde bulunmadığı için karşılaştırma yapılamadı.

LASPC molekülünü ($C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ ) meydana getiren N—H···O, O—H···O ve C—H···O etkileşimleridir [22]. LASPC molekülünde bulunan hidrojen bağlarının

(N—H, C—H ve O—H) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir. Asparajin zincirinde bulunan C—N deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermektedir. Perklorik asitte bulunan C*l*—O bağlarından C*l*—O4, C*l*—O5 ve C*l*—O7 deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha uygun sonuçlar vermektedir. C*l*—O6 bağının deneysel uzunluğu ise HF metodu ile hesaplanan teorik uzunluktan büyük ve B3LYP ile hesaplanan teorik uzunluktan kısadır. B3LYP metodu deneysel veri ile daha uygun sonuç vermektedir. Asparajin zincirine ait C—O deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu ile deneysel verilere daha yakın sonuçlar elde edilmiştir. LASPC molekülünün Asparajin zincirine ait karakteristik C—C bağlarından C2—C3 ve C3—C4 bağlarının deneysel uzunlukları teorik olarak hesaplanan uzunluklardan kısa iken amino asitin Cα—COOH arasındaki C1—C2 bağının teorik uzunluğu HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır. HF metodu deney ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir.

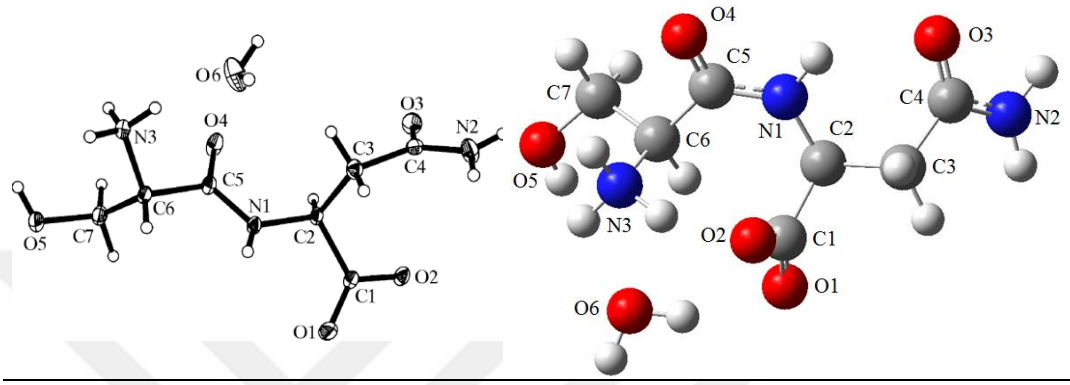
Tablo 5.6.'da verilen deneysel ve teorik bağ açıları (°) incelendiğinde *Cl*, N1, C2 ve C3 atomlarının komşu atomlarla yaptıkları açı değerlerine göre $sp^3$ hibritleşmesi yaparken C1 ve C4 atomlarının ise $sp^2$ hibritleşmesi yaptığı görülmektedir.

### 5.1.5. LSLAS bileşiğinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS, iki amino asit molekülünün aralarında kovalaent bağ (peptit bağı) yapması ile oluştuğu için bileşik yapısındadır. LSLAS molekülü Gaussian 09W programında 126 elektron 457 taban, 711 ilkel Gaussian ve 473 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. LSLAS amin-amin bileşiği için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (º) ve dihedral açıları (º) Tablo 5.7.'de listelenmiştir.

LSLAS molekülü için Tablo 5.7.'de verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre teorik bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğunu görülmektedir.

Tablo 5.7. LSLAS molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [23] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [23] | **6-311++G(d.p)** | |
| C1-C2 | 1.5349 (19) | 1.5513 | 1.5711 | C4-N2 | 1.336 (2) | 1.3492 | 1.3604 |
| C2-C3 | 1.5436 (19) | 1.5369 | 1.5407 | N2-H | 0.83 (3) | 0.9908 | 1.0059 |
| C2-H | 0.93 (2) | 1.0842 | 1.0938 | N2-H | 0.86 (3) | 0.9939 | 1.0088 |
| C3-H | 0.91 (3) | 1.0831 | 1.0923 | C6-C7 | 1.5320 (19) | 1.5260 | 1.5358 |
| C3-H | 0.98 (2) | 1.0841 | 1.0938 | C5-C6 | 1.5336 (19) | 1.5355 | 1.5430 |
| C3-C4 | 1.516 (2) | 1.5167 | 1.5207 | C5-O4 | 1.2315 (18) | 1.2019 | 1.2342 |
| C4-O3 | 1.2413 (19) | 1.1995 | 1.2260 | C6-N3 | 1.4955 (18) | 1.4896 | 1.4987 |
| C1-O2 | 1.2539 (19) | 1.2233 | 1.2371 | C6-H | 0.98 (2) | 1.0763 | 1.0867 |
| C1-O1 | 1.2631 (17) | 1.2382 | 1.2658 | C7-H | 0.97 (2) | 1.0860 | 1.0932 |
| N3-H | 0.87 (3) | 1.0081 | 1.0306 | C7-H | 0.94 (2) | 1.0798 | 1.0916 |
| N3-H | 0.91 (3) | 1.0340 | 1.0725 | C7-O5 | 1.4170 (19) | 1.3983 | 1.4264 |
| N3-H | 0.81 (3) | 1.0064 | 1.0232 | O5-H | 0.82 (3) | 0.9434 | 0.9642 |
| C5-N1 | 1.3372 (18) | 1.3341 | 1.3371 | O6-H | 0.88 (4) | 0.9572 | 1.0153 |
| C2-N1 | 1.4587 (16) | 1.4613 | 1.4735 | O6-H | 0.79 (4) | 0.9410 | 0.9612 |
| N1-H | 0.86 (2) | 0.9993 | 1.0196 | **$R^2$** | | **0.96964** | **0.97613** |
| **Bağ açıları (°)** | | | | **Bağ açıları (°)** | | | |
| C7-O5-H | 114 (2) | 111.03 | 109.43 | H-C7-H | 110 (2) | 108.05 | 108.52 |
| C6-N3-H | 110.8 (16) | 110.71 | 109.91 | N1-C5-O4 | 125.02 (13) | 124.23 | 124.37 |
| C6-N3-H | 108.5 (15) | 109.43 | 109.26 | C6-C5-O4 | 119.83 (12) | 116.69 | 115.74 |
| H-N3-H | 107 (2) | 108.74 | 109.89 | C6-C5-N1 | 115.15 (12) | 119.08 | 119.76 |
| H-N3-H | 110 (2) | 110.73 | 110.64 | C1-C2-N1 | 111.01 (11) | 113.21 | 112.57 |
| C2-N1-C5 | 121.07 (12) | 128.00 | 128.66 | C3-C2-N1 | 109.02 (11) | 109.93 | 109.36 |
| C5-N1-H | 117.7 (15) | 114.26 | 115.24 | C1-C2-C3 | 108.53 (12) | 107.16 | 107.75 |
| C2-N1-H | 119.2 (15) | 116.94 | 115.62 | N1-C2-H | 109.2 (14) | 110.20 | 110.01 |
| C4-N2-H | 120.1 (19) | 118.57 | 118.59 | C1-C2-H | 109.1 (14) | 107.27 | 107.60 |

Tablo 5.7. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ açıları (°)** | [23] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ açıları (°)** | [23] | **6-311++G(d.p)** | |
| C4-N2-H | 121.1 (18) | 122.26 | 122.30 | C2-C3-C4 | 114.41 (12) | 113.02 | 113.87 |
| H-N2-H | 119 (3) | 119.14 | 119.05 | C4-C3-H | 105.3 (15) | 107.62 | 107.92 |
| C7-C6-N3 | 109.67 (11) | 109.55 | 108.65 | C2-C3-H | 108.2 (15) | 107.59 | 107.59 |
| C5-C6-N3 | 108.51 (12) | 107.02 | 105.59 | C4-C3-H | 110.2 (14) | 111.27 | 111.53 |
| C5-C6-C7 | 109.56 (11) | 111.95 | 110.61 | C2-C3-H | 108.7 (14) | 108.97 | 107.97 |
| N3-C6-H | 106.7 (13) | 105.86 | 107.59 | H-C3-H | 110 (2) | 108.26 | 107.74 |
| C7-C6-H | 112.0 (13) | 108.90 | 109.11 | N2-C4-O3 | 123.02 (14) | 122.25 | 121.83 |
| C5-C6-H | 110.3 (14) | 113.31 | 115.03 | C3-C4-O3 | 120.62 (13) | 121.46 | 121.85 |
| C6-C7-O5 | 112.28 (12) | 110.44 | 110.29 | C3-C4-N2 | 116.19 (13) | 116.29 | 116.32 |
| O5-C7-H | 107.0 (14) | 107.19 | 106.41 | O2-C1-O1 | 124.91 (13) | 128.04 | 129.38 |
| C6-C7-H | 109.6 (14) | 110.39 | 110.30 | C2-C1-O2 | 119.34 (12) | 116.42 | 116.23 |
| O5-C7-H | 109.8 (15) | 111.97 | 111.95 | C2-C1-O1 | 115.62 (12) | 115.50 | 114.35 |
| C6-C7-H | 108.5 (15) | 108.77 | 109.32 | H-O6-H | 112.3 (3) | 106.59 | 107.36 |
| | | | | **$R^2$** | | **0.84368** | **0.81128** |
| **Dihedral açılar (°)** | | | | **Dihedral açılar (°)** | | | |
| N3-C6-C5-N1 | 124.40 (13) | 110.42 | 145.25 | C2-N1-C5-O4 | 8.5 (2) | 165.97 | 167.23 |
| C6-C5-N1-C2 | -172.27 (12) | -14.85 | -17.00 | N3-C6-C5-O4 | -56.29 (18) | -70.33 | -38.63 |
| C5-N1-C2-C1 | -153.03 (13) | -35.27 | -33.42 | C7-C6-C5-O4 | 63.42 (17) | 49.71 | 78.73 |
| N1-C2-C1-O2 | -7.36 (19) | -34.91 | -48.36 | C7-C6-C5-N1 | -115.88 (14) | -129.53 | -97.39 |
| N3-C6-C7-O5 | -57.08 (15) | -51.20 | -51.68 | C5-N1-C2-C3 | 87.47 (15) | -155.07 | -153.16 |
| N1-C2-C3-C4 | -169.42 (11) | -61.39 | -57.34 | C1-C2-C3-C4 | 69.55 (15) | 175.20 | -180.00 |
| C2-C3-C4-O3 | 54.70 (19) | 66.70 | 57.96 | C3-C2-C1-O2 | 112.43 (15) | -95.71 | -109.63 |
| C2-C3-C4-N2 | -129.80 (14) | -112.98 | -122.23 | N1-C2-C1-O1 | 176.54 (12) | 142.92 | 129.70 |
| C5-C6-C7-O5 | -176.08 (12) | -169.76 | -167.15 | C3-C2-C1-O1 | -63.66 (15) | 86.47 | 72.31 |

LSLAS molekülünde bulunan hidrojen bağlarının (N—H, C—H ve O—H) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha uygun sonuçlar vermektedir. Asparajin zincirinde bulunan C—N deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha uygun sonuçlar vermektedir. L-Serin amino asitinde Cα atomu ile amin grubu arasında bulunan C6—N3 bağının deneysel bağ uzunluğu HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan büyük ve B3LYP ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan kısadır. Bir amino asidin amin grubuyla, diğerinin karboksilik asit grubunun bir su çekilme tepkimesiyle birbirine bağlanması ile oluşan kimyasal bağa peptit bağ denir. Asparajin ve L-Serin amino asitleri arasında oluşan C5—N1 peptit bağının deneysel uzunluğu teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarından büyüktür ve B3LYP metodu deneysel verilerle daha uyumlu sonuç vermektedir. LSLAS molekülünde bulunan C—O bağ uzunluklarına bakıldığında C1—O2, C7—O5 ve

C4—O3 deneysel bağ uzunlukları teorik hesaplamalardan elde edilen bağ uzunluklarından büyüktür ve B3LYP metodu ile deneysel verilere daha uyumlu sonuçların hesaplandığı görülmektedir. Her iki amino asitin de karboksilik asit grubunda bulunan C1—O1 ve C5—O4 bağlarının deneysel uzunlukları HF metodu ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır ve B3LYP metodu ile elde edilen sonuçlar deneysel verilerle daha uyumludur. LSLAS molekülünün Asparajin zincirine ait karakteristik Cα—COOH arasında bulunan C1—C2 ve amino asitin R grubunda bulunan C3—C4 bağ uzunluklarına bakılırsa, deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deney ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Amino asitin Cα atomu ile R grubu arasında bulunan C2—C3 deneysel bağ uzunluğu ise teorik bağ uzunluklarından büyüktür ve B3LYP metodu ile daha uyumludur. L-Serin amino asitinde Cα—COOH arasında bulunan C5—C6 deneysel bağ uzunluğu teroik bağ uzunluklarından kısa ve HF metodu ile daha uyumlu iken Cα atomu ile R grubu arasında bulunan C6—C7 deneysel bağ uzunluğu ise HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan kısadır ve B3LYP metodu ile daha uyumludur.

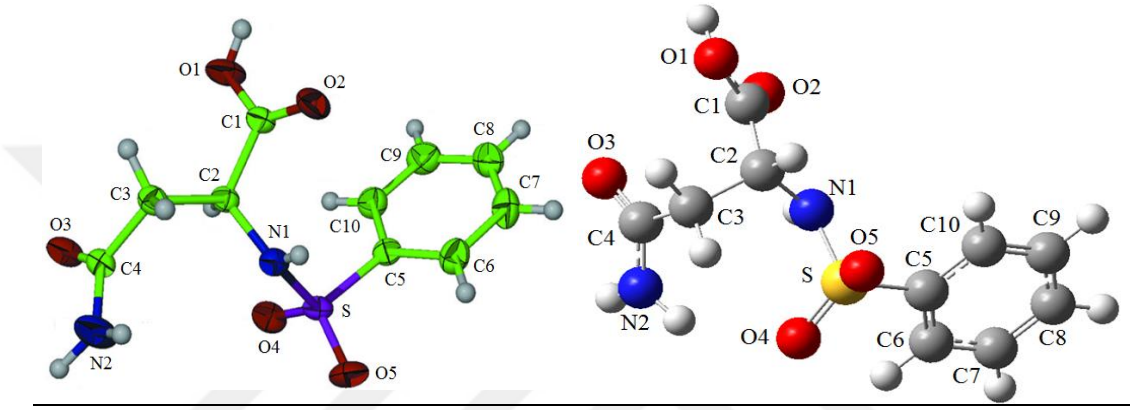
Tablo 5.7.'de verilen bağ açıları (°) değerlerine göre LSLAS molekülünde bulunan C2, C3, C6, C7 ve N3 atomları $sp^3$ hibritleşmesi yaparken C1, C4, C5, N1 ve N2 atomlarının $sp^2$ hibritleşmesi yaparak bağ oluşturdukları söylenebilir. Asparajin için C2 ve L-Serin için C6 olarak numaralandırılmış olan Cα atomlarının oluşturduğu deneysel bağ açıları ile teorik bağ açıları uyumludur. Peptit bağ açısı olan C2—N1—C5 bağ açısı teorik hesaplamalarla deneysel değerlerinden yaklaşık 7° daha büyük, N1—C5—O4 bağ açısı teorik olarak deneysel değerinden yaklaşık 1° daha küçük ve C6—C5—N1 bağ açısı teorik olarak deneysel değerinden yaklaşık 4° daha büyük olarak hesaplanmıştır.

### 5.1.6. NPLAS bileşiğinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS, amin ve asit moleküllerinin aralarında kovalent bağ yaparak bir araya gelmesi ile oluştuğu için bileşik yapısındadır. NPLAS

molekülü Gaussian 09W programında 142 elektron 488 taban, 770 ilkel Gaussian ve 506 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. NPLAS amin-asit bileşiği için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (º) ve dihedral açıları (º) Tablo 5.8.'de listelenmiştir.

Tablo 5.8. NPLAS molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [24] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [24] | **6-311++G(d.p)** | |
| S-C5 | 1.7596 (18) | 1.7653 | 1.7941 | C6-H | 0.9300 | 1.0728 | 1.0823 |
| S-O4 | 1.4319 (14) | 1.4333 | 1.4727 | C7-H | 0.9300 | 1.0745 | 1.0836 |
| S-O5 | 1.4304 (14) | 1.4258 | 1.4614 | C7-C8 | 1.378 (3) | 1.383 | 1.396 |
| S-N1 | 1.6289 (15) | 1.6336 | 1.6787 | C8-H | 0.9300 | 1.0753 | 1.0840 |
| C1-C2 | 1.523 (2) | 1.520 | 1.527 | C8-C9 | 1.370 (3) | 1.390 | 1.396 |
| C2-C3 | 1.542 (2) | 1.544 | 1.555 | C9-H | 0.9300 | 1.0745 | 1.0835 |
| C2-H | 0.9800 | 1.0811 | 1.0912 | C2-N1 | 1.460 (2) | 1.460 | 1.468 |
| C3-C4 | 1.499 (2) | 1.522 | 1.529 | C4-N2 | 1.320 (2) | 1.348 | 1.359 |
| C3-H | 0.9700 | 1.0822 | 1.0916 | C1-O1 | 1.314 (2) | 1.319 | 1.345 |
| C3-H | 0.9700 | 1.0819 | 1.0905 | O1-H | 0.8200 | 0.9466 | 0.9695 |
| C5-C6 | 1.386 (3) | 1.383 | 1.392 | C1-O2 | 1.195 (2) | 1.180 | 1.203 |
| C5-C10 | 1.382 (3) | 1.389 | 1.395 | C4-O3 | 1.226 (2) | 1.198 | 1.222 |
| C9-C10 | 1.390 (3) | 1.380 | 1.390 | N1-H | 0.77 (2) | 1.00 | 1.02 |
| C10-H | 0.9300 | 1.0738 | 1.0827 | N2-H | 0.88 (4) | 1.00 | 1.01 |
| C6-C7 | 1.377 (3) | 1.387 | 1.394 | N2-H | 0.95 (3) | 1.00 | 1.01 |
| C6-C5-C10 | 121.60 (18) | 121.54 | 121.92 | C5-C6-H | 120.4 | 120.0 | 119.9 |
| C10-C5-S | 119.45 (14) | 118.98 | 118.82 | C1-C2-N1 | 112.54 (13) | 106.83 | 106.32 |
| C6-C5-S | 118.76 (14) | 119.48 | 119.26 | C3-C2-N1 | 108.73 (13) | 115.45 | 116.16 |
| C5-C10-C9 | 118.21 (19) | 119.05 | 118.74 | C1-C2-C3 | 107.92 (13) | 111.74 | 110.87 |
| C5-C10-H | 120.9 | 120.2 | 120.3 | N1-C2-H | 109.2 | 107.8 | 107.8 |
| | | | | **$R^2$** | | **0.97286** | **0.97152** |

Tablo 5.8. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ açıları (°)** | | | | **Bağ açıları (°)** | | | |
| C9-C10-H | 120.9 | 120.7 | 120.9 | C1-C2-H | 109.2 | 107.4 | 108.2 |
| C8-C9-C10 | 120.39 (19) | 119.95 | 120.13 | C3-C2-H | 109.2 | 107.3 | 107.2 |
| C8-C9-H | 119.8 | 120.2 | 120.2 | O2-C1-O1 | 125.58 (16) | 124.11 | 124.20 |
| C2-C1-O2 | 124.44 (15) | 124.68 | 124.74 | N2-C4-O3 | 120.99 (18) | 123.24 | 123.19 |
| C2-C1-O1 | 109.93 (14) | 111.22 | 111.05 | C3-C4-O3 | 120.76 (16) | 120.53 | 121.08 |
| C2-C3-C4 | 111.80 (14) | 113.35 | 113.78 | N2-C4-C3 | 118.24 (18) | 116.23 | 115.73 |
| C4-C3-H | 109.3 | 111.7 | 111.9 | C2-N1-S | 120.55 (12) | 119.81 | 118.80 |
| C2-C3-H | 109.3 | 108.4 | 108.0 | C2-N1-H | 116.2 (14) | 114.8 | 113.5 |
| C4-C3-H | 109.3 | 106.9 | 106.9 | S-N1-H | 110.9 (14) | 114.3 | 113.2 |
| C2-C3-H | 109.3 | 108.1 | 107.9 | C4-N2-H | 113.9 (19) | 121.1 | 122.1 |
| H-C3-H | 107.9 | 108.2 | 108.2 | C4-N2-H | 117.8 (19) | 117.3 | 117.7 |
| C10-C9-H | 119.8 | 119.9 | 119.7 | H-N2-H | 127 (3) | 119 | 119 |
| C7-C8-C9 | 120.86 (19) | 120.53 | 120.39 | C1-O1-H | 109.5 | 109.2 | 107.7 |
| C9-C8-H | 119.6 | 119.7 | 119.8 | O4-S-O5 | 119.35 (9) | 118.27 | 119.22 |
| C7-C8-H | 119.6 | 119.8 | 119.8 | N1-S-O5 | 105.46 (8) | 105.77 | 105.61 |
| C6-C7-C8 | 119.82 (19) | 119.98 | 120.13 | N1-S-O4 | 106.44 (8) | 110.95 | 111.16 |
| C6-C7-H | 120.1 | 119.7 | 119.6 | C5-S-O5 | 108.01 (9) | 110.66 | 107.26 |
| C8-C7-H | 120.1 | 120.3 | 120.2 | C5-S-O4 | 109.25 (8) | 107.50 | 110.42 |
| C5-C6-C7 | 119.11 (18) | 118.96 | 118.69 | C5-S-N1 | 107.77 (8) | 102.59 | 101.81 |
| C7-C6-H | 120.4 | 121.0 | 121.4 | **$R^2$** | | **0.81212** | **0.79849** |
| **Dihedral açılar (°)** | | | | **Dihedral açılar (°)** | | | |
| C6-C5-C10-C9 | -0.1 (3) | 0.2 | 0.3 | C2-C3-C4-O3 | -79.6 (2) | -77.7 | -86.6 |
| S-C5-C10-C9 | 174.80 (16) | 179.54 | 179.22 | C2-C3-C4-N2 | 100.7 (2) | 102.9 | 93.2 |
| C5-C10-C9-C8 | -0.6 (3) | 0.01 | -0.01 | C1-C2-N1-S | -99.21 (15) | 174.34 | 177.86 |
| C10-C9-C8-C7 | 0.9 (3) | -0.2 | -0.2 | C3-C2-N1-S | 141.28 (13) | -60.73 | -58.26 |
| C9-C8-C7-C6 | -0.6 (3) | 0.1 | 0.2 | C2-N1-S-O5 | -168.94 (12) | -39.40 | -39.23 |
| C8-C7-C6-C5 | -0.1 (3) | 0.08 | 0.06 | C2-N1-S-O4 | -41.22 (15) | 90.04 | 91.45 |
| C10-C5-C6-C7 | 0.5 (3) | -0.3 | -0.3 | C2-N1-S-C5 | 75.87 (14) | -155.42 | -154.60 |
| S-C5-C6-C7 | -174.49 (16) | -179.58 | -179.24 | C10-C5-S-O5 | 160.50 (14) | -43.24 | -41.15 |
| N1-C2-C1-O2 | -21.2 (2) | 12.4 | 17.9 | C6-C5-S-O5 | -24.43 (17) | 136.01 | 137.83 |
| C3-C2-C1-O2 | 98.8 (2) | -114.8 | -109.2 | C10-C5-S-O4 | 29.25 (17) | -173.76 | -172.54 |
| N1-C2-C1-O1 | 161.31 (14) | -166.93 | -162.64 | C6-C5-S-O4 | -155.68 (14) | 5.58 | 6.44 |
| C3-C2-C1-O1 | -78.71 (17) | 65.91 | 70.26 | C10-C5-S-N1 | -86.01 (16) | 69.20 | 70.64 |
| N1-C2-C3-C4 | -78.10 (18) | -64.66 | -65.64 | C6-C5-S-N1 | 89.06 (15) | -111.46 | -110.38 |
| C1-C2-C3-C4 | 159.55 (14) | 57.69 | 55.85 | | | | |

NPLAS molekülü için Tablo 5.8.'de verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre teorik bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğunu görülmektedir.

NPLAS molekülünde bulunan hidrojen bağlarının (N—H, C—H ve O—H) ve Asparajin zincirinde bulunan C—N bağlarının deneysel bağ uzunlukları teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha

uygun sonuçlar vermektedir. Asparajin ile Benzensülfonil klorürün arasında oluşan S—N1 bağının ve merkezde bulunan S atomuna bağlı S—C5 ve S—O4 bağlarının deneysel uzunluklarının teorik olarak hesaplanan uzunluklardan kısa olduğu ve HF yönteminin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görülmektedir. S—O5 bağının deneysel bağ uzunluğu ise HF yönetim ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır ve HF yöntemi daha yakın sonuç vermektedir. Asparajin molekülünde bulunan C1—O1 tek bağının deneysel uzunluğu teorik hesaplamalarla bulunan bağ uzunluklarından kısa iken C1—O2 çift bağının deneysel uzunluğu ise HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan fazla, B3LYP metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan ise kısadır. Her iki bağ uzunluğu için de HF metodu deneysel veriler ile daha uyumlu sonuç vermektedir. C4—O3 çift bağının deneysel bağ uzunluğu ise teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarından büyüktür ve B3LYP metodu deneysel bağ uzunluğu ile daha uyumlu sonuç vermektedir. NPLAS molekülünün Asparajin zincirine ait karakteristik C2—C3 (Cα—R veya Cα—Cβ) ve C3—C4 (Cβ—Cγ) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır. Amino asitin Cα atomu ile karboksilik asit grubu arasında bulunan C1—C2 deneysel bağ uzunluğu ise HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan fazla, B3LYP metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan ise kısadır. HF metodu deneysel veriler ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Benzensülfonil klorür molekülünün Benzen halkasında bulunan C—C deneysel bağ uzunlukları genel olarak teroik bağ uzunluklarından kısa ve HF metodu ile daha uyumlu iken C5—C6 ve C9—C10 deneysel bağ uzunlukları ise HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan kısa ve B3LYP metodu ile daha uyumludur.

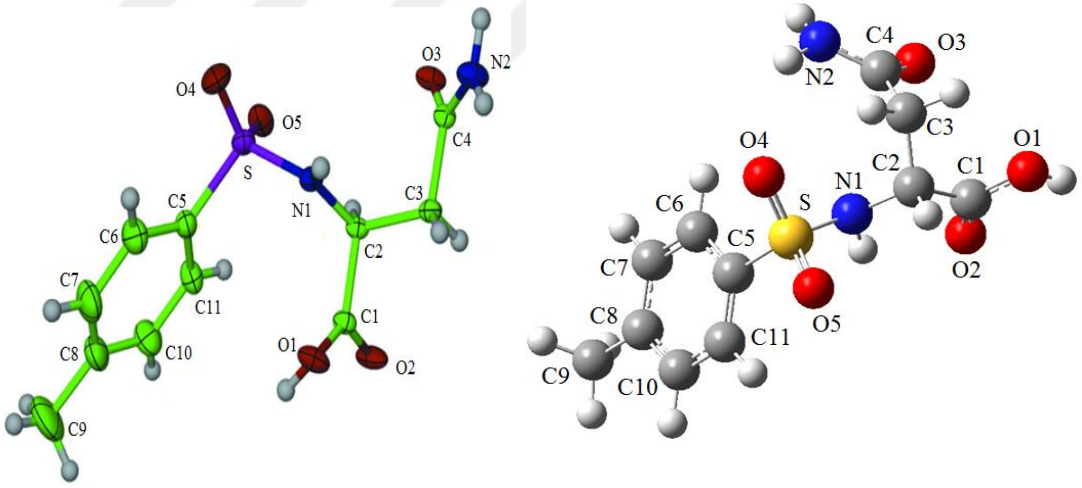
Tablo 5.8.'de verilen bağ açıları (°) değerlerine göre NPLAS molekülünde bulunan C2 ve C3 atomları $sp^3$ hibritleşmesi yaparken C1, C4, N1, N2 ve Benzen halkasında bulunan C atomlarının $sp^2$ hibritleşmesi yaparak bağ oluşturdukları söylenebilir. Asparajin ile Benzensülfonil klorür arasında N1—S bağı oluşturan S atomu ise $sp^2d$ hibritleşmesi yapmıştır. Bu bağa ait C5—S—N1 deneysel bağ açısı teorik olarak hesaplanan bağ açılarından büyüktür. N1—S—O4 arasındaki deneysel bağ açısı

değeri ise teorik olarak hesaplanan bağ açılarından küçüktür. N1—S—O5 açı değerlerinde ise deneysel ve teorik veriler uyumludur.

### 5.1.7. NTLAS bileşiğinin teorik ve deneysel geometrik yapısı

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS, amin ve asit moleküllerinin aralarında kovalent bağ yaparak bir araya gelmesi ile oluştuğu için bileşik yapısındadır. NPLAS molekülü Gaussian 09W programında 150 elektron 524 taban, 824 ilkel Gaussian ve 543 kartezyen taban fonksiyonlarıyla temsil edilmiştir. NTLAS amin-asit bileşiği için literatürde bulunan deneysel X-ışını kırınımı ve teorik HF ve B3LYP metotları ile 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edilmiş yapısal parametreleri (bağ uzunlukları (Å) bağ açıları (º) ve dihedral açıları (º) Tablo 5.9.'da listelenmiştir.

Tablo 5.9. NTLAS molekülü için deneysel X-ray ve HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°)




| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [25] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [25] | **6-311++G(d.p)** | |
| S-O4 | 1.416 (2) | 1.428 | 1.464 | C8-C10 | 1.376 (5) | 1.397 | 1.402 |
| S-O5 | 1.4322 (18) | 1.4313 | 1.4651 | C10-H | 0.9300 | 1.0758 | 1.0849 |
| S-N1 | 1.6074 (18) | 1.6461 | 1.6962 | C7-C8 | 1.377 (5) | 1.386 | 1.399 |
| S-C5 | 1.755 (3) | 1.760 | 1.792 | C8-C9 | 1.511 (4) | 1.509 | 1.508 |
| C1-O1 | 1.307 (2) | 1.317 | 1.355 | C6-C7 | 1.374 (5) | 1.387 | 1.393 |

Tablo 5.9. (Devamı)

| Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP | Parametreler | Deneysel | HF | B3LYP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ uzunlukları (Å)** | [25] | **6-311++G(d.p)** | | **Bağ uzunlukları (Å)** | [25] | **6-311++G(d.p)** | |
| C1-O2 | 1.197 (2) | 1.182 | 1.203 | C7-H | 0.9300 | 1.0751 | 1.0848 |
| O1-H | 0.8200 | 0.9464 | 0.9699 | C6-H | 0.9300 | 1.0734 | 1.0825 |
| C4-O3 | 1.242 (2) | 1.197 | 1.219 | C9-H | 0.9600 | 1.0856 | 1.0954 |
| C2-N1 | 1.444 (3) | 1.464 | 1.466 | C9-H | 0.9600 | 1.0858 | 1.0925 |
| N1-H | 0.8600 | 1.0021 | 1.0182 | C9-H | 0.9600 | 1.0831 | 1.0918 |
| C4-N2 | 1.302 (3) | 1.352 | 1.367 | C1-C2 | 1.522 (3) | 1.521 | 1.524 |
| N2-H | 0.8600 | 0.9948 | 1.0087 | C2-C3 | 1.529 (3) | 1.534 | 1.549 |
| N2-H | 0.8600 | 0.9948 | 1.0069 | C2-H | 0.9800 | 1.0885 | 1.0982 |
| C5-C6 | 1.376 (4) | 1.381 | 1.392 | C3-C4 | 1.511 (3) | 1.519 | 1.526 |
| C5-C11 | 1.378 (4) | 1.390 | 1.395 | C3-H | 0.9700 | 1.0820 | 1.0884 |
| C10-C11 | 1.376 (4) | 1.377 | 1.390 | C3-H | 0.9700 | 1.0799 | 1.0926 |
| C11-H | 0.9300 | 1.0885 | 1.0841 | **$R^2$** | | **0.97904** | **0.9776** |
| **Bağ açıları (°)** | | | | **Bağ açıları (°)** | | | |
| O4-S-O5 | 119.92 (11) | 117.80 | 119.44 | C5-C6-C7 | 119.8 (3) | 119.2 | 118.9 |
| O4-S-N1 | 106.93 (11) | 111.01 | 110.70 | C7-C6-H | 120.1 | 120.8 | 121.1 |
| O5-S-N1 | 106.30 (10) | 106.39 | 105.03 | C5-C6-H | 120.1 | 120.0 | 120.0 |
| C5-S-O4 | 108.07 (13) | 108.77 | 107.72 | C8-C9-H | 109.5 | 110.7 | 110.7 |
| C5-S-O5 | 106.91 (12) | 110.30 | 110.59 | C8-C9-H | 109.5 | 110.6 | 111.3 |
| C5-S-N1 | 108.27 (10) | 101.31 | 101.97 | H-C9-H | 109.5 | 107.7 | 107.3 |
| C1-O1-H | 109.5 | 109.2 | 107.1 | C8-C9-H | 109.5 | 111.3 | 111.5 |
| C2-N1-S | 122.00 (14) | 117.64 | 117.36 | H-C9-H | 109.5 | 108.2 | 107.6 |
| C2-N1-H | 119.0 | 111.4 | 111.9 | H-C9-H | 109.5 | 108.2 | 108.3 |
| S-N1-H | 119.0 | 112.0 | 110.8 | C1-C2-N1 | 113.27 (17) | 106.86 | 107.51 |
| C4-N2-H | 120.0 | 116.9 | 118.2 | C3-C2-N1 | 110.06 (17) | 111.96 | 112.37 |
| C4-N2-H | 120.0 | 119.3 | 121.82 | C1-C2-C3 | 108.87 (17) | 113.87 | 114.50 |
| H-N2-H | 120.0 | 117.9 | 119.0 | N1-C2-H | 108.2 | 111.0 | 111.3 |
| C6-C5-C11 | 120.2 (3) | 120.9 | 121.5 | C1-C2-H | 108.2 | 104.8 | 104.9 |
| S-C5-C6 | 119.8 (2) | 119.4 | 118.2 | C3-C2-H | 108.2 | 108.1 | 106.0 |
| S-C5-C11 | 120.0 (2) | 119.7 | 120.2 | O1-C1-O2 | 124.65 (19) | 123.83 | 122.78 |
| C5-C11-C10 | 118.8 (3) | 119.2 | 118.5 | C2-C1-O2 | 124.49 (19) | 124.02 | 125.19 |
| C10-C11-H | 120.6 | 120.5 | 120.4 | C2-C1-O1 | 110.84 (17) | 111.99 | 112.00 |
| C5-C11-H | 120.6 | 120.2 | 121.1 | C2-C3-C4 | 110.12 (17) | 111.26 | 114.30 |
| C8-C10-C11 | 122.1 (3) | 121.0 | 121.5 | C4-C3-H | 109.6 | 107.7 | 107.5 |
| C8-C10-H | 119.0 | 119.6 | 119.6 | C2-C3-H | 109.6 | 109.0 | 107.0 |
| C11-C10-H | 119.0 | 119.4 | 118.9 | C4-C3-H | 109.6 | 111.4 | 110.8 |
| C7-C8-C10 | 118.0 (3) | 118.7 | 118.5 | C2-C3-H | 109.6 | 108.9 | 108.6 |
| C9-C8-C10 | 120.7 (4) | 120.0 | 120.6 | H-C3-H | 108.2 | 108.5 | 108.4 |
| C7-C8-C9 | 121.3 (4) | 121.2 | 120.9 | N2-C4-O3 | 121.34 (19) | 123.40 | 122.12 |
| C6-C7-C8 | 121.1 (3) | 121.0 | 121.1 | C3-C4-O3 | 120.65 (19) | 121.01 | 122.54 |
| C6-C7-H | 119.4 | 119.1 | 119.2 | C3-C4-N2 | 118.00 (17) | 115.57 | 115.33 |
| C8-C7-H | 119.4 | 119.9 | 119.7 | **$R^2$** | | **0.81977** | **0.80811** |

Tablo 5.9. (Devamı)

| Dihedral açılar (°) | | | | Dihedral açılar (°) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O4-S-N1-C2 | −166.24 (16) | -58.91 | -99.62 | C9-C8-C7-C6 | −176.8 (3) | -179.9 | 178.6 |
| O5-S-N1-C2 | −37.03 (17) | 70.41 | 30.58 | C8-C7-C6-C5 | 0.3 (5) | 0.01 | -0.06 |
| C5-S-N1-C2 | 77.52 (17) | -174.3 | 146.00 | C11-C5-C6-C7 | −0.7 (4) | 0.3 | -0.05 |
| O4-S-C5-C6 | −19.0 (3) | -8.7 | 16.6 | S-C5-C6-C7 | −179.7 (3) | 179.9 | 176.6 |
| O5-S-C5-C6 | −149.3 (2) | -139.3 | -115.6 | S-N1-C2-C1 | −91.79 (18) | 154.38 | 141.88 |
| N1-S-C5-C6 | 96.5 (2) | 108.3 | 133.2 | S-N1-C2-C3 | 146.07 (15) | -80.30 | -91.25 |
| O4-S-C5-C11 | 162.1 (2) | 171.0 | -166.7 | N1-C2-C1-O2 | −19.7 (3) | -10.4 | -10.6 |
| O5-S-C5-C11 | 31.7 (3) | 40.3 | 61.1 | C3-C2-C1-O2 | 103.1 (2) | -134.6 | -136.2 |
| N1-S-C5-C11 | −82.4 (2) | -72.0 | -50.1 | N1-C2-C1-O1 | 161.76 (19) | 173.98 | 171.42 |
| C6-C5-C11-C10 | 0.3 (4) | -0.4 | -0.2 | C3-C2-C1-O1 | −75.4 (2) | 49.8 | 45.8 |
| S-C5-C11-C10 | 179.3 (2) | 180.0 | -176.8 | N1-C2-C3-C4 | −54.8 (2) | -52.8 | -57.2 |
| C5-C11-C10-C8 | 0.5 (5) | 0.2 | 0.3 | C1-C2-C3-C4 | −179.54 (17) | 68.59 | 65.8 |
| C11-C10-C8-C7 | −1.0 (5) | 0.1 | -0.1 | C2-C3-C4-O3 | −53.0 (3) | -64.9 | 98.0 |
| C11-C10-C8-C9 | 176.4 (3) | 179.8 | -178.9 | C2-C3-C4-N2 | 126.1 (2) | 116.9 | -81.0 |
| C10-C8-C7-C6 | 0.6 (6) | -0.2 | -0.2 | **$R^2$** | | **0.67394** | **0.7141** |

NTLAS molekülü için Tablo 5.9.'da verilen doğrusal korelasyon katsayılarına ($R^2$) göre teorik bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açı (°) sonuçlarının deneysel verilerle uyumlu olduğunu görülmektedir.

NTLAS molekülünde bulunan hidrojen bağlarının (N—H, C—H ve O—H) ve Asparajin zincirinde bulunan C—N bağlarının deneysel bağ uzunlukları teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarından daha kısadır ve HF metodu deneysel verilere daha uygun sonuçlar vermektedir. Asparajin ile Toluensülfonil klorid arasında oluşan S—N1 bağının ve merkezde bulunan S atomuna bağlı S—C5 ve S—O4 bağlarının deneysel uzunluklarının teorik olarak hesaplanan uzunluklardan kısa olduğu ve HF yönteminin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görülmektedir. S—O5 bağının deneysel bağ uzunluğu ise HF yönetim ile hesaplanan bağ uzunluğundan büyük, B3LYP ile hesaplanan bağ uzunluğundan ise kısadır ve HF yöntemi daha yakın sonuç vermektedir.

Asparajin molekülünde bulunan C1—O2 ve C4—O3 çift bağlarının deneysel uzunlukları teorik hesaplamalarla bulunan bağ uzunluklarından kısa iken C1—O1 tek bağının deneysel uzunluğu ise HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan fazla, B3LYP metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan ise kısadır. NTLAS

molekülünün Asparajin zincirine ait karakteristik C2—C3 (Cα—R veya Cα—Cβ) ve C3—C4 (Cβ—Cγ) deneysel bağ uzunlukları teorik bağ uzunluklarından daha kısadır. C1—C2 (Cα—COOH) arasındaki deneysel bağ uzunluğu ise HF metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan fazla, B3LYP metodu ile hesaplanan teorik bağ uzunluğundan ise kısadır. HF metodu deneysel veriler ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Toluensülfonil klorid molekülünün Benzen halkasında bulunan C—C deneysel bağ uzunlukları genel olarak teroik bağ uzunluklarından kısa ve HF metodu ile daha uyumlu iken C8—C9 atomları arasındaki deneysel bağ uzunluğu ise hesaplanan teorik bağ uzunluklarından büyüktür ve B3LYP metodu ile daha uyumludur.

Tablo 5.9.'da verilen bağ açıları (°) değerlerine göre NTLAS molekülünde bulunan C2, C3 ve C9 atomları $sp^3$ hibritleşmesi yaparken C1, C4, N1, N2 ve Benzen halkasında bulunan C atomlarının $sp^2$ hibritleşmesi yaparak bağ oluşturdukları söylenebilir. Asparajin ile Toluensülfonil klorid arasında N1—S bağı oluşturan S atomu ise $sp^2d$ hibritleşmesi yapmıştır. Bu bağa ait C5—S—N1 deneysel bağ açısı teorik olarak hesaplanan bağ açılarından büyüktür. N1—S—O4 ve N1—S—O5 bağ açısı değerlerinde ise deneysel ve teorik veriler uyumludur.

Asparajin içeren bazı moleküller için tablolarda belirtilen $R^2$ değerleri, hesaplamalar sonucunda elde edilen teroik geometrik parametrelerin hem kendi içlerinde hem de deneysel verilerle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. HF modelindeki sınırlamalardan biri olan elektron-elektron etkileşimlerini ihmal etmesi bağ uzunluklarının teorik olarak daha kısa hesaplamasına neden olur.

Genel olarak bağ uzunluklarında B3LYP metodunun, bağ açılarında ise HF metodunun deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Buna göre, incelenen moleküller için yapılan geometrik optimizasyonlar sonucunda elde edilen teorik yapılar güvenilirdir ve bu çalışmada adı geçen moleküllerin diğer özelliklerinin hesaplanması için kullanılmaları uygundur.

## 5.2. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri

İndüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) değerleri bu çalışmada incelenen moleküller için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Kutuplanabilirlik kuantum mekaniksel olarak ligand ile bağ oluşturacak yapı arasındaki etkileşim olarak tanımlanabilir. Yüksek kutuplanabilirliğe sahip olan ligandların bağ yapma olasılığı düşük kutuplanabilirliğe sahip olan ligandların bağ yapma olasılığından daha fazladır [52]. Doğrusal olmayan optik malzemeler üzerine yapılacak olan çalışmalarda birinci ve ikinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik değerlerinin tanımlanması önemlidir. Yüksek mertebeli kutuplanabilirlik, 3x3x3 matris şeklinde tanımlanabilen bir üçüncü dereceden tensördür ve teorik hesaplamalarda kullanılan temel set ve metoda bağlı olarak değişmektedir [19]. $\beta_{ijk}$ olarak tanımlanan bu 27 değişkenli üç boyutlu matris, Kleinman simetrisi ile $\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{xyz}, \beta_{xxz}, \beta_{yyy}, \beta_{xzz}, \beta_{yyz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz}$ şeklinde10 değişkene indirgenebilir [53]. Bu çalışmada kullanılan program teorik olarak ikinci dereceden yüksek mertebeli kutuplanabilirliğin elde edilmesine izin vermemektedir. Bu nedenle sonuçlar sadece birinci dereceden yüksek kutuplanabilirlik üzerinden değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada incelenen Asparajin içeren moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin deneysel verileri olmadığından bu molekülleri üre ile karşılaştırmak mümkündür. Genellikle literatürde üre ve kuartz tozu, moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özellikleri için referans molekül olarak kullanılmaktadır [54, 55, 56, 57]. Aktif bir doğrusal optik olmayan molekül olarak bilinen üre için indüklenmiş dipol moment (μ) 1.3732 Debye ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) $0.3728\times10^{-30}$ e.s.u. olarak verilmektedir [54, 55, 58]. Literatürde doğrusal olmayan optik özellik çalışmalarında deneysel tekniklerle birlikte DFT metodu da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle Asparajin içeren moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerini karşılaştırırken B3LYP metodunu kullanmak yeterli olacaktır.

Dipol moment, moleküler kutuplanabilirlik ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerlerinin büyüklüğü ele alınan moleküler sistemin doğrusal olmayan optik özelliklerinin iyi olduğunun bir göstergesidir. Dipol moment yönelimi molekülde bulunan pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlıdır ve dipol moment molekül boyunca yük hareketini ifade ettiği için elektriksel özellikleri tanımlamak için önemli bir parametredir. Kuantum mekaniksel olarak hesaplanmış olan kutuplanabilirlik değerinin yüksek olduğu moleküllerin daha bioaktif olduğu söylenebilir [52]. Kutuplanabilirlik, moleküler sistemin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımına bağlı bir özellik olduğu için moleküler optik ve spektroskopide sıkça kullanılan önemli bir özelliktir. Bir molekülün elektrik alana maruz kaldığında şeklinde meydana gelen değişiklik kutuplanabilirlik ile verilmektedir. Kutuplanabilirlik, moleküle uygulanan elektrik alanın yönüne bağlı olarak oluşursa anizotropik, elektrik alan yönünden bağımsız ise izotropik olarak tanımlanır [32]. Birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değeri ($\langle\beta\rangle$) molekül içerisindeki yük yerleşiminin yönünü belirlemektedir ve bu değerin yüksek hesaplanmış olması doğrusal olmayan optik özellik olarak molekülün aktif olduğunun bir göstergesidir [57].

Doğrusal olmayan optik özelliklerin incelenmesi teknolojik alanlarda kullanılmaya başlanmasıyla son yıllarda önem kazanmıştır. Telekomünikasyon ve optoelektronik teknolojisinde frekans değiştirme, optik anahtarlama, optik iletişim, optik modülasyon, optik odaklama, optik mantık ve optik hafıza gibi alanlar doğrusal olmayan optik malzemelerin uygulama alanları arasındadır. Malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin belirlenmesinde deneysel tekniklere ek olarak DFT yöntemi de yaygın olarak kullanılmaktadır [59, 60, 61].

Kuantum mekaniksel olarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan kutuplanabilirlik değerleri ($\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$) ve bileşenleri $(\propto_{xx}, \alpha_{xy}, \alpha_{yy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zz})$ $0.1482\times10^{-24}$ e.s.u. birim çevirme çarpanı ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri ($\langle\beta\rangle$) ve bileşenleri $(\beta_{xxx}, \beta_{xxy}, \beta_{xyy}, \beta_{xyz}, \beta_{xxz}, \beta_{yyy}, \beta_{xzz}, \beta_{yyz}, \beta_{yzz}, \beta_{zzz})$ $8.6393\times10^{-33}$

e.s.u. birim çevirme çarpanı ile çarpılarak elektrostatik birimler cinsinden Tablo 5.10.-5.16.'da listelenmiştir [62, 63]. Tablolarda gaz fazında hesaplanan taban durum moleküler elektronik dipol moment bileşenleri ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) ve toplam indüklenmiş dipol moment (μ) birimleri Debye (D) olarak verilmiştir.

### 5.2.1. LALT kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT molekülü için Tablo 5.10.'da HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanmış doğrusal olmayan optik özellikleri verilmektedir. Tablo 5.10'a göre en yüksek indüklenmiş dipol moment (μ) ve ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) değerleri 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanmıştır. HF metodunda hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ) değerlerin, B3LYP metodunda hesaplanan değerlere göre daha büyük olma nedeni, HF metodunun elektronu nokta parçacık olarak kabul etmesidir. Aynı nedenle ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) değerleri HF metodunda daha küçük hesaplanmıştır. Yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) kutuplanabilirliğin uygulanan alan yönüne bağlı olup olmadığının bir ölçüsüdür. En küçük yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ) değerleri 6-311++G(d,p) taban setinde ve HF metodunda hesaplanmıştır.

LALT molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (3.7506 Debye) ve 6-311G(d,p) (3.6824 Debye) taban setlerinde yaklaşık 3 kez ve 6-311++G(d,p) (9.5999 Debye) taban setinde 7 kez daha büyük hesaplanmıştır. LALT molekülünün B3LYP metoduna göre birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) taban setinde yaklaşık 4 kez ($1.62628\times10^{-30}$ e.s.u.), 6-311G(d,p) taban setinde yaklaşık 5 kez ($1.94488\times10^{-30}$ e.s.u.) ve 6-311++G(d,p) taban setinde yaklaşık 3 kez ($1.20390\times10^{-30}$ e.s.u.) daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{xxz}$ bileşenidir ve LALT molekülündeki yük yerleşiminin xxz yönünde

olduğu Tablo 5.10.'dan görülmektedir [57]. LALT molekülü, kristal yapıdaki doğrusal olmayan optik olarak aktif bir molekül olan üreden daha iyi doğrusal olmayan optik özelliklere sahiptir ve LALT'ın iyi bir doğrusal optik olmayan molekül olduğu söylenebilir [62, 63, 64, 65].

Tablo 5.10. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **LALT** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | -0.5347 | -0.7601 | -1.1272 | -0.6770 | -7.8705 | -6.7677 |
| $\mu_y$ | -2.3715 | -2.3999 | -2.2268 | -2.3074 | 5.6267 | 5.8220 |
| $\mu_z$ | 3.3158 | 2.7802 | 3.8773 | 2.7889 | 4.2678 | 3.5300 |
| $\mu$ | **4.1115** | **3.7506** | **4.6111** | **3.6824** | **10.5744** | **9.5999** |
| $\alpha_{xx}$ | 19.85 | 24.19 | 20.71 | 25.14 | 19.99 | 23.52 |
| $\alpha_{xy}$ | -0.96 | -1.02 | -0.83 | -1.02 | -2.14 | -1.51 |
| $\alpha_{yy}$ | 15.73 | 17.39 | 16.03 | 18.07 | 17.63 | 20.04 |
| $\alpha_{xz}$ | 0.16 | 0.47 | 0.16 | 0.30 | 2.71 | 2.71 |
| $\alpha_{yz}$ | -0.17 | -0.40 | -0.46 | -0.53 | -0.33 | -0.64 |
| $\alpha_{zz}$ | 13.17 | 14.47 | 13.88 | 15.42 | 18.56 | 22.03 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **16.25** | **18.68** | **16.87** | **19.54** | **18.72** | **21.86** |
| $\Delta\alpha$ | **5.84** | **8.64** | **6.05** | **8.70** | **2.06** | **3.03** |
| $\beta_{xxx}$ | 13.44 | -605.41 | -111.98 | -640.04 | -580.69 | -253.67 |
| $\beta_{xxy}$ | -91.66 | -312.92 | 25.13 | -90.23 | 299.55 | 110.47 |
| $\beta_{xyy}$ | 39.30 | 52.49 | 13.34 | 119.28 | 113.21 | 153.79 |
| $\beta_{yyy}$ | 53.39 | -289.21 | 155.62 | -366.07 | -460.77 | -189.52 |
| $\beta_{xxz}$ | 322.16 | 458.83 | 382.65 | 583.00 | 204.84 | 736.70 |
| $\beta_{xyz}$ | -164.38 | -206.29 | -181.98 | -196.65 | -148.05 | 17.65 |
| $\beta_{yyz}$ | 423.42 | 604.67 | 418.64 | 721.21 | 213.73 | 39.12 |
| $\beta_{xzz}$ | -115.43 | -232.64 | -92.77 | -327.15 | 170.42 | 236.21 |
| $\beta_{yzz}$ | -43.41 | -96.00 | -115.05 | -96.76 | -194.79 | 70.18 |
| $\beta_{zzz}$ | 140.18 | 177.58 | 284.45 | 356.43 | 278.82 | 420.30 |
| $\langle\beta\rangle$ | **891.73** | **1626.28** | **1104.44** | **1944.88** | **837.46** | **1203.90** |

### 5.2.2. LASN kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülü için en yüksek indüklenmiş dipol moment (μ) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodu ve en yüksek ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) değeri ise 6-311++G(d,p) taban setinde B3LYP metodu ve en küçük yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri ($\langle\beta\rangle$) 6-311++G(d,p) taban setinde ve HF metodu ile hesaplanmıştır.

LASN molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (9.8349 Debye), 6-311G(d,p) (9.7546 Debye) ve 6-311++G(d,p) (9.8347 Debye) taban setlerinde yaklaşık 7 kez daha büyük olduğu Tablo 5.11.'den görülmektedir. LASN molekülünün B3LYP metodunda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) ($1.08540\times10^{-30}$ e.s.u.), 6-311G(d,p) ($1.31335\times10^{-30}$ e.s.u.) ve 6-311++G(d,p) ($1.35052\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setlerinde yaklaşık 3-4 kez daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{xxx}$ bileşenidir ve LASN molekülündeki yük yerleşiminin xxx yönünde olduğu Tablo 5.11.'den görülmektedir. LASN molekülü üreden daha iyi doğrusal olmayan optik özelliklere sahiptir ve bu molekül doğrusal olmayan optikçe aktif bir moleküldür.

Tablo 5.11. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **LASN** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | -9.6604 | -9.6156 | -9.5850 | -9.5297 | 17.4179 | -9.6039 |
| $\mu_y$ | 1.5426 | 1.5730 | 1.5341 | 1.5164 | 3.5238 | 1.5332 |
| $\mu_z$ | -1.6348 | -1.3380 | -1.6408 | -1.4271 | 2.9608 | -1.4623 |
| $\mu$ | **9.9184** | **9.8349** | **9.8447** | **9.7546** | **18.0157** | **9.8348** |

Tablo 5.11. (Devamı)

| LASN | 6-31 G(dp) | | 6-311 G(dp) | | 6-311++ G(dp) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\alpha_{xx}$ | 11.92 | 14.22 | 12.40 | 14.52 | 12.71 | 16.63 |
| $\alpha_{xy}$ | 0.33 | 0.68 | 0.39 | 0.65 | -1.28 | 0.75 |
| $\alpha_{yy}$ | 11.23 | 11.47 | 11.51 | 12.96 | 13.16 | 13.77 |
| $\alpha_{xz}$ | -0.66 | 0.37 | -0.66 | -0.16 | 0.44 | 0.33 |
| $\alpha_{yz}$ | -0.98 | -1.36 | -0.86 | -0.69 | 0.68 | -1.28 |
| $\alpha_{zz}$ | 9.51 | 11.50 | 9.76 | 11.19 | 11.88 | 13.77 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **10.89** | **12.40** | **11.22** | **12.89** | **12.59** | **14.72** |
| $\Delta\alpha$ | **2.15** | **2.74** | **2.33** | **2.89** | **1.12** | **2.85** |
| $\beta_{xxx}$ | 1012.83 | -836.14 | -1191.79 | -883.43 | 189.45 | -1043.31 |
| $\beta_{xxy}$ | -316.57 | -131.47 | -241.54 | -188.42 | -546.87 | -52.82 |
| $\beta_{xyy}$ | 252.37 | -141.76 | 231.30 | -127.34 | 458.44 | -249.23 |
| $\beta_{yyy}$ | -159.77 | -474.48 | -69.42 | -100.43 | -45.10 | -207.35 |
| $\beta_{xxz}$ | 59.59 | -124.50 | -15.15 | -329.37 | 250.96 | -222.38 |
| $\beta_{xyz}$ | -107.02 | -358.00 | -85.47 | -341.20 | -265.21 | -304.01 |
| $\beta_{yyz}$ | 67.77 | 100.84 | 64.67 | -12.23 | 4.88 | 115.06 |
| $\beta_{xzz}$ | 58.18 | 202.73 | 43.63 | 93.37 | -157.81 | 146.38 |
| $\beta_{yzz}$ | 36.09 | 36.36 | 6.33 | -40.01 | -207.19 | 113.69 |
| $\beta_{zzz}$ | -410.55 | 526.43 | -403.45 | -538.80 | 13.95 | -591.79 |
| $\langle\beta\rangle$ | **1423.15** | **1085.40** | **1028.94** | **1313.35** | **975.52** | **1350.52** |

### 5.2.3. LASP kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülü için en yüksek indüklenmiş dipol moment (μ) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodunda görülmektedir. Diğer setler ve metotlarda hesaplanmış olan Dipol moment değerleri kendi içinde birbiri ile uyumlu sonuçlar vermektedir. Buna karşılık ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) değerleri en yüksek 6-311++G(d,p) taban setinde ve B3LYP metodu ile hesaplanmıştır.

LASP molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (13.9913 Debye) taban setinde 10 kez, 6-311G(d,p) (17.9094 Debye) taban setinde 13 kez ve 6-311++G(d,p) (15.9459 Debye) taban setinde yaklaşık 12 kez daha büyük hesaplanmıştır. LASP molekülünün B3LYP metodunda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) ($4.99152\times10^{-30}$ e.s.u.), 6-311G(d,p) ($4.71284\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setlerinde 13 kez ve 6-311++G(d,p) ($8.12698\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setinde ise 22 kez daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{xxx}$ bileşenidir ve LASP molekülündeki yük yerleşiminin xxx yönünde olduğu Tablo 5.12.'den görülmektedir. LASP molekülü doğrusal olmayan optikçe aktif bir moleküldür [19].

Tablo 5.12. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **LASP** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | 17.5455 | -13.9748 | 17.7028 | 17.7674 | 34.7494 | -15.8717 |
| $\mu_y$ | -2.3987 | 0.6275 | -2.4221 | -1.9170 | 5.9276 | -1.0840 |
| $\mu_z$ | -1.5071 | 0.2582 | -1.6208 | -1.1793 | 9.3942 | -1.0896 |
| $\mu$ | **17.7727** | **13.9913** | **17.9411** | **17.9094** | **36.4816** | **15.9459** |
| $\alpha_{xx}$ | 32.48 | 37.15 | 33.21 | 37.93 | 36.00 | 42.67 |
| $\alpha_{xy}$ | -0.18 | 0.13 | -0.16 | -0.12 | -0.05 | -0.83 |
| $\alpha_{yy}$ | 25.84 | 29.68 | 26.26 | 30.03 | 28.74 | 33.31 |
| $\alpha_{xz}$ | -3.24 | -3.96 | -2.85 | -4.55 | -2.41 | -1.44 |
| $\alpha_{yz}$ | -0.23 | 0.55 | -0.25 | -0.55 | -0.19 | -0.08 |
| $\alpha_{zz}$ | 14.47 | 17.29 | 15.07 | 18.41 | 17.74 | 20.68 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **24.26** | **28.04** | **24.84** | **28.79** | **27.50** | **32.22** |
| $\Delta\alpha$ | **15.77** | **17.38** | **15.85** | **17.01** | **15.92** | **19.12** |
| $\beta_{xxx}$ | -4406.02 | 3204.65 | -4294.02 | -3817.90 | -5711.11 | 8497.74 |
| $\beta_{xxy}$ | -5283.16 | -6023.20 | -5223.67 | -5219.94 | -5775.68 | -7589.41 |
| $\beta_{xyy}$ | 1428.20 | -1444.32 | 1482.80 | 1793.08 | 1961.76 | -1643.16 |
| $\beta_{yyy}$ | 2498.51 | 3256.46 | 2378.43 | 3307.51 | 2790.96 | 4555.09 |

Tablo 5.12. (Devamı)

| LASP | 6-31 G(dp) | | 6-311 G(dp) | | 6-311++ G(dp) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\beta_{xxz}$ | 893.86 | -2824.30 | 692.40 | 3060.72 | 780.53 | -2582.60 |
| $\beta_{xyz}$ | 1330.43 | 2049.17 | 1180.53 | 1908.08 | 1252.31 | 1650.86 |
| $\beta_{yyz}$ | -104.20 | 413.81 | -156.71 | -556.13 | -196.70 | -26.52 |
| $\beta_{xzz}$ | -387.57 | 826.82 | -328.47 | -976.16 | -288.32 | 215.12 |
| $\beta_{yzz}$ | -302.06 | -614.37 | -238.01 | -585.43 | -248.10 | -114.53 |
| $\beta_{zzz}$ | -244.70 | -195.27 | -335.97 | 134.68 | -197.34 | 128.82 |
| $\langle\beta\rangle$ | **4598.98** | **4991.52** | **4405.00** | **4712.84** | **5186.84** | **8126.98** |

### 5.2.4. LASPC kompleksinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülü için Tablo 5.13.'te HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanmış doğrusal olmayan optik özellikleri verilmektedir. Tablo 5.13'e göre en yüksek indüklenmiş dipol moment (μ) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodunda görülmektedir. En yüksek ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) değeri ise 6-311++G(d,p) taban setinde B3LYP metodunda hesaplanmıştır. En küçük yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde görülürken birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) değeri ise en küçük 6-31G(d,p) taban setinde hesaplanmıştır.

LASPC molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (7.4575 Debye) taban setinde 5 kez, 6-311G(d,p) (8.6737 Debye) taban setinde 6 kez ve 6-311++G(d,p) (15.5230 Debye) taban setinde yaklaşık 11 kez daha büyük hesaplanmıştır. LASPC molekülünün B3LYP metodunda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) ($2.80631\times10^{-30}$ e.s.u.), 6-311G(d,p) ($3.02215\times10^{-30}$ e.s.u.) ve 6-311++G(d,p) ($2.82436\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setlerinde yaklaşık 8 kez daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{yyy}$ bileşenidir ve

LASPC molekülündeki yük yerleşiminin yyy yönünde olduğu Tablo 5.13.'ten görülmektedir. Hesaplanan doğrusal olmayan optik özelliklerine göre LASPC molekülünün doğrusal olmayan optikçe aktif bir moleküldür.

Tablo 5.13. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **LASPC** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | -8.6995 | -7.4499 | -8.7699 | -8.6658 | 15.0191 | 14.1629 |
| $\mu_y$ | -0.0526 | 0.1688 | -0.0261 | 0.0725 | 1.0907 | 1.2762 |
| $\mu_z$ | -0.5143 | -0.2915 | -0.5538 | -0.3634 | 7.1548 | 6.2248 |
| $\mu$ | **8.7148** | **7.4575** | **8.7874** | **8.6737** | **16.6720** | **15.5230** |
| $\alpha_{xx}$ | 13.29 | 16.19 | 13.52 | 16.48 | 12.47 | 14.87 |
| $\alpha_{xy}$ | 0.93 | 1.05 | 0.91 | 1.16 | 0.82 | 1.03 |
| $\alpha_{yy}$ | 11.17 | 12.57 | 11.41 | 13.16 | 14.65 | 17.40 |
| $\alpha_{xz}$ | -0.49 | -0.41 | -0.45 | -0.31 | 0.78 | 1.18 |
| $\alpha_{yz}$ | -0.58 | -0.51 | -0.61 | -0.51 | 0.87 | 1.62 |
| $\alpha_{zz}$ | 10.55 | 11.71 | 10.79 | 12.14 | 13.01 | 15.71 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **11.67** | **13.49** | **11.91** | **13.93** | **13.38** | **15.99** |
| $\Delta\alpha$ | **2.48** | **4.13** | **2.48** | **3.93** | **1.97** | **2.23** |
| $\beta_{xxx}$ | -733.46 | -2261.41 | -896.16 | -2481.08 | -139.75 | -596.39 |
| $\beta_{xxy}$ | -146.36 | -175.67 | -142.76 | -181.83 | 207.35 | 169.23 |
| $\beta_{xyy}$ | -267.55 | -545.45 | -260.77 | -500.63 | 113.04 | -108.70 |
| $\beta_{yyy}$ | -347.40 | -242.82 | -271.76 | -166.89 | -640.66 | -1098.80 |
| $\beta_{xxz}$ | -331.99 | -412.71 | -338.97 | -480.84 | -178.72 | -426.01 |
| $\beta_{xyz}$ | 89.96 | 159.58 | 91.78 | 107.18 | -231.28 | -396.30 |
| $\beta_{yyz}$ | 216.81 | 331.72 | 177.67 | 299.99 | -312.18 | -679.99 |
| $\beta_{xzz}$ | 123.96 | 48.35 | 105.19 | -4.27 | -270.78 | -626.76 |
| $\beta_{yzz}$ | 17.48 | -84.63 | 2.96 | -52.02 | -195.15 | -617.56 |
| $\beta_{zzz}$ | -215.81 | -32.61 | -233.21 | -57.24 | -371.51 | -845.80 |
| $\langle\beta\rangle$ | **1051.48** | **2806.31** | **1196.32** | **3022.15** | **1107.80** | **2824.36** |

### 5.2.5. LSLAS Bileşiğinin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülü için indüklenmiş dipol moment (μ) ve yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değerleri arasındaki HF ve B3LYP metotlarına göre yapılan hesaplamalarda en yakın değerler 6-311++G(d,p) taban setinde görülmektedir. En yüksek ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde B3LYP metodu ve en küçük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) ise değeri 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodu ile hesaplanmıştır.

LSLAS molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (1.0635 Debye) taban setinde yaklaşık olarak eşit, 6-311G(d,p) (3.2458 Debye) ve 6-311++G(d,p) (3.2094 Debye) taban setlerinde ise yaklaşık 2 kez daha büyük hesaplanmıştır. LSLAS molekülünün B3LYP metodunda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) ($1.805492\times10^{-30}$ e.s.u.), 6-311G(d,p) ($1.79184\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setlerinde 5 kez ve 6-311++G(d,p) ($1.17572\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setinde ise 3 kez daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{xxy}$ bileşenidir ve LSLAS molekülündeki yük yerleşiminin xxy yönünde olduğu Tablo 5.14.'ten görülmektedir. LSLAS molekülü doğrusal olmayan optikçe aktif bir moleküldür.

Tablo 5.14. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **LSLAS** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | -1.7884 | -0.8882 | 3.6877 | -1.5426 | -1.7637 | -1.4347 |
| $\mu_y$ | 1.0844 | 0.4974 | 4.5389 | 1.0404 | 1.1555 | 1.1871 |
| $\mu_z$ | 2.7800 | 0.3079 | -11.0690 | 2.6596 | 2.6771 | 2.6140 |
| $\mu$ | **3.4789** | **1.0635** | **12.5189** | **3.2458** | **3.4077** | **3.2094** |

Tablo 5.14. (Devamı)

| LSLAS | 6-31 G(dp) | | 6-311 G(dp) | | 6-311++ G(dp) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\alpha_{xx}$ | 17.64 | 21.44 | 15.16 | 22.38 | 19.50 | 23.93 |
| $\alpha_{xy}$ | -1.21 | -1.21 | -1.19 | -1.00 | -0.78 | -0.59 |
| $\alpha_{yy}$ | 14.29 | 16.35 | 17.70 | 17.04 | 18.09 | 19.59 |
| $\alpha_{xz}$ | -0.10 | -0.61 | 0.56 | -0.79 | -0.56 | -1.29 |
| $\alpha_{yz}$ | 0.67 | 0.68 | -1.36 | 0.56 | -0.50 | 0.52 |
| $\alpha_{zz}$ | 12.95 | 13.57 | 14.07 | 14.76 | 14.15 | 17.78 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **14.96** | **17.12** | **15.64** | **18.06** | **17.25** | **20.43** |
| $\Delta\alpha$ | **4.18** | **6.91** | **3.23** | **6.77** | **4.80** | **5.48** |
| $\beta_{xxx}$ | -1101.94 | -297.15 | -587.32 | -203.32 | -566.88 | -212.83 |
| $\beta_{xxy}$ | 983.85 | 1593.66 | 381.75 | 1551.00 | 578.39 | 1264.64 |
| $\beta_{xyy}$ | 107.33 | 57.56 | 616.19 | 54.07 | -235.60 | 126.83 |
| $\beta_{yyy}$ | -305.75 | -103.71 | -1314.17 | -16.46 | -262.79 | -87.98 |
| $\beta_{xxz}$ | 140.42 | 329.03 | -136.30 | 474.81 | -44.70 | 283.24 |
| $\beta_{xyz}$ | 129.89 | 180.57 | -166.62 | 135.35 | 7.64 | 84.08 |
| $\beta_{yyz}$ | -247.47 | -212.53 | 332.46 | -224.42 | 124.34 | -219.91 |
| $\beta_{xzz}$ | 105.00 | -117.30 | -73.87 | -152.32 | 199.93 | 89.91 |
| $\beta_{yzz}$ | 97.67 | 279.67 | -122.34 | 231.67 | -158.87 | -37.81 |
| $\beta_{zzz}$ | 261.37 | -146.00 | 128.64 | -234.97 | -197.10 | -355.44 |
| $\langle\beta\rangle$ | **1190.39** | **1805.49** | **1104.55** | **1791.84** | **633.58** | **1175.72** |

### 5.2.6. NPLAS bileşiğinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülü için indüklenmiş dipol moment (μ) değerleri arasındaki HF ve B3LYP metotlarına göre yapılan hesaplamalarda en yakın değerler 6-311++G(d,p) taban setinde görülmektedir. En yüksek ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde B3LYP metodunda hesaplanmıştır. En küçük yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değeri 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodunda ve en yüksek birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) değeri ise 6-311++G(d,p) taban setinde B3LYP metodunda görülmektedir.

NPLAS molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (3.7137 Debye), 6-311G(d,p) (3.7474 Debye) ve 6-311++G(d,p) (4.5616 Debye) taban setlerinde yaklaşık 3 kez daha büyük hesaplanmıştır. NPLAS molekülünün B3LYP metodunda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) ($0.592602\times10^{-30}$ e.s.u.), 6-311G(d,p) ($0.82817\times10^{-30}$ e.s.u.) ve 6-311++G(d,p) ($0.99374\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setlerinde yaklaşık 2 kez daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{zzz}$ bileşenidir ve NPLAS molekülündeki yük yerleşiminin zzz yönünde olduğu Tablo 5.15.'ten görülmektedir. NPLAS molekülü doğrusal olmayan optikçe aktif bir moleküldür.

Tablo 5.15. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **NPLAS** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | 4.5571 | 3.3734 | 4.5228 | 3.3610 | 4.0542 | 4.2566 |
| $\mu_y$ | 1.6032 | 1.1226 | 1.3924 | 1.1766 | 1.2176 | 1.4061 |
| $\mu_z$ | -0.9443 | -1.0732 | -0.8706 | -1.1673 | -0.7760 | -0.8442 |
| $\mu$ | **4.9223** | **3.7137** | **4.8117** | **3.7474** | **4.3036** | **4.5616** |
| $\alpha_{xx}$ | 23.09 | 26.86 | 23.82 | 27.74 | 25.87 | 30.32 |
| $\alpha_{xy}$ | 0.38 | 0.28 | 0.31 | 0.39 | 0.37 | 0.36 |
| $\alpha_{yy}$ | 18.40 | 19.94 | 19.38 | 20.94 | 20.98 | 23.15 |
| $\alpha_{xz}$ | -2.66 | -2.73 | -2.57 | -2.65 | -2.17 | -2.35 |
| $\alpha_{yz}$ | 1.82 | 2.25 | 1.35 | 2.04 | 1.18 | 1.66 |
| $\alpha_{zz}$ | 15.14 | 16.44 | 16.08 | 17.81 | 18.21 | 20.19 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **18.87** | **21.08** | **19.76** | **22.16** | **21.69** | **24.56** |
| $\Delta\alpha$ | **6.93** | **9.18** | **6.73** | **8.79** | **6.72** | **9.02** |
| $\beta_{xxx}$ | -254.36 | 129.31 | -82.98 | 485.88 | 280.97 | 508.79 |
| $\beta_{xxy}$ | -129.98 | -202.81 | -28.24 | 15.98 | -307.05 | -375.85 |
| $\beta_{xyy}$ | 66.10 | 95.23 | 86.94 | 66.66 | 136.91 | 57.86 |

Tablo 5.15. (Devamı)

| NPLAS | 6-31 G(dp) | | 6-311 G(dp) | | 6-311++ G(dp) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\beta_{yyy}$ | 516.67 | 698.20 | 494.56 | 692.28 | 424.72 | 392.94 |
| $\beta_{xxz}$ | 131.14 | -51.69 | 174.04 | 18.40 | 336.92 | 200.37 |
| $\beta_{xyz}$ | 42.07 | 41.82 | 46.22 | 45.29 | -29.01 | -88.29 |
| $\beta_{yyz}$ | 27.86 | -157.77 | -30.69 | -142.15 | -69.56 | -276.72 |
| $\beta_{xzz}$ | 90.99 | 109.90 | 147.17 | 201.12 | 249.75 | 199.48 |
| $\beta_{yzz}$ | -232.09 | -234.91 | -292.83 | -382.56 | -156.34 | -211.23 |
| $\beta_{zzz}$ | 27.30 | -107.97 | 162.20 | 15.18 | -368.30 | -526.03 |
| $\langle\beta\rangle$ | **260.90** | **529.60** | **382.50** | **828.17** | **676.32** | **993.74** |

### 5.2.7. NTLAS bileşiğinin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülü için Tablo 5.16.'da HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanmış doğrusal olmayan optik özellikleri verilmektedir. Tablo 5.16'ya göre en yüksek indüklenmiş dipol moment (μ) ve ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) değerleri 6-311++G(d,p) taban setinde iken en küçük yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) değerleri de 6-311++G(d,p) taban setinde görülmektedir. En yüksek birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değeri ($\langle\beta\rangle$) ise 6-311++G(d,p) taban setinde B3LYP metodunda görülmektedir.

NTLAS molekülünün indüklenmiş dipol moment değeri, üre kristalinin dipol moment değerinden B3LYP metoduna göre 6-31G(d,p) (3.8242 Debye) ve 6-311G(d,p) (3.4235 Debye) taban setlerinde yaklaşık 3 kez ve 6-311++G(d,p) (8.7387 Debye) taban setinde ise 6 kez daha büyük hesaplanmıştır. NTLAS molekülünün B3LYP metodunda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri üre kristalinin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden 6-31G(d,p) ($1.28292\times10^{-30}$ e.s.u.) ve 6-311G(d,p) ($1.13057\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setlerinde yaklaşık 3 kez ve 6-311++G(d,p) ($2.14598\times10^{-30}$ e.s.u.) taban setinde ise 6 kez daha büyük olarak hesaplanmıştır. B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan en büyük birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik bileşeninin $\beta_{xyy}$ bileşenidir

ve NTLAS molekülündeki yük yerleşiminin xyy yönünde olduğu Tablo 5.16.'dan görülmektedir. NTLAS molekülü doğrusal olmayan optikçe aktif bir moleküldür.

Tablo 5.16. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarıyla 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ, Debye biriminde), ortalama kutuplanabilirlik (<α>, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα, $10^{-24}$ e.s.u. biriminde) ve taban durumda birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (<β>, $10^{-33}$ e.s.u. biriminde) değerleri

| **NTLAS** | **6-31 G(dp)** | | **6-311 G(dp)** | | **6-311++ G(dp)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Özellik** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $\mu_x$ | -3.3696 | -3.5489 | -3.5914 | -3.0481 | 0.3640 | 0.3703 |
| $\mu_y$ | 0.4377 | 0.0253 | 0.2561 | 0.6178 | 9.2767 | 8.4057 |
| $\mu_z$ | -1.1653 | -1.4245 | -1.3712 | -1.4310 | 2.7729 | 2.3605 |
| $\mu$ | **3.5922** | **3.8242** | **3.8528** | **3.4235** | **9.6891** | **8.7387** |
| $\alpha_{xx}$ | 25.91 | 30.10 | 26.84 | 31.25 | 24.10 | 29.05 |
| $\alpha_{xy}$ | -0.34 | -0.38 | -0.21 | -0.47 | 2.27 | 3.38 |
| $\alpha_{yy}$ | 19.53 | 20.86 | 20.30 | 22.17 | 24.24 | 28.42 |
| $\alpha_{xz}$ | 2.47 | 2.25 | 2.58 | 2.48 | 3.85 | 5.59 |
| $\alpha_{yz}$ | -1.17 | -1.67 | -1.11 | -1.31 | 2.30 | 2.90 |
| $\alpha_{zz}$ | 16.64 | 18.39 | 17.82 | 19.57 | 22.27 | 23.03 |
| $\langle\alpha\rangle$ | **20.69** | **23.11** | **21.65** | **24.33** | **23.54** | **26.83** |
| $\Delta\alpha$ | **8.22** | **10.69** | **8.06** | **10.62** | **1.91** | **5.73** |
| $\beta_{xxx}$ | 908.73 | 978.71 | 742.20 | 835.14 | 598.19 | -106.08 |
| $\beta_{xxy}$ | -527.62 | -694.86 | -515.84 | -820.36 | -191.73 | -513.35 |
| $\beta_{xyy}$ | -303.69 | -244.94 | -336.99 | -366.83 | -485.32 | -1380.35 |
| $\beta_{yyy}$ | 96.00 | 139.73 | 88.94 | 252.93 | 260.58 | -197.79 |
| $\beta_{xxz}$ | 464.22 | 616.98 | 477.74 | 548.67 | -160.28 | 15.29 |
| $\beta_{xyz}$ | 34.18 | 146.04 | 91.25 | 189.61 | -386.54 | -417.15 |
| $\beta_{yyz}$ | -296.72 | -412.60 | -342.96 | -407.45 | -50.00 | -478.48 |
| $\beta_{xzz}$ | 72.97 | 140.97 | 68.14 | 204.78 | -168.22 | -414.89 |
| $\beta_{yzz}$ | -64.04 | -382.93 | 41.33 | -295.47 | -475.62 | -192.47 |
| $\beta_{zzz}$ | 107.48 | -177.07 | 313.75 | 142.58 | -223.63 | 46.47 |
| $\langle\beta\rangle$ | **883.74** | **1282.92** | **757.58** | **1130.57** | **597.33** | **2145.98** |

## 5.3. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ Kimyasal Kaymaları

$^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektroskopisi IR spektroskopisi ile birlikte organik yapıların analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. $^{1}H$ NMR spektrumunda bulunan sinyallerin sayısı, yapıda bulunan farklı türdeki protonları ifade etmektedir. Sinyallerin konumları, proton türleri ve kimyasal çevreleri hakkında bilgi vererek, protonun ne kadar perdelendiğini gösterir. Elektronegatif atomların varlığı perdelenmeyi azaltarak daha büyük kimyasal kayma değerlerinde sinyallerin oluşmasına neden olurlar. Elektronegatif atom sayısı arttıkça kimyasal kayma miktarı da artmaktadır. $^{1}H$ NMR spektrumunda yarılan sinyaller, komşu atomların üzerinde kaç adet proton olduğunu belirtir. Moleküller arasında proton değiş tokuşu sinyalin genişlemesine sebep olmaktadır. $^{1}H$ NMR spektrumunda kaydedilen sinyallerin bağıl alanları ve şiddetleri ise numunedeki o tip protonların bağıl sayısını ifade etmektedir. $^{12}C$ atomları manyetik spine sahip olmadıkları için NMR spektrumunda görünmezler. $^{13}C$ izotopu, manyetik spine sahiptir fakat numunelerde bulunan C atomlarının ancak %1.1'i $^{13}C$ izotopu şeklindedir. Bu nedenle $^{13}C$ NMR spektrumunda sinyaller zayıftır ve geri plandaki gürültü sinyalleri arasında fark edilmeleri zordur. İyi bir $^{13}C$ NMR spektrumu için yüzlerce spektrum çekilerek ortalaması alınmalıdır. $^{13}C$ NMR spektrumu molekülün çevresinden çok genel iskeleti hakkında bilgi vermektedir. Sinyallerin şiddetleri ve bağıl alanları C sayısı ile orantılı değildir. $^{13}C$ izotopu numune içerisinde çok az miktarda bulunduğundan başka bir $^{13}C$ izotopu ile spin-spin etkileşmesi yapamaz, bu nedenle $^{13}C$ NMR spektrumunda, her bir C atomu için tek ve yarılmamış bir sinyal bulunur. Sinyallerin sayısı molekülde kaç tane farklı C atomu olduğunu ya da eşdeğer C atomları takımının kaç tane olduğunu gösterir.

NMR spektroskopisi, yaygın olarak tetrametilsilan (TMS - $Si(CH_3)_4$) referans alınarak verilir. TMS numuneye eklenir ve Si atomları, C atomlarına göre daha düşük elektronegatifliğe sahip olduğundan, TMS protonlarının yüksek miktarda perdelenmesine neden olur. Perdelenen bu protonların sinyalleri sıfır olarak tanımlanır ve referans noktası kabul edilir. Kimyasal kayma, ppm (parts per million) milyonda bir kısım ile ölçülmektedir. $^{1}H$ ve $^{13}C$ için kimyasal kayma, TMS ile belirlenen sıfır referans noktasına göre olan Hz biriminde kayma miktarının, MHz birimindeki

spektrometre frekansına oranına göre belirlenir ve birimsiz, δ ppm ölçeği olarak adlandırılır. Kimyasal kayma ekseni genellikle, $^{1}H$ NMR spektrumu için 0-10 δ (ppm) arasında ve $^{13}C$ NMR spektrumu için de 0-200 δ (ppm) arasında verilmektedir.

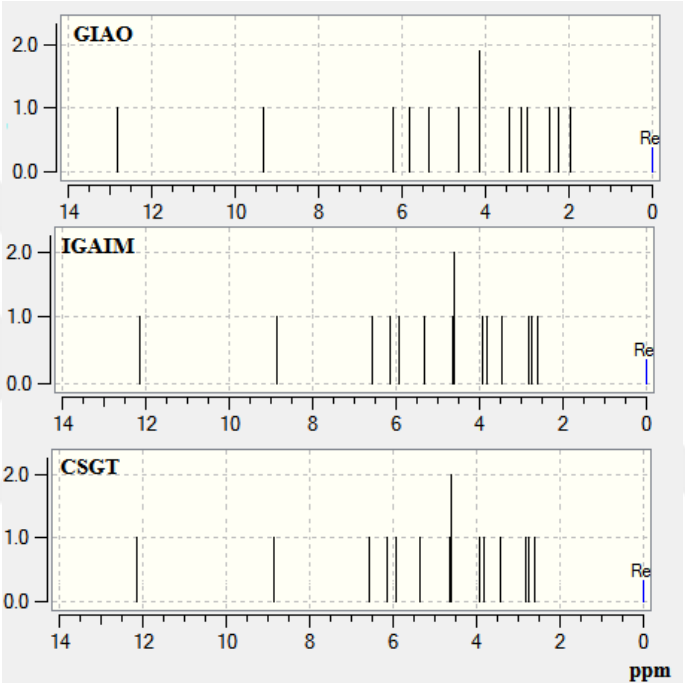
Bu çalışmadan incelenen Asparajin içeren yedi adet molekülün teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları, Gaussian 09W programında GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri kullanılarak 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde, HF ve B3LYP metotlarında, TMS referans maddesine göre hesaplanmıştır.

### 5.3.1. LALT kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de verilmektedir.

Karboksilik asit grubunda bulunan O—H protonlarının kimyasal kayma değeri, literatürde 10-12 δ (ppm) aralığında verilmektedir. Literatürde amin grubunda bulunan N—H protonlarının kimyasal kayma değeri 5-8 δ (ppm) aralığında, R—O—H protonlarının kimyasal kayma değeri 2-5 δ (ppm) civarında, C—H protonunun kimyasal kayma değeri 2.5-4.5 δ (ppm) aralığında ve C—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri ise 1.2-2.4 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66]. LALT molekülünün karboksilik asit grubunda bulunan O4—H protonlarının teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değeri, elektronegatif O1 atomunun etkisi nedeniyle GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerine göre sırasıyla 12.835, 12.146 ve 12.149 δ (ppm) olarak literatüre yakın fakat daha büyük sonuçlar verirken O9—H ise GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerine göre sırasıyla 5.815, 6.128 ve 6.133 δ (ppm) olarak literatürden daha küçük sonuçlar vermektedir. N2—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri 4.157 ve 4.641 δ (ppm) olarak GIAO yaklaşım modeli ile literatüre daha uygun olarak hesaplanmıştır. N1—$H_3$ protonlarının kimyasal kayma değeri ise 3.818, 6.569 ve 8.866 δ (ppm) olarak CSGT yaklaşım modeli ile literatüre uygun olarak verilmektedir. R—O—H protonlarına uyan O6—H ve O7—H için kimyasal kayma

değeri 2.2-2.8 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. C—H protonlarına uygun olan C2—H, C6—H ve C7—H için kimyasal kayma değeri 3.4-4.6 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. C6—H protonuna ait pik, tüm yaklaşım modellerinde en şiddetli pik olarak verilmektedir. C—$H_2$ protonlarına uygun olan C3—$H_2$ için kimyasal kayma değerleri 1.963 ve 2.233 δ (ppm) olarak literatüre en uygun sonuçlar GIAO yaklaşım modeli ile hesaplanmıştır.

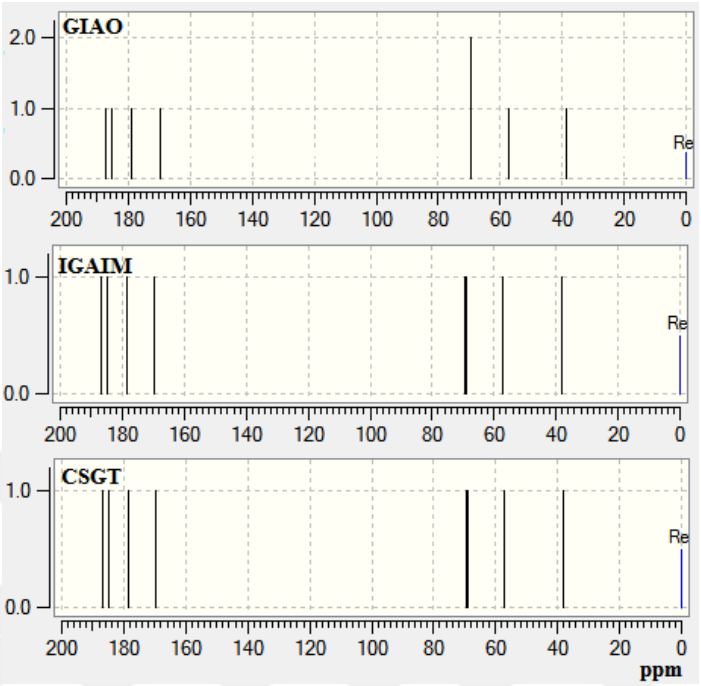



Şekil 5.1. LALT molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^1$H NMR Spektrumu.

Şekil 5.1.'de, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^1$H kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.

Literatürde, karboksilik asit grubunda bulunan C atomlarının kimyasal kayma değeri 160-185 δ (ppm) aralığında, karbonil grubunda bulunan C atomlarının kimyasal kayma değeri 150-180 δ (ppm) aralığında, CH şeklinde bulunan C atomlarının kimyasal kayma değeri 50-75 δ (ppm) aralığında ve $CH_2$ şeklinde bulunan C

atomlarının kimyasal kayma değeri ise 15-50 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66, 67].




Şekil 5.2. LALT molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.2.'den görüldüğü üzere, LALT molekülünün karboksilik grubunda bulunan C1, C5 ve C8 atomlarının kimyasal kayma değeri 169-185 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. LALT molekülünün karbonil grubunda bulunan C4 atomunun kimyasal kayma değeri yakşalık 187 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatürden daha büyük hesaplanmıştır. CH şeklinde bulunan C2, C6 ve C7 atomlarının kimyasal kayma değeri 57-69 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. $CH_2$ şeklinde bulunan C3 atomunun kimyasal kayma değeri ise 38 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.2.'de GIAO yaklaşım modelinde üst üste binen C6 ve C7 atomlarının pikleri en şiddetli pik olarak görülmektedir. Şekil 5.2.'de, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm

teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.

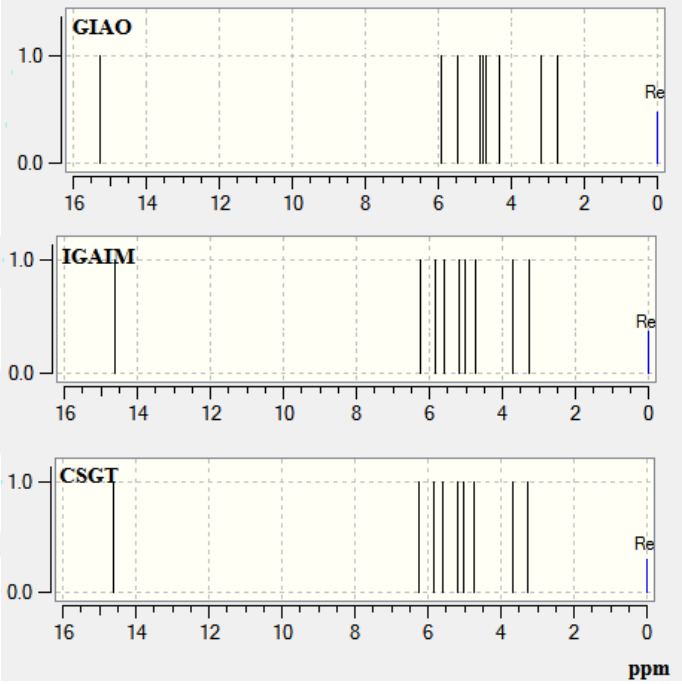
LALT molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.17.'de verilmektedir.

Tablo 5.17. LALT molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **LALT** | **6-31G(d.p)** | | | | **6-311G(d.p)** | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}H$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (O4)** | 13.198 | 16.199 | 12.624 | 14.979 | 11.172 | 13.558 | 11.174 | 13.560 | 12.835 | 14.849 | 12.146 | 14.318 | 12.149 | 14.321 |
| **H (N1)** | 9.440 | 11.092 | 9.255 | 10.559 | 8.285 | 9.435 | 8.272 | 9.422 | 9.332 | 10.105 | 8.875 | 9.567 | 8.866 | 9.558 |
| **H (N1)** | 6.116 | 6.955 | 5.832 | 6.605 | 6.027 | 6.689 | 6.020 | 6.682 | 6.218 | 8.069 | 6.574 | 8.202 | 6.569 | 8.196 |
| **H (O9)** | 6.116 | 6.279 | 5.645 | 5.766 | 5.493 | 5.570 | 5.500 | 5.577 | 5.815 | 5.975 | 6.128 | 6.248 | 6.133 | 6.253 |
| **H (N2)** | 5.663 | 6.107 | 5.378 | 5.753 | 5.777 | 6.047 | 5.781 | 6.051 | 5.344 | 6.036 | 5.926 | 6.454 | 5.930 | 6.458 |
| **H (N2)** | 4.648 | 4.762 | 4.368 | 4.475 | 4.863 | 4.943 | 4.870 | 4.950 | 4.641 | 4.822 | 5.336 | 5.450 | 5.340 | 5.455 |
| **H (C6)** | 4.324 | 4.441 | 4.083 | 4.252 | 4.422 | 4.527 | 4.413 | 4.520 | 4.157 | 4.435 | 4.619 | 4.864 | 4.611 | 4.858 |
| **H (C7)** | 4.280 | 4.598 | 4.052 | 4.419 | 4.358 | 4.668 | 4.349 | 4.661 | 4.145 | 4.564 | 4.637 | 4.965 | 4.630 | 4.958 |
| **H (C2)** | 3.429 | 3.572 | 3.336 | 3.466 | 3.802 | 3.923 | 3.794 | 3.916 | 3.418 | 3.606 | 3.931 | 4.090 | 3.924 | 4.085 |
| **H (N1)** | 3.129 | 2.895 | 2.966 | 2.849 | 3.651 | 3.445 | 3.650 | 3.443 | 3.130 | 3.257 | 3.819 | 3.806 | 3.818 | 3.806 |
| **H (C3)** | 3.071 | 3.317 | 2.916 | 3.128 | 3.086 | 3.299 | 3.081 | 3.295 | 2.995 | 3.075 | 3.447 | 3.513 | 3.443 | 3.511 |
| **H (O7)** | 2.936 | 2.985 | 2.267 | 2.321 | 2.202 | 2.200 | 2.207 | 2.204 | 2.473 | 2.474 | 2.759 | 2.755 | 2.763 | 2.758 |
| **H (O6)** | 2.506 | 2.745 | 1.964 | 2.164 | 2.348 | 2.247 | 2.355 | 2.255 | 2.233 | 2.595 | 2.820 | 2.883 | 2.826 | 2.890 |
| **H (C3)** | 1.871 | 1.817 | 1.841 | 1.734 | 2.396 | 2.265 | 2.392 | 2.262 | 1.963 | 2.007 | 2.600 | 2.570 | 2.596 | 2.568 |
| **$^{13}C$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C1** | 154.10 | 145.10 | 168.08 | 164.60 | 163.87 | 159.39 | 163.86 | 159.39 | 169.60 | 166.42 | 169.49 | 165.69 | 169.49 | 165.69 |
| **C5** | 170.35 | 163.73 | 184.19 | 184.63 | 179.16 | 178.22 | 179.16 | 178.21 | 185.31 | 184.71 | 184.95 | 183.74 | 184.95 | 183.74 |
| **C8** | 164.68 | 158.44 | 177.48 | 177.58 | 173.45 | 172.43 | 173.44 | 172.42 | 178.82 | 178.84 | 178.36 | 177.99 | 178.35 | 177.99 |
| **C4** | 171.63 | 158.90 | 184.95 | 178.43 | 181.47 | 174.04 | 181.46 | 174.04 | 187.13 | 182.60 | 187.00 | 182.13 | 187.00 | 182.13 |
| **C2** | 48.37 | 47.16 | 56.04 | 58.04 | 56.63 | 58.77 | 56.63 | 58.76 | 57.05 | 58.82 | 57.21 | 58.78 | 57.20 | 58.78 |
| **C6** | 62.33 | 65.08 | 68.34 | 75.86 | 68.61 | 75.76 | 68.61 | 75.76 | 69.42 | 76.94 | 68.93 | 76.17 | 68.93 | 76.17 |
| **C7** | 62.69 | 64.84 | 68.68 | 75.44 | 69.00 | 75.20 | 68.99 | 75.19 | 69.44 | 76.13 | 69.22 | 75.51 | 69.21 | 75.51 |
| **C3** | 29.72 | 27.80 | 38.06 | 38.00 | 37.81 | 37.84 | 37.81 | 37.85 | 38.42 | 36.04 | 38.32 | 36.00 | 38.33 | 36.02 |

### 5.3.2. LASN kompleksinin teorik ve deneysel $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te verilmektedir.

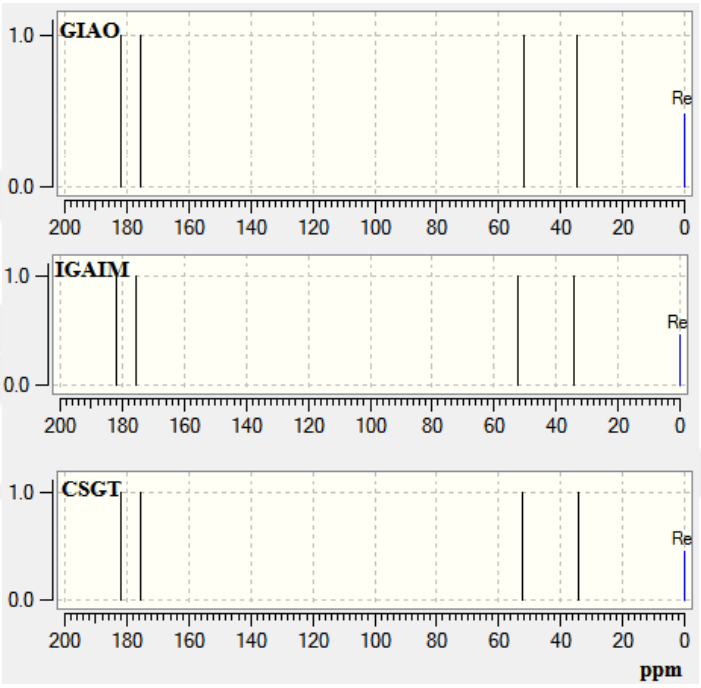



Şekil 5.3. LASN molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.3.'ten görüldüğü gibi teorik olarak hesaplanan O1—H protonunun kimyasal kayma değeri GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerine göre sırasıyla 5.922, 6.242 ve 6.246 δ (ppm) olarak literatürden daha küçük sonuçlar vermektedir. N2—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri 4.679 ve 4.860 δ (ppm) olarak GIAO yaklaşım modeli ile literatüre daha uygun olarak hesaplanmıştır. N1—$H_3$ protonlarının kimyasal kayma değeri ise 5.1, 5.8 ve 14 δ (ppm) olarak IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile literatüre uygun olarak verilmektedir. Elektronegatif O4 atomunun N1—$H_3$ protonlarından biriyle bağ yapacak şekilde etkileşmesi nedeniyle pik değeri 14-15 δ (ppm) olacak şekilde literatürden daha büyük hesaplanmıştır. C—H protonlarına uygun olan C2—H için kimyasal kayma değeri 4.7-5.0 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatürden biraz büyük olacak şekilde hesaplanmıştır. C—$H_2$

protonlarına uygun olan C3—$H_2$ için kimyasal kayma değerleri 2.752 ve 3.170 δ (ppm) olarak literatüre en yakın sonuçlar GIAO yaklaşım modeli ile hesaplanmıştır.

Şekil 5.3.'te, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{1}H$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.




Şekil 5.4. LASN molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.4.'ten görüldüğü üzere, LASN molekülünün karboksilik grubunda bulunan C1 atomunun kimyasal kayma değeri 175 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. LASN molekülünün karbonil grubunda bulunan C4 atomunun kimyasal kayma değeri yakşalık 181 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. CH şeklinde bulunan C2 atomunun kimyasal kayma değeri 52 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. $CH_2$ şeklinde bulunan C3 atomunun kimyasal kayma değeri ise 34 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.4.'te GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

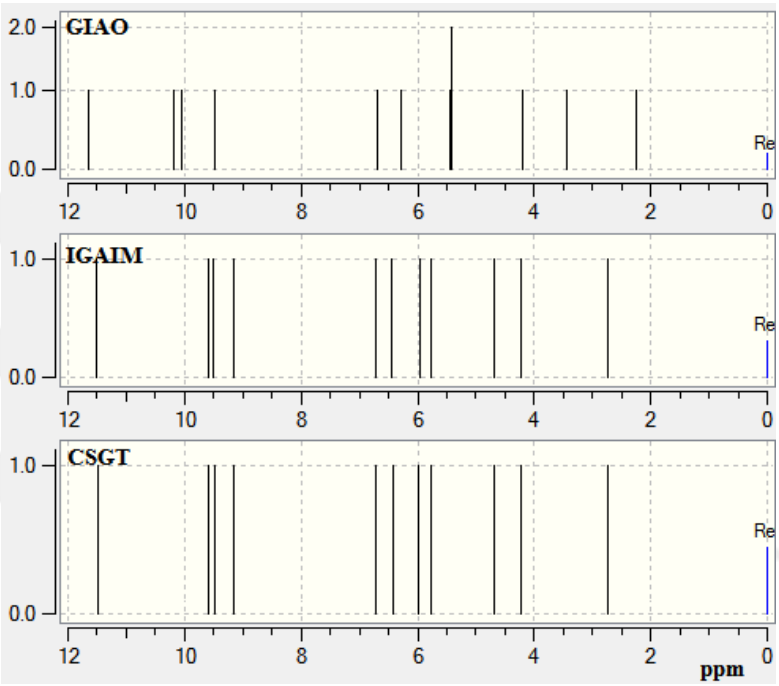
LASN molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.18.'de verilmektedir.

Tablo 5.18. LASN molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **LASN** | **6-31G(d.p)** | | **6-311G(d.p)** | | | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}H$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (N1)** | 15.558 | 19.405 | 15.600 | 18.631 | 14.355 | 17.476 | 14.329 | 17.461 | 15.269 | 19.076 | 14.614 | 18.459 | 14.594 | 18.449 |
| **H (O1)** | 6.122 | 6.011 | 5.683 | 5.455 | 5.557 | 5.265 | 5.564 | 5.272 | 5.922 | 5.838 | 6.242 | 6.090 | 6.246 | 6.094 |
| **H (N1)** | 5.657 | 4.140 | 5.368 | 3.514 | 5.492 | 4.003 | 5.482 | 3.995 | 5.470 | 3.805 | 5.857 | 4.337 | 5.851 | 4.332 |
| **H (N2)** | 4.879 | 4.607 | 4.566 | 4.283 | 5.204 | 4.949 | 5.210 | 4.955 | 4.860 | 4.595 | 5.583 | 5.307 | 5.587 | 5.310 |
| **H (C2)** | 4.788 | 3.847 | 4.606 | 3.847 | 4.742 | 4.019 | 4.725 | 4.004 | 4.758 | 3.677 | 5.019 | 4.054 | 5.006 | 4.045 |
| **H (N2)** | 4.872 | 4.857 | 4.537 | 4.497 | 4.958 | 4.881 | 4.962 | 4.884 | 4.679 | 4.698 | 5.186 | 5.120 | 5.188 | 5.122 |
| **H (N1)** | 4.722 | 2.564 | 4.365 | 2.204 | 4.571 | 2.736 | 4.563 | 2.731 | 4.307 | 2.316 | 4.745 | 2.902 | 4.739 | 2.898 |
| **H (C3)** | 3.415 | 3.185 | 3.155 | 2.487 | 3.502 | 2.915 | 3.488 | 2.903 | 3.170 | 3.011 | 3.694 | 3.391 | 3.684 | 3.383 |
| **H (C3)** | 2.772 | 2.819 | 2.597 | 2.618 | 2.968 | 2.979 | 2.959 | 2.970 | 2.752 | 2.832 | 3.264 | 3.274 | 3.257 | 3.268 |
| **$^{13}C$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C1** | 160.30 | 157.19 | 173.71 | 176.19 | 169.79 | 170.79 | 169.77 | 170.78 | 175.55 | 179.30 | 175.35 | 178.40 | 175.34 | 178.39 |
| **C4** | 166.49 | 152.90 | 179.56 | 171.99 | 176.21 | 167.57 | 176.20 | 167.56 | 181.78 | 175.71 | 181.73 | 175.22 | 181.72 | 175.22 |
| **C2** | 44.03 | 42.62 | 50.53 | 51.33 | 50.68 | 51.75 | 50.67 | 51.74 | 51.90 | 54.11 | 52.10 | 54.17 | 52.09 | 54.17 |
| **C3** | 26.14 | 25.28 | 34.25 | 35.02 | 33.34 | 34.37 | 33.34 | 34.37 | 34.71 | 35.73 | 34.07 | 35.23 | 34.08 | 35.24 |

### 5.3.3. LASP kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da verilmektedir.

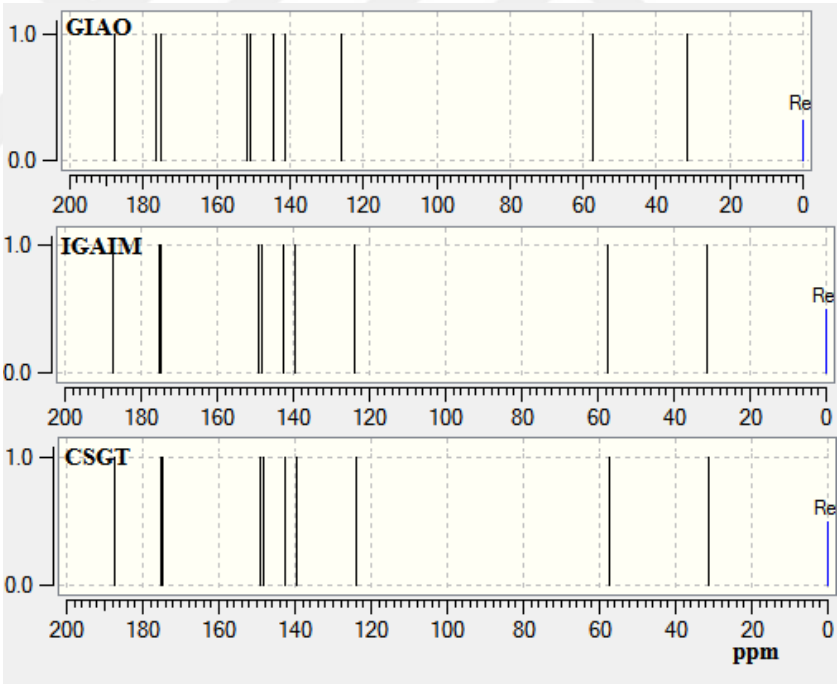



Şekil 5.5. LASP molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Literatürde pikrik asit halkasında bulunan C—H protonlarının kimyasal kayma sinyali 9-10 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66]. Şekil 5.5.'te LASP molekülünün pikrik asit halkasında bulunan C7—H ve C9—H protonlarının teorik kimyasal kayma değeri IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde 9-10 δ (ppm) aralığında ve GIAO yaklaşım modelinde 10 δ (ppm) üzerinde literatüre uyumlu olarak hesaplanmıştır. Karboksilik asit grubunda bulunan O1—H protonunun teorik kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım modellerinde 6.2-6.7 δ (ppm) aralığında literatürden daha küçük değerlerde hesaplanmıştır. N2—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri 5.4-9.4 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. N1—$H_3$ protonlarının kimyasal kayma değeri ise 3.4-5.7 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak verilirken elektronegatif bir atomdan etkilenmiş

olan bir H atomu için kimyasal kayma değeri 11 δ (ppm) olarak literatürden büyük olarak verilmektedir. GIAO yaklaşım modelinde N1—H ve N2—H protonlarının kimyasal kayma değeri çakışmaktadır. C2—H için kimyasal kayma değeri 4.1-4.7 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. C3—$H_2$ protonlarından biri için kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak 2.2 -2.7 δ (ppm) olarak literatüre en uygun sonuçlar verirken O4 atomundan etkilenen diğer proton için 6.4-6.7 δ (ppm) olarak literatür verilerinden büyük olacak şekilde hesaplanmıştır.

Şekil 5.5.'te, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{1}H$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.




Şekil 5.6. LASP molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu.

Literatürde pikrik asit halkasında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değeri 120-150 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66]. Şekil 5.6.'da, teorik $^{13}C$ NMR spektrumunda, LASP molekülünün pikrik asit halkasında bulunan C6, C7, C8, C9 ve C10 atomlarının kimyasal kayma değerinin tüm yaklaşım yöntemlerinde 123-151 δ

(ppm) aralığında ve literatüre uygun olarak hesaplandığı görülmektedir. Pikrik asit halkasında bulunan C5 atomu için teorik kimyasal kayma değeri 175-176 δ (ppm) aralığında ve literatürden daha büyük olarak hesaplanmıştır. Karboksilik asit grubunda bulunan C1 atomunun tüm yaklaşım yöntemlerinde kimyasal kayma değeri 174 δ (ppm), karbonil grubunda bulunan C4 atomunun kimyasal kayma değeri 187 δ (ppm), C2 atomunun kimyasal kayma değeri 57δ (ppm) ve C3 atomunun kimyasal kayma değeri 31δ (ppm) olarak literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.

Şekil 5.6.'da, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.

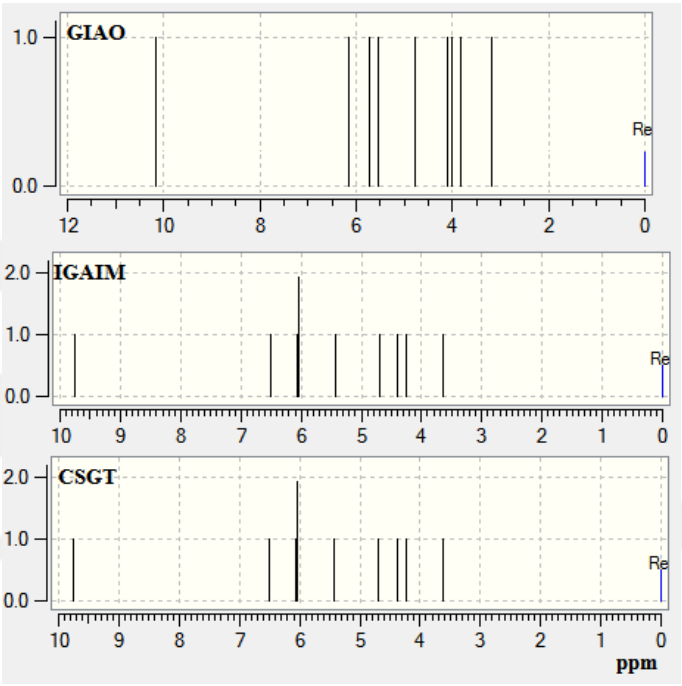
LASP molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.19.'da verilmektedir.

Tablo 5.19. LASP molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **LASP** | **6-31G(d.p)** | | | | **6-311G(d.p)** | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}H$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (N1)** | 11.927 | 17.935 | 11.641 | 16.355 | 11.049 | 16.002 | 11.044 | 16.002 | 11.645 | 18.870 | 11.500 | 18.595 | 11.496 | 18.592 |
| **H (C9)** | 10.340 | 8.787 | 9.973 | 8.398 | 8.820 | 7.743 | 8.814 | 7.738 | 10.198 | 8.254 | 9.591 | 8.137 | 9.586 | 8.132 |
| **H (C7)** | 10.268 | 9.215 | 9.938 | 8.935 | 8.813 | 7.976 | 8.806 | 7.971 | 10.047 | 9.142 | 9.494 | 8.593 | 9.489 | 8.589 |
| **H (N2)** | 9.461 | 14.266 | 9.264 | 14.093 | 8.410 | 12.553 | 8.405 | 12.545 | 9.472 | 12.046 | 9.158 | 11.187 | 9.157 | 11.183 |
| **H (C3)** | 6.632 | 3.839 | 6.528 | 3.730 | 5.545 | 3.705 | 5.527 | 3.695 | 6.680 | 4.129 | 6.436 | 4.408 | 6.425 | 4.401 |
| **H (O1)** | 6.579 | 9.995 | 6.107 | 9.148 | 6.097 | 7.892 | 6.099 | 7.890 | 6.282 | 9.960 | 6.718 | 9.480 | 6.720 | 9.478 |
| **H (N1)** | 5.676 | 3.270 | 5.372 | 2.800 | 5.493 | 3.048 | 5.493 | 3.048 | 5.450 | 4.859 | 5.762 | 4.997 | 5.762 | 4.996 |
| **H (N2)** | 5.389 | 6.615 | 5.134 | 6.520 | 5.419 | 6.510 | 5.425 | 6.515 | 5.408 | 5.978 | 5.970 | 6.354 | 5.975 | 6.358 |
| **H (C2)** | 4.192 | 3.759 | 4.105 | 3.623 | 4.501 | 3.907 | 4.493 | 3.901 | 4.188 | 3.874 | 4.695 | 4.285 | 4.688 | 4.279 |
| **H (N1)** | 3.539 | 1.571 | 3.337 | 1.280 | 4.044 | 2.081 | 4.045 | 2.084 | 3.454 | 2.546 | 4.216 | 3.079 | 4.216 | 3.080 |
| **H (C3)** | 2.141 | 2.532 | 2.097 | 2.388 | 2.436 | 2.871 | 2.429 | 2.867 | 2.261 | 2.388 | 2.733 | 2.968 | 2.728 | 2.964 |
| **$^{13}C$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C4** | 171.97 | 162.66 | 185.36 | 183.81 | 181.78 | 179.61 | 181.78 | 179.61 | 187.71 | 182.18 | 187.47 | 181.52 | 187.46 | 181.52 |
| **C5** | 162.97 | 146.07 | 175.22 | 164.55 | 171.67 | 160.73 | 171.67 | 160.73 | 176.31 | 166.06 | 175.24 | 164.58 | 175.24 | 164.58 |
| **C1** | 159.70 | 153.95 | 173.00 | 173.45 | 169.37 | 169.30 | 169.35 | 169.29 | 174.97 | 174.35 | 174.90 | 173.92 | 174.89 | 173.92 |
| **C9** | 138.60 | 112.75 | 150.45 | 127.82 | 147.84 | 125.79 | 147.85 | 125.80 | 151.67 | 127.03 | 148.95 | 125.49 | 148.96 | 125.50 |
| **C7** | 137.87 | 115.77 | 150.01 | 131.26 | 147.45 | 128.49 | 147.46 | 128.50 | 150.82 | 132.46 | 148.24 | 129.72 | 148.25 | 129.73 |
| **C6** | 131.97 | 129.37 | 143.31 | 145.11 | 141.49 | 142.76 | 141.48 | 142.76 | 144.59 | 145.44 | 142.44 | 143.36 | 142.43 | 143.36 |
| **C10** | 129.15 | 134.21 | 140.89 | 152.03 | 139.23 | 147.80 | 139.22 | 147.79 | 141.26 | 153.71 | 139.44 | 150.92 | 139.44 | 150.92 |
| **C8** | 113.46 | 117.42 | 125.22 | 134.47 | 125.00 | 133.17 | 124.99 | 133.16 | 126.14 | 134.77 | 123.91 | 131.73 | 123.90 | 131.73 |
| **C2** | 48.59 | 40.83 | 56.23 | 50.64 | 56.93 | 50.88 | 56.92 | 50.88 | 57.34 | 53.89 | 57.48 | 53.85 | 57.47 | 53.86 |
| **C3** | 22.25 | 19.80 | 31.00 | 30.97 | 30.38 | 30.66 | 30.38 | 30.67 | 31.64 | 27.77 | 31.33 | 27.51 | 31.34 | 27.52 |

### 5.3.4. LASPC kompleksinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de verilmektedir.

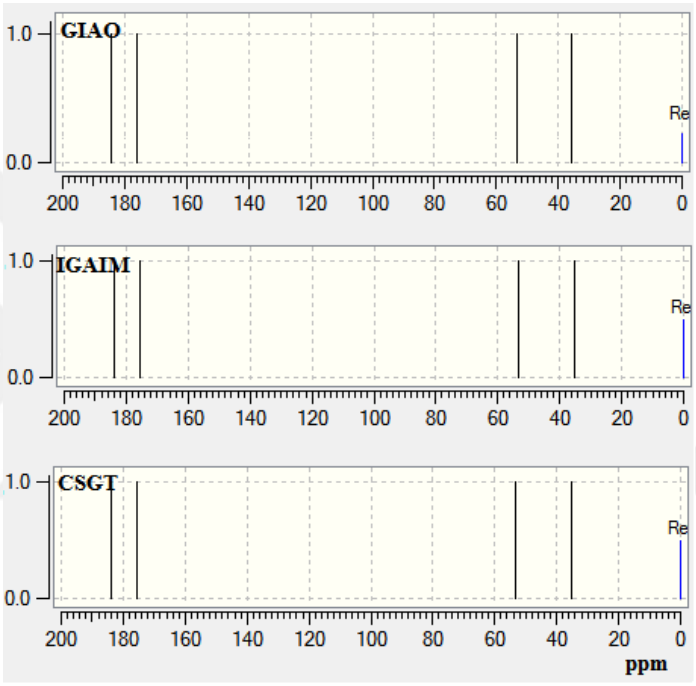



Şekil 5.7. LASPC molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.7.'de LASPC molekülünün karboksilik asit grubunda bulunan O1—H protonunun teorik kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım modellerinde 6.1-6.5 δ (ppm) aralığında literatürden daha küçük değerlerde hesaplanmıştır. N2—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri 4.7-6.1 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. N1—$H_3$ protonlarının kimyasal kayma değeri ise 4-6 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak verilirken elektronegatif O atomundan etkilenmiş olan bir H atomu için kimyasal kayma değeri 9-10 δ (ppm) aralığında literatürden daha büyük olarak verilmektedir. IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde N1—H ve N2—H protonlarının kimyasal kayma değeri çakışmaktadır. C2—H ve C3—$H_2$ protonları için kimyasal kayma değeri

sırasıyla 3.8-4.4 δ (ppm) ve 3.1-4.2 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.7.'de, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{1}H$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.




Şekil 5.8. LASPC molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.8.'den görüldüğü üzere, LASPC molekülünün karboksilik grubunda bulunan C1 atomunun kimyasal kayma değeri 175 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. LASPC molekülünün karbonil grubunda bulunan C4 atomunun kimyasal kayma değeri yakşalık 184 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. CH şeklinde bulunan C2 ve $CH_2$ şeklinde bulunan C3 atomlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 53 δ (ppm) ve 35 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.8.'de GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

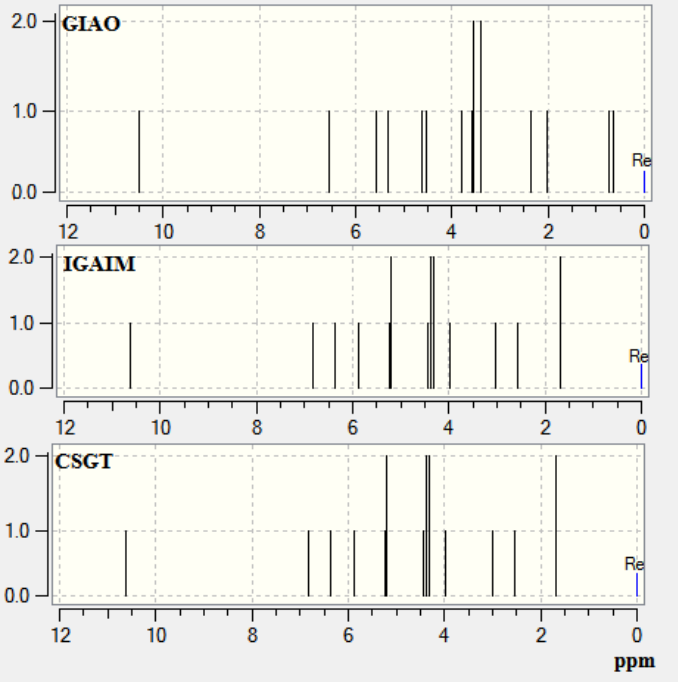
LASPC molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.20.'de verilmektedir.

Tablo 5.20. LASPC molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **LASPC** | **6-31G(d.p)** | | **6-311G(d.p)** | | | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}H$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (N1)** | 9.679 | 12.912 | 9.958 | 12.321 | 8.696 | 10.950 | 8.667 | 10.921 | 10.160 | 12.506 | 9.767 | 12.130 | 9.745 | 12.109 |
| **H (O1)** | 6.406 | 6.484 | 5.983 | 6.039 | 5.824 | 5.825 | 5.830 | 5.831 | 6.167 | 6.308 | 6.496 | 6.583 | 6.501 | 6.588 |
| **H (N2)** | 6.004 | 6.977 | 5.691 | 6.670 | 5.808 | 6.316 | 5.806 | 6.311 | 5.713 | 6.663 | 6.054 | 6.590 | 6.053 | 6.587 |
| **H (N1)** | 5.907 | 6.236 | 5.557 | 5.962 | 5.681 | 5.910 | 5.670 | 5.897 | 5.533 | 5.763 | 6.041 | 6.208 | 6.033 | 6.199 |
| **H (N2)** | 4.849 | 4.863 | 4.511 | 4.560 | 5.065 | 5.023 | 5.070 | 5.026 | 4.761 | 4.842 | 5.429 | 5.427 | 5.432 | 5.429 |
| **H (N1)** | 4.400 | 4.007 | 3.982 | 3.708 | 4.329 | 3.928 | 4.322 | 3.921 | 4.099 | 3.883 | 4.690 | 4.393 | 4.685 | 4.388 |
| **H (C2)** | 3.994 | 4.249 | 3.924 | 4.177 | 4.133 | 4.230 | 4.118 | 4.215 | 4.006 | 4.325 | 4.397 | 4.572 | 4.386 | 4.560 |
| **H (C3)** | 4.070 | 4.243 | 3.695 | 3.964 | 3.588 | 3.785 | 3.564 | 3.764 | 3.831 | 4.056 | 4.258 | 4.421 | 4.241 | 4.406 |
| **H (C3)** | 3.275 | 3.297 | 3.073 | 3.101 | 3.353 | 3.338 | 3.341 | 3.326 | 3.174 | 3.264 | 3.635 | 3.654 | 3.627 | 3.645 |
| **$^{13}C$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C4** | 169.08 | 156.10 | 181.83 | 175.28 | 178.27 | 170.87 | 178.26 | 170.86 | 184.15 | 178.18 | 183.95 | 177.44 | 183.94 | 177.43 |
| **C1** | 160.73 | 154.29 | 174.09 | 173.71 | 170.12 | 168.66 | 170.11 | 168.65 | 175.92 | 176.11 | 175.61 | 175.26 | 175.60 | 175.25 |
| **C2** | 45.84 | 43.69 | 52.50 | 53.49 | 52.67 | 53.52 | 52.66 | 53.51 | 53.32 | 54.67 | 53.54 | 54.58 | 53.53 | 54.58 |
| **C3** | 27.02 | 25.35 | 35.20 | 35.22 | 34.48 | 34.54 | 34.48 | 34.54 | 35.72 | 35.86 | 35.44 | 35.60 | 35.45 | 35.61 |

### 5.3.5. LSLAS bileşiğinin teorik ve deneysel $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.9. ve Şekil 5.10.'da verilmektedir.

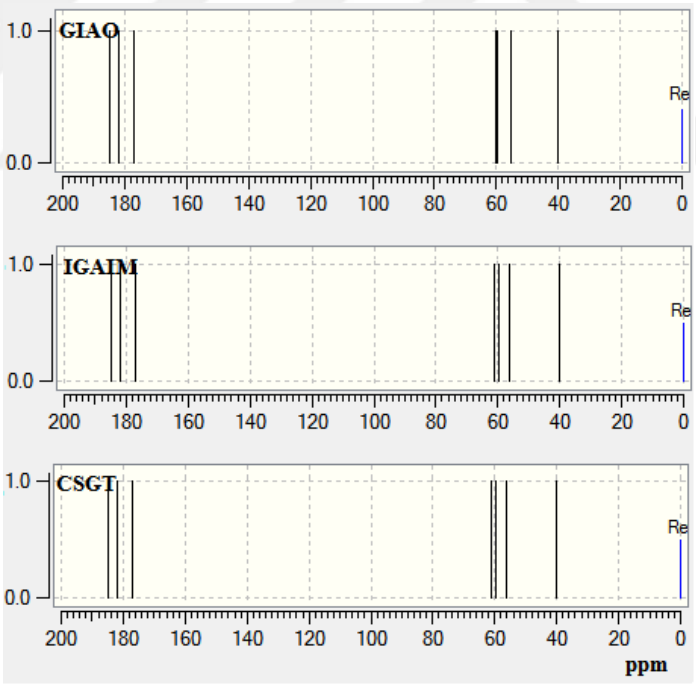



Şekil 5.9. LSLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.9.'da LSLAS molekülünün N3—$H_3$ protonlarının kimyasal kayma değeri 3.3-6,4 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak verilirken elektronegatif bir atomdan etkilenmiş olan bir H atomu için kimyasal kayma değeri 10-11 δ (ppm) aralığında literatürden daha büyük olarak verilmektedir. Su molekülünde bulunan O6—H protonlarından birinin ve O5—H protonunun kimyasal kayma değeri GIAO yaklaşım modelinde sırasıyla 0.738 δ (ppm) ve 0.631 δ (ppm) iken IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde 1.6 δ (ppm) olarak literatüre daha uygun sonuç vermektedir. Elektronegatif O1 atomunun etkisi ile O6—H protonlarından birinin kimyasal kayma değeri ise tüm yaklaşım yöntemlerinde 5.3-5.9 δ (ppm) aralığında hesaplanmıştır. C2—H ve C6—H protonları için kimyasal kayma değeri

3.4-4.3 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. C3—$H_2$ ve C7—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri ise sırasıyla 2-3.3 δ (ppm) aralığında ve 3.5-4.4 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. Asparajin ve serin amino asitleri arasındaki bağın oluştuğu N1—H protonunun ve asparajin zincirinde bulunan N2—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 6-7 δ (ppm) aralığında ve 4.5-5.3 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.9.'da, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO yaklaşım modelinde tüm kimyasal kayma değerleri daha küçük değerlerde görülmektedir. IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^1$H kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.




Şekil 5.10. LSLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu.

Şekil 5.10.'dan görüldüğü üzere, LSLAS molekülünün karboksilik grubunda bulunan C1 atomunun kimyasal kayma değeri 185 δ (ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır. LSLAS molekülünün karbonil grubunda bulunan C4 ve C5 atomlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 181 δ (ppm) ve 177 δ

(ppm) olarak tüm yaklaşım modellerinde literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. C2, C3, C6 ve C7 ve atomlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 59 δ (ppm), 40 δ (ppm), 55-56 δ (ppm) aralığında ve 60-61 δ (ppm) aralığında tüm yaklaşım modellerinde literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.10.'da GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

LSLAS molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.21.'de verilmektedir.

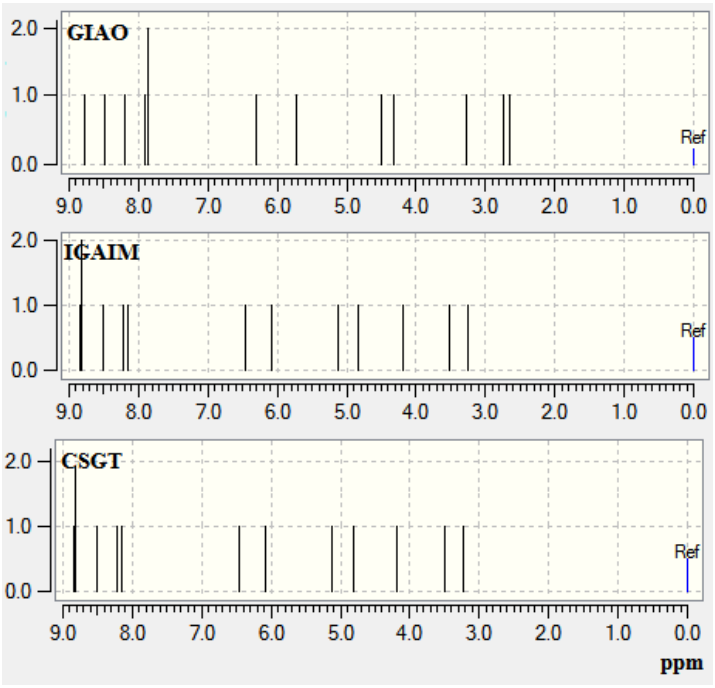
Tablo 5.21. LSLAS molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **LSLAS** | **6-31G(d.p)** | | | | **6-311G(d.p)** | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}H$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (N3)** | 8.347 | 10.523 | 7.935 | 9.864 | 7.861 | 9.709 | 7.852 | 9.700 | 10.508 | 12.817 | 10.627 | 12.870 | 10.619 | 12.860 |
| **H (N1)** | 7.523 | 9.270 | 7.046 | 8.811 | 6.817 | 8.291 | 6.809 | 8.282 | 6.548 | 8.237 | 6.841 | 8.258 | 6.836 | 8.253 |
| **H (O6)** | 6.491 | 8.002 | 6.406 | 7.482 | 6.722 | 7.725 | 6.722 | 7.725 | 5.320 | 10.643 | 5.868 | 10.801 | 5.869 | 10.801 |
| **H (N3)** | 5.933 | 7.464 | 5.742 | 7.077 | 5.912 | 6.859 | 5.911 | 6.857 | 3.395 | 5.474 | 4.391 | 5.912 | 4.390 | 5.910 |
| **H (C6)** | 5.048 | 5.411 | 4.772 | 5.116 | 4.597 | 4.856 | 4.572 | 4.831 | 3.407 | 4.744 | 4.318 | 5.323 | 4.304 | 5.308 |
| **H (N2)** | 4.645 | 4.863 | 4.336 | 4.574 | 4.795 | 4.989 | 4.800 | 4.994 | 4.629 | 4.798 | 5.201 | 5.321 | 5.204 | 5.325 |
| **H (N2)** | 4.465 | 4.431 | 4.217 | 4.172 | 4.857 | 4.816 | 4.864 | 4.823 | 4.538 | 4.475 | 5.236 | 5.151 | 5.240 | 5.155 |
| **H (C7)** | 4.388 | 4.241 | 4.132 | 4.070 | 4.654 | 4.601 | 4.647 | 4.594 | 3.572 | 3.845 | 4.307 | 4.565 | 4.304 | 4.560 |
| **H (N3)** | 4.200 | 3.098 | 3.834 | 3.005 | 4.710 | 3.741 | 4.709 | 3.740 | 5.562 | 4.365 | 6.382 | 5.128 | 6.376 | 5.126 |
| **H (C2)** | 3.535 | 3.978 | 3.415 | 3.819 | 3.448 | 3.907 | 3.439 | 3.898 | 3.556 | 3.717 | 3.993 | 4.070 | 3.985 | 4.062 |
| **H (C7)** | 3.183 | 3.209 | 2.994 | 2.985 | 3.690 | 3.616 | 3.685 | 3.612 | 3.807 | 3.137 | 4.430 | 3.847 | 4.428 | 3.843 |
| **H (C3)** | 2.931 | 3.082 | 2.738 | 2.767 | 3.213 | 3.287 | 3.207 | 3.283 | 2.353 | 2.513 | 3.016 | 3.153 | 3.011 | 3.148 |
| **H (O5)** | 2.217 | 3.458 | 2.026 | 3.192 | 2.614 | 3.388 | 2.623 | 3.395 | 0.631 | 0.636 | 1.686 | 1.448 | 1.691 | 1.456 |
| **H (C3)** | 1.884 | 1.887 | 1.817 | 1.780 | 2.123 | 2.115 | 2.116 | 2.110 | 2.006 | 2.001 | 2.557 | 2.535 | 2.552 | 2.530 |
| **H (O6)** | 1.027 | 0.559 | 0.838 | 0.373 | 1.890 | 1.440 | 1.902 | 1.452 | 0.738 | 0.990 | 1.679 | 1.828 | 1.688 | 1.838 |
| **$^{13}C$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C1** | 166.26 | 157.06 | 180.22 | 175.83 | 177.13 | 172.29 | 177.11 | 172.28 | 185.01 | 177.03 | 185.07 | 176.85 | 185.06 | 176.84 |
| **C4** | 168.58 | 155.97 | 181.51 | 175.86 | 177.80 | 170.94 | 177.79 | 170.94 | 181.84 | 178.25 | 181.95 | 177.93 | 181.94 | 177.93 |
| **C5** | 162.29 | 148.57 | 175.18 | 167.03 | 171.23 | 162.55 | 171.22 | 162.54 | 177.08 | 170.54 | 176.91 | 170.09 | 176.90 | 170.09 |
| **C7** | 51.45 | 53.42 | 59.73 | 65.70 | 61.48 | 67.24 | 61.49 | 67.24 | 60.05 | 64.93 | 61.03 | 65.93 | 61.04 | 65.94 |
| **C2** | 52.58 | 53.62 | 59.39 | 64.72 | 58.75 | 63.61 | 58.75 | 63.61 | 59.50 | 64.79 | 59.79 | 64.63 | 59.79 | 64.63 |
| **C6** | 53.31 | 50.55 | 59.09 | 60.08 | 59.43 | 60.38 | 59.42 | 60.37 | 55.19 | 57.24 | 56.29 | 58.20 | 56.29 | 58.20 |
| **C3** | 31.41 | 26.84 | 39.62 | 36.81 | 38.82 | 36.42 | 38.83 | 36.43 | 40.18 | 38.23 | 40.02 | 37.87 | 40.03 | 37.88 |

### 5.3.6. NPLAS bileşiğinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

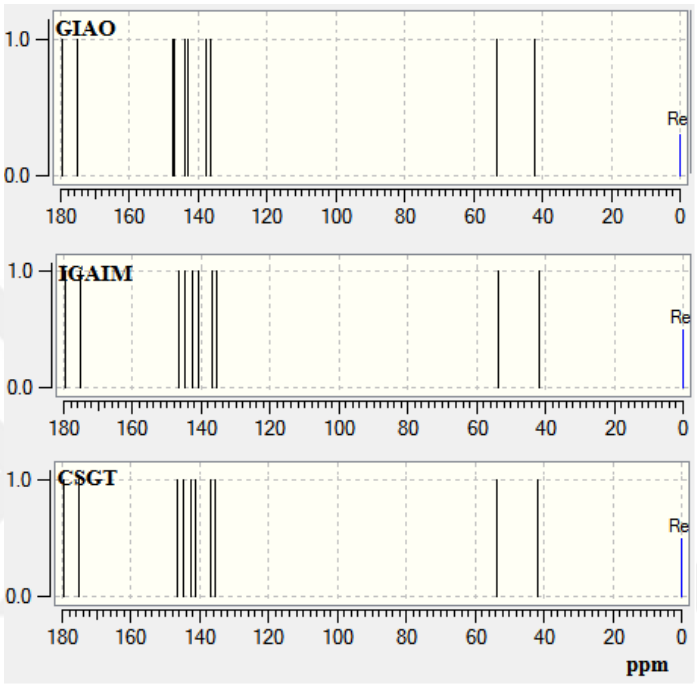
Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de verilmektedir.

Literatürde benzen halkasındaki protonlarının kimyasal kayma değeri 6.5-8 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66]. Şekil 5.11.'de NPLAS molekülünün benzen halkasında bulunan ve benzer olan C6—H, C7—H, C8—H, C9—H ve C10—H protonlarının kimyasal kayması 7.8-8.8 δ (ppm) aralığında ve literatür ile uyumlu olarak görülmektedir. NPLAS molekülünün karboksilik asit grubunda bulunan O1—H protonunun teorik kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım modellerinde 5.7-6.1 δ (ppm) aralığında literatürden daha küçük değerlerde hesaplanmıştır. N2—$H_2$ protonlarının ve N1—H protonunun kimyasal kayma değerleri sırası ile 4.5-6.5 δ (ppm) aralığında ve 3.2-4.2 δ (ppm) aralığında literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. C2—H protonunun ve C3—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 4.3-4.8 δ (ppm) aralığında ve 2.6-3.2 δ (ppm) literatür ile uyumlu olarak görülmektedir.




Şekil 5.11. NPLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Şekil 5.11.'de, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO yaklaşım modelinde tüm kimyasal kayma değerleri daha küçük değerlerde görülmektedir. IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{1}H$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.




Şekil 5.12. NPLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}C$ NMR Spektrumu.

Literatürde benzen halkasında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değeri 110-180 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66, 67]. Şekil 5.12.'de, NPLAS molekülünde bulunan C5, C6, C7, C8, C9 ve C10 benzen halkasındaki atomların, tüm yaklaşım modellerinde kimyasal kayma değerleri 135-146 δ (ppm) aralığında literatüre uygun olarak görülmektedir. C1 ve C4 atomlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 175 δ (ppm) ve 179 δ (ppm) olarak literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. C2ve C3 atomlarının kimyasal kayma değeri ise sırasıyla 53 δ (ppm) ve 41-42 δ (ppm) aralığında literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.12.'de GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

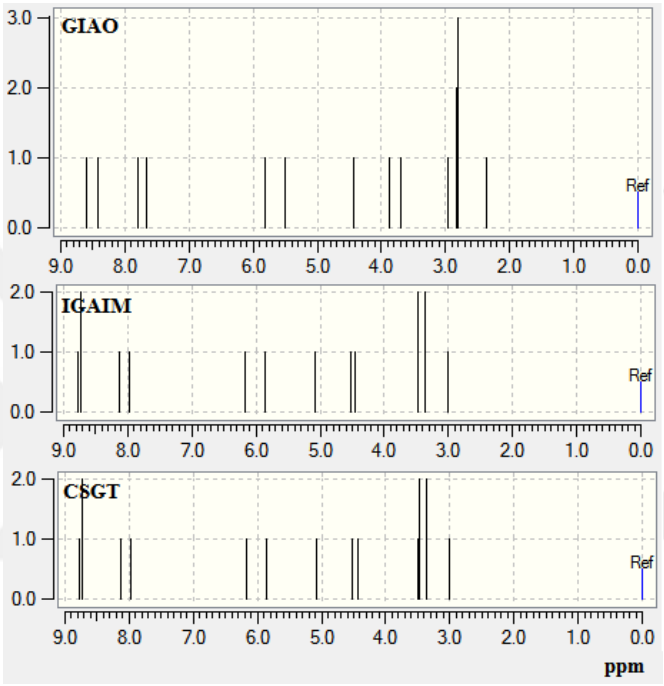
NPLAS molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.22.'de verilmektedir.

Tablo 5.22. NPLAS molekülü için teorik 1H ve 13C izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **NPLAS** | **6-31G(d.p)** | | **6-311G(d.p)** | | | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}$H** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (C6)** | 8.666 | 8.085 | 8.405 | 7.822 | 8.406 | 7.852 | 8.405 | 7.851 | 8.482 | 7.992 | 8.836 | 8.283 | 8.834 | 8.282 |
| **H (C10)** | 8.810 | 8.165 | 8.566 | 7.918 | 8.264 | 7.725 | 8.268 | 7.728 | 8.770 | 8.155 | 8.828 | 8.260 | 8.830 | 8.262 |
| **H (C8)** | 8.265 | 7.747 | 8.111 | 7.567 | 8.242 | 7.720 | 8.247 | 7.725 | 8.207 | 7.694 | 8.502 | 7.965 | 8.506 | 7.969 |
| **H (C7)** | 8.041 | 7.711 | 7.864 | 7.511 | 8.014 | 7.657 | 8.019 | 7.662 | 7.912 | 7.552 | 8.216 | 7.870 | 8.219 | 7.874 |
| **H (C9)** | 7.975 | 7.646 | 7.800 | 7.452 | 7.941 | 7.602 | 7.946 | 7.607 | 7.867 | 7.512 | 8.152 | 7.822 | 8.156 | 7.826 |
| **H (N2)** | 6.428 | 7.226 | 6.165 | 6.902 | 6.097 | 6.553 | 6.097 | 6.551 | 6.302 | 7.122 | 6.460 | 7.051 | 6.459 | 7.048 |
| **H (O1)** | 5.979 | 6.131 | 5.519 | 5.616 | 5.402 | 5.467 | 5.410 | 5.475 | 5.719 | 5.928 | 6.082 | 6.204 | 6.088 | 6.210 |
| **H (N2)** | 4.460 | 4.487 | 4.233 | 4.292 | 4.656 | 4.682 | 4.661 | 4.687 | 4.500 | 4.648 | 5.132 | 5.194 | 5.135 | 5.196 |
| **H (C2)** | 4.440 | 4.561 | 4.219 | 4.376 | 4.359 | 4.598 | 4.348 | 4.588 | 4.323 | 4.645 | 4.830 | 5.100 | 4.823 | 5.093 |
| **H (N1)** | 3.508 | 4.183 | 3.056 | 3.668 | 3.621 | 4.148 | 3.606 | 4.133 | 3.270 | 4.104 | 4.196 | 4.856 | 4.186 | 4.846 |
| **H (C3)** | 2.885 | 3.164 | 2.620 | 2.865 | 3.076 | 3.271 | 3.066 | 3.262 | 2.750 | 3.105 | 3.509 | 3.747 | 3.502 | 3.740 |
| **H (C3)** | 2.668 | 2.521 | 2.509 | 2.342 | 2.871 | 2.691 | 2.863 | 2.683 | 2.652 | 2.588 | 3.245 | 3.111 | 3.239 | 3.106 |
| **$^{13}$C** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C1** | 160.14 | 153.43 | 173.31 | 172.86 | 169.73 | 168.30 | 169.71 | 168.29 | 175.16 | 175.07 | 175.17 | 174.53 | 175.16 | 174.53 |
| **C4** | 164.17 | 149.11 | 177.18 | 168.57 | 174.02 | 164.43 | 174.00 | 164.42 | 179.51 | 171.82 | 179.53 | 171.28 | 179.52 | 171.28 |
| **C5** | 132.34 | 130.72 | 145.60 | 149.12 | 141.20 | 144.09 | 141.20 | 144.09 | 146.80 | 150.72 | 144.60 | 147.92 | 144.60 | 147.92 |
| **C6** | 128.64 | 114.27 | 142.79 | 132.23 | 141.57 | 131.21 | 141.59 | 131.23 | 143.84 | 133.25 | 142.45 | 132.03 | 142.46 | 132.05 |
| **C7** | 122.78 | 114.24 | 136.99 | 132.89 | 136.82 | 132.46 | 136.84 | 132.48 | 137.81 | 133.88 | 136.99 | 132.96 | 137.01 | 132.98 |
| **C8** | 132.45 | 118.26 | 146.77 | 136.93 | 146.12 | 136.36 | 146.14 | 136.38 | 147.48 | 137.98 | 146.60 | 137.04 | 146.62 | 137.07 |
| **C9** | 121.71 | 113.23 | 135.75 | 131.66 | 135.44 | 131.15 | 135.46 | 131.17 | 136.52 | 132.80 | 135.60 | 131.58 | 135.62 | 131.60 |
| **C10** | 128.11 | 113.66 | 141.76 | 130.82 | 139.74 | 129.00 | 139.76 | 129.01 | 142.99 | 132.09 | 141.05 | 130.47 | 141.06 | 130.49 |
| **C2** | 44.86 | 46.38 | 52.45 | 56.41 | 52.92 | 56.62 | 52.91 | 56.61 | 53.29 | 57.84 | 53.85 | 57.95 | 53.85 | 57.95 |
| **C3** | 32.90 | 32.57 | 41.32 | 43.49 | 40.48 | 42.84 | 40.48 | 42.84 | 42.13 | 44.54 | 41.68 | 44.08 | 41.69 | 44.09 |

### 5.3.7. NTLAS bileşiğinin teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ kimyasal kaymaları

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülünün HF metodunda 6-311++G(d,p) taban setinde GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinde hesaplanan teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ NMR spektrumları sırasıyla Şekil 5.13. ve Şekil 5.14.'te verilmektedir.

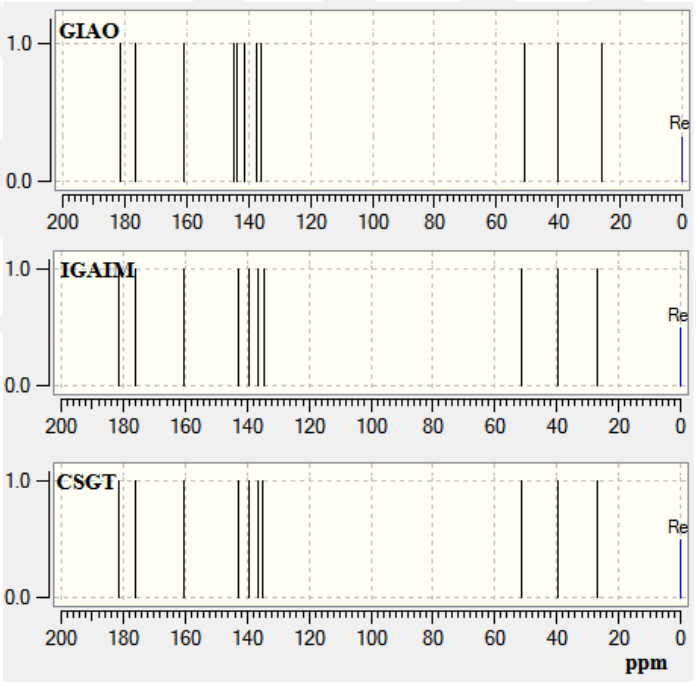



Şekil 5.13. NTLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Literatürde benzen halkasına bağlı $CH_3$ metil grubundaki protonlarının kimyasal kayma değeri 2-3 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66]. Şekil 5.13.'te NTLAS molekülünün benzen halkasında bulunan C9—$H_3$ metil grubundaki protonların, tüm yaklaşım yöntemlerinde kimyasal kayma değeri 2.3-3.4 δ (ppm) aralığında literatür ile uyumlu olarak görülmektedir. GIAO yaklaşım yönteminde hesaplanan C9—$H_3$ metil grubundaki protonların kimyasal kayma değeri 2.3-2.8 δ (ppm) aralığında ve literatür ile daha uyumludur. NTLAS molekülünün benzen halkasında bulunan ve benzer olan C6—H, C7—H, C10—H ve C11—H protonlarının kimyasal kayması tüm yaklaşım yöntemlerinde 7.6-8.7 δ (ppm) aralığında ve literatür ile uyumlu olarak görülmektedir. NTLAS molekülünün karboksilik asit grubunda bulunan O1—H protonunun teorik kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım modellerinde 5.8-6.1 δ (ppm) aralığında

literatürden daha küçük değerlerde hesaplanmıştır. N2—$H_2$ protonlarının ve N1—H protonunun kimyasal kayma değerleri sırası ile 4.4-5.8 δ (ppm) aralığında ve 3.6-4.4 δ (ppm) aralığında literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. C2—H protonunun ve C3—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 3.8-4.5 δ (ppm) aralığında ve 2.3-3.4 δ (ppm) literatür ile uyumlu olarak görülmektedir.

Şekil 5.13.'te, IGAIM ve CSGT yaklaşım modellerinin, GIAO yaklaşım modeline göre birbirine daha benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^1$H kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar vermektedir.




Şekil 5.14. NTLAS molekülünün HF metodu 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanan $^{13}$C NMR Spektrumu.

Literatürde benzen halkasında bulunan halkasına bağlı $CH_3$ metil grubundaki C atomunun kimyasal kayma değeri 20-30 δ (ppm) aralığında verilmektedir [66, 67]. Şekil 5.14.'te, NTLAS molekülünün benzen halkasında bulunan $CH_3$ metil grubundaki C9 atomunun, tüm yaklaşım yöntemlerinde kimyasal kayma değeri 25-27 δ (ppm) aralığında literatür ile uyumlu olarak görülmektedir. NTLAS molekülünün benzen halkasındaki C5, C6, C7, C8, C10 ve C11 atomlarının tüm yaklaşım modellerinde kimyasal kayma değerleri 134-160 δ (ppm) aralığında literatüre uygun olarak

hesaplanmıştır. C1 ve C4 atomlarının kimyasal kayma değeri sırasıyla 176 δ (ppm) ve 181 δ (ppm) olarak literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. C2 ve C3 atomlarının kimyasal kayma değeri ise sırasıyla 50-51 δ (ppm) aralığında ve 39 δ (ppm) olarak literatüre uygun olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.14.'te GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile hesaplanmış olan tüm teorik $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri literatür ile son derece uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

NTLAS molekülü için GIAO, CSGT ve IGAIM yaklaşım modelleri kullanılarak HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 5.23.'te verilmektedir.

Tablo 5.23. NTLAS molekülü için teorik $^{1}H$ ve $^{13}C$ izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS'ye göre tüm değerler ppm olarak verilmiştir)

| **NTLAS** | **6-31G(d.p)** | | | | **6-311G(d.p)** | | | | **6-311++G(d.p)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **GIAO** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | | **GIAO** | | **IGAIM** | | **CSGT** | |
| **$^{1}H$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H (C11)** | 8.732 | 8.070 | 8.507 | 7.833 | 8.201 | 7.606 | 8.204 | 7.609 | 8.609 | 8.004 | 8.733 | 8.064 | 8.735 | 8.066 |
| **H (C6)** | 8.575 | 8.046 | 8.281 | 7.725 | 8.341 | 7.832 | 8.337 | 7.827 | 8.417 | 9.065 | 8.777 | 9.182 | 8.774 | 9.178 |
| **H (C7)** | 7.897 | 7.545 | 7.725 | 7.387 | 7.934 | 7.579 | 7.937 | 7.582 | 7.795 | 7.566 | 8.134 | 7.816 | 8.137 | 7.818 |
| **H (C10)** | 7.714 | 7.425 | 7.587 | 7.259 | 7.781 | 7.473 | 7.785 | 7.477 | 7.659 | 7.280 | 7.976 | 7.555 | 7.979 | 7.558 |
| **H (O1)** | 6.087 | 6.250 | 5.625 | 5.730 | 5.522 | 5.591 | 5.530 | 5.599 | 5.822 | 5.985 | 6.163 | 6.253 | 6.170 | 6.258 |
| **H (N2)** | 5.644 | 6.366 | 5.400 | 6.157 | 5.617 | 6.092 | 5.618 | 6.091 | 5.509 | 4.947 | 5.862 | 5.514 | 5.863 | 5.513 |
| **H (N2)** | 4.434 | 4.369 | 4.153 | 4.146 | 4.610 | 4.553 | 4.614 | 4.556 | 4.429 | 4.467 | 5.077 | 5.204 | 5.079 | 5.207 |
| **H (C2)** | 4.008 | 4.382 | 3.771 | 4.127 | 4.176 | 4.573 | 4.165 | 4.562 | 3.884 | 4.665 | 4.523 | 5.252 | 4.514 | 5.242 |
| **H (N1)** | 4.013 | 4.519 | 3.577 | 4.073 | 3.860 | 4.341 | 3.845 | 4.327 | 3.699 | 4.310 | 4.450 | 4.821 | 4.440 | 4.812 |
| **H (C3)** | 3.098 | 3.195 | 2.897 | 2.999 | 3.001 | 3.116 | 2.993 | 3.109 | 2.958 | 3.358 | 3.364 | 3.784 | 3.359 | 3.779 |
| **H (C3)** | 2.879 | 2.836 | 2.711 | 2.627 | 3.051 | 2.949 | 3.044 | 2.943 | 2.840 | 2.677 | 3.362 | 3.103 | 3.356 | 3.098 |
| **H (C9)** | 2.829 | 2.477 | 2.744 | 2.420 | 3.308 | 2.970 | 3.312 | 2.974 | 2.822 | 2.375 | 3.486 | 2.977 | 3.489 | 2.979 |
| **H (C9)** | 2.822 | 2.694 | 2.737 | 2.522 | 3.297 | 3.089 | 3.301 | 3.094 | 2.817 | 2.566 | 3.476 | 3.241 | 3.478 | 3.244 |
| **H (C9)** | 2.313 | 2.144 | 2.283 | 1.975 | 2.833 | 2.528 | 2.835 | 2.531 | 2.357 | 2.172 | 2.998 | 2.749 | 3.000 | 2.751 |
| **$^{13}C$** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C4** | 166.15 | 152.46 | 178.88 | 171.54 | 175.52 | 167.22 | 175.50 | 167.21 | 181.57 | 173.08 | 181.48 | 172.71 | 181.48 | 172.71 |
| **C1** | 161.30 | 154.78 | 174.43 | 174.29 | 170.79 | 169.66 | 170.78 | 169.65 | 176.33 | 177.50 | 176.26 | 176.80 | 176.26 | 176.80 |
| **C8** | 144.62 | 130.97 | 159.55 | 150.12 | 159.17 | 149.86 | 159.17 | 149.87 | 160.81 | 149.97 | 160.53 | 149.55 | 160.53 | 149.56 |
| **C11** | 129.32 | 113.77 | 143.38 | 131.32 | 141.56 | 129.70 | 141.58 | 129.72 | 144.55 | 132.01 | 142.70 | 130.28 | 142.72 | 130.30 |
| **C6** | 128.97 | 114.14 | 143.04 | 131.99 | 142.31 | 131.56 | 142.33 | 131.58 | 143.99 | 136.08 | 142.80 | 134.94 | 142.82 | 134.95 |
| **C5** | 127.90 | 126.85 | 140.71 | 144.69 | 136.73 | 140.04 | 136.73 | 140.03 | 141.29 | 148.46 | 139.44 | 146.08 | 139.44 | 146.08 |
| **C7** | 122.68 | 114.82 | 136.70 | 133.12 | 136.44 | 132.72 | 136.45 | 132.74 | 137.59 | 134.73 | 136.57 | 133.55 | 136.59 | 133.57 |
| **C10** | 121.62 | 114.29 | 134.98 | 132.06 | 134.47 | 131.48 | 134.48 | 131.50 | 135.87 | 131.87 | 134.71 | 130.63 | 134.72 | 130.65 |
| **C2** | 42.83 | 43.90 | 50.09 | 53.63 | 50.76 | 54.13 | 50.76 | 54.13 | 50.88 | 56.52 | 51.48 | 56.76 | 51.47 | 56.76 |
| **C3** | 31.02 | 29.74 | 39.25 | 39.93 | 38.72 | 39.71 | 38.73 | 39.72 | 39.98 | 41.24 | 39.59 | 41.14 | 39.60 | 41.16 |
| **C9** | 17.88 | 13.01 | 25.74 | 21.96 | 27.89 | 24.19 | 27.91 | 24.21 | 25.70 | 22.15 | 27.09 | 23.01 | 27.11 | 23.03 |

## 5.4. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Moleküler Orbital Enerji Farkları

Bu çalışmadan incelenen Asparajin içeren yedi adet molekülün teorik olarak elektronik özellikleri incelenmiştir. Bir molekülün en yüksek dolu moleküler orbitali olan HOMO ve en düşük boş moleküler orbitali olan LUMO enerjileri ve bu seviyeler arasındaki enerji farkı incelenen her bir molekül için dağılım fonksiyonu eklenmemiş 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile verilmiştir. Asparajin içeren yedi adet molekülde serbest elektron çifti bulunmadığından elektronik özelliklerin incelenmesi için dağılım fonksiyonu eklenmemiş temel set yeterli bulunmuştur. Her bir molekül için molekülün elektron verme yatkınlığını belirleyen HOMO enerjisi, elektron alma yatkınlığını belirleyen LUMO enerjisi, HOMO-1 ve LUMO+1 uyarılmış enerjileri ve sistemin toplam enerjisi Gaussian 09W programının sonuç dosyasından alınmıştır. Bir sistemin toplam enerjisi o sistemin potansiyel, kinetik ve iç enerjilerinin toplamıdır. Toplam enerjinin en küçük değeri sistemin temel durum enerjisini göstermektedir. Hesaplamalarda 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setleri ile HF ve B3LYP metotları kullanılmıştır.

Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ile $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ bağıntısı kullanılarak, molekülün elektron iletkenliğinin ve kimyasal kararlılığının bir göstergesi olan HOMO-LUMO seviyeleri [68] arasındaki enerji farkı hesaplanmıştır.Tüm moleküller için elektronik yapıyı tanımlayan; iyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{HOMO}$), elektron ilgisi ($A = -E_{LUMO}$), elektronegatiflik ($\chi = (I + A)/2$), kimyasal potansiyel ($\mu = -(I + A)/2$), kimyasal sertlik ($\eta = (I - A)/2$), elektrofillik ($\omega = \mu^2/2\eta$) ve kimyasal yumuşaklık ($S = 1/2\eta$) parametreleri hesaplanmıştır [69, 70, 71, 72, 73, 74].

### 5.4.1. LALT kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları

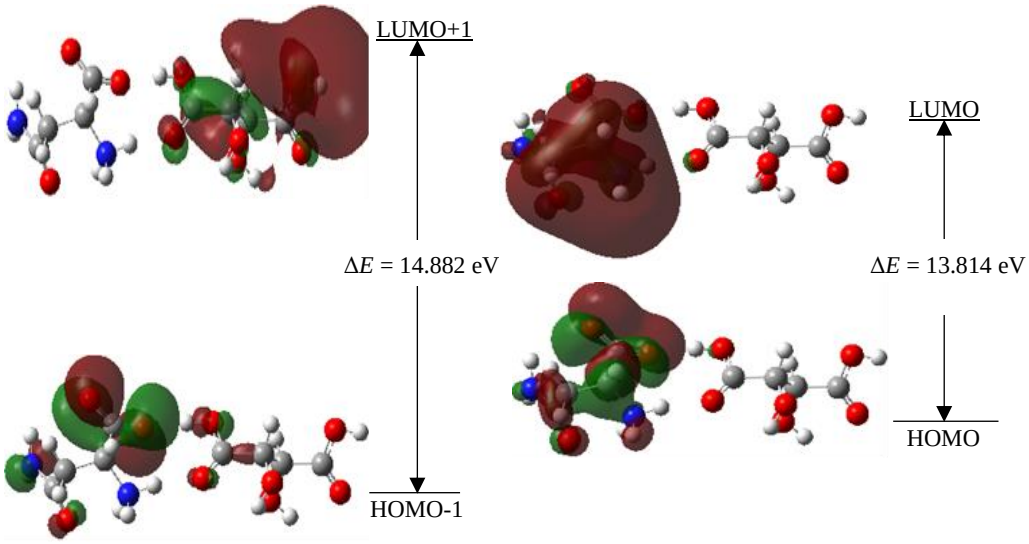
Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.24.'te verilmektedir.

Tablo 5.24. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **LALT** | | | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | | **Kısaltma** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi | | $E_{HOMO}$ (eV) | -10.78003 | -6.54013 | -10.85051 | -6.75320 | -11.02712 | -7.08845 |
| En düşük boş moleküler orbital enerjisi | | $E_{LUMO}$ (eV) | 4.21759 | -0.44111 | 2.96393 | -0.65989 | 0.61390 | -1.28713 |
| Bir alt dolu moleküler orbital enerjisi | | $E_{HOMO-1}$ (eV) | -10.81113 | -6.89389 | -10.92344 | -7.099961 | -11.09134 | -7.43350 |
| Bir üst boş moleküler orbital enerjisi | | $E_{LUMO+1}$ (eV) | 4.43447 | -0.28219 | 3.95826 | -0.58098 | 1.14881 | -0.90072 |
| Kimyasal kararlılık | $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ | ΔE (eV) | 14.99762 | 6.09903 | 13.81444 | 6.09331 | 11.64102 | 5.80133 |
| İyonizasyon potansiyeli | $I = -E_{HOMO}$ | I (eV) | 10.78003 | 6.54013 | 10.85051 | 6.75320 | 11.02712 | 7.08845 |
| Elektron ilgisi | $A = -E_{LUMO}$ | A (eV) | -4.21759 | 0.44111 | -2.96393 | 0.65989 | -0.61390 | 1.28713 |
| Elektronegatiflik | $\chi = (I + A)/2$ | χ (eV) | 3.28122 | 3.49062 | 3.94329 | 3.70655 | 5.20661 | 4.18779 |
| Kimyasal Potansiyel | $\mu = -(I + A)/2$ | μ (eV) | -3.28122 | -3.49062 | -3.94329 | -3.70655 | -5.20661 | -4.18779 |
| Kimyasal sertlik | $\eta = (I - A)/2$ | η (eV) | 7.49881 | 3.04951 | 6.90722 | 3.04666 | 5.82051 | 2.90066 |
| Elektrofillik | $\omega = \mu^2/2\eta$ | ω (eV) | 0.71787 | 1.99776 | 1.12560 | 2.25468 | 2.32873 | 3.02303 |
| Kimyasal yumuşaklık | $S = 1/2\eta$ | S ($eV^{-1}$) | 0.06668 | 0.16396 | 0.07239 | 0.16411 | 0.08590 | 0.17237 |
| **Toplam Enerji** | | **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -29.76652 | -29.93009 | -29.77380 | -29.93847 | -29.77453 | -29.93946 |

Tablo 5.24.'ten görüldüğü gibi 6-311++G(d,p) taban setinde dağılım fonksiyonu eklendiği için HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 enerji seviyeleri hem HF hem de B3LYP metodunda diğer taban setlerden daha küçük hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalarda taban settler arasında büyük bir uyum bulunmakta fakat HF ve B3LYP metoduna göre büyük değişimler gözlenmektedir. Aynı taban set için HF ve B3LYP metotları arasında görülen bu büyük farklılığın nedeni hesaplamalarda elektronların nokta veya bulut olarak kabül edilmesidir. Elektronları bulut olarak kabül eden B3LYP metodu ile hesaplanan HOMO enerjisi değerleri, elektronları nokta yük olarak kabül eden HF metodu ile hesaplanan enerji değerinden daha büyüktür. LUMO enerji değerlerinde ise HF metodu ile hesaplanan enerji değerleri daha büyüktür. Tüm temel setlerde kimyasal sertlik parametresi B3LYP metodu ile daha küçük hesaplanmıştır. LALT molekülü için sistemin toplam enerjisi tüm hesaplama yöntemlerinde çok yakın değerler vermektedir. B3LYP metodu ile hesaplanan toplam enerji değerleri daha küçüktür. Tüm temel setlerde elektrofillik parametresi B3LYP metodu ile daha büyük bir değerde hesaplanmıştır ve bu metotla yapılan hesaplamalarda yük transferinin daha kolay gerçekleşeceği görülmektedir.

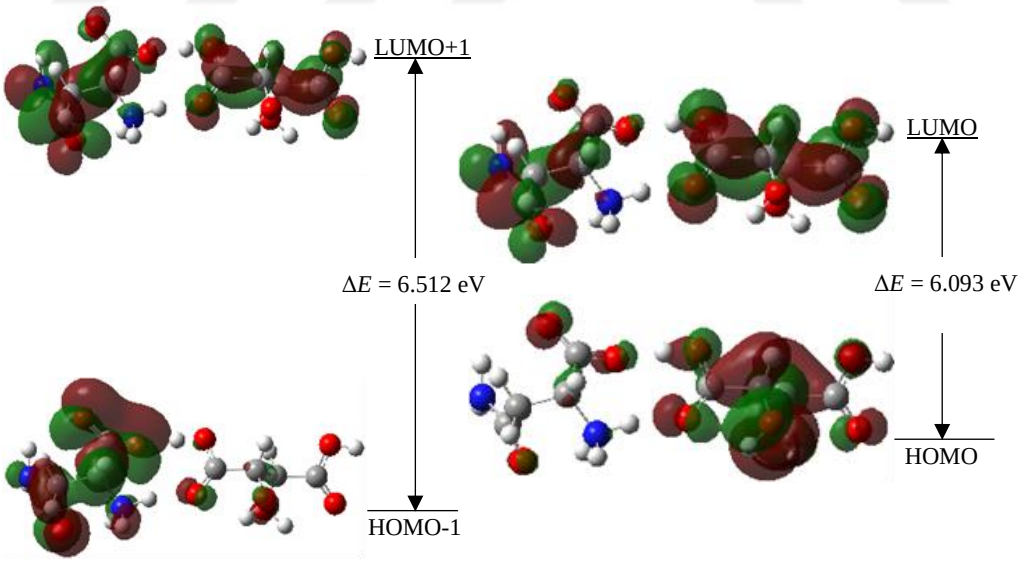
LALT molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplaması sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.15.'te gösterilmiştir.




Şekil 5.15. LALT molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

Şekil 5. 15.'te LALT molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. Pozitif enerji bölgeleri kırmızı, negative enerji bölgeleri yeşil ile verilmektedir [71]. HOMO orbitallerinin şeklinin $\pi$ bağ orbitalleri, LUMO orbitallerinin ise $\pi^*$ antibağ orbitalleri olduğu görülmektedir. HOMO, LUMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyelerine bakıldığında Asparajin amino asiti zinciri üzerinde bulundukları görülmüştür. LUMO+1 orbitalinin enerji seviyesi ise Tartarik asiti zincirinde bulunan O—H üzerinde bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 13.814 eV ve 14.882 eV olarak hesaplanmıştır. Bu enerji aralığı kimyasal olarak yapının kararlılığını gösteren önemli bir parametredir. Enerji aralığı büyüdükçe yapının daha kararlı olduğu bilinmektedir [75].

LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.16.'da gösterilmiştir.

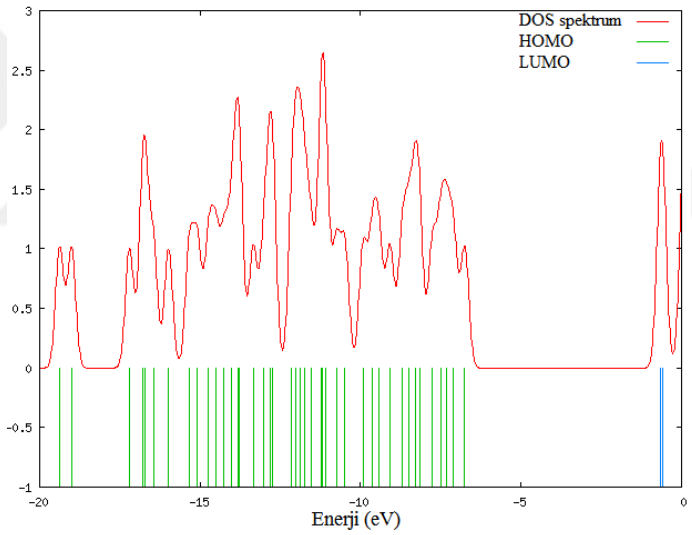



Şekil 5.16. LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LALT molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 74 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür. Şekil 5.16.'da B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve

LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. LUMO ve LUMO+1 orbitallerinin enerji seviyeleri tüm molekül üzerine eşit dağılmıştır. HOMO orbitalinin enerji seviyeleri Tartarik asit zinciri üzerinde ve HOMO-1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti üzerinde yoğunlaşmıştır. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 6.093 eV ve 6.512 eV olarak hesaplanmıştır. B3LYP metoduna göre LALT molekülü daha kararsız bir yapıdadır ve bu sonuç bu metotla hesaplanan elektrofillik parametresinin daha büyük bulunmasının bir göstergesidir.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak LALT molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.17.'de verilmiştir.



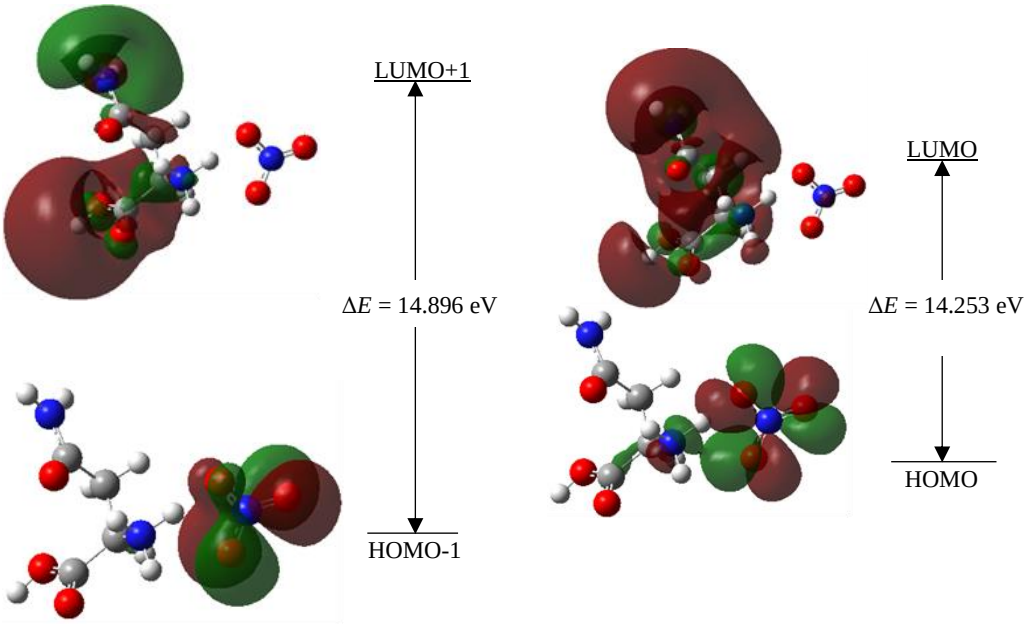

Şekil 5.17. LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

### 5.4.2. LASN kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.25.'te verilmektedir.

Tablo 5.25. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **LASN** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -10.97623 | -7.44112 | -11.08045 | -7.68304 | -11.26767 | -7.90128 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | 4.14901 | -1.11923 | 3.17292 | -1.38183 | 0.55431 | -1.86647 |
| $E_{HOMO-1}$ (eV) | -11.17228 | -7.59623 | -11.29216 | -7.92005 | -11.49517 | -8.19163 |
| $E_{LUMO+1}$ (eV) | 4.39855 | -0.21497 | 3.60396 | -0.35702 | 0.89228 | -0.94779 |
| ΔE (eV) | 15.12525 | 6.32189 | 14.25337 | 6.30121 | 11.82198 | 6.03481 |
| I (eV) | 10.97623 | 7.44112 | 11.08045 | 7.68304 | 11.26767 | 7.90128 |
| A (eV) | -4.14901 | 1.11923 | -3.17292 | 1.38183 | -0.55431 | 1.86647 |
| χ (eV) | 3.41361 | 4.28018 | 3.95377 | 4.53243 | 5.35668 | 4.88387 |
| μ (eV) | -3.41361 | -4.28018 | -3.95377 | -4.53243 | -5.35668 | -4.88387 |
| η (eV) | 7.56262 | 3.16095 | 7.12669 | 3.15061 | 5.91099 | 3.01740 |
| ω (eV) | 0.77042 | 2.89785 | 1.09674 | 3.26015 | 2.42718 | 3.95244 |
| S ($eV^{-1}$) | 0.06611 | 0.15818 | 0.07016 | 0.15870 | 0.08459 | 0.16571 |
| **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -20.93005 | -21.04508 | -20.93522 | -21.05097 | -20.93573 | -21.05163 |

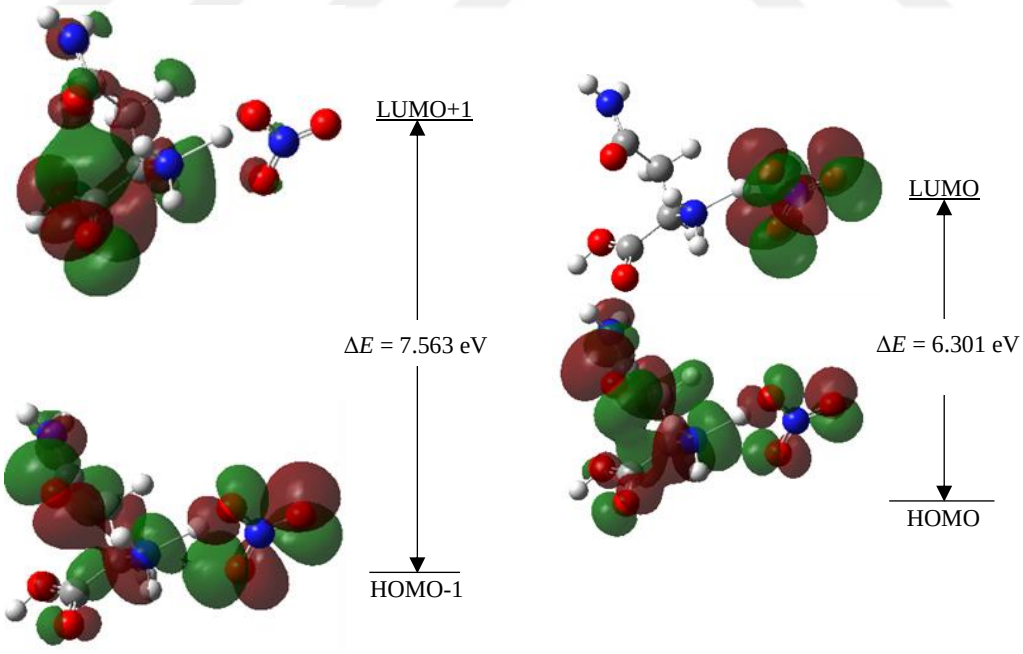



Şekil 5.18. LASN molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LASN molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.18.'de gösterilmiştir.

Şekil 5. 18.'de LASN molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyelerine bakıldığında Nitrik asitin N—O bağlarının üzerinde bulundukları görülmüştür. LUMO ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti zincirinde bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 14.253 eV ve 14.896 eV olarak hesaplanmıştır.

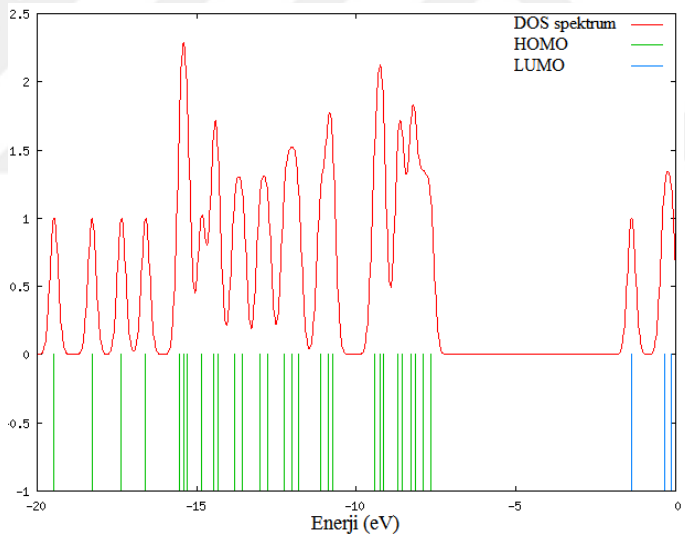
LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.19.'da gösterilmiştir.




Şekil 5.19. LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LASN molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 51 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür. Şekil 5.19.'da B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri tüm molekül üzerine eşit dağılmıştır. LUMO orbitalinin enerji seviyeleri Nitrik asit üzerinde ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti üzerinde yoğunlaşmıştır. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 6.301 eV ve 7.563 eV olarak hesaplanmıştır.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak LASN molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.20.'de verilmiştir.



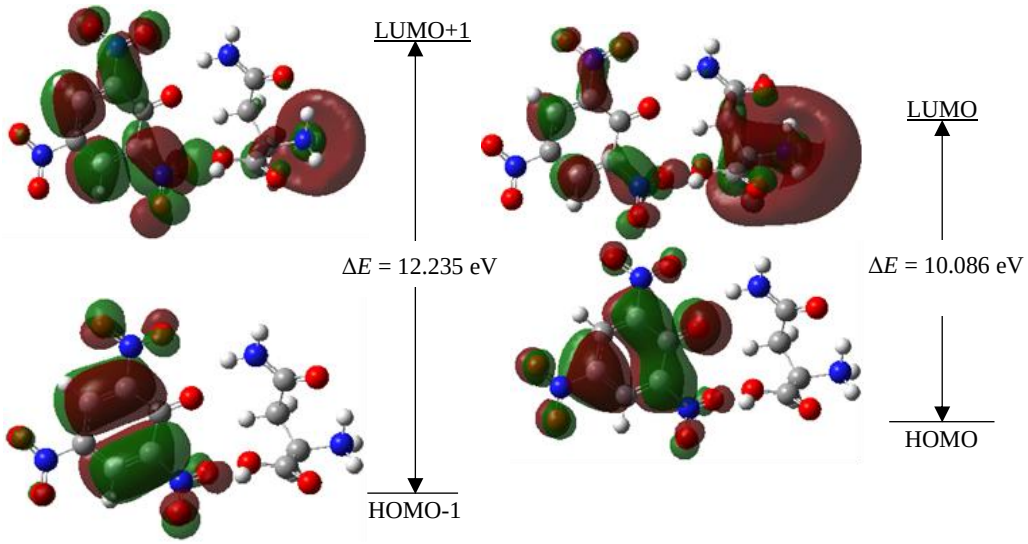

Şekil 5.20. LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

### 5.4.3. LASP kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.26.'da verilmektedir.

Tablo 5.26. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -8.37232 | -6.38121 | -8.43572 | -6.52517 | -8.58675 | -6.54639 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | 1.77068 | -2.71032 | 1.65041 | -2.81073 | 0.26586 | -3.04829 |
| $E_{HOMO-1}$ (eV) | -10.47281 | -7.20819 | -10.52968 | -7.48602 | -10.64724 | -7.51160 |
| $E_{LUMO+1}$ (eV) | 2.50323 | -2.15791 | 1.70538 | -2.35191 | 0.73364 | -2.57262 |
| ΔE (eV) | 10.14300 | 3.67090 | 10.08613 | 3.71444 | 8.85261 | 3.49810 |
| I (eV) | 8.37232 | 6.38121 | 8.43572 | 6.52517 | 8.58675 | 6.54639 |
| A (eV) | -1.77068 | 2.71032 | -1.65041 | 2.81073 | -0.26586 | 3.04829 |
| χ (eV) | 3.30082 | 4.54576 | 3.39266 | 4.66795 | 4.16044 | 4.79734 |
| μ (eV) | -3.30082 | -4.54576 | -3.39266 | -4.66795 | -4.16044 | -4.79734 |
| η (eV) | 5.07150 | 1.83545 | 5.04306 | 1.85722 | 4.42630 | 1.74905 |
| ω (eV) | 1.07418 | 5.62912 | 1.14119 | 5.86623 | 1.95527 | 6.57913 |
| S ($eV^{-1}$) | 0.09859 | 0.27241 | 0.09915 | 0.26922 | 0.11296 | 0.28587 |
| **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -38.25009 | -38.46250 | -38.25919 | -38.47268 | -38.26003 | -38.47367 |

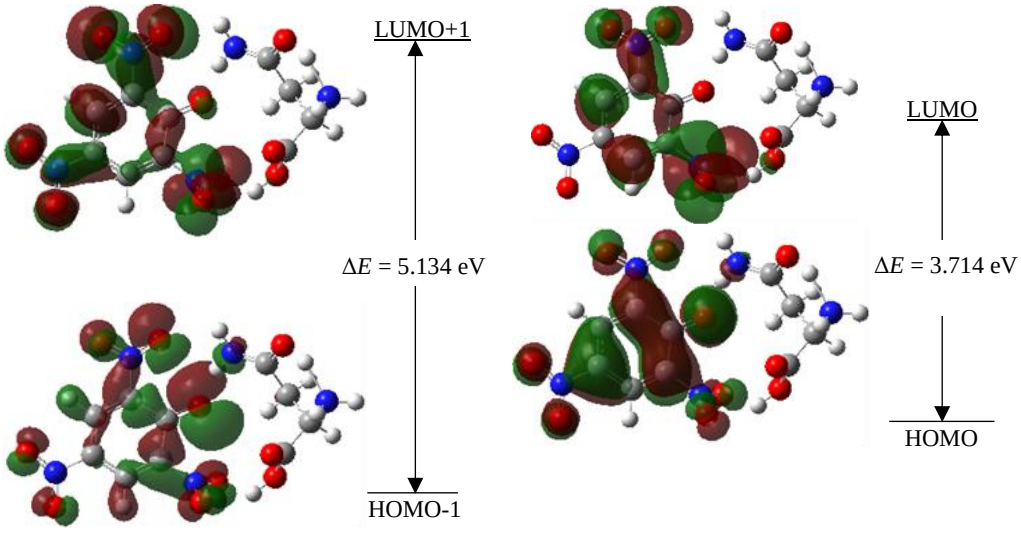



Şekil 5.21. LASP molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LASP molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.21.'de gösterilmiştir.

Şekil 5. 21.'de LASP molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri Pikrik asit molekülünde bulunan C—C ve N—O bağlarının üzerinde yoğun olarak görülmektedir. LUMO orbitalinin enerji seniyeleri Pikrik asit molekülünde bulunan C—H ve C—N bağlarında yoğun iken Asparajin zincirinde merkezi Cα atomunun etrafında daha yoğun olarak bulunmaktadır. LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti zincirinde amin ($-NH_2$) grubu üzerinde ve Pikrik asit molekülünde ise C—H ve C—NO2 grupları üzerinde yoğunluktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 10.086 eV ve 12.235 eV olarak hesaplanmıştır.

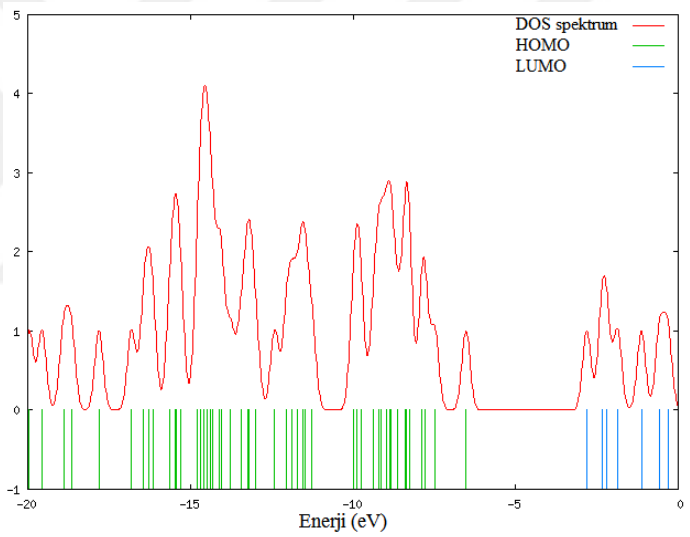
LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.22.'de gösterilmiştir.




Şekil 5.22. LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LASP molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 93 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür. Şekil 5.22.'de B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. İncelenen tüm orbitallerinin enerji seviyeleri Pikrik asit molekülü üzerine eşit olarak dağılmıştır. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 3.714 eV ve 5.134 eV olarak hesaplanmıştır.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak LASP molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.23.'te verilmiştir.



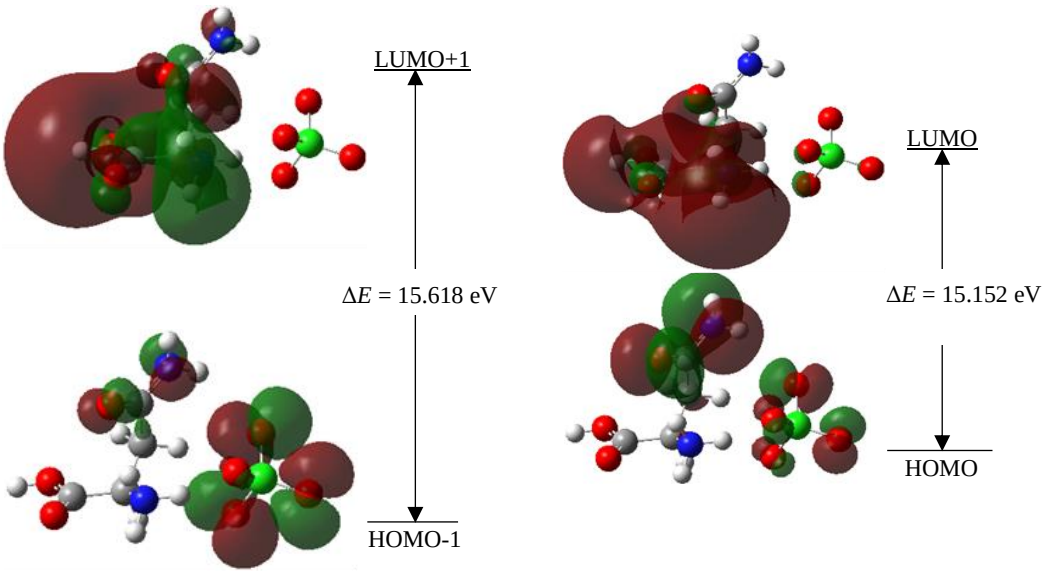

Şekil 5.23. LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

### 5.4.4. LASPC kompleksinin teorik moleküler orbital enerji farkları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.27.'de verilmektedir.

Tablo 5.27. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -12.05356 | -7.44357 | -12.16921 | -7.76712 | -12.27180 | -7.97829 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | 3.66301 | -1.13991 | 2.98271 | -1.35570 | 0.62261 | -1.69966 |
| $E_{HOMO-1}$ (eV) | -12.10798 | -7.52167 | -12.26064 | -7.83760 | -12.34037 | -8.03652 |
| $E_{LUMO+1}$ (eV) | 4.33052 | -0.26287 | 3.35687 | -0.52682 | 3.35687 | -1.13365 |
| ΔE (eV) | 15.71656 | 6.30366 | 15.15191 | 6.41142 | 12.89441 | 6.27862 |
| I (eV) | 12.05356 | 7.44357 | 12.16921 | 7.76712 | 12.27180 | 7.97829 |
| A (eV) | -3.66301 | 1.13991 | -2.98271 | 1.35570 | -0.62261 | 1.69966 |
| χ (eV) | 4.19527 | 4.29174 | 4.59325 | 4.56141 | 5.82459 | 4.83897 |
| μ (eV) | -4.19527 | -4.29174 | -4.59325 | -4.56141 | -5.82459 | -4.83897 |
| η (eV) | 7.85828 | 3.15183 | 7.57596 | 3.20571 | 6.44720 | 3.13931 |
| ω (eV) | 1.11986 | 2.92196 | 1.39243 | 3.24522 | 2.63105 | 3.72942 |
| S ($eV^{-1}$) | 0.06363 | 0.15864 | 0.06600 | 0.15597 | 0.07755 | 0.15927 |
| **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -33.98215 | -34.11862 | -33.98766 | -34.12511 | -33.98815 | -34.12578 |

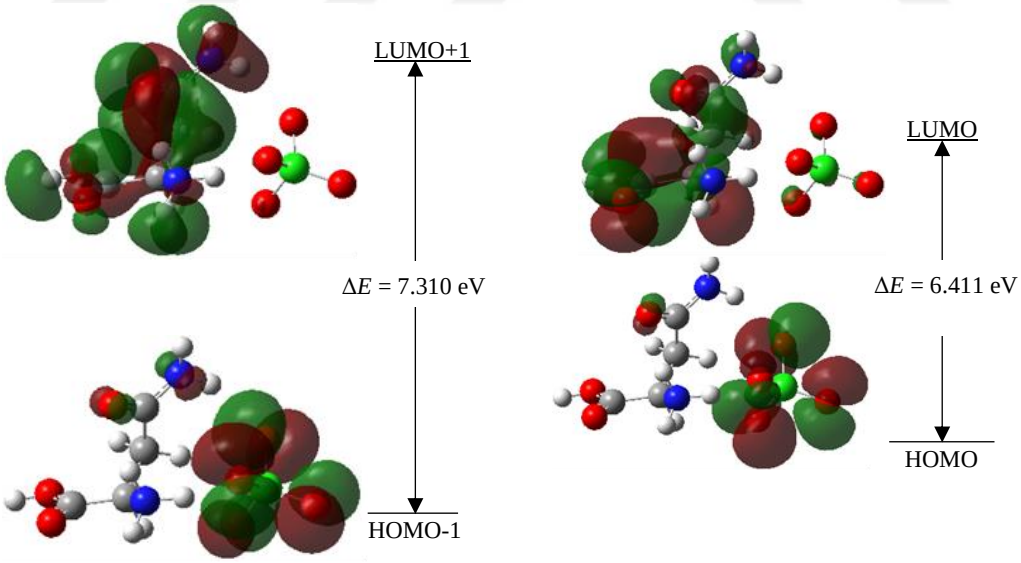



Şekil 5.24. LASPC molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LASPC molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.24.'te gösterilmiştir.

Şekil 5. 24.'te LASPC molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri Perklorik asit molekülünde bulunan O atomları etrafında ve Asparajin amino asitinin değişken yan zinciri (R)—$CH_2CONH_2$ üzerinde yoğun olarak görülmektedir. LUMO ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti zincirinde Cα—Cβ, Cα—COOH ve Cα—$NH_2$ grupları üzerinde bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 15.152 eV ve 15.618 eV olarak hesaplanmıştır.

LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.25.'te gösterilmiştir.

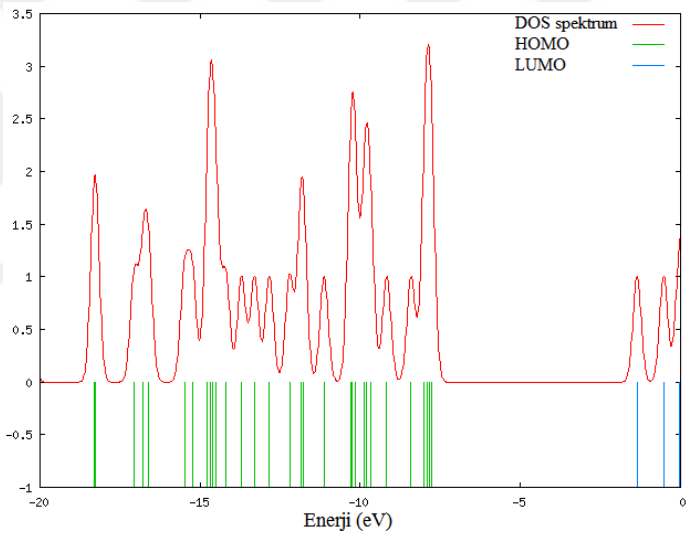



Şekil 5.25. LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LASPC molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 60 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür. Şekil 5.25.'te B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve

LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri Perklorik asit molekülünde bulunan O atomları etrafında yoğun olarak görülmektedir. LUMO ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti zincirinde üzerinde dağılmış olarak bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 6.411 eV ve 7.310 eV olarak hesaplanmıştır.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak LASPC molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.26.'da verilmiştir.



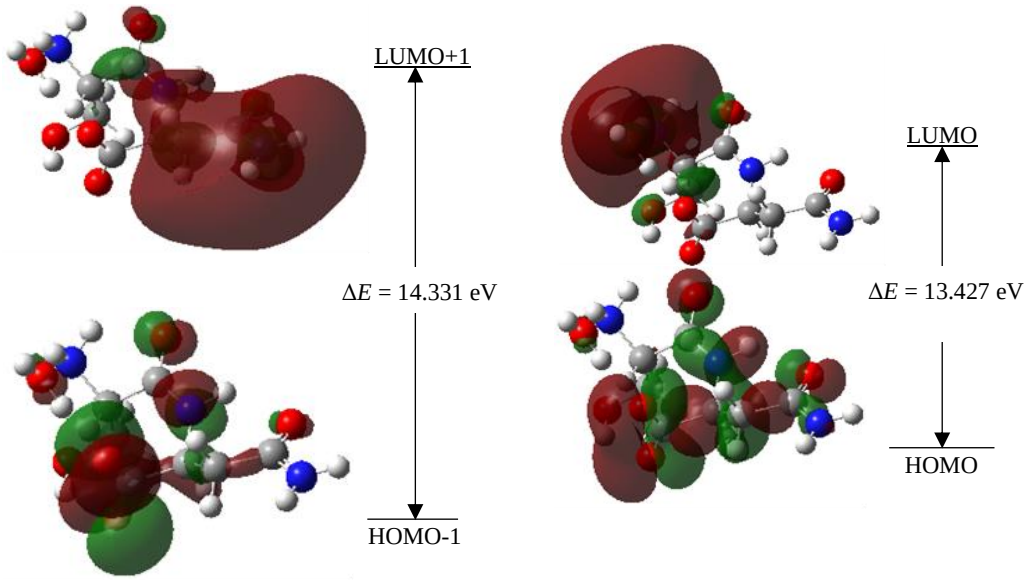

Şekil 5.26. LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

### 5.4.5. LSLAS bileşiğinin teorik moleküler orbital enerji farkları

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.28.'de verilmektedir.

Tablo 5.28. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -10.03007 | -5.99780 | -10.13919 | -6.25876 | -10.51200 | -6.29414 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | 4.65352 | 0.11592 | 3.28775 | -0.16055 | 0.89092 | -0.96031 |
| $E_{HOMO-1}$ (eV) | -10.19824 | -6.19427 | -10.33430 | -6.44707 | -11.10358 | -6.68626 |
| $E_{LUMO+1}$ (eV) | 4.99503 | 0.38859 | 3.99635 | 0.06749 | 1.00712 | -0.60792 |
| ΔE (eV) | 14.68360 | 6.11372 | 13.42695 | 6.09821 | 11.40292 | 5.33382 |
| I (eV) | 10.03007 | 5.99780 | 10.13919 | 6.25876 | 10.51200 | 6.29414 |
| A (eV) | -4.65352 | -0.11592 | -3.28775 | 0.16055 | -0.89092 | 0.96031 |
| χ (eV) | 2.68827 | 2.94094 | 3.42572 | 3.20966 | 4.81054 | 3.62722 |
| μ (eV) | -2.68827 | -2.94094 | -3.42572 | -3.20966 | -4.81054 | -3.62722 |
| η (eV) | 7.34180 | 3.05686 | 6.71347 | 3.04910 | 5.70146 | 2.66691 |
| ω (eV) | 0.49217 | 1.41471 | 0.87403 | 1.68934 | 2.02942 | 2.46666 |
| S ($eV^{-1}$) | 0.06810 | 0.16357 | 0.07448 | 0.16398 | 0.08770 | 0.18748 |
| **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -24.12055 | -24.25754 | -24.12634 | -24.26427 | -24.12721 | -24.26520 |

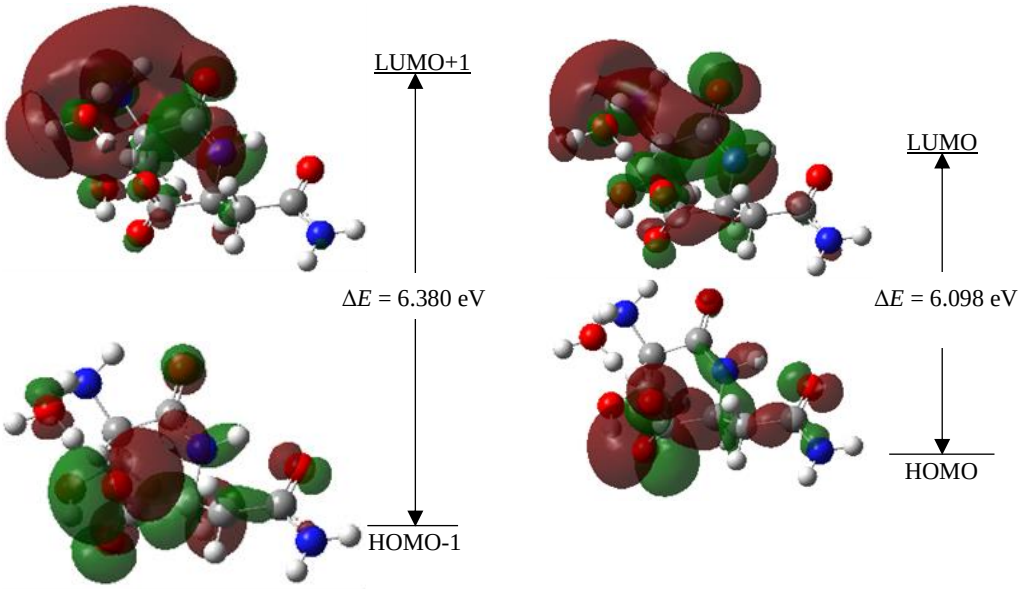



Şekil 5.27. LSLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LSLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.27.'de gösterilmiştir.

Şekil 5. 27.'de LSLAS molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyelerine bakıldığında LSLAS molekülü üzerinde $-NH_2$ ve $-NH_3$ grupları dışında eşit olarak dağıldığı görülmektedir. LUMO orbitalinin enerji seviyeleri H2O molekülü ve $-NH_3$ grubu çevresinde yoğunlaşırken LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise Asparajin amino asiti zincirinde $-COO^-$ grubu dışında ve Serin amino asiti ile yapılan peptit bağ C—N etrafında yoğun olarak bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 13.427 eV ve 14.331 eV olarak hesaplanmıştır.

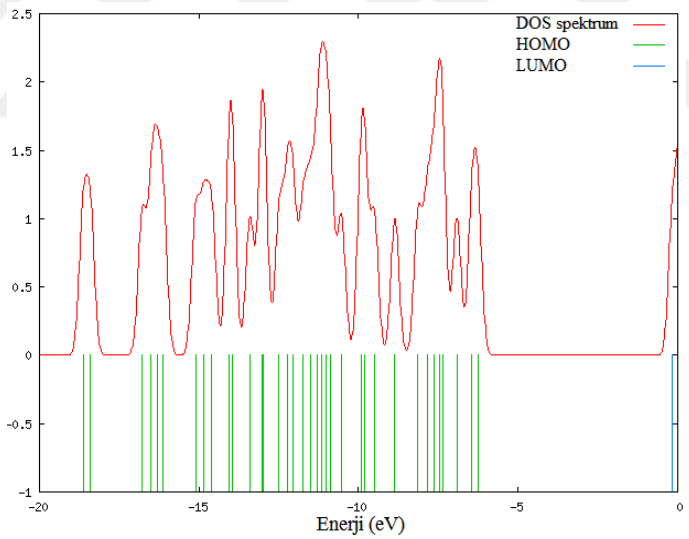
LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.28.'de gösterilmiştir.




Şekil 5.28. LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

LSLAS molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 63 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür. Şekil 5.28.'de B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri HF metodunda olduğu gibi LSLAS molekülü üzerinde $-NH_2$ ve $-NH_3$ grupları dışında eşit olarak dağıldığı görülmektedir. LUMO ve LUMO+1 orbitallerinin enerji seviyeleri ise LSLAS molekülde Asparajin amino asitinin değişken yan zinciri (R) —$CH_2CONH_2$ haricindeki kısmında yoğun olarak bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 6.098 eV ve 6.380 eV olarak hesaplanmıştır.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak LSLAS molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.29.'da verilmiştir.



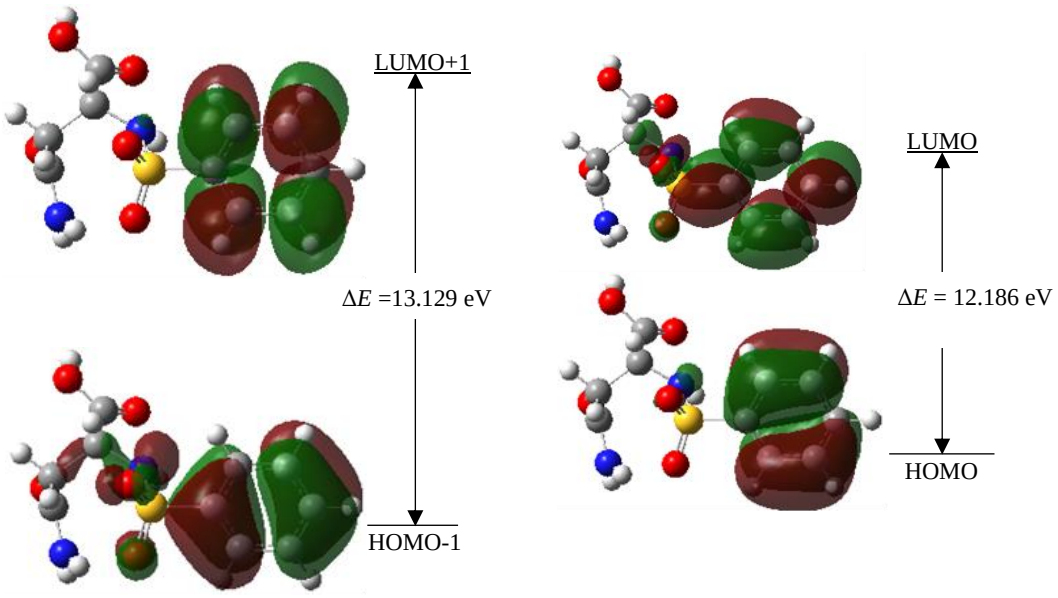

Şekil 5.29. LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

### 5.4.6. NPLAS bileşiğinin teorik moleküler orbital enerji farkları

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.29.'da verilmektedir.

Tablo 5.29. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **NPLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -9.88694 | -6.64626 | -10.02653 | -6.92464 | -10.86847 | -7.16165 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | 2.43112 | -1.35543 | 2.15982 | -1.64714 | 0.82752 | -1.83599 |
| $E_{HOMO-1}$ (eV) | -10.10871 | -7.14832 | -10.24940 | -7.41119 | -10.30083 | -7.62263 |
| $E_{LUMO+1}$ (eV) | 3.20557 | -0.77010 | 2.87957 | -1.09338 | 1.11488 | -1.28713 |
| ΔE (eV) | 12.31806 | 5.29083 | 12.18635 | 5.27750 | 11.69599 | 5.32566 |
| I (eV) | 9.88694 | 6.64626 | 10.02653 | 6.92464 | 10.86847 | 7.16165 |
| A (eV) | -2.43112 | 1.35543 | -2.15982 | 1.64714 | -0.82752 | 1.83599 |
| χ (eV) | 3.72791 | 4.00084 | 3.93336 | 4.28589 | 5.02048 | 4.49882 |
| μ (eV) | -3.72791 | -4.00084 | -3.93336 | -4.28589 | -5.02048 | -4.49882 |
| η (eV) | 6.15903 | 2.64541 | 6.09317 | 2.63875 | 5.84799 | 2.66283 |
| ω (eV) | 1.12821 | 3.02538 | 1.26956 | 3.48060 | 2.15503 | 3.80035 |
| S ($eV^{-1}$) | 0.08118 | 0.18901 | 0.08206 | 0.18948 | 0.08550 | 0.18777 |
| **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -34.46107 | -34.61607 | -34.46675 | -34.62282 | -34.46720 | -34.62340 |

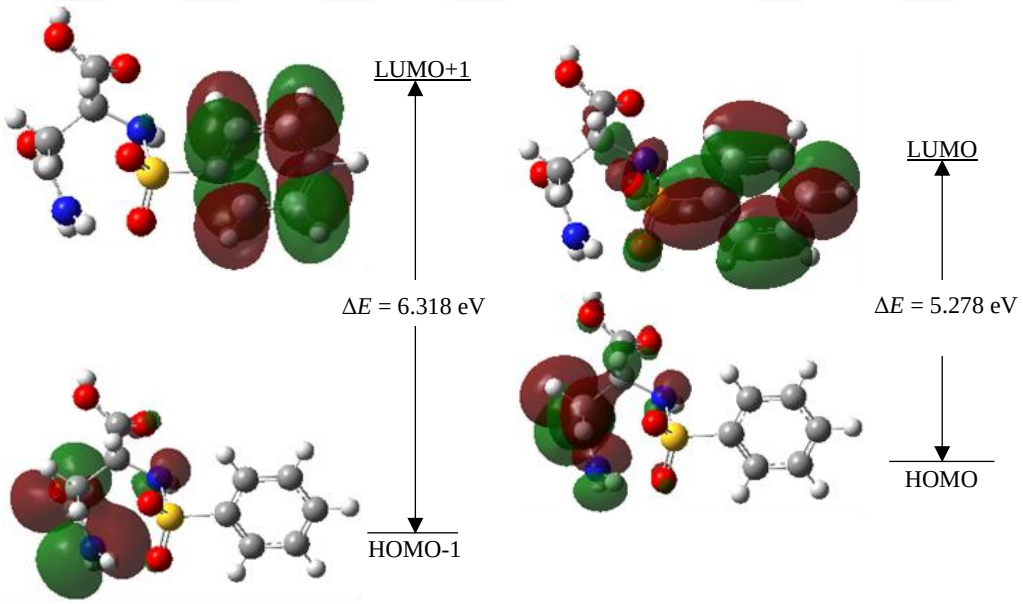



Şekil 5.30. NPLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

NPLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.30.'da gösterilmiştir.

Şekil 5. 30.'da NPLAS molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. Tüm orbitallerin simetrik olarak yerleşmiş düğümleri vardır ve düğüm sayısı arttıkça moleküler orbitalin enerjisi artar. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri benzen halkası üzerinde simetrik iki grup olarak yoğunlaşmıştır. LUMO ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise benzen halkası üzerinde simetrik dört grup olarak bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 12.186 eV ve 13.129 eV olarak hesaplanmıştır.

NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.31.'de gösterilmiştir.

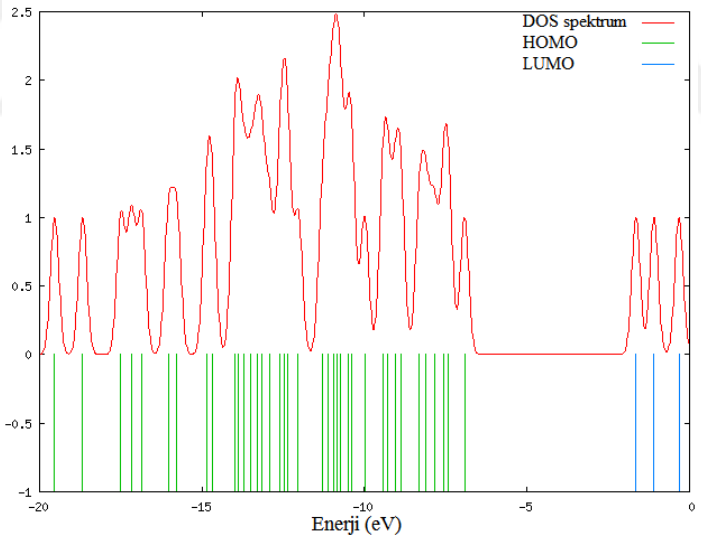



Şekil 5.31. NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

NPLAS molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 71 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür.

Şekil 5.31.'de B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri Asparajin amino asitinin değişken yan zinciri (R) —$CH_2CONH_2$ ve =NH grubu çevresinde yayılmış olarak görülmektedir. LUMO orbitalinin enerji seviyeleri benzen halkası üzerinde simetrik dört grup ve NPLAS molekülün merkez atomu olan S atomu ile yapılan S—C, S—N ve S—O bağları üzerinde yayılmaktadır. LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise benzen halkası üzerinde simetrik dört grup olarak bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 5.278 eV ve 6.318 eV olarak hesaplanmıştır.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak NPLAS molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.32.'de verilmiştir.



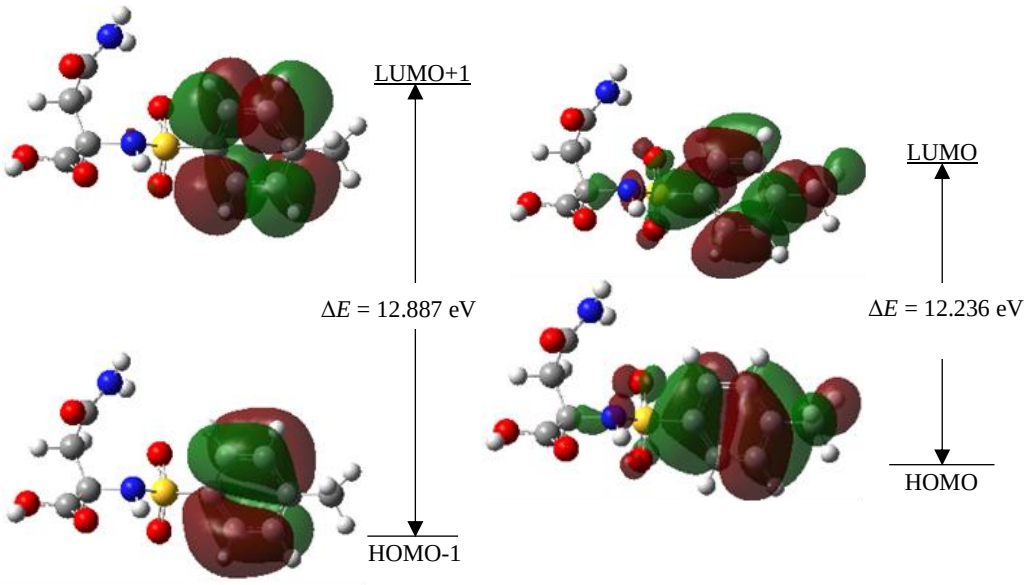

Şekil 5.32. NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

### 5.4.7. NTLAS bileşiğinin teorik moleküler orbital enerji farkları

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülüne ait elektronik yapı parametreleri, HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde hesaplanarak Tablo 5.30.'da verilmektedir.

Tablo 5.30. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan elektronik yapı parametreleri

| **NTLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametre** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -9.79305 | -6.60925 | -9.92911 | -6.87838 | -9.98245 | -7.10260 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | 2.56528 | -1.22781 | 2.30731 | -1.51734 | 0.85527 | -1.21801 |
| $E_{HOMO-1}$ (eV) | -9.85129 | -7.19132 | -9.98435 | -7.43105 | -10.01973 | -7.35459 |
| $E_{LUMO+1}$ (eV) | 3.23279 | -0.73255 | 2.90270 | -1.05447 | 1.11624 | -1.11651 |
| ΔE (eV) | 12.35833 | 5.38145 | 12.23642 | 5.36104 | 10.83772 | 5.88460 |
| I (eV) | 9.79305 | 6.60925 | 9.92911 | 6.87838 | 9.98245 | 7.10260 |
| A (eV) | -2.56528 | 1.22781 | -2.30731 | 1.51734 | -0.85527 | 1.21801 |
| χ (eV) | 3.61389 | 3.91853 | 3.81090 | 4.19786 | 4.56359 | 4.16031 |
| μ (eV) | -3.61389 | -3.91853 | -3.81090 | -4.19786 | -4.56359 | -4.16031 |
| η (eV) | 6.17916 | 2.69072 | 6.11821 | 2.68052 | 5.41886 | 2.94230 |
| ω (eV) | 1.05679 | 2.85330 | 1.18686 | 3.28705 | 1.92165 | 2.94127 |
| S ($eV^{-1}$) | 0.08092 | 0.18582 | 0.08172 | 0.18653 | 0.09227 | 0.16994 |
| **$E_{TOPLAM}$ (keV)** | -35.52347 | -35.68607 | -35.52931 | -35.69302 | -35.52975 | -35.69350 |

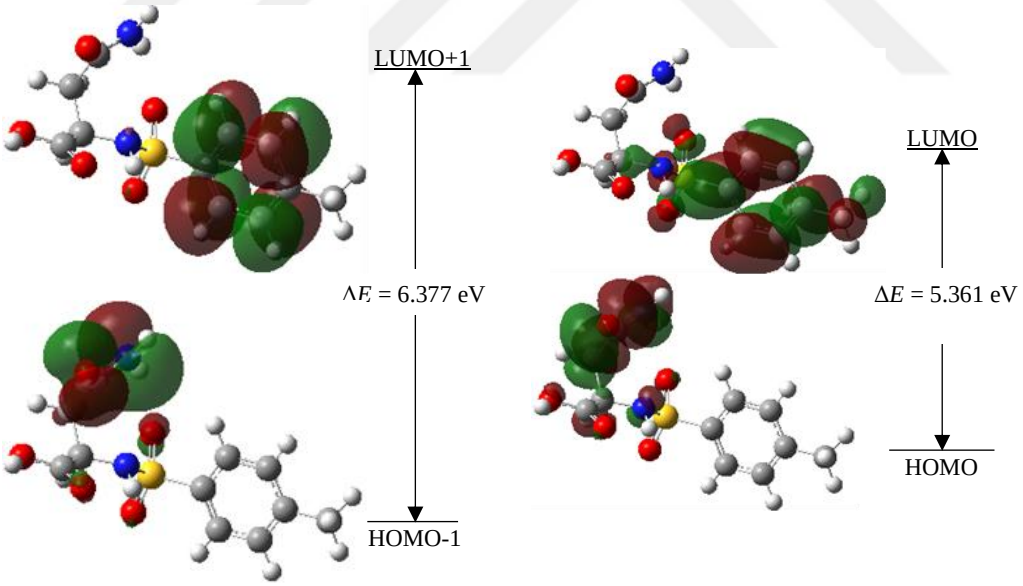



Şekil 5.33. NTLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

NTLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.33.'te gösterilmiştir.

Şekil 5. 33.'te NTLAS molekülün gaz fazı için HF metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji seviyeleri yoğunlukla toluen molekülü ve S—C, S—O ve S—N bağları üzerinde yayılmaktadır. HOMO-1 ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise benzen halkası üzerinde simetrik gruplar olarak bulunmaktadır. 6-311G(d,p) temel setinde HF metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 12.236 eV ve 12.887 eV olarak hesaplanmıştır.

NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) hesaplamarı sonucunda elde edilen üç boyutlu HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 grafikleri Şekil 5.34.'te gösterilmiştir.

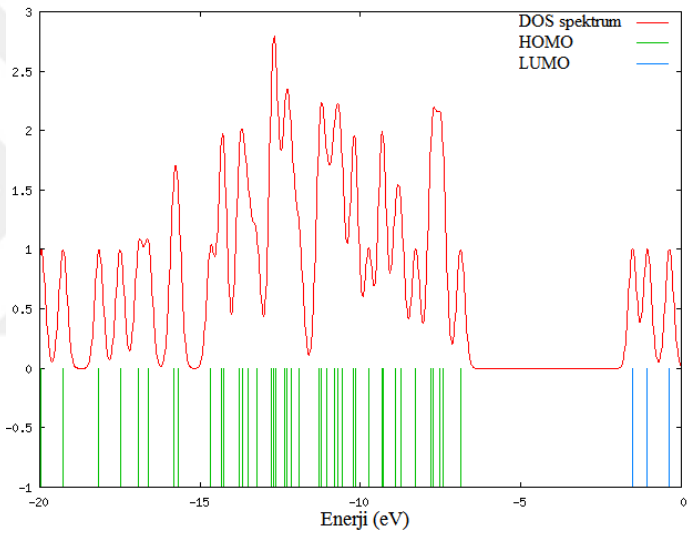



Şekil 5.34. NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital yüzeyleri ve enerji seviyeleri gösterimleri.

NTLAS molekülünde HF ve B3LYP metotları ile yapılan hesaplamalara göre elektronlar tarafından işgal edilmiş 75 adet moleküler orbital olduğu görülmüştür. Şekil 5.34.'te B3LYP metodu ile hesaplanmış HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 moleküler orbital şekilleri ve enerji seviyeleri görülmektedir. HOMO ve

HOMO-1 orbitallerinin enerji seviyeleri yoğunlukla Asparajin amino asitinin değişken yan zinciri (R) —$CH_2CONH_2$ üzerinde bulunmaktadır. LUMO orbitalinin enerji seviyeleri toluen molekülü ve LUMO+1 orbitalinin enerji seviyeleri ise benzen halkası üzerinde simetrik olarak görülmektedir. 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile LUMO-HOMO ve LUMO+1-HOMO-1 orbitalleri arasındaki enerji farkları sırasıyla 5.316 eV ve 6.377 eV olarak hesaplanmıştır.

GaussSum 2.2.5 programı kullanılarak NTLAS molekülü için B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile elde edilen orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS) Şekil 5.35.'te verilmiştir.




Şekil 5.35. NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan moleküler orbital enerjileri ve durum yoğunluğu spektrumu (DOS).

## 5.5. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Mulliken, NBO ve APT Yük Analizleri

Teorik olarak hesaplanabilen atomik yük dağılımı analizi, moleküler sistemde bulunan elektron yoğunluğunun, molekülün her bir atomu tarafından sahiplenilen kısmının bir ölçüsüdür. Moleküle ait herhangi bir atomun elektron sayısı yerleşmiş tüm atomik orbitallerden gelen katkıların toplamı ile belirlenir. Mulliken yük analizi, yük dağılımı analiz yöntemleri arasında en eski ve en yaygın olarak kullanılan yöntemdir [32, 76]. Bu yöntemde iki atom arasındaki toplam yük, atomları tipine ve elektronegatiflik gibi

özelliklerine göre ayırt etmeden eşit olarak paylaştırılır. Bu eşit paylaşım nedeni ile bazı durumlarda orbitalde ikiden fazla elektron veya orbitaldeki elektron sayısı negatif olarak hesaplanabilir [77]. Teorik hesaplama için seçilen methot ve temel setlere göre Mulliken yük analizi farklı sonuçlar vermesine rağmen molekül sisteminin özelliklerini anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Mulliken yükleri, deneysel verileri nicel olarak tahmin etmekten öte bazı nitel tahminler yapmak için de kullanılır [77].

Mulliken yük analizinden sonra kuantum mekaniksel olarak bir çok yöntem geliştilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan Atomik polar tensor (APT) yük dağılımı moleküler yük dağılımı ile IR spektrumunun yorumlanması için geliştirilmiş olan modellerden biridir [78, 79]. APT ilk olarak moleküldeki yük dağılımını belirlemekten öte, titreşim spekturumlarını yorumlamak ve parametrize etmek için kullanılmıştır. Molekül içerisindeki atomik yük dağılımını başarılı olarak hesaplamasının sonucu olarak, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için de aktif olarak kullanılmaya başlanmıştır [80]. Doğal bağ orbital (NBO) yöntemi ise molekül içerisindeki atomik yük dağılımını, dalga fonsiyonunu ya da eletronik yoğunluğu atomlar arasında paylaştırarak hesaplayan bir yöntemdir [81, 82, 83].

Atomik yükler, elektron yoğunluğu gibi kuantum mekaniksel olarak gözlenebilir bir nicelik değildir ve bu nedenle kesin bir şekilde hesaplanması mümkün değildir. Bu nedenle atomik yük dağılımını hesaplamak için geliştirilen tüm yöntemler büyük ölçüde rastgelelik içerir [77]. Atomik yük dağılımı deneysel olarak ölçülebilir özellik olmadığı için incelenen tüm hesaplama yöntemlerinin sonuçlarının, deneysel veriler ile kıyaslanarak güvenilirliği kanıtlanamamaktadır [84, 85].

### 5.5.1. LALT kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken yük dağılımları Tablo 5.31.'de verilmektedir.

Mulliken atomik yüklere göre LALT molekülünde bulunan H atomlarının hepsi tüm temel setler ve metotlarda net bir pozitif yüke sahiptir. O ve N atomlarına bağlı olan H atomlarının atomik yükü C atomlarına bağlı H atomlarının sahip olduğu atomik yük değerinden daha büyüktür, yani O ve N atomlarına bağlı Hidrojenler üzerinde daha az elektron yoğunluğu vardır.

Tablo 5.31. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| **Mulliken Atomik Yükleri** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LALT** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.15282 | -0.11369 | -0.19571 | -0.20926 | 0.19010 | 0.060655 |
| **C3** | -0.2964 | -0.23717 | -0.18361 | -0.22425 | -0.80996 | -0.53705 |
| **C4** | 0.722316 | 0.55785 | 0.49101 | 0.328202 | 0.20857 | 0.009007 |
| **H(C2)** | 0.190698 | 0.15224 | 0.15694 | 0.169039 | 0.27382 | 0.266613 |
| **H(C3)** | 0.154279 | 0.12446 | 0.13279 | 0.139569 | 0.18795 | 0.182022 |
| **C1** | 0.822183 | 0.61425 | 0.62502 | 0.414956 | 0.09961 | -0.02898 |
| **O1** | -0.78572 | -0.62521 | -0.67891 | -0.52463 | -0.66145 | -0.54108 |
| **O2** | -0.66725 | -0.54086 | -0.55568 | -0.41544 | -0.44477 | -0.35623 |
| **O3** | -0.64657 | -0.53750 | -0.53074 | -0.40804 | -0.43241 | -0.35364 |
| **N2** | -0.72428 | -0.57678 | -0.48157 | -0.39297 | -0.32221 | -0.20322 |
| **H(N2)** | 0.345474 | 0.30521 | 0.26351 | 0.251757 | 0.29595 | 0.275993 |
| **H(N2)** | 0.320457 | 0.28341 | 0.23695 | 0.231082 | 0.31475 | 0.288818 |
| **N1** | -0.63254 | -0.54777 | -0.30159 | -0.30243 | -0.41499 | -0.39318 |
| **H(N1)** | 0.439946 | 0.37776 | 0.33739 | 0.304588 | 0.57477 | 0.461474 |
| **H(N1)** | 0.389647 | 0.34305 | 0.28707 | 0.27012 | 0.38792 | 0.338921 |
| **H(N1)** | 0.347249 | 0.31131 | 0.25220 | 0.252879 | 0.30211 | 0.309494 |
| **H(C3)** | 0.189353 | 0.15117 | 0.15839 | 0.15945 | 0.24730 | 0.219196 |
| **C5** | 0.794879 | 0.60417 | 0.55460 | 0.38247 | -0.02247 | 0.125146 |
| **O5** | -0.66571 | -0.56162 | -0.55849 | -0.44952 | -0.42866 | -0.3198 |
| **O4** | -0.62603 | -0.50944 | -0.43489 | -0.33634 | -0.45016 | -0.32295 |
| **H(O4)** | 0.460522 | 0.40964 | 0.36802 | 0.324098 | 0.69827 | 0.623246 |
| **C6** | 0.138871 | 0.11782 | 0.12545 | 0.039244 | -0.11016 | -0.49577 |
| **H(C6)** | 0.186611 | 0.13892 | 0.15948 | 0.160933 | 0.29512 | 0.280723 |
| **O6** | -0.65365 | -0.55373 | -0.47922 | -0.39769 | -0.19416 | -0.17645 |
| **H(O6)** | 0.362276 | 0.32107 | 0.26677 | 0.241785 | 0.30846 | 0.272254 |
| **C7** | 0.138094 | 0.12571 | 0.10429 | 0.025779 | -0.44718 | -0.26367 |

Tablo 5.31. (Devamı)

| LALT | 6-31 G(DP) | | 6-311 G(DP) | | 6-311 ++G(DP) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H(C7)** | 0.180943 | 0.14138 | 0.15496 | 0.163359 | 0.28734 | 0.281708 |
| **O7** | -0.672 | -0.56120 | -0.50557 | -0.4049 | -0.23035 | -0.1886 |
| **H(O7)** | 0.373655 | 0.32736 | 0.28618 | 0.249968 | 0.29415 | 0.263348 |
| **C8** | 0.761006 | 0.57615 | 0.52474 | 0.344374 | 0.24920 | 0.033885 |
| **O8** | -0.576 | -0.47430 | -0.45750 | -0.33733 | -0.35818 | -0.27183 |
| **O9** | -0.59117 | -0.47713 | -0.40729 | -0.31448 | -0.21906 | -0.13923 |
| **H(O9)** | 0.371668 | 0.33350 | 0.28502 | 0.263599 | 0.33078 | 0.299174 |

Mulliken yük dağılımı yöntemine göre elektronegatif N ve O atomları negatif yüke sahiptir. Asparajin molekülün karboksilik asit grubunda ($-COO^-$) bulunan ve bir Hidrojenini kaybeden O1 atomu en büyük negatif yüke sahip atomdur. C2 ve C3 (Cα ve Cβ) atomu negatif; C1, C4, C5 ve C8 atomları ise pozitif yüklüdürler. Tartarik asit molekülünün ortasında bulunan C6 ve C7 atomları ise hesaplama yöntemine göre pozitif veya negatif yük yoğunluğuna sahip atomlardır. Hesaplama yöntemlerine göre atomlar üzerindeki yük yoğunlukları değişiklik göstermektedir. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemine göre üzerinde en az yük yoğunluğu olan atom O4 atomuna bağlı olan H atomudur. O4—H···O1 etkileşmesinin bir sonucu olarak O1 ve O4 atomları da daha negatif yük dağılımına sahiptir.

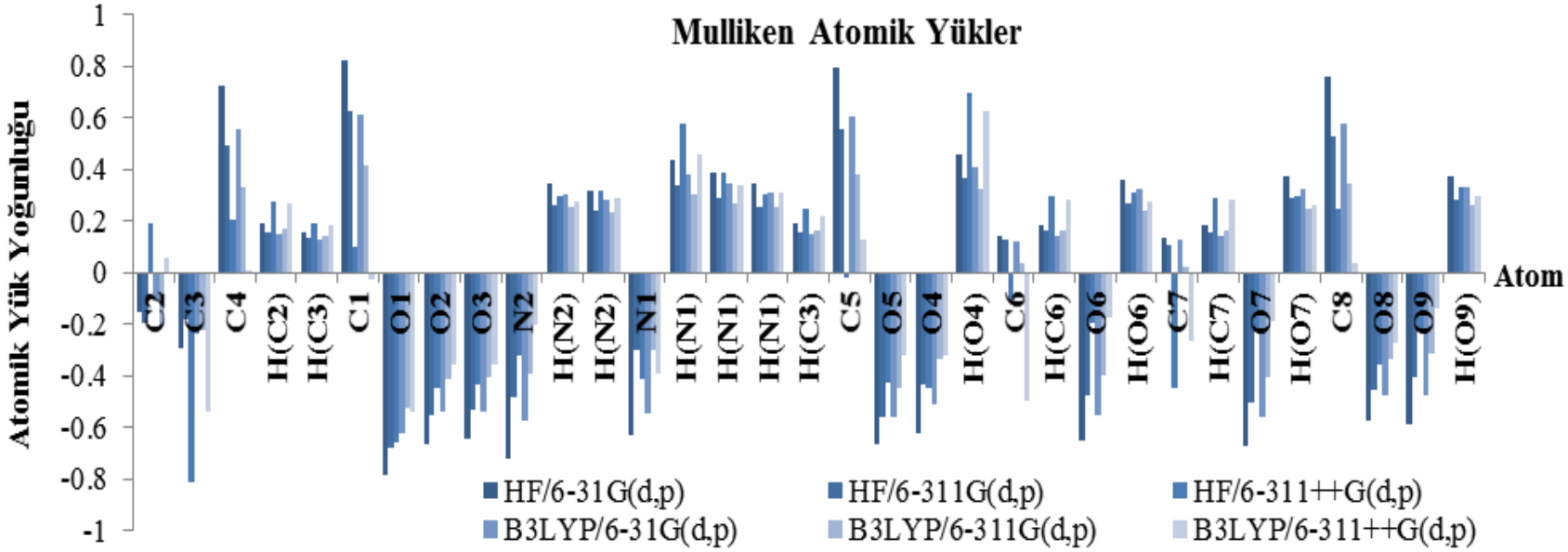
LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan APT yük dağılımları Tablo 5.32.'de verilmektedir.

Tablo 5.32.'de verilen sonuçlarına göre Mulliken yük dağılımının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.36.'da verilmektedir.

APT atomik yüklere göre N ve O atomlarına bağlı olan tüm H atomları pozitif yüke sahip iken C atomlarına bağlı H atomları neredeyse yüksüzdür. Elektronegatif O ve N atomlarına bağlı Hidrojenler üzerinde daha az elektron yoğunluğu vardır. APT yük dağılımı yöntemine göre elektronegatif N ve O atomları negatif yüke sahiptir. C2 atomu yüksüz ve diğer tüm C atomları ise pozitif yüklüdürler. Hesaplama

yöntemlerine göre atomlar üzerindeki APT yük dağılımları çok küçük değişiklikler göstermektedir. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemine göre üzerinde en az yük yoğunluğu olan atomlar Asparajin amino asitinin karboksilik asit grubunda ($-COO^-$) bulunan C1 atomu ve Tartarik asit molekülünün karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan C5, C8 atomlarıdır. O1 atomu en büyük negatif yük dağılımına sahip atomdur.

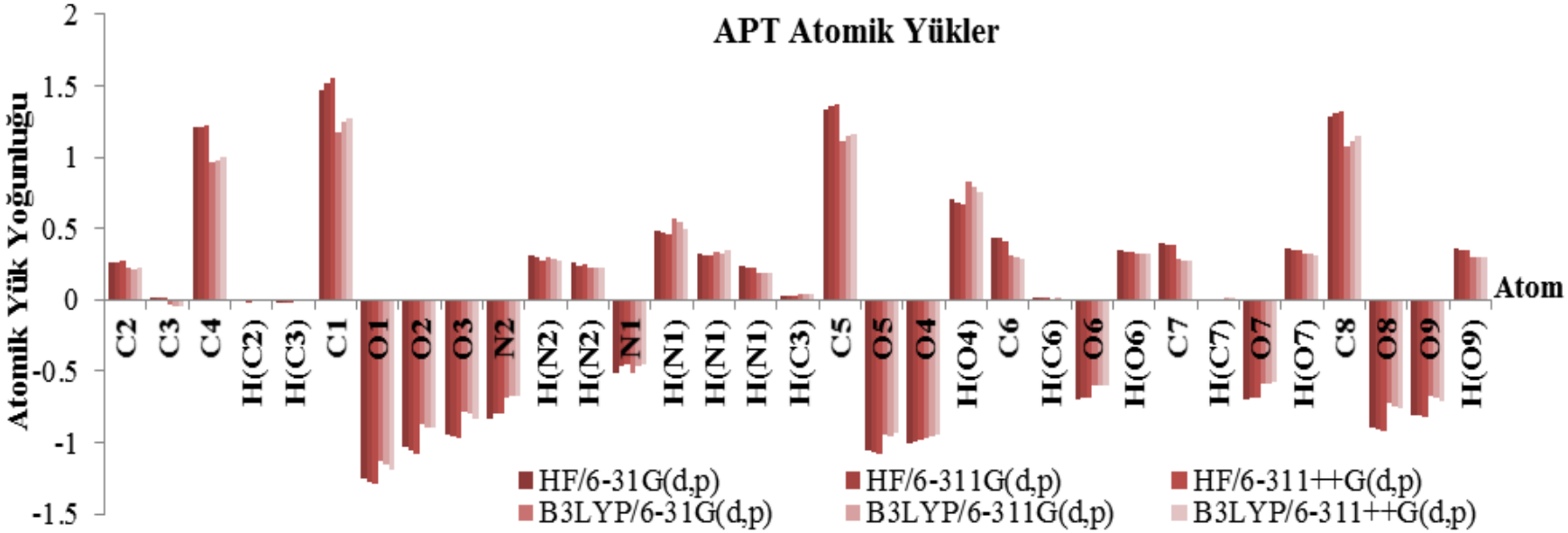
Tablo 5.32.'de verilen sonuçlarına göre APT yük dağılımının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.37.'de verilmektedir.




Şekil 5.36. LALT molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.

Tablo 5.32. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LALT** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.262768 | 0.22419 | 0.26298 | 0.2097 | 0.27328 | 0.227714 |
| **C3** | 0.000617 | -0.03986 | 0.00360 | -0.044756 | 0.00852 | -0.051014 |
| **C4** | 1.209554 | 0.96568 | 1.21085 | 0.979699 | 1.22705 | 0.998837 |
| **H(C2)** | -0.013415 | -0.01459 | -0.01468 | -0.00776 | -0.01599 | -0.010194 |
| **H(C3)** | -0.018533 | -0.01401 | -0.01930 | -0.009119 | -0.01741 | -0.003305 |
| **C1** | 1.471891 | 1.17661 | 1.52117 | 1.241353 | 1.54890 | 1.273497 |
| **O1** | -1.250799 | -1.13352 | -1.27474 | -1.157502 | -1.29011 | -1.194048 |
| **O2** | -1.03661 | -0.86693 | -1.05984 | -0.89568 | -1.07647 | -0.891027 |
| **O3** | -0.942838 | -0.78341 | -0.95293 | -0.803027 | -0.96754 | -0.830211 |
| **N2** | -0.833598 | -0.68939 | -0.79881 | -0.671809 | -0.79928 | -0.674865 |
| **H(N2)** | 0.30881 | 0.30183 | 0.29251 | 0.288393 | 0.27972 | 0.278775 |
| **H(N2)** | 0.255567 | 0.22906 | 0.24214 | 0.225363 | 0.24406 | 0.22887 |
| **N1** | -0.510907 | -0.51334 | -0.45933 | -0.466196 | -0.45138 | -0.447996 |
| **H(N1)** | 0.485941 | 0.57334 | 0.46738 | 0.539332 | 0.46141 | 0.49092 |
| **H(N1)** | 0.32325 | 0.33499 | 0.30480 | 0.320039 | 0.30568 | 0.351154 |
| **H(N1)** | 0.231389 | 0.19015 | 0.21996 | 0.188884 | 0.21993 | 0.191531 |
| **H(C3)** | 0.033243 | 0.03733 | 0.03052 | 0.038878 | 0.02754 | 0.038026 |
| **C5** | 1.338346 | 1.11078 | 1.36244 | 1.148972 | 1.37021 | 1.158425 |
| **O5** | -1.058709 | -0.94103 | -1.07334 | -0.953794 | -1.07739 | -0.932746 |
| **O4** | -1.005623 | -0.96915 | -0.98926 | -0.953002 | -0.98292 | -0.942256 |
| **H(O4)** | 0.704411 | 0.82340 | 0.67991 | 0.785058 | 0.67285 | 0.749184 |
| **C6** | 0.432002 | 0.30751 | 0.42807 | 0.296474 | 0.41190 | 0.285784 |
| **H(C6)** | 0.001211 | -0.00763 | 0.00722 | 0.00447 | 0.00538 | -0.001768 |
| **O6** | -0.703254 | -0.60464 | -0.69079 | -0.600636 | -0.68389 | -0.602338 |
| **H(O6)** | 0.344787 | 0.32404 | 0.33114 | 0.316981 | 0.33189 | 0.322286 |
| **C7** | 0.394581 | 0.28673 | 0.38546 | 0.275002 | 0.38279 | 0.275962 |
| **H(C7)** | -0.015446 | -0.00769 | -0.01176 | 0.002843 | -0.00676 | 0.009348 |
| **O7** | -0.697625 | -0.58374 | -0.68819 | -0.583801 | -0.68238 | -0.57418 |
| **H(O7)** | 0.355492 | 0.31876 | 0.34642 | 0.317288 | 0.34455 | 0.310208 |
| **C8** | 1.282636 | 1.07337 | 1.30330 | 1.107954 | 1.32420 | 1.143054 |
| **O8** | -0.892937 | -0.72883 | -0.90742 | -0.750713 | -0.92101 | -0.765434 |
| **O9** | -0.815126 | -0.67881 | -0.81047 | -0.689694 | -0.81847 | -0.714443 |
| **H(O9)** | 0.358927 | 0.29881 | 0.35100 | 0.300806 | 0.35116 | 0.302248 |




Şekil 5.37. LALT molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi.

LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan NBO yük dağılımları Tablo 5.33.'te verilmektedir.

Tablo 5.33. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LALT** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.14128 | -0.17163 | -0.05661 | -0.0998 | -0.06352 | -0.10555 |
| **C3** | -0.54645 | -0.57212 | -0.44531 | -0.49154 | -0.44082 | -0.48724 |
| **C4** | 0.85061 | 0.69451 | 0.85338 | 0.70471 | 0.83069 | 0.68194 |
| **H(C2)** | 0.25639 | 0.26961 | 0.18880 | 0.21433 | 0.19397 | 0.21969 |
| **H(C3)** | 0.24522 | 0.25948 | 0.18997 | 0.21554 | 0.19620 | 0.22456 |
| **C1** | 0.98989 | 0.81212 | 0.96783 | 0.81159 | 0.94422 | 0.78716 |
| **O1** | -0.90969 | -0.78234 | -0.91389 | -0.80236 | -0.91292 | -0.80639 |
| **O2** | -0.80874 | -0.68888 | -0.79969 | -0.69404 | -0.79365 | -0.69047 |
| **O3** | -0.77085 | -0.66679 | -0.76682 | -0.67849 | -0.76381 | -0.67709 |
| **N2** | -0.90920 | -0.84015 | -0.83101 | -0.773 | -0.82934 | -0.76807 |
| **H(N2)** | 0.44505 | 0.44279 | 0.40347 | 0.40939 | 0.40592 | 0.41686 |
| **H(N2)** | 0.42803 | 0.42497 | 0.38632 | 0.39067 | 0.39240 | 0.39744 |
| **N1** | -0.82460 | -0.82518 | -0.69169 | -0.71644 | -0.70210 | -0.73517 |
| **H(N1)** | 0.51308 | 0.48744 | 0.48123 | 0.46869 | 0.48777 | 0.48171 |
| **H(N1)** | 0.48545 | 0.47355 | 0.44015 | 0.44054 | 0.44875 | 0.45144 |
| **H(N1)** | 0.44514 | 0.44290 | 0.39375 | 0.39987 | 0.39502 | 0.40415 |
| **H(C3)** | 0.27215 | 0.28400 | 0.21642 | 0.24022 | 0.22429 | 0.24798 |
| **C5** | 1.01357 | 0.84693 | 0.99379 | 0.84598 | 0.97862 | 0.82494 |
| **O5** | -0.78774 | -0.69630 | -0.78087 | -0.70451 | -0.77781 | -0.69564 |
| **O4** | -0.80342 | -0.70530 | -0.76166 | -0.67599 | -0.75597 | -0.6768 |
| **H(O4)** | 0.57688 | 0.53594 | 0.55301 | 0.51759 | 0.55762 | 0.52624 |
| **C6** | 0.03304 | -0.01467 | 0.08952 | 0.03887 | 0.07872 | 0.02654 |
| **H(C6)** | 0.24919 | 0.25909 | 0.18582 | 0.20791 | 0.19155 | 0.21181 |
| **O6** | -0.80280 | -0.76070 | -0.75756 | -0.7305 | -0.76016 | -0.73811 |
| **H(O6)** | 0.51177 | 0.49758 | 0.47358 | 0.46797 | 0.48378 | 0.48414 |
| **C7** | 0.02401 | -0.02439 | 0.08054 | 0.028 | 0.07348 | 0.02101 |

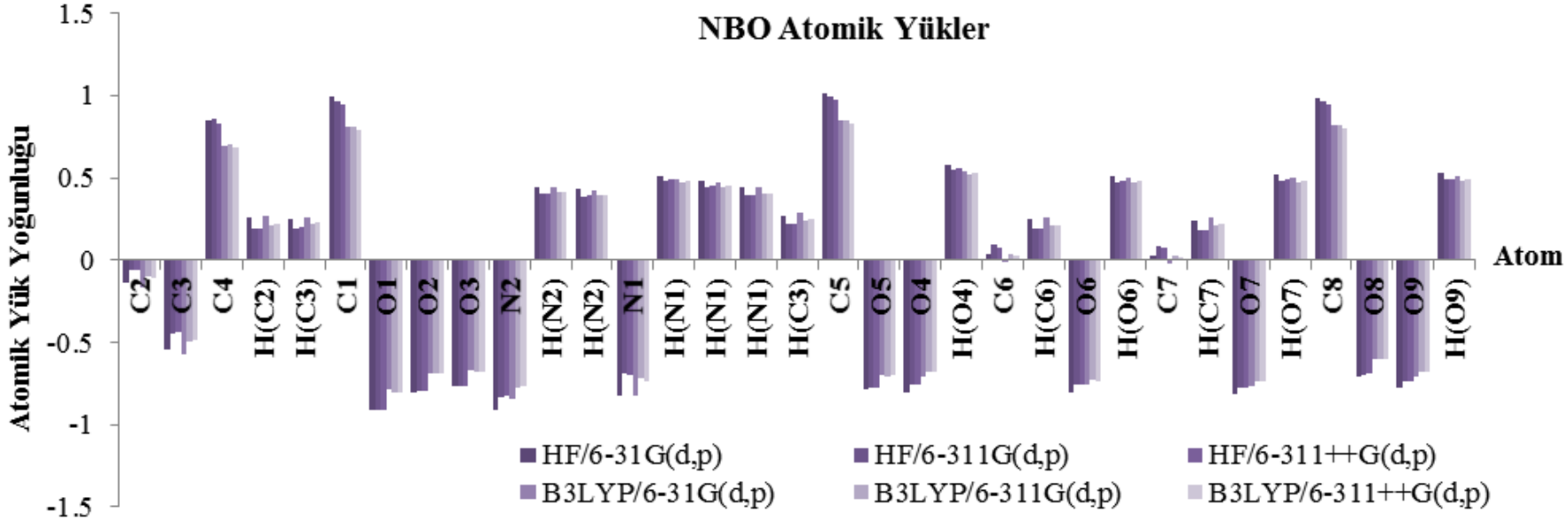
Tablo 5.33. (Devamı)

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LALT** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H(C7)** | 0.24150 | 0.25849 | 0.17710 | 0.20693 | 0.18549 | 0.21737 |
| **O7** | -0.81695 | -0.76408 | -0.77524 | -0.73509 | -0.77234 | -0.73491 |
| **H(O7)** | 0.52230 | 0.50222 | 0.48513 | 0.47221 | 0.49244 | 0.4851 |
| **C8** | 0.98327 | 0.82136 | 0.96577 | 0.82227 | 0.94567 | 0.79871 |
| **O8** | -0.71167 | -0.60670 | -0.69645 | -0.60493 | -0.69277 | -0.60347 |
| **O9** | -0.77910 | -0.70512 | -0.74197 | -0.68162 | -0.73540 | -0.67827 |
| **H(O9)** | 0.52596 | 0.51136 | 0.49321 | 0.48502 | 0.49404 | 0.4884 |

NBO atomik yüklere göre LALT molekülünde bulunan tüm H atomları pozitif yüke sahiptir. N ve O atomları negatif yüke sahip iken C2 ve C3 (Cα ve Cβ) atomu negatif, C6 ve C7 neredeyse yüksüz ve C1, C4, C5 ve C8 atomları ise pozitif yüklüdürler. Hesaplama yöntemlerine göre atomlar üzerindeki NBO yük dağılımları çok küçük değişiklikler göstermektedir.

B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemine göre üzerinde en az yük yoğunluğu olan atomlar Asparajin amino asitinin karboksilik asit grubunda ($-COO^-$) bulunan C1 atomu ve Tartarik asit molekülünün karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan C5, C8 atomlarıdır. O1 ve N2 atomları en büyük negatif yük dağılımına sahip atomlardır.

Tablo 5.34.'te verilen sonuçlarına göre NBO yük dağılımının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.38.'de verilmektedir.




Şekil 5.38. LALT molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

### 5.5.2. LASN kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

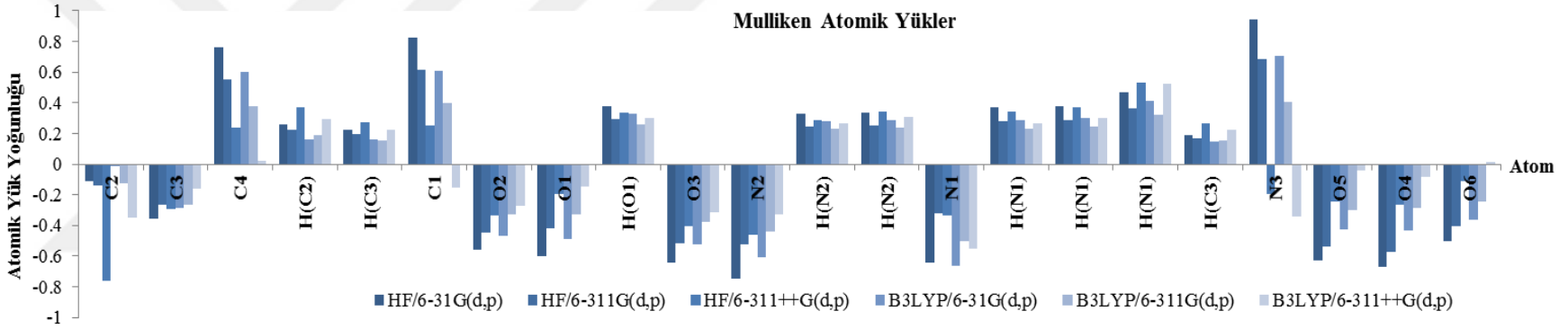
Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülüne ait HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları Ek-A'da verilmektedir.

LASN molekülünde Mulliken, APT ve NBO atomik yük dağılımlarına göre tüm H atomları pozitif yük taşımaktadır. N1 atomuna bağlı H'lerden bir tanesi N1—H···O etkileşmesi nedeniyle diğerlerine göre daha büyük pozitif yük yoğunluğuna sahiptir.

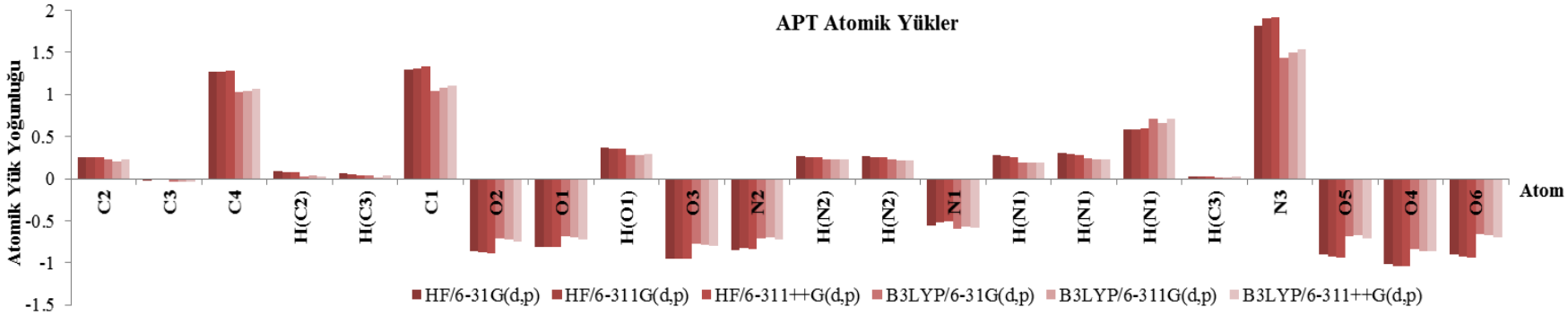
Elektronegatif O atomlarına bağlı C1, C4 ve N3 atomları tüm atomik yük dağılımlarında en az elektron yoğunluğu bulunduran, pozitif yüklü atomlardır.

Asparajin zincirinin ortasında bulunan C2 ve C3 (Cα ve Cβ) atomları Mulliken ve NBO yük dağılımında negatif yük değerine sahip iken APT yük dağılımında C2 pozitif, C3 ise negatif yük dağılımına sahip merkez atomlardır. LASN molekülüne ait tüm O, N1 ve N2 atomları negatif atomik yük yoğunluğuna sahiptir.

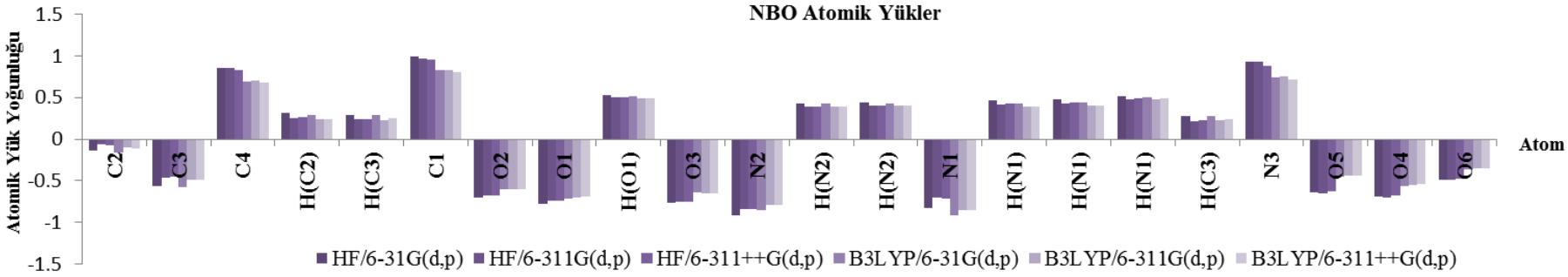
Ek-A'da Tablo A.1.-A.3.'te verilen sonuçlarına göre Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.39.-.41.'de verilmektedir.




Şekil 5.39. LASN molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.40. LASN molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.41. LASN molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

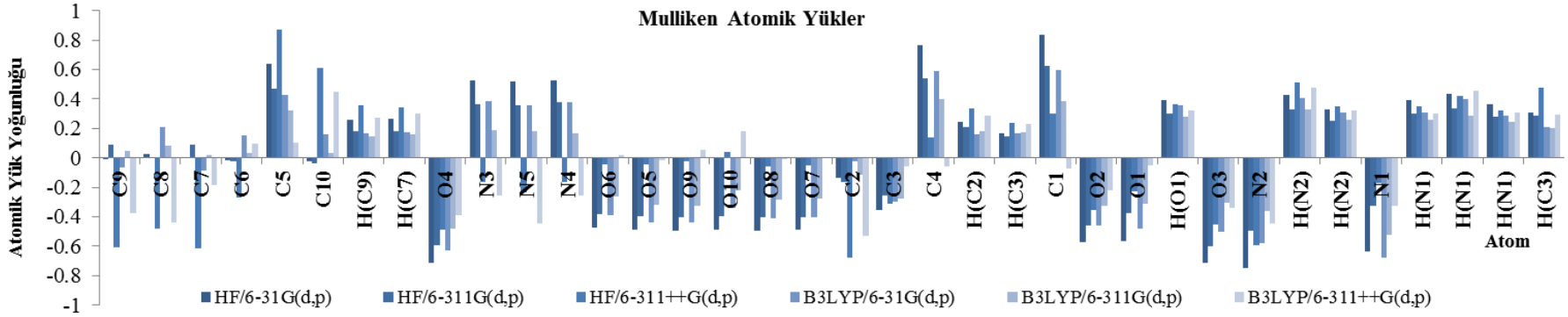
### 5.5.3. LASP kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülüne ait HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları Ek-A'da verilmektedir.

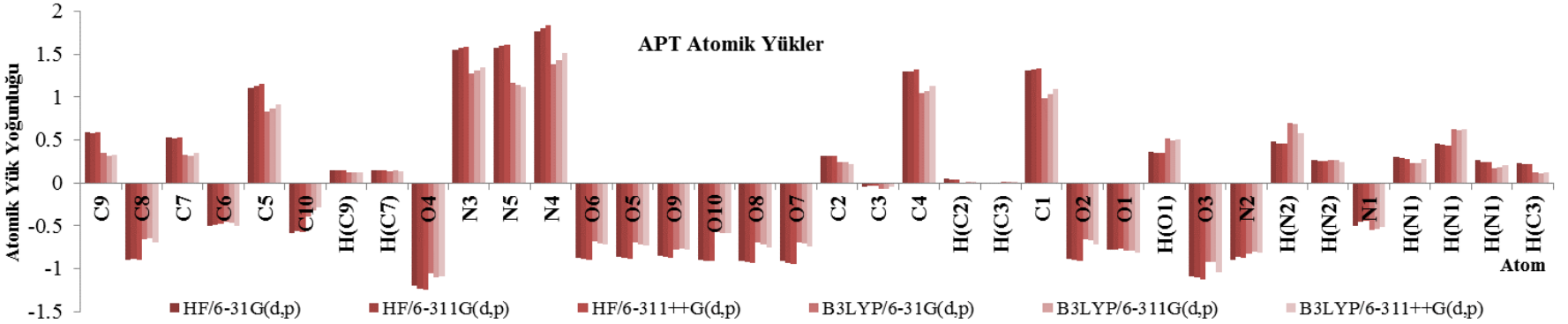
LASP molekülünde Mulliken, APT ve NBO atomik yük dağılımlarına göre tüm H atomları pozitif yük taşımaktadır. N2 atomuna bağlı H'lerden bir tanesi N2—H···O etkileşmesi nedeniyle diğerlerine göre daha büyük pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. Elektronegatif O atomlarına bağlı C1, C4, C5, N3, N4 ve N5 atomları tüm atomik yük dağılımlarında en az elektron yoğunluğu bulunduran, pozitif yüklü atomlardır.

Asparajin zincirinin ortasında bulunan C2 ve C3 (Cα ve Cβ) atomları Mulliken ve NBO yük dağılımında negatif yük değerine sahip iken APT yük dağılımında C2 pozitif, C3 ise negatif yük dağılımına sahip merkez atomlardır. Tartarik asit halkasında bulunan N atomlarına bağlı olan C6, C8 ve C10 atomları APT yük dağılımında negatif yük değerine sahip iken Mulliken ve NBO yük dağılımında HF ve B3LYP metotlarına göre farklılık göstermektedir. Tartarik asit halkasında C-H bağı yapan C7 ve C9 atomları APT yük dağılımında pozitif, NBO yük dağılımında negatif ve Mulliken yük dağılımında ise seçilen temel set ve metota göre farklılık göstermektedir. LASP molekülüne ait tüm O, N1 ve N2 atomları elektron yoğunlukları en yüksek olan, negatif atomik yük yoğunluğuna sahip atomlardır.

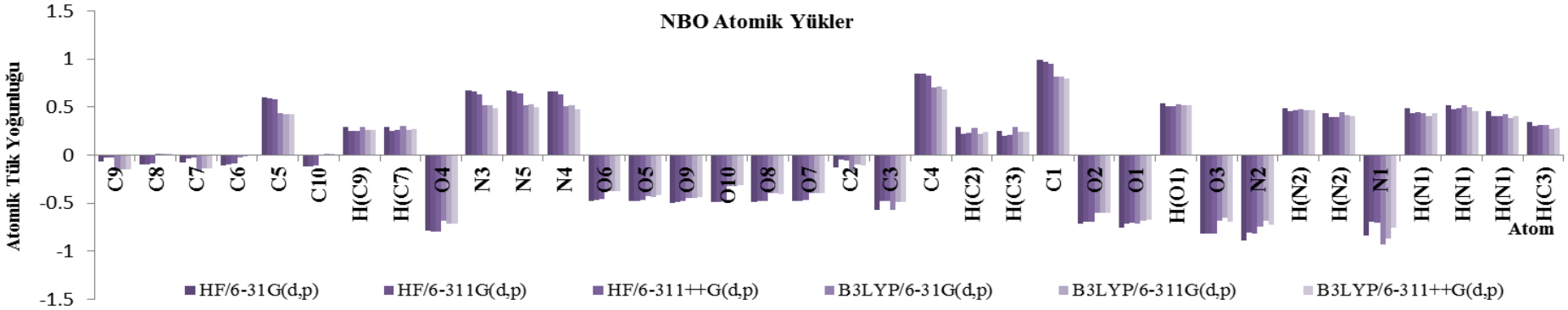
Ek-A'da Tablo A.4.-A.6.'da verilen sonuçlarına göre Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.42.-.44.'te verilmektedir.




Şekil 5.42. LASP molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.43. LASP molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.44. LASP molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

### 5.5.4. LASPC kompleksinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

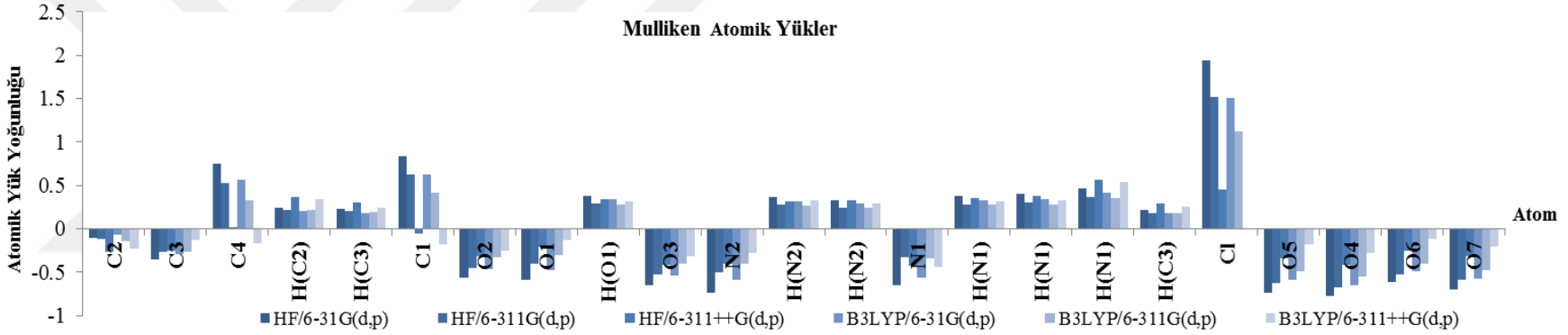
Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülüne ait HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları Ek-A'da verilmektedir.

LASPC molekülünde Mulliken, APT ve NBO atomik yük dağılımlarına göre tüm H atomları pozitif yük taşımaktadır. Elektronegatif O4, O5, O6 ve O7 atomlarına bağlı olan C*l* atomu Mulliken, APT ve NBO atomik yük dağılımlarında tüm temel set ve metotlarda pozitif yük yoğunluğuna sahiptir ve molekül içerisinde elektron yoğunluğu en az olan atomdur.

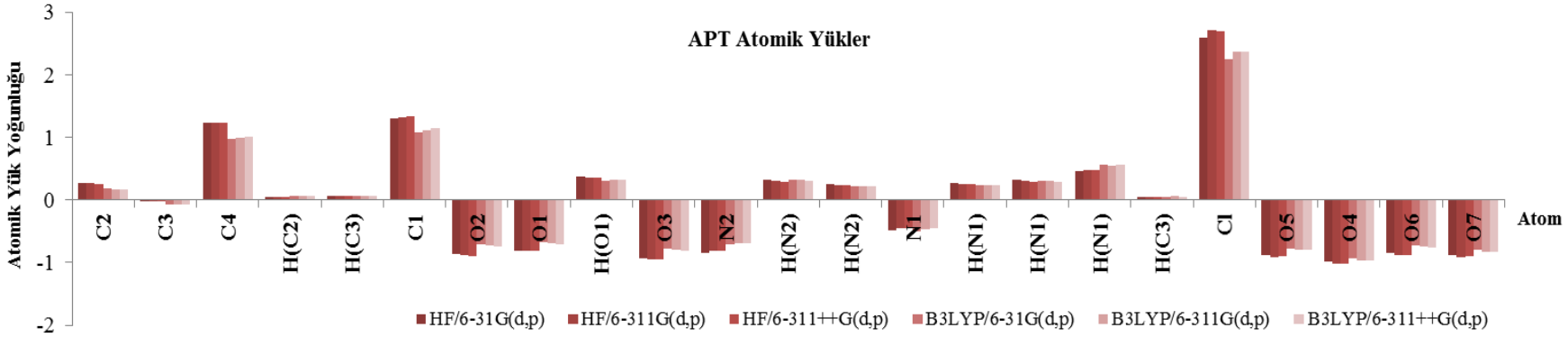
B3LYP metodu ile yapılan hesaplamalarda C*l* atomu üzerindeki elektron yoğunluğu HF metoduna göre daha fazla olduğu görülmektedir. Elektronegatif O atomlarına bağlı C1 ve C4 atomları tüm atomik yük dağılımlarında pozitif yüklü atomlardır.

Asparajin zincirinin ortasında bulunan C2 ve C3 (Cα ve Cβ) atomları Mulliken ve NBO yük dağılımında negatif yük değerine sahip iken APT yük dağılımında C2 pozitif, C3 ise negatif yük dağılımına sahip merkez atomlardır. LASPC molekülüne ait tüm O ve N atomları elektron yoğunlukları en yüksek olan, negatif atomik yük yoğunluğuna sahip atomlardır.

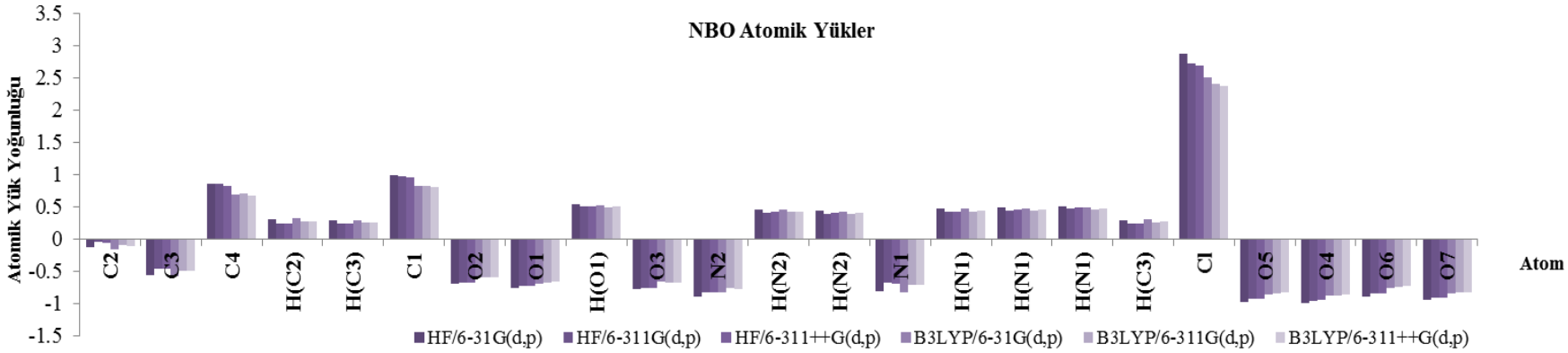
Ek-A'da Tablo A.7.-A.9.'da verilen sonuçlarına göre Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.45.-.47.'de verilmektedir.




Şekil 5.45. LASPC molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.46. LASPC molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi.



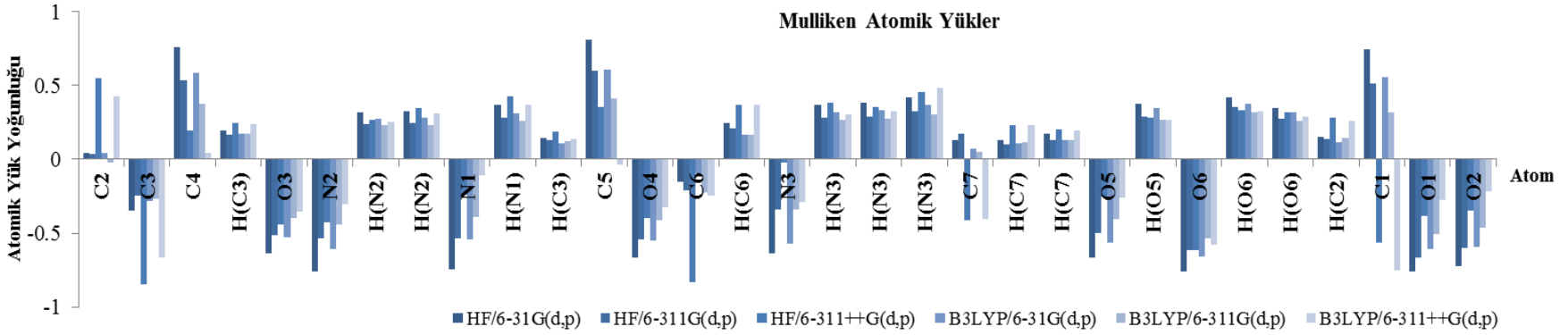

Şekil 5.47. LASPC molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

### 5.5.5. LSLAS bileşiğinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

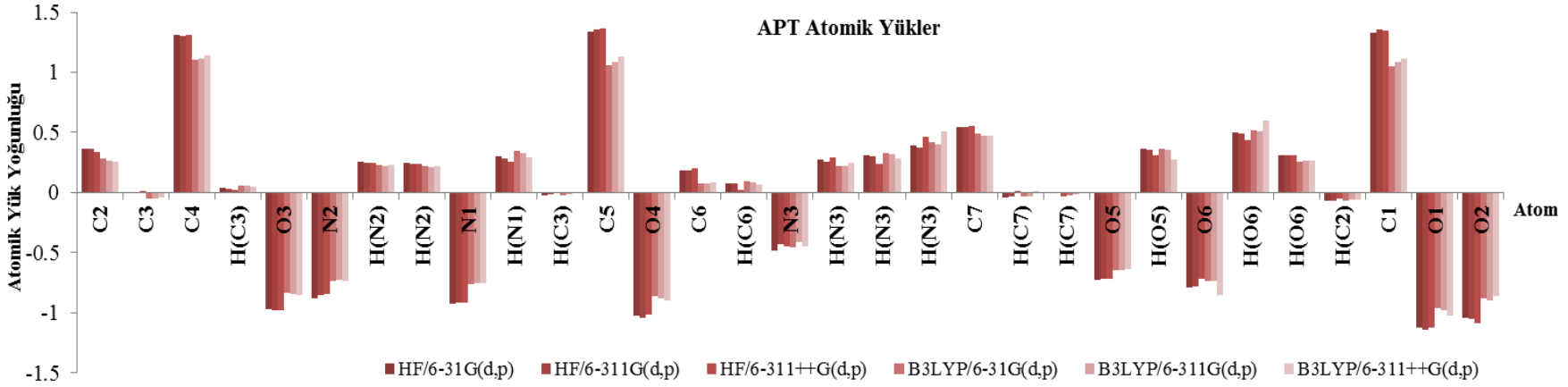
Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülüne ait HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları Ek-A'da verilmektedir.

LSLAS molekülünde Mulliken ve NBO atomik yük dağılımlarına göre tüm H atomları pozitif yüklü iken ATP atomik yük dağılımına göre C2 ve C3 (Cα ve Cβ) atomlarına bağlı H atomları negatif yük yoğunluğuna sahiptir. Elektronegatif O atomlarına bağlı olan C4 ve C5 atomları tüm atomik yük dağılımlarında pozitif yüke sahip iken C1 atomu APT ve NBO atomik yük dağılımlarında pozitif iken Mulliken yük dağılımında difüz fonksiyon içeren 6-311++G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamalarda negatif yük yoğunluğuna sahiptir. C7 atomu ise APT atomik yük dağılımda pozitif, Mulliken yük dağılımında difüz fonksiyon içeren 6-311++G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamalarda negatif ve NBO yük dağılımında ise B3LYP metodunda ve HF/6-31G(d,p) temel set ve metodunda negatif yük yoğunluğuna sahiptir. Serin amino asit zincirinde bulunan C6 (Cα) merkez atomu Mulliken ve NBO atomik yük dağılımlarına göre negatif, APT yük dağılımına göre pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. Asparajin zincirinin ortasında bulunan C2 (Cα) atomu Mulliken ve APT yük dağılımında pozitif yük değerine sahip iken NBO yük dağılımında ise negatif yük dağılımına sahip merkez atomdur. C3 (Cβ) atomu Mulliken ve NBO yük dağılımında negatif, APT yük dağılımında ise neredeyse yüksüz denilebilecek bir yük dağılımına sahiptir. LSLAS molekülüne ait tüm O ve N atomları elektron yoğunlukları en yüksek olan, negatif atomik yük yoğunluğuna sahip atomlardır.

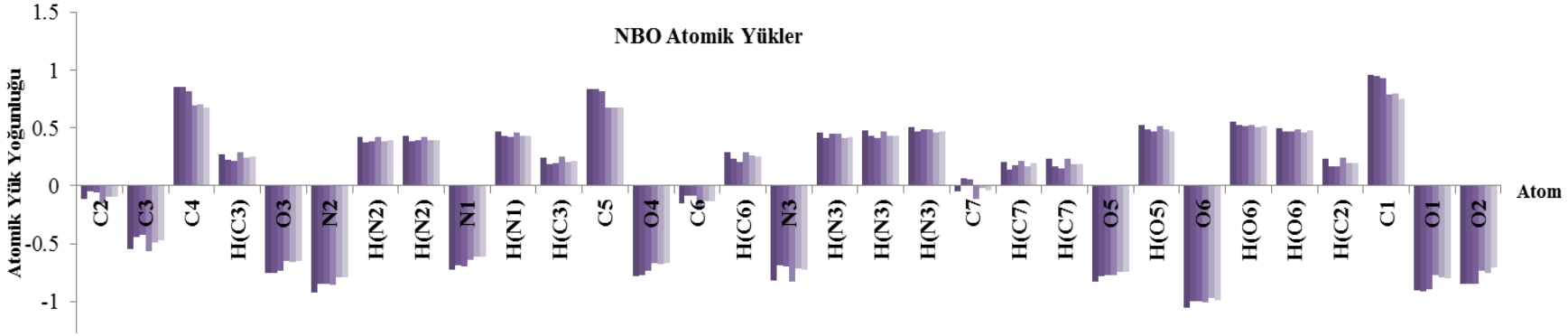
Ek-A'da Tablo A.10.- A.12.'de verilen sonuçlarına göre Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.48.-.50.'de verilmektedir.




Şekil 5.48. LSLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.49. LSLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi.



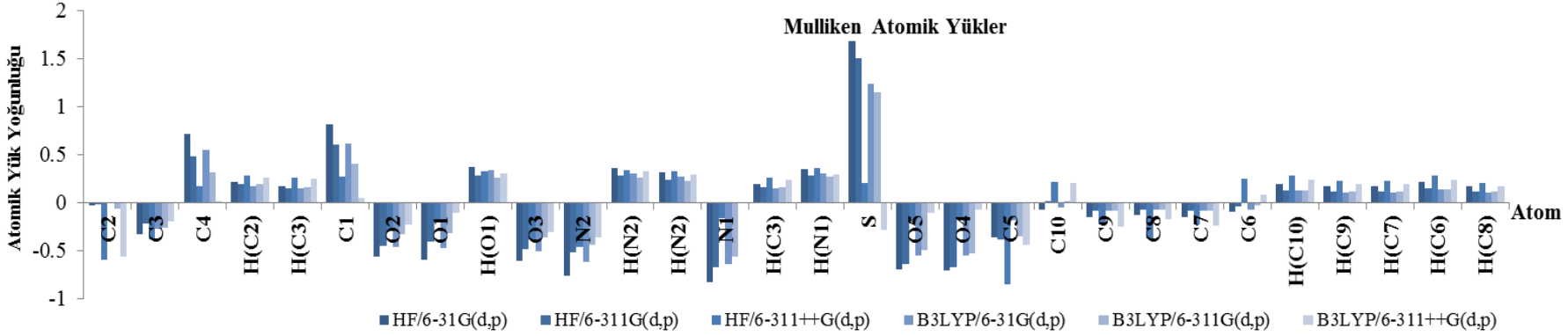

Şekil 5.50. LSLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

### 5.5.6. NPLAS bileşiğinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

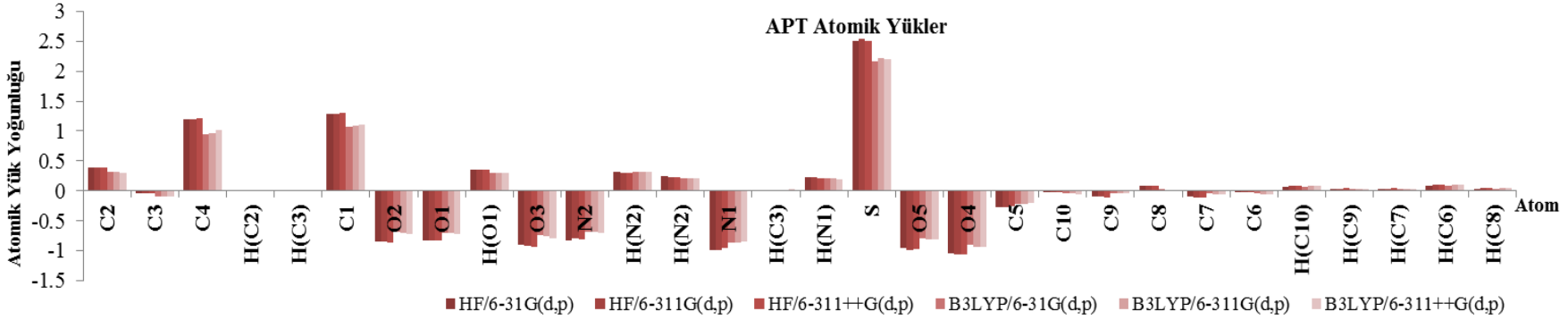
Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülüne ait HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları Ek-A'da verilmektedir.

NPLAS molekülünde tüm atomik yük dağılımlarına göre tüm H atomları pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. ATP atomik yük dağılımına göre C atomlarına bağlı H atomları neredeyse nötr denilebilecek elektron yoğunluğuna sahiptir. Elektronegatif O atomlarına bağlı olan C1, C4 ve S atomları tüm atomik yük dağılımlarında pozitif yüke sahiptir ve S atomu tüm yük dağılımlarında, üzerinde en az elektron yoğunluğu bulunan atom olarak görülmektedir. Aromatik halkada bulunan C atomlarından, elektron yoğunluğu en az olan S atomu ile bağ yapan C5 atomu tüm atomik yük dağılımlarında üzerinde en fazla elektron yoğunluğu bulunan atom olarak görülmektedir. Aromatik halkanın diğer C atomları ise APT yük dağılımına göre neredeyse nötr iken NBO yük dağılımına göre negatif yük yoğunluğuna sahip atomlardır. Mulliken yük dağılımına göre C7, C8 ve C9 atomları negatif yük yoğunluğunda iken C5 atomu ile bağ yapan C6 ve C10 atomları 6-31G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamalarda negatif, 6-311G(d,p) temel setinde nötr ve 6-311++G(d,p) temel setinde ise pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. Asparajin zincirinin ortasında bulunan C2 ve C3 (Cα, Cβ) atomu Mulliken ve NBO yük dağılımında negatif yük değerine sahip iken APT yük dağılımında ise C2 pozitif, C3 ise yüksüz denilebilecek bir yük dağılımına sahiptir. NPLAS molekülüne ait tüm elektronegatif O ve N atomları elektron yoğunlukları en yüksek olan, negatif atomik yük yoğunluğuna sahip atomlardır.

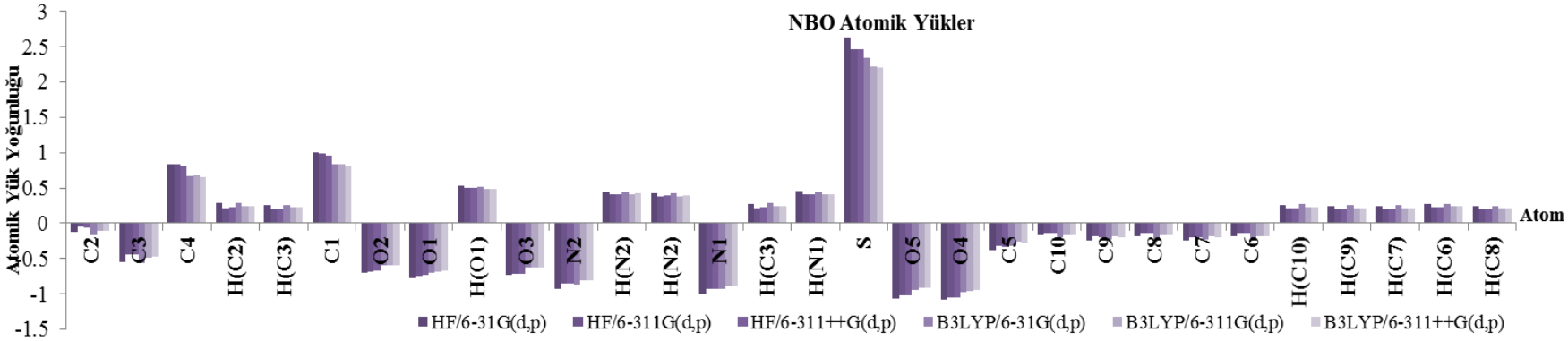
Ek-A'da Tablo A.13.-A.15.'te verilen sonuçlarına göre Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.51.-.53.'te verilmektedir.




Şekil 5.51. NPLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.52. NPLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi.



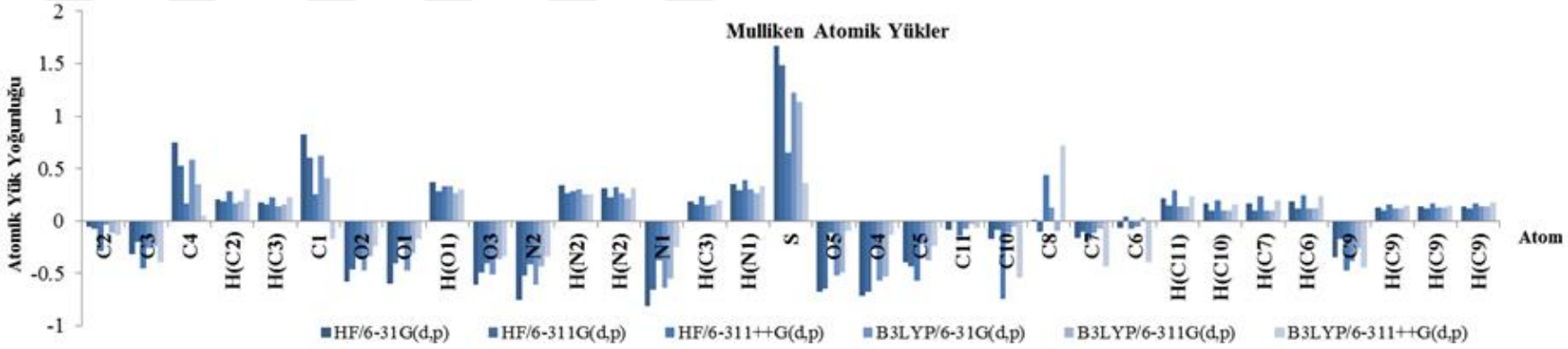

Şekil 5.53. NPLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

### 5.5.7. NTLAS bileşiğinin teorik Mulliken, NBO ve APT yük analizleri

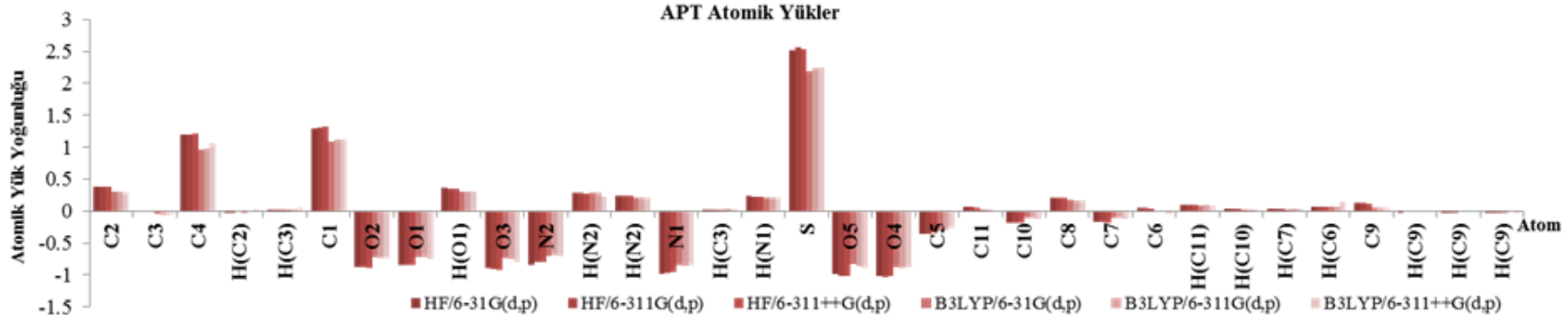
Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülüne ait HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları Ek-A'da verilmektedir.

NTLAS molekülünde tüm atomik yük dağılımlarına göre tüm H atomları pozitif yük yoğunluğuna sahiptir. ATP atomik yük dağılımına göre C atomlarına bağlı H atomları neredeyse nötr denilebilecek elektron yoğunluğuna sahiptir. Elektronegatif O atomlarına bağlı olan C1, C4 ve S atomları tüm atomik yük dağılımlarında pozitif yüke sahiptir ve S atomu tüm yük dağılımlarında, üzerinde en az elektron yoğunluğu bulunan atom olarak görülmektedir. Aromatik halkada bulunan C atomlarından, elektron yoğunluğu en az olan S atomu ile bağ yapan C5 atomu ve aromatik halkaya bağlı olan C9 atomu tüm atomik yük dağılımlarında üzerinde en fazla elektron yoğunluğu bulunan karbon atomları olarak görülmektedir. Mulliken yük dağılımına göre C7, C10 ve C11 atomları negatif yük yoğunluğunda iken C5 atomu ile bağ yapan C6 atomu 6-311G(d,p) temel setinde pozitif iken diğer setlerde negatif yük yoğunluğuna sahiptir. C8 atomu 6-311++G(d,p) temel setinde yapılan hesaplamalarda daha az elektron yoğunluğuna sahip pozitif yüklü atomdur. APT yük dağılımına göre aromatik halkanın diğer C atomlarından C6 ve C11 neredeyse nötr iken C7 ve C10 nagetif ve C8 ise pozitif yük yoğunluğuna sahip karbon atomlarıdır. NBO yük dağılımınada ise C8 atomu nötr iken C6, C7, C10 ve C11 atomları negatif yük yoğunluğuna sahip atomlardır. Asparajin zincirinin ortasında bulunan C2 ve C3 (Cα, Cβ) atomu Mulliken ve NBO yük dağılımında negatif yük değerine sahip iken APT yük dağılımında ise C2 pozitif, C3 ise yüksüz denilebilecek bir yük dağılımına sahiptir. NTLAS molekülüne ait tüm elektronegatif O ve N atomları elektron yoğunlukları en yüksek olan, negatif atomik yük yoğunluğuna sahip atomlardır.

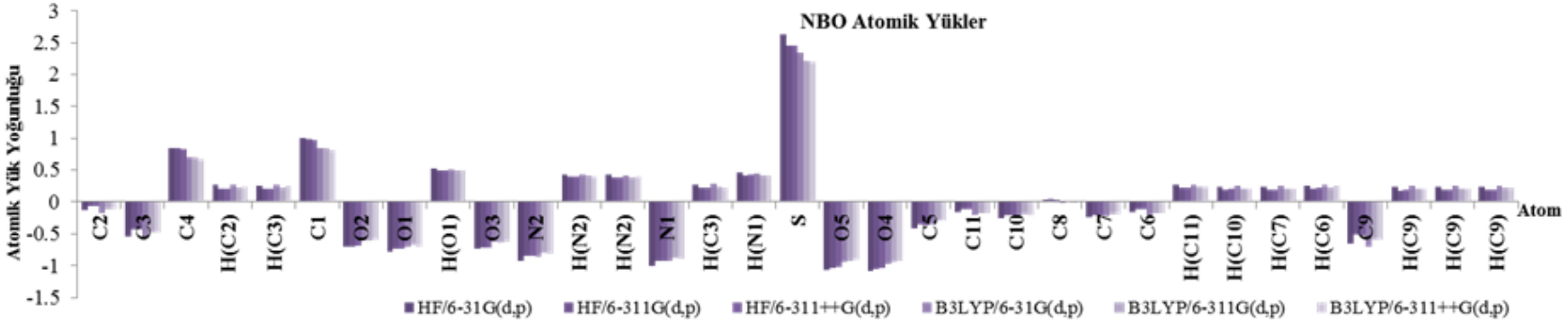
Ek-A'da Tablo A.16.-A.18.'de verilen sonuçlarına göre Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının hesaplama yöntemlerine göre değişimi Şekil 5.54.-.56.'da verilmektedir.




Şekil 5.54. NTLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan Mulliken yük dağılımı değişimi.




Şekil 5.55. NTLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan APT yük dağılımı değişimi.



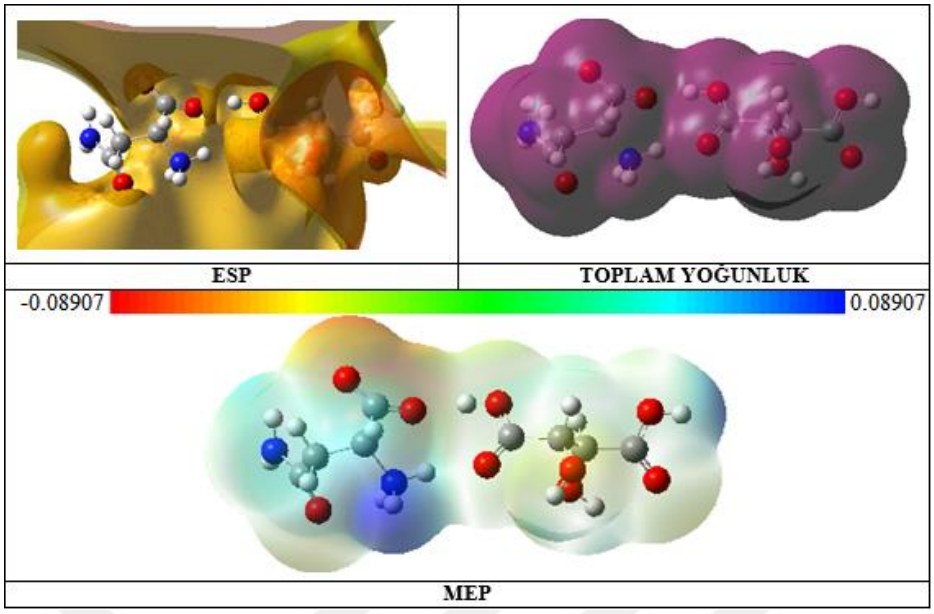

Şekil 5.56. NTLAS molekülünün HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerine göre hesaplanan NBO yük dağılımı değişimi.

## 5.6. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Elektrostatik Potansiyel Haritaları

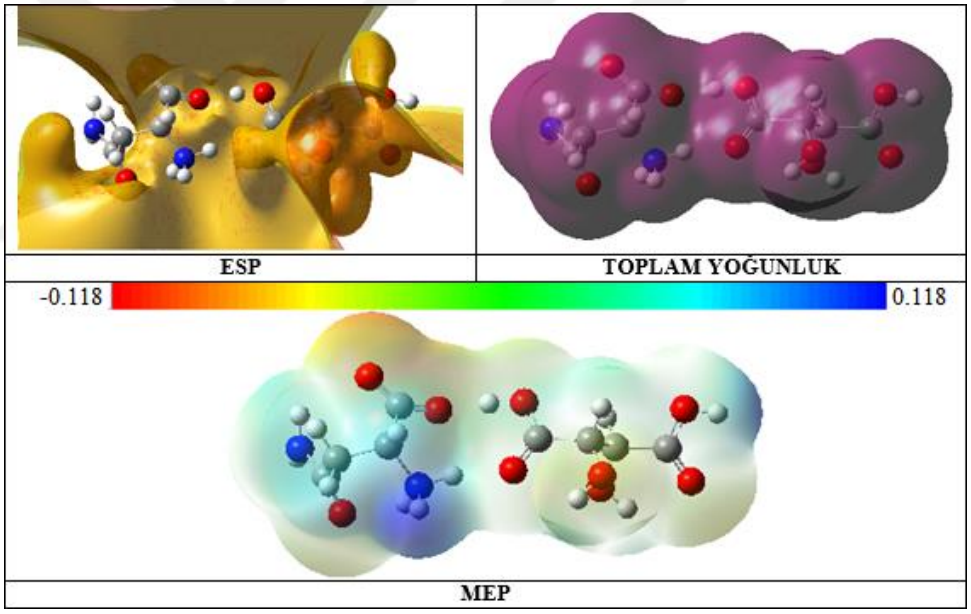
Bu bölümde Asparajin içeren yedi adet molekülün 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile çizilmiş elektrostatik potansiyel (ESP), toplam elektron yoğunluğu ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) incelenecektir. Bu yüzey haritaları, moleküler sistemin çevre ile olan etkilişimi ve yük dağılımı ile ilgili özellikleri hakkında bilgi vermektedir. MEP yüzey haritasında elektronca fakir olan pozitif elektrostatik potansiyelli bölgeler mavi, elektronca zengin olan negatif elektrostatik potansiyelli bölgeler ise kırmızı ile temsil edilmektedir. Yeşil yük yoğunluğu nötr ve sıfır elektrostatik potansiyelli bölgeleri, açık mavi kısmen elektron eksikliğini ve sarı kısmen elektron zenginliğini ifade eden renklerdir [71]. İncelenen molekülün MEP yüzeyinde kırmızı ve mavi renklerin fazla olması molekülün kutupluluğunun bir ölçüsüdür. Açık mavi, sarı, yeşil ve soluk renklerin yoğunlukta olduğu bir MEP yüzeyine sahip molekül için kutuplanabilirlik özelliğinin az olduğu söylenebilir.

### 5.6.1. LALT kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.57. ve Şekil 5.58.'de gösterilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerine göre LALT molekülünde negatif yük yoğunluğu Asparajin amino asiti zincirinde bulunan karboksilik asit ($-COO^-$) grubunun O atomları üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise Asparajin zincirine bağlı amin grupları ($-NH_2$ ve $-NH_3$) üzerinde yoğunlaşmıştır. Tartarik asit zincirinde açık mavi renkle çevrili olan H atomları kısmen pozitif yük yoğunluğuna sahiptirler. LALT molekülü içinde gerçekleşen O—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde farkedilmektedir. LALT molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin O atomları ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise N atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha büyüktür.




Şekil 5.57. LALT molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.




Şekil 5.58. LALT molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

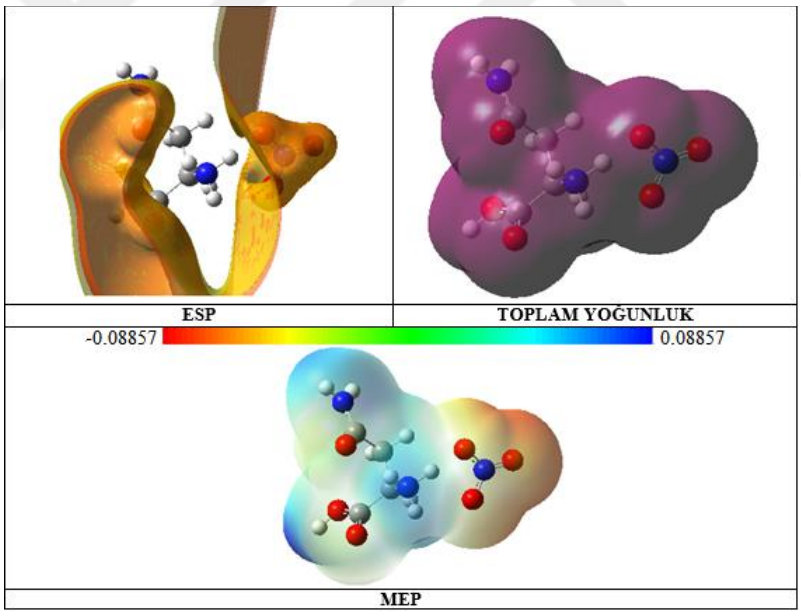
### 5.6.2. LASN kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.59. ve Şekil 5.60.'da gösterilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerine göre LASN molekülünde negatif yük yoğunluğu nitrik asitte bulunan O atomları üzerinde, pozitif

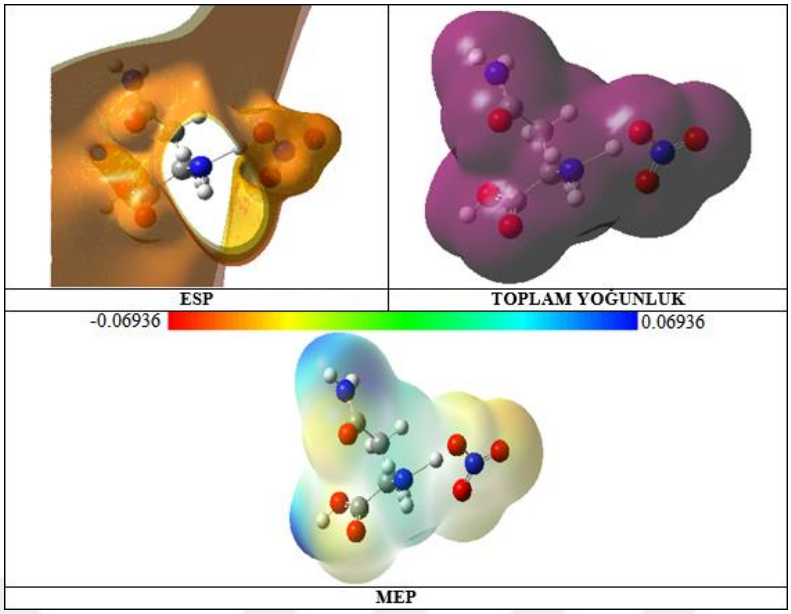
yük yoğunluğu ise Asparajin zincirine bağlı amin grupları (-$NH_2$ ve -$NH_3$) ve karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan H atomu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Asparajin zincirinde açık mavi rankle çevrili olan H atomları kısmen pozitif ve O atomları kısmen negatif yük yoğunluğuna sahiptirler. LASN molekülü içinde Nitrik asit ve Asparajin zinciri arasında gerçekleşen N—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde görülmektedir.

LASN molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin Nitrik asit molekülü üzerinde ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise Asparajin zincirinde bulunan $NH_2$, $NH_3$ grupları ve O atomuna bağlı H üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı, HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha küçüktür.



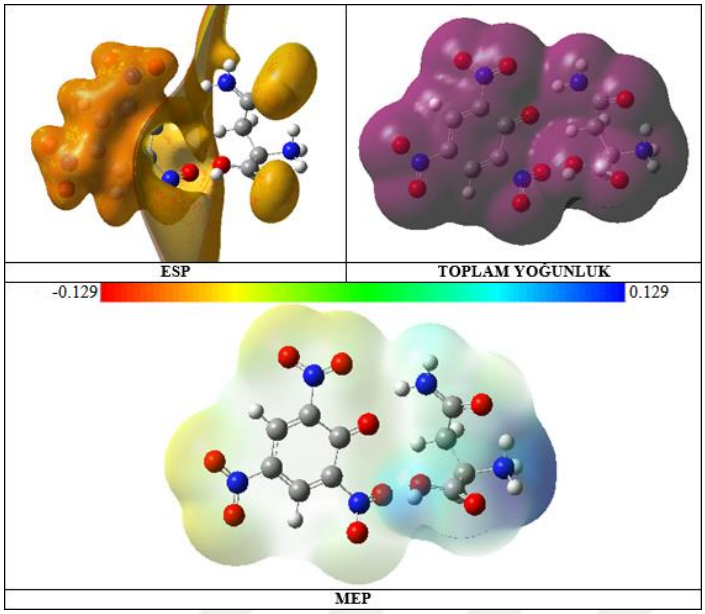

Şekil 5.59. LASN molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.



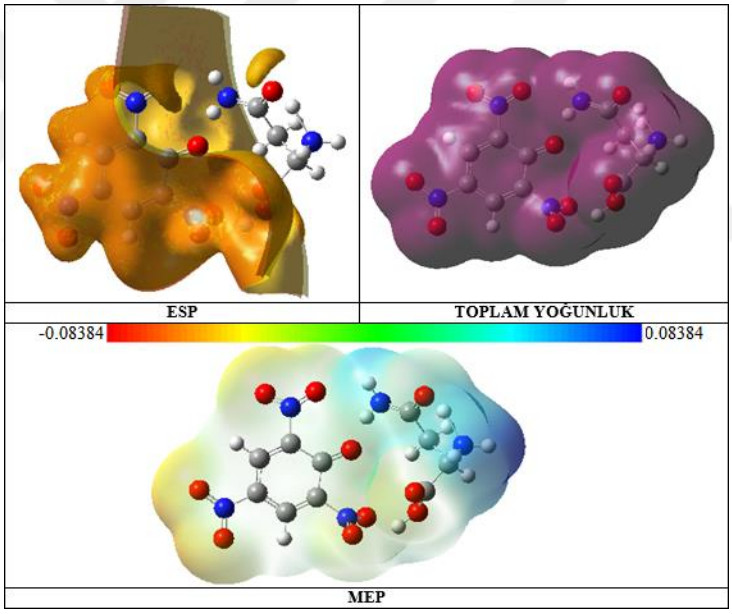

Şekil 5.60. LASN molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

### 5.6.3. LASP kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.61. ve Şekil 5.62.'de gösterilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerine göre LASP molekülünde negatif yük yoğunluğu Pikrik asit molekülünde bulunan O atomları üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise Asparajin zincirine bağlı amin grupları (-$NH_2$ ve -$NH_3$) ve karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan H atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. Asparajin zincirinde açık mavi rankle çevrili olan H atomları kısmen pozitif ve O atomları kısmen negatif yük yoğunluğuna sahiptirler. LASP molekülü içinde Pikrik asit molekülü ve Asparajin zinciri arasında gerçekleşen O—H···O ve N—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde görülmektedir. LASP molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin Piktrik asit molekülünün Asparajin zincirinden uzak atomları üzerinde ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise Asparajin zincirinde bulunan $NH_2$ grubu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı, HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha küçüktür.




Şekil 5.61. LASP molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.




Şekil 5.62. LASP molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

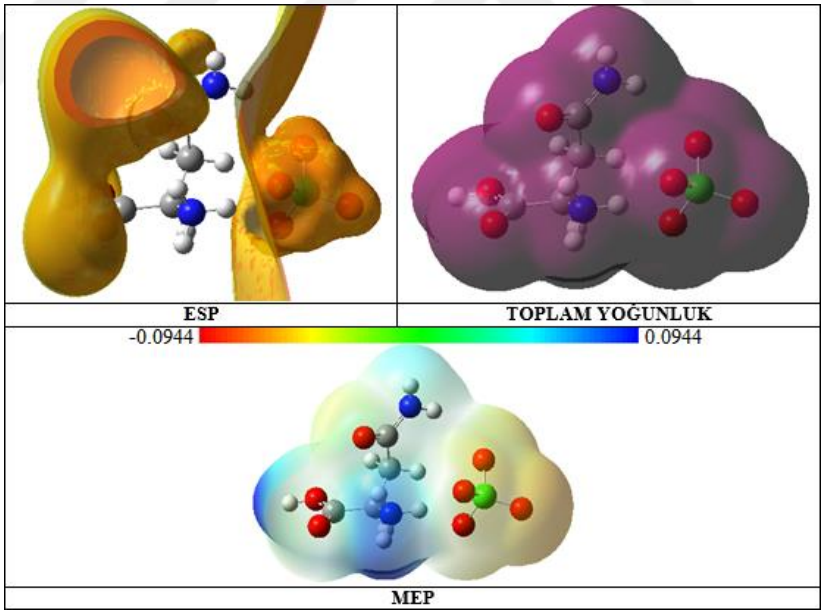
### 5.6.4. LASPC kompleksinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.63. ve Şekil 5.64.'te gösterilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerine göre LASPC molekülünde negatif yük yoğunluğu Perklorik asitte bulunan O atomları

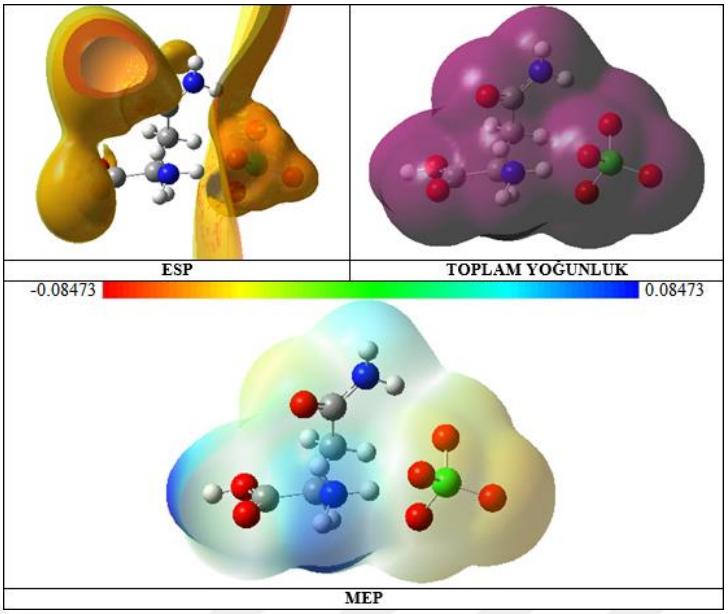
üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise Asparajin zincirine bağlı amin grupları (-$NH_2$ ve -$NH_3$) ve karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan H atomu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Asparajin zincirinde açık mavi rankle çevrili olan H atomları kısmen pozitif ve O atomları kısmen negatif yük yoğunluğuna sahiptirler. LASPC molekülü içinde Perklorik asit ve Asparajin zinciri arasında gerçekleşen N—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde görülmektedir.

LASPC molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin Perklorik asit molekülü üzerinde ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise Asparajin zincirinde bulunan $NH_2$ ve $NH_3$ grupları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı, HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha küçüktür.




Şekil 5.63. LASPC molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

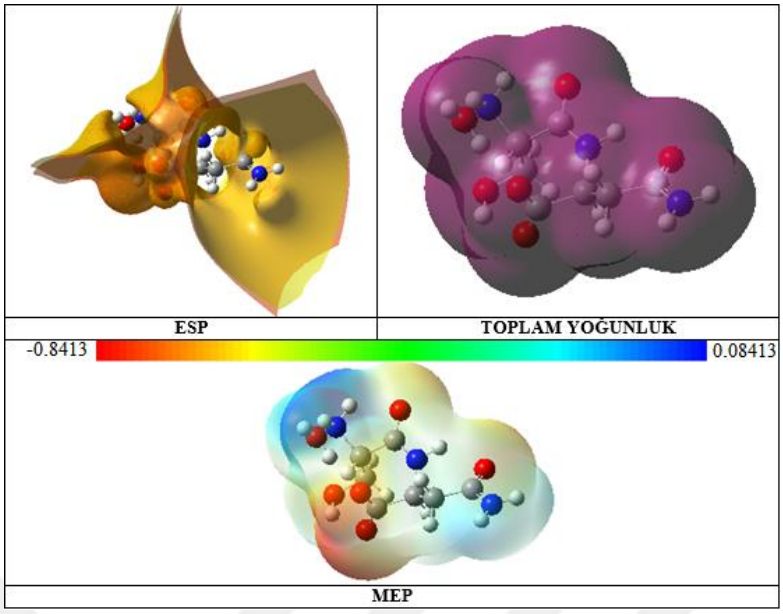



Şekil 5.64. LASPC molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

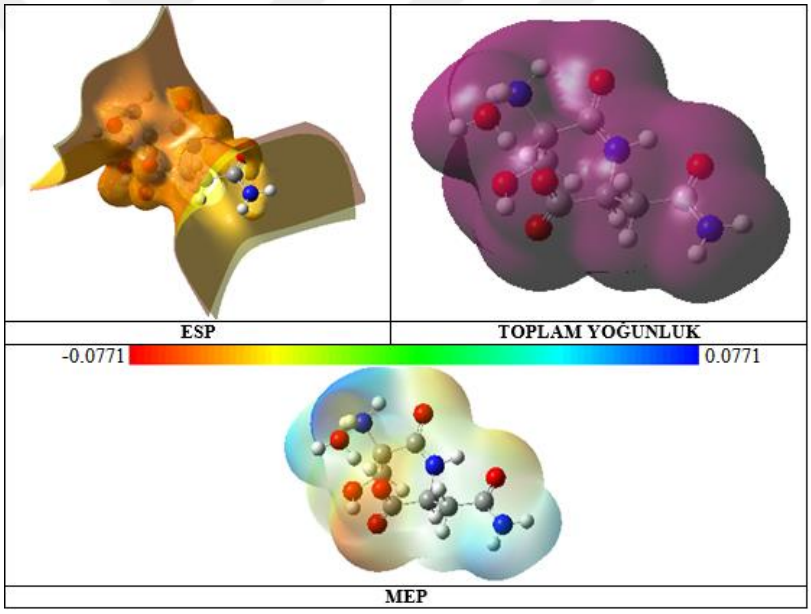
### 5.6.5. LSLAS bileşiğinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.65. ve Şekil 5.66.'da gösterilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerine göre LSLAS molekülünde negatif yük yoğunluğu molekül zincirine bağlı O atomları ve H2O molekülünün O atomu üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise amin grupları (-$NH_2$ ve -$NH_3$) ve $H_2O$ molekülünün H atomları üzerinde yoğunlaşmıştır.

LSLAS molekül zincirinde açık mavi rankle çevrili olan H atomları kısmen pozitif yük yoğunluğuna sahiptirler. LSLAS molekülü içerisinde gerçekleşen N—H···O ve O—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde görülmektedir. LSLAS molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin molekülde bulunan O atomları üzerinde ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise $NH_2$ ve $NH_3$ grupları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı, HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha küçüktür.




Şekil 5.65. LSLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.




Şekil 5.66. LSLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

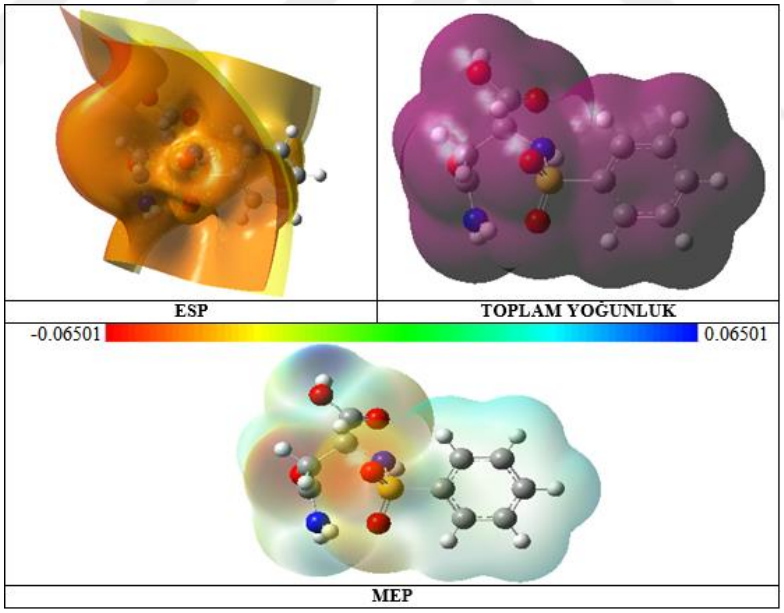
### 5.6.6. NPLAS bileşiğinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.67. ve Şekil 5.68.'de gösterilmektedir.

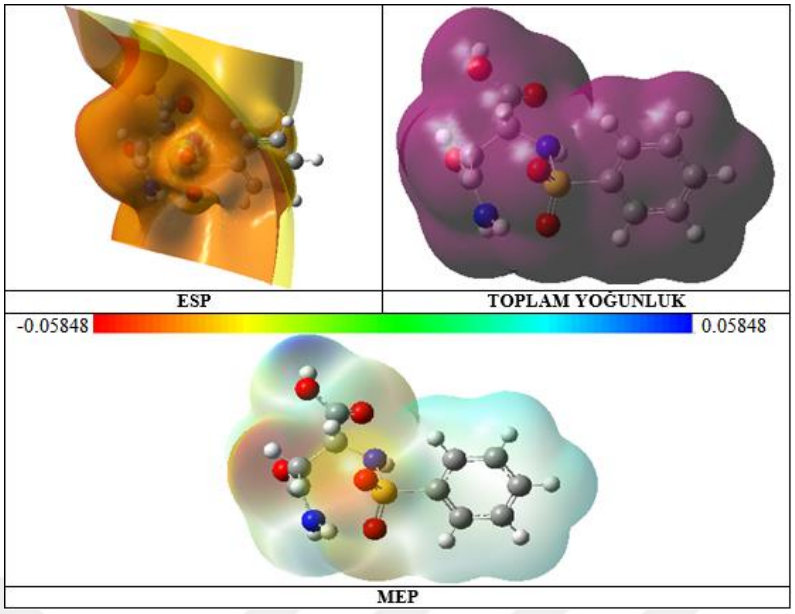
MEP ve ESP yüzeylerine göre NPLAS molekülünde negatif yük yoğunluğu molekülde bulunan O atomları üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise amin grupları (-$NH_2$ ve -$NH_3$) ve karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan H atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. Benzen halkasında açık mavi rankle çevrili olan H atomları kısmen pozitif yük yoğunluğuna sahiptirler.

NPLAS molekülü içinde gerçekleşen N—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde görülmektedir. NPLAS molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin O atomları çevresinde ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise $NH_2$ grubu, karrboksil grubunun (-COOH) H atomu ve benzene halkası üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı, HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha küçüktür.




Şekil 5.67. NPLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

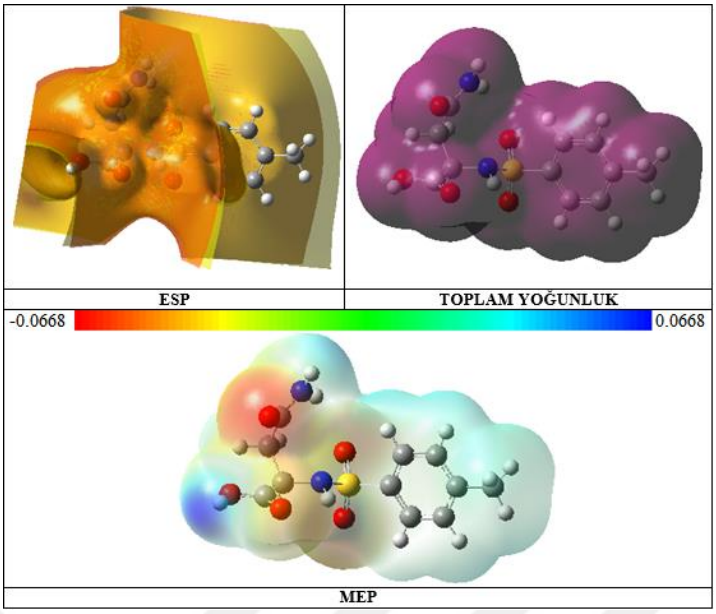



Şekil 5.68. NPLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

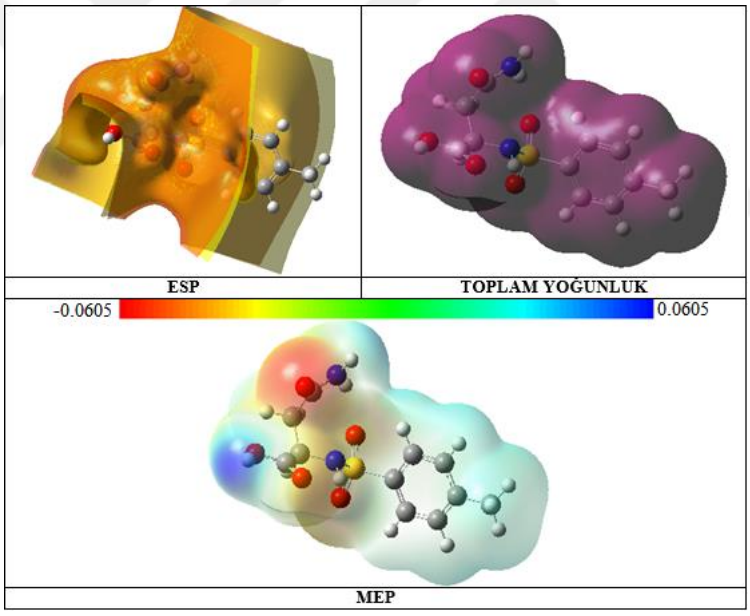
### 5.6.7. NTLAS bileşiğinin teorik elektrostatik potansiyel haritaları

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülü için 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri Şekil 5.69. ve Şekil 5.70.'te gösterilmektedir. MEP ve ESP yüzeylerine göre NTLAS molekülünde negatif yük yoğunluğu molekülde bulunan O atomları üzerinde, pozitif yük yoğunluğu ise amin grupları (-$NH_2$ ve -$NH_3$) ve karboksilik asit grubunda (-COOH) bulunan H atomu üzerinde yoğunlaşmıştır. Toluen molekülünde açık mavi rankle çevrili olan H atomları kısmen pozitif yük yoğunluğuna sahiptirler.

NTLAS molekülü içinde gerçekleşen N—H···O etkileşimleri ESP ve MEP yüzeylerinde net bir şekilde görülmektedir. NTLAS molekülüne ait ESP yüzeylerinden negatif elektrostatik potansiyelin O atomları çevresinde ve pozitif elektrostatik potansiyelin ise $NH_2$ grubu, karrboksil grubunun (-COOH) H atomu ve toluen molekülü üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. B3LYP metoduna göre hesaplanan yük yoğunluğu aralığı, HF metodu ile hesaplanan aralıktan daha küçüktür.




Şekil 5.69. NTLAS molekülünün HF/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.




Şekil 5.70. NTLAS molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) metodu ile hesaplanan ESP, toplam yoğunluk ve MEP yüzeyleri.

## 5.7. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Bu bölümde Asparajin amino asiti içeren yedi adet molekülün, Gaussian09W programı içinde bulunan NBO 3.1 yazılımı ile 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile optimize edilmiş yapılar için hesaplanan teorik NBO analizleri incelenmiştir. Bir molekülün NBO analizine bakılarak, molekül içerisindeki bağ ve

antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler, yük transferleri, moleküller arası H bağı etkileşmeleri ve konjugatif etkileşmeler hakkında bilgi elde etmek mümkündür [86]. NBO analizi, elektron alıcı ve elektron verici atomlar arasındaki elektron transferi göstermede ve orbitaller arası etkileşimi incelemede yararlı bir metoddur [87]. NBO analizi ile Asparajin içeren moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların bağların özellikleri, etkileri ve hiperkonjugatif etkileşimleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında incelenen moleküllerin NBO alıcı-verici etkileşimleri ve yapıya ait bağ elektronlarının s, p ve d orbitallerinde bulunma yüzdeleri tablolarda verilmektedir. Tablolarda moleküllerin tüm bağları bulunmamaktadır. Yalnızca fonksiyonel grupların bağları seçilerek tablolara konulmuştur. Asparajin molekülünün fonksiyonel grupları; karboksilik asit (-COOH) , amin ($-NH_2$, $-NH_3$) ve C atomu ile O atomu arasında C=O çift bağı olan karbonil gruplarıdır. Tablolarda incelenen bağların karakteri atomik orbitaller cinsinden verilmiştir. NBO analizi ile atomlar üzerinde bağ yapmak üzere oluşan hibritleşmeler de hesaplanmıştır.

NBO analizi, işgal edilmiş Lewis tipi orbitaller ve işgal edilmemiş Lewis tipi olmayan NBO'lar arasındaki alıcı verici etkileşimine karşılık gelen elektron yoğunluğunun yerdeğişimi tahmin etmekte kullanılabilir. İkinci dereceden pertürbasyon teorisi, bu etkileşimin kuvvetinin belirlenmesinde kullanılır. =NH atomları arasında artan elektron yoğunluğu, N—H atomlararası bağlarının uzamasına yol açmaktadır. C—C bağları arasındaki elektron yoğunluğunun n'den antibağ σ* orbitaline transferi, bağ uzamasını açıklamaktadır. C=O bağ gerilmesi, karboksilik asit ve karbonil grubu O atomunun etrafındaki bağlanma konfigürasyonunun değerlendirilmesi için iyi bir belirteçtir. NBO analizi ile hesaplanmış ikinci derece etkileşim enerjisi $E^{(2)}$, N atomlarında bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin yüklerini C ve H atomlarına verdiğini göstermektedir. Ayrıca $E^{(2)}$ enerjisi, O atomlarının ortaklanmamış elektron çifti orbitallerinden, işgal edilmemiş C atomu orbitallerine elektron yoğunluğu transferi için gerekli enerji miktarı hakkında bilgi vermektedir [88]. $E^{(2)}$ enerjisinin büyük değerlere sahip olduğu verici alıcı etkileşimlerinin daha şiddetli olduğu söylenebilir.

Tablolarda; $E^{(2)}$, hiperkonjugatif etkileşimlerin kcal/mol biriminde hesaplanmış enerjisidir. E(j)-E(i), alıcı (j) ve verici (i) NBO orbitaller arasındaki, a.u biriminde enerji farkıdır. F(i,j), verici (i) ve alıcı (j) NBO orbitaller arasındaki, a.u biriminde Fock matris elemanıdır [89].

### 5.7.1. LALT kompleksinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH, $-COO^-$), amin ($-NH_3$, $-NH_2$), alkol (-OH) ve karbonil (C=O) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.34.'te verilmektedir.

Tablo 5.34. LALT molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| LALT | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| σ (C2-C1) | 1.97761 | 1.97455 | σ* (C2-C3) | 0.01207 | 0.01731 | 0.82 | 0.59 | 1.41 | 0.95 | 0.030 | 0.021 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01343 | 0.01607 | 0.54 | - | 1.44 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00965 | 0.01300 | 2.22 | 1.85 | 1.43 | 0.98 | 0.050 | 0.038 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.00799 | 0.00925 | 2.66 | 1.74 | 1.40 | 0.92 | 0.055 | 0.036 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 0.29 | 0.39 | 1.53 | 0.99 | 0.019 | 0.018 |
| σ (C2-N1) | 1.99324 | 1.99178 | σ* (C3-H3B) | 0.00667 | 0.00979 | 1.11 | 0.97 | 1.65 | 1.16 | 0.038 | 0.030 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | 0.98 | 0.87 | 1.95 | 1.35 | 0.039 | 0.031 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.27697 | 0.31857 | - | 0.68 | - | 0.81 | - | 0.023 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 0.88 | - | 1.63 | - | 0.034 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01470 | 0.04028 | 0.62 | - | 1.61 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.00799 | 0.00925 | 0.52 | - | 1.58 | - | 0.026 | - |
| σ (C3-C4) | 1.98029 | 1.97783 | σ* (C2-C3) | 0.01207 | 0.01731 | 0.76 | 0.62 | 1.46 | 1.00 | 0.030 | 0.022 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01343 | 0.01607 | 2.12 | 1.84 | 1.49 | 1.04 | 0.050 | 0.039 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00667 | 0.00979 | 0.56 | 0.52 | 1.51 | 1.06 | 0.026 | 0.021 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03944 | 0.03702 | 0.85 | 0.53 | 1.72 | 1.19 | 0.034 | 0.022 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00699 | 0.01022 | 3.59 | 2.96 | 1.55 | 1.06 | 0.067 | 0.050 |
| σ (C4-O3) | 1.99296 | 1.99401 | σ* (C3-C4) | 0.04909 | 0.05749 | 0.97 | 0.81 | 1.95 | 1.39 | 0.039 | 0.030 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20003 | 0.28772 | 1.67 | - | 1.59 | - | 0.048 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04998 | 0.05874 | 1.26 | 0.99 | 2.09 | 1.50 | 0.046 | 0.035 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00574 | 0.01098 | 0.75 | 0.76 | 2.03 | 1.44 | 0.035 | 0.030 |
| π (C4-O3) | 1.98815 | 1.98182 | σ* (C2-C3) | 0.01207 | 0.01731 | 0.73 | 0.82 | 1.22 | 0.76 | 0.027 | 0.022 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00965 | 0.01300 | 0.71 | 0.62 | 1.24 | 0.80 | 0.027 | 0.020 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03944 | 0.03702 | 1.57 | - | 1.47 | - | 0.043 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20003 | 0.28772 | 1.40 | 1.50 | 0.88 | 0.44 | 0.033 | 0.025 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00574 | 0.01098 | 1.07 | 0.88 | 1.32 | 0.83 | 0.034 | 0.024 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01470 | 0.04028 | 1.30 | 2.48 | 1.23 | 0.75 | 0.036 | 0.039 |
| σ (C4-N2) | 1.99470 | 1.99457 | σ* (C4-O3) | 0.03944 | 0.03702 | 1.28 | 0.89 | 1.98 | 1.40 | 0.045 | 0.032 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00574 | 0.01098 | 0.57 | - | 1.83 | - | 0.029 | - |
| σ (C1-O1) | 1.99469 | 1.99131 | σ* (C2-C3) | 0.01207 | 0.01731 | 0.69 | 0.67 | 1.91 | 1.31 | 0.032 | 0.026 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | 3.23 | 2.24 | 2.26 | 1.55 | 0.077 | 0.053 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 0.24 | 1.27 | 2.02 | 1.35 | 0.020 | 0.038 |
| σ (C1-O2) | 1.99409 | 1.99564 | σ* (C2-N1) | 0.02273 | 0.03002 | 0.56 | - | 1.82 | - | 0.029 | - |

Tablo 5.34. (Devamı)

| LALT | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 3.58 | 1.45 | 2.24 | 1.53 | 0.081 | 0.043 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 3.58 | 1.45 | 2.24 | 1.53 | 0.081 | 0.043 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.27697 | 0.31857 | 0.80 | - | 1.57 | - | 0.034 | - |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 0.21 | 0.06 | 2.03 | 1.38 | 0.019 | 0.008 |
| π (C1-O2) | 1.98966 | 1.98161 | σ* (C2-H) | 0.01343 | 0.01607 | 1.43 | 1.26 | 1.15 | 0.76 | 0.036 | 0.028 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02273 | 0.03002 | 0.95 | 1.25 | 1.02 | 0.60 | 0.028 | 0.025 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | 0.64 | - | 1.47 | - | 0.027 | - |
| | | | π* (C1-O2) | 0.27697 | 0.31857 | 1.40 | 1.47 | 0.77 | 0.42 | 0.032 | 0.024 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | - | 1.98 | - | 0.91 | - | 0.038 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | - | 0.24 | - | 0.76 | - | 0.012 |
| σ (N2-H2A) | 1.98545 | 1.98027 | σ* (C4-O3) | 0.03944 | 0.03702 | 4.08 | 4.20 | 1.74 | 1.20 | 0.076 | 0.064 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20003 | 0.28772 | 4.31 | 2.93 | 1.15 | 0.69 | 0.066 | 0.043 |
| σ (N2-H2B) | 1.98883 | 1.98659 | σ* (C3-C4) | 0.04909 | 0.05749 | 5.16 | 4.31 | 1.50 | 1.03 | 0.079 | 0.060 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03944 | 0.03702 | 0.96 | 0.72 | 1.74 | 1.20 | 0.037 | 0.026 |
| σ (N1-H1A) | 1.99171 | 1.99083 | σ* (C2-C3) | 0.01207 | 0.01731 | 2.45 | 1.52 | 1.53 | 1.04 | 0.055 | 0.036 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.09476 | 0.11591 | 0.52 | 0.73 | 1.52 | 1.02 | 0.026 | 0.025 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02273 | 0.03002 | 0.75 | - | 1.43 | - | 0.029 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01470 | 0.04028 | 0.51 | - | 1.54 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C5-O5) | 0.02364 | 0.03323 | - | 0.07 | - | 1.26 | - | 0.008 |
| σ (N1-H1B) | 1.99273 | 1.99185 | σ* (C2-H) | 0.01343 | 0.01607 | 1.87 | 1.13 | 1.55 | 1.08 | 0.048 | 0.031 |
| σ (N1-H1C) | 1.99414 | 1.99323 | σ* (C2-H) | 0.01343 | 0.01607 | 0.63 | 0.73 | 1.56 | 1.09 | 0.028 | 0.025 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.0947l6 | 0.11591 | 1.68 | 1.04 | 1.51 | 1.03 | 0.046 | 0.030 |
| LP(1) O1 | 1.95147 | 1.92360 | σ* (C2-C1) | 0.09476 | 0.11591 | 2.97 | - | 1.50 | - | 0.060 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | 1.51 | 7.10 | 1.86 | 1.24 | 0.047 | 0.084 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | - | 1.52 | - | 1.00 | - | 0.035 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 23.72 | 25.61 | 1.63 | 1.04 | 0.176 | 0.146 |
| LP(2) O1 | 1.91397 | 1.88451 | σ* (C2-C3) | 0.01207 | 0.01731 | 0.85 | 0.88 | 1.02 | 0.63 | 0.027 | 0.022 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.0947l6 | 0.11591 | 22.89 | 18.11 | 1.01 | 0.60 | 0.136 | 0.093 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | 24.02 | 10.23 | 1.37 | 0.88 | 0.164 | 0.086 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.27697 | 0.31857 | 1.97 | 2.07 | 0.67 | 0.34 | 0.034 | 0.025 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 1.60 | 1.65 | 1.06 | 0.63 | 0.037 | 0.029 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.00799 | 0.00925 | 0.64 | - | 1.01 | - | 0.023 | - |

Tablo 5.34. (Devamı)

| LALT | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 0.92 | 10.31 | 1.14 | 0.67 | 0.029 | 0.075 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 0.06 | - | 1.03 | - | 0.007 | - |
| LP(3) O1 | 1.70170 | 1.63894 | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | 1.98 | 2.62 | 1.30 | 0.84 | 0.048 | 0.046 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.27697 | 0.31857 | 131.50 | 81.45 | 0.60 | 0.30 | 0.253 | 0.142 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | - | 15.64 | - | 0.79 | - | 0.107 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | - | 0.54 | - | 0.60 | - | 0.017 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 5.92 | 13.38 | 1.07 | 0.64 | 0.076 | 0.089 |
| LP(1) O2 | 1.97878 | 1.97771 | σ* (C2-C1) | 0.0947l6 | 0.11591 | 2.15 | 1.69 | 1.49 | 0.99 | 0.052 | 0.037 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 3.10 | 2.90 | 1.83 | 1.21 | 0.068 | 0.054 |
| LP(2) O2 | 1.89406 | 1.86699 | σ* (C2-C1) | 0.0947l6 | 0.11591 | 29.75 | 22.41 | 0.98 | 0.55 | 0.153 | 0.100 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02273 | 0.03002 | 1.88 | 0.85 | 0.89 | 0.46 | 0.037 | 0.018 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00965 | 0.01300 | 0.61 | 0.64 | 1.01 | 0.61 | 0.023 | 0.018 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 28.97 | 22.05 | 1.31 | 0.77 | 0.177 | 0.118 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.27697 | 0.31857 | - | 0.53 | - | 0.29 | - | 0.012 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | - | 0.05 | - | 0.62 | - | 0.005 |
| LP(1) O3 | 1.97635 | 1.97135 | σ* (C3-C4) | 0.04909 | 0.05749 | 2.89 | 3.05 | 1.56 | 1.06 | 0.060 | 0.051 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04998 | 0.05874 | 1.36 | 0.71 | 1.71 | 1.17 | 0.043 | 0.026 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01470 | 0.04028 | 1.02 | 2.50 | 1.56 | 1.03 | 0.036 | 0.045 |
| LP(2) O3 | 1.90356 | 1.87282 | σ* (C3-C4) | 0.04909 | 0.05749 | 23.86 | 15.14 | 1.07 | 0.64 | 1.144 | 0.090 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00667 | 0.00979 | 0.82 | 0.57 | 1.10 | 0.69 | 0.027 | 0.018 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04998 | 0.05874 | 30.89 | 22.45 | 1.22 | 0.75 | 0.175 | 0.118 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01470 | 0.04028 | 1.90 | 6.56 | 1.06 | 0.61 | 0.041 | 0.058 |
| LP(1) N2 | 1.78915 | 1.71671 | σ* (C4-O3) | 0.03944 | 0.03702 | 7.29 | 3.22 | 1.27 | 0.83 | 0.090 | 0.049 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20003 | 0.28772 | 63.45 | 45.90 | 0.68 | 0.32 | 0.187 | 0.108 |
| σ (C5-O4) | 1.99572 | 1.99526 | σ* (C5-O5) | 0.02364 | 0.03323 | 0.97 | 0.75 | 2.21 | 1.54 | 0.042 | 0.031 |
| | | | σ* (C6-O6) | 0.01305 | 0.01911 | 0.94 | 0.89 | 1.89 | 1.28 | 0.038 | 0.030 |
| σ (C5-O5) | 1.99618 | 1.99597 | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 0.06 | - | 2.21 | - | 0.010 | - |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.05567 | 0.06657 | 0.60 | - | 2.16 | - | 0.033 | - |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 1.10 | 0.79 | 2.03 | 1.42 | 0.043 | 0.031 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 0.07 | 0.14 | 2.16 | 1.41 | 0.011 | 0.013 |
| π (C5-O5) | 1.99321 | 1.99140 | π* (C5-O5) | 0.19048 | 0.27171 | 0.64 | 1.12 | 0.77 | 0.40 | 0.021 | 0.020 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01973 | 0.02857 | 1.08 | 0.99 | 1.20 | 0.79 | 0.032 | 0.025 |

Tablo 5.34. (Devamı)

| LALT | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 1.19 | 1.18 | 1.17 | 0.74 | 0.034 | 0.027 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 0.09 | - | 1.20 | - | 0.009 | - |
| σ (C5-C6) | 1.97749 | 1.97476 | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 0.40 | 0.25 | 1.50 | 0.99 | 0.022 | 0.014 |
| | | | σ* (C5-O5) | 0.02364 | 0.03323 | 1.24 | 0.73 | 1.79 | 1.21 | 0.042 | 0.027 |
| | | | σ* (O4-H) | 0.04343 | 0.09102 | 3.92 | 2.87 | 1.58 | 1.04 | 0.071 | 0.049 |
| | | | σ* (O6-H) | 0.00780 | 0.01681 | 0.51 | - | 1.61 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (C7-O7) | 0.01305 | 0.01877 | 0.57 | - | 1.46 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 1.94 | 1.57 | 1.47 | 1.00 | 0.048 | 0.036 |
| σ (O4-H) | 1.98628 | 1.98021 | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 0.41 | 0.49 | 1.95 | 1.27 | 0.025 | 0.023 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.04498 | 0.05491 | - | 0.06 | - | 1.33 | - | 0.008 |
| | | | σ* (C5-O5) | 0.02364 | 0.03323 | 0.77 | 0.61 | 1.95 | 1.30 | 0.035 | 0.025 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 4.75 | 4.25 | 1.63 | 1.09 | 0.080 | 0.062 |
| σ (C6-O6) | 1.99386 | 1.99193 | σ* (C5-O4) | 0.05567 | 0.06657 | 1.58 | 1.59 | 1.86 | 1.27 | 0.049 | 0.041 |
| | | | σ* (C7-H) | 0.02525 | 0.02888 | 0.89 | 0.72 | 1.76 | 1.23 | 0.035 | 0.027 |
| σ (O6-H) | 1.98907 | 1.98701 | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 1.39 | 1.39 | 1.58 | 1.07 | 0.043 | 0.035 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01973 | 0.02857 | 2.19 | 1.21 | 1.61 | 1.10 | 0.053 | 0.033 |
| σ (C7-O7) | 1.99310 | 1.99104 | σ* (C6-H) | 0.01973 | 0.02857 | 0.91 | 0.72 | 1.76 | 1.23 | 0.036 | 0.027 |
| | | | σ* (C8-O9) | 0.07014 | 0.09297 | 1.82 | 1.74 | 1.78 | 1.19 | 0.052 | 0.042 |
| σ (C7-C8) | 1.97728 | 1.97456 | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 1.71 | 1.44 | 1.49 | 1.01 | 0.046 | 0.035 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 0.59 | - | 1.48 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (O7-H) | 0.00945 | 0.01522 | 0.70 | - | 1.62 | - | 0.030 | - |
| | | | σ* (C8-O8) | 0.01759 | 0.02286 | 1.52 | 0.97 | 1.84 | 1.27 | 0.047 | 0.031 |
| | | | σ* (O9-H) | 0.00757 | 0.01107 | 3.35 | 2.39 | 1.56 | 1.03 | 0.065 | 0.045 |
| σ (O7-H) | 1.98982 | 1.98722 | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 1.19 | - | 1.58 | - | 0.039 | - |
| | | | σ* (C7-H) | 0.02525 | 0.02888 | 0.52 | 1.14 | 1.61 | 1.10 | 0.026 | 0.032 |
| | | | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 1.90 | 1.34 | 1.59 | 1.07 | 0.050 | 0.034 |
| | | | σ* (C8-O9) | 0.07014 | 0.09297 | 0.56 | - | 1.64 | - | 0.027 | - |
| σ (C8-O8) | 1.99683 | 1.99668 | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 1.43 | 1.14 | 2.07 | 1.46 | 0.049 | 0.037 |
| π (C8-O8) | 1.99328 | 1.99172 | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 1.23 | 1.25 | 1.16 | 0.74 | 0.034 | 0.027 |
| | | | σ* (C7-H) | 0.02525 | 0.02888 | 1.47 | 1.14 | 1.19 | 0.79 | 0.038 | 0.027 |
| | | | π* (C8-O8) | 0.14791 | 0.20656 | - | 0.73 | - | 0.41 | - | 0.016 |
| σ (C8-O9) | 1.99578 | 1.99522 | σ* (C7-O7) | 0.01305 | 0.01877 | 0.94 | 0.98 | 1.87 | 1.26 | 0.037 | 0.032 |

Tablo 5.34. (Devamı)

| LALT | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (C8-O8) | 0.01759 | 0.02286 | 0.88 | 0.57 | 2.24 | 1.57 | 0.040 | 0.027 |
| σ (O9-H) | 1.98814 | 1.98643 | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 4.39 | 3.52 | 1.64 | 1.12 | 0.077 | 0.057 |
| | | | σ* (C8-O8) | 0.01759 | 0.02286 | 1.20 | 0.89 | 1.99 | 1.37 | 0.044 | 0.031 |
| LP(1) O5 | 1.97110 | 1.96533 | σ* (C5-O4) | 0.05567 | 0.06657 | 3.31 | 3.04 | 1.70 | 1.15 | 0.067 | 0.053 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 0.80 | 0.68 | 1.58 | 1.07 | 0.032 | 0.024 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 6.56 | 5.96 | 1.61 | 1.06 | 0.092 | 0.071 |
| LP(2) O5 | 1.89076 | 1.85651 | σ* (C5-O4) | 0.05567 | 0.06657 | 32.22 | 21.89 | 1.21 | 0.72 | 0.178 | 0.114 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 25.14 | 17.97 | 1.08 | 0.65 | 0.149 | 0.098 |
| | | | σ* (O6-H) | 0.00780 | 0.01681 | 0.53 | 2.17 | 1.22 | 0.73 | 0.023 | 0.037 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.03144 | 0.05727 | 9.36 | 10.25 | 1.11 | 0.64 | 0.093 | 0.074 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02273 | 0.03002 | - | 0.05 | - | 0.52 | - | 0.005 |
| LP(1) O4 | 1.96997 | 1.96115 | σ* (C5-O5) | 0.02364 | 0.03323 | 13.09 | 10.85 | 1.72 | 1.13 | 0.134 | 0.099 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 1.75 | 1.14 | 1.41 | 0.93 | 0.045 | 0.029 |
| | | | σ* (C6-O6) | 0.01305 | 0.01911 | 0.61 | - | 1.40 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.04784 | 0.08076 | 0.19 | 0.14 | 1.72 | 1.11 | 0.016 | 0.011 |
| LP(2) O4 | 1.81805 | 1.74833 | π* (C5-O5) | 0.19048 | 0.27171 | 86.57 | 63.47 | 0.69 | 0.32 | 0.218 | 0.128 |
| LP(1) O6 | 1.98033 | 1.97683 | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 3.41 | 2.89 | 1.45 | 0.95 | 0.063 | 0.048 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01973 | 0.02857 | 3.16 | 0.97 | 1.47 | 0.99 | 0.061 | 0.028 |
| LP(2) O6 | 1.96109 | 1.94784 | σ* (C5-C6) | 0.06321 | 0.07518 | 3.49 | - | 1.11 | - | 0.056 | - |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01973 | 0.02857 | 3.14 | 5.02 | 1.13 | 0.69 | 0.054 | 0.053 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 11.63 | 8.23 | 1.10 | 0.64 | 0.101 | 0.065 |
| | | | σ* (C7-H) | 0.02525 | 0.02888 | 0.98 | 0.73 | 1.13 | 0.69 | 0.030 | 0.020 |
| LP(1) O7 | 1.98104 | 1.97596 | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 0.78 | - | 1.43 | - | 0.030 | - |
| | | | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 4.13 | 2.80 | 1.44 | 0.95 | 0.070 | 0.047 |
| | | | σ* (C8-O8) | 0.01759 | 0.02286 | 0.53 | - | 1.79 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (C7-H) | 0.02525 | 0.02888 | - | 0.97 | - | 0.99 | - | 0.028 |
| LP(2) O7 | 1.96220 | 1.94825 | σ* (C6-H) | 0.01973 | 0.02857 | 0.67 | 0.72 | 1.14 | 0.69 | 0.025 | 0.020 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.03790 | 0.05567 | 6.83 | 8.05 | 1.10 | 0.64 | 0.077 | 0.064 |
| | | | σ* (C7-H) | 0.02525 | 0.02888 | 11.25 | 5.09 | 1.13 | 0.69 | 0.101 | 0.053 |
| LP(1) O8 | 1.98012 | 1.97930 | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 2.24 | 1.95 | 1.58 | 1.07 | 0.054 | 0.041 |
| | | | σ* (C8-O9) | 0.07014 | 0.09297 | 1.34 | 1.37 | 1.63 | 1.06 | 0.042 | 0.035 |
| LP(2) O8 | 1.87833 | 1.84278 | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 25.47 | 18.33 | 1.07 | 0.64 | 0.150 | 0.099 |
| | | | σ* (O7-H) | 0.00945 | 0.01522 | 1.64 | 1.90 | 1.21 | 0.72 | 0.041 | 0.034 |
| | | | σ* (C8-O9) | 0.07014 | 0.09297 | 42.86 | 32.01 | 1.12 | 0.63 | 0.198 | 0.129 |
| LP(1) O9 | 1.97863 | 1.97485 | σ* (C7-C8) | 0.06335 | 0.07712 | 0.98 | 0.56 | 1.48 | 0.99 | 0.034 | 0.021 |
| | | | σ* (C8-O8) | 0.01759 | 0.02286 | 9.57 | 7.56 | 1.83 | 1.24 | 0.118 | 0.087 |
| LP(2) O9 | 1.86601 | 1.82115 | σ* (C8-O8) | 0.01759 | 0.02286 | 64.71 | 45.64 | 0.74 | 0.35 | 0.196 | 0.114 |

LALT molekülünün hesaplanan en yüksek $E^{(2)}$ enerjileri, elektron alıcı ve elektron verici gruplar arasındaki en etkin etkileşmeleri ve yapının en kararlı olduğu durumları vermektedir [89, 90]. Tablo 5.34.'ten görüldüğü gibi molekül içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerden [91], amin grubunda σ(N2-H2B)→σ*(C3-C4) arasındaki etkileşmenin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.04909 (e), 5.16 kcal/mol ve 0.05749 (e), 4.31 kcal/mol, alkol ile korboksil grubu σ(C6-O6)→ σ*(C5-C6) arasında ise 0.06321 (e), 4.75 kcal/mol ve 0.07518 (e), 4.25 kcal/mol ve diğer alkol ile karboksilik asit grubu σ (O9-H)→ σ*(C7-C8) arasında ise 0.06335 (e), 4.39 kcal/mol ve 0.07712 (e), 3.52 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla; Asparajin zincirinde karbonil grubunda π(C4-O3)→ π*(C4-O3) 0.20003 (e), 1.40 kcal/mol ve 0.28772 (e), 1.50 kcal/mol ve karboksilik asit grubunda π(C1-O2)→ π*(C1-O2) ise 0.27697 (e), 1.40 kcal/mol ve 0.31857 (e), 1.47 kcal/mol ve tartarik asit zincirinde ise karboksilik asit grubunda π(C5-O5)→ π*(C5-O5) 0.19048 (e), 0.64 kcal/mol ve 0.27171 (e), 1.12 kcal/mol en yüksek kararlılık enerjileri olarak hesaplanmıştır. LALT molekülünün Asparajin zincirinde ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının [90] en yüksek kararlılık enerjileri, karboksilik asit grubunda bulunan LP(3) O1→ π*(C1-O2) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.27697 (e), 131.50 kcal/mol ve 0.31857 (e), 81.45 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda ise LP(1) N2→ π*(C4-O3) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.20007 (e), 63.45 kcal/mol ve 0.28772 (e), 45.90 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Molekülün tartarik asit zincirinde ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karboksilik asit grubunda bulunan LP(2) O4→ π*(C5-O5) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.19048 (e), 86.57 kcal/mol ve 0.27177(e), 63.47 kcal/mol, diğer karboksilik asit grubunda ise LP(2) O9→ σ*(C8-O8) arasında ise 0.01759 (e), 64.71 kcal/mol ve 0.02286 (e), 45.64 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Tablo 5.34.'te, HF metodu ile hesaplanan $E^{(2)}$ enerji değerlerinin daha yüksek ve elektron sayısının daha düşük olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

LALT molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH, -$COO^-$), amin (-$NH_3$, -$NH_2$), alkol (-OH) ve karbonil (C=O) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.35.'te verilmektedir.

Tablo 5.35. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **LALT** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 50.30 | 29.38 | 70.58 | 0.05 | $sp^{2.40}$ | 50.22 | 29.68 | 70.29 | 0.00 | $sp^{2.37}$ |
| | | C3 | 49.70 | 27.25 | 72.60 | 0.15 | $sp^{2.66}$ | 49.78 | 27.13 | 72.83 | 0.00 | $sp^{2.69}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 57.31 | 27.24 | 72.64 | 0.12 | $sp^{2.67}$ | 56.30 | 26.57 | 73.38 | 0.05 | $sp^{2.76}$ |
| | | C1 | 42.69 | 30.44 | 69.39 | 0.17 | $sp^{2.28}$ | 43.70 | 31.01 | 68.92 | 0.07 | $sp^{2.22}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 33.98 | 19.97 | 79.76 | 0.27 | $sp^{3.99}$ | 35.32 | 20.00 | 79.85 | 0.15 | $sp^{3.99}$ |
| | | N1 | 66.02 | 30.09 | 69.86 | 0.05 | $sp^{2.32}$ | 64.68 | 29.12 | 70.85 | 0.02 | $sp^{2.43}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 51.54 | 26.04 | 73.73 | 0.24 | $sp^{2.83}$ | 51.36 | 25.91 | 74.03 | 0.06 | $sp^{2.86}$ |
| | | C4 | 48.46 | 34.94 | 65.01 | 0.04 | $sp^{1.86}$ | 48.64 | 35.48 | 64.48 | 0.04 | $sp^{1.82}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 32.62 | 29.22 | 70.46 | 0.32 | $sp^{2.41}$ | 34.78 | 30.20 | 69.61 | 0.19 | $sp^{2.30}$ |
| | | O3 | 66.38 | 39.12 | 60.73 | 0.16 | $sp^{1.55}$ | 65.22 | 38.09 | 61.79 | 0.12 | $sp^{1.62}$ |
| | **π** | C4 | 25.00 | 3.08 | 96.03 | 0.89 | $sp^{31.22}$ | 27.66 | 1.65 | 97.87 | 0.49 | $sp^{59.40}$ |
| | | O3 | 75.00 | 4.01 | 95.84 | 0.15 | $sp^{23.91}$ | 72.34 | 1.80 | 98.10 | 0.11 | $sp^{54.60}$ |
| **C4-N2** | **σ** | C4 | 38.51 | 32.68 | 67.13 | 0.18 | $sp^{2.05}$ | 39.05 | 32.62 | 67.28 | 0.09 | $sp^{2.06}$ |
| | | N2 | 61.49 | 38.25 | 61.65 | 0.10 | $sp^{1.61}$ | 60.95 | 38.55 | 61.39 | 0.06 | $sp^{1.59}$ |
| **C1-O1** | **σ** | C1 | 33.79 | 34.02 | 65.71 | 0.28 | $sp^{1.93}$ | 33.54 | 33.44 | 66.34 | 0.22 | $sp^{1.98}$ |
| | | O1 | 66.21 | 41.06 | 58.79 | 0.15 | $sp^{1.43}$ | 66.46 | 36.94 | 62.95 | 0.11 | $sp^{1.70}$ |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 34.39 | 34.14 | 65.58 | 0.28 | $sp^{1.92}$ | 34.95 | 32.58 | 67.25 | 0.18 | $sp^{2.06}$ |
| | | O2 | 65.61 | 40.41 | 59.43 | 0.16 | $sp^{1.47}$ | 65.05 | 37.99 | 61.88 | 0.12 | $sp^{1.63}$ |
| | **π** | C1 | 23.26 | 1.12 | 97.92 | 0.96 | $sp^{87.10}$ | 27.61 | 2.72 | 96.75 | 0.53 | $sp^{35.52}$ |
| | | O2 | 76.74 | 1.42 | 98.44 | 0.15 | $sp^{69.43}$ | 72.39 | 1.55 | 98.34 | 0.11 | $sp^{63.49}$ |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 70.36 | 28.34 | 71.58 | 0.08 | $sp^{2.53}$ | 71.06 | 27.87 | 72.07 | 0.05 | $sp^{2.59}$ |
| | | H | 29.64 | 99.90 | 0.10 | - | s | 28.94 | 99.93 | 0.07 | - | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 69.79 | 27.93 | 71.99 | 0.08 | $sp^{2.58}$ | 70.16 | 27.40 | 72.54 | 0.05 | $sp^{2.65}$ |
| | | H | 30.21 | 99.91 | 0.09 | - | s | 29.84 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H(1)** | **σ** | N1 | 75.63 | 25.79 | 74.12 | 0.09 | $sp^{2.87}$ | 76.36 | 26.28 | 73.67 | 0.00 | $sp^{2.80}$ |
| | | H | 24.37 | 99.84 | 0.16 | - | s | 23.64 | 99.90 | 0.10 | - | s |
| **N1-H(2)** | **σ** | N1 | 72.97 | 22.84 | 77.06 | 0.10 | $sp^{3.37}$ | 74.12 | 23.42 | 76.53 | 0.05 | $sp^{3.27}$ |
| | | H | 27.03 | 99.87 | 0.13 | - | s | 25.88 | 99.91 | 0.09 | - | s |
| **N1-H(3)** | **σ** | N1 | 70.00 | 21.27 | 78.63 | 0.11 | $sp^{3.70}$ | 70.51 | 21.17 | 78.77 | 0.06 | $sp^{3.72}$ |
| | | H | 30.00 | 99.91 | 0.09 | - | s | 29.49 | 99.95 | 0.05 | - | s |
| **C5=O5** | **σ** | C5 | 33.90 | 33.79 | 65.96 | 0.25 | $sp^{1.95}$ | 34.37 | 33.15 | 66.69 | 0.17 | $sp^{2.01}$ |
| | | O5 | 66.10 | 42.66 | 57.19 | 0.15 | $sp^{1.34}$ | 65.63 | 39.66 | 60.22 | 0.12 | $sp^{1.52}$ |
| | **π** | C5 | 22.85 | 0.32 | 98.66 | 1.01 | $sp^{99.99}$ | 26.02 | 0.43 | 99.04 | 0.54 | $sp^{99.99}$ |
| | | O5 | 77.15 | 0.34 | 99.52 | 0.42 | $sp^{99.99}$ | 73.98 | 0.44 | 99.46 | 0.10 | $sp^{99.99}$ |
| **C5-O4** | **σ** | C5 | 32.25 | 30.11 | 69.54 | 0.35 | $sp^{2.31}$ | 33.05 | 30.44 | 69.35 | 0.21 | $sp^{2.28}$ |
| | | O4 | 67.75 | 35.95 | 63.91 | 0.13 | $sp^{1.78}$ | 66.95 | 34.78 | 65.12 | 0.10 | $sp^{1.87}$ |
| **C5-C6** | **σ** | C5 | 48.92 | 35.75 | 64.13 | 0.11 | $sp^{1.79}$ | 48.80 | 35.97 | 63.99 | 0.04 | $sp^{1.78}$ |
| | | C6 | 51.08 | 25.98 | 73.86 | 0.16 | $sp^{2.84}$ | 51.20 | 26.08 | 73.85 | 0.07 | $sp^{2.28}$ |
| **O4-H** | **σ** | O4 | 79.71 | 28.90 | 71.00 | 0.10 | $sp^{2.46}$ | 80.08 | 26.91 | 73.02 | 0.07 | $sp^{2.71}$ |
| | | H | 20.26 | 99.68 | 0.32 | - | s | 19.92 | 99.74 | 0.26 | - | s |

Tablo 5.35. (Devamı)

| LALT | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C6-O6** | **σ** | C6 | 33.60 | 22.28 | 77.37 | 0.35 | $sp^{3.47}$ | 34.34 | 22.21 | 77.59 | 0.20 | $sp^{3.49}$ |
| | | O6 | 66.40 | 32.82 | 67.07 | 0.11 | $sp^{2.04}$ | 65.66 | 30.46 | 69.46 | 0.08 | $sp^{2.28}$ |
| **C6-C7** | **σ** | C6 | 49.66 | 27.89 | 72.00 | 0.11 | $sp^{2.58}$ | 49.80 | 27.68 | 72.28 | 0.04 | $sp^{2.61}$ |
| | | C7 | 50.34 | 28.18 | 71.72 | 0.10 | $sp^{2.54}$ | 50.20 | 27.93 | 72.03 | 0.04 | $sp^{2.58}$ |
| **O6-H** | **σ** | O6 | 74.54 | 23.11 | 76.77 | 0.12 | $sp^{3.32}$ | 74.92 | 21.99 | 77.92 | 0.09 | $sp^{3.54}$ |
| | | H | 25.46 | 99.82 | 0.18 | - | s | 25.08 | 99.86 | 0.14 | - | s |
| **C7-O7** | **σ** | C7 | 33.64 | 22.14 | 77.50 | 0.35 | $sp^{3.50}$ | 34.44 | 22.18 | 77.62 | 0.20 | $sp^{3.50}$ |
| | | O7 | 66.36 | 32.50 | 67.39 | 0.11 | $sp^{2.07}$ | 65.56 | 30.50 | 69.42 | 0.08 | $sp^{2.28}$ |
| **C7-C8** | **σ** | C7 | 50.72 | 25.74 | 74.10 | 0.15 | $sp^{2.88}$ | 50.74 | 25.78 | 74.14 | 0.07 | $sp^{2.88}$ |
| | | C8 | 49.28 | 36.83 | 63.06 | 0.11 | $sp^{1.71}$ | 49.26 | 37.59 | 62.38 | 0.04 | $sp^{1.66}$ |
| **O7-H** | **σ** | O7 | 75.06 | 24.11 | 75.78 | 0.12 | $sp^{3.14}$ | 74.91 | 22.00 | 77.91 | 0.09 | $sp^{3.54}$ |
| | | H | 24.94 | 99.82 | 0.18 | - | s | 25.09 | 99.86 | 0.14 | - | s |
| **C8=O8** | **σ** | C8 | 34.35 | 34.55 | 65.21 | 0.24 | $sp^{1.89}$ | 34.81 | 34.02 | 65.82 | 0.16 | $sp^{1.93}$ |
| | | O8 | 65.65 | 43.51 | 56.33 | 0.16 | $sp^{1.29}$ | 65.19 | 40.78 | 59.09 | 0.12 | $sp^{1.45}$ |
| | **π** | C8 | 26.20 | 0.03 | 98.97 | 1.00 | $sp^{99.99}$ | 29.60 | 0.14 | 99.33 | 0.53 | $sp^{99.99}$ |
| | | O8 | 73.80 | 0.05 | 99.77 | 0.18 | $sp^{99.99}$ | 70.40 | 0.15 | 99.73 | 0.13 | $sp^{99.99}$ |
| **C8-O9** | **σ** | C8 | 31.34 | 28.61 | 71.04 | 0.35 | $sp^{2.48}$ | 31.99 | 28.29 | 71.51 | 0.21 | $sp^{2.53}$ |
| | | O9 | 68.66 | 35.98 | 63.88 | 0.13 | $sp^{1.78}$ | 68.01 | 33.99 | 65.92 | 0.10 | $sp^{1.94}$ |
| **O9-H** | **σ** | O9 | 75.01 | 23.40 | 76.48 | 0.12 | $sp^{3.27}$ | 74.89 | 21.38 | 78.53 | 0.09 | $sp^{3.67}$ |
| | | H | 24.99 | 99.84 | 0.16 | - | s | 25.11 | 99.88 | 0.12 | - | s |

Tablo 5.35.'ten görüldüğü gibi LALT molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF metodunda amin grubunda N1—H(3) atomları arasındaki σ bağında N1 atomunda %78.63, $sp^{3.70}$ ve B3LYP metodunda ise amin grubunda C2—N1 atomları arasındaki σ bağında C2 atomunda %79.85, $sp^{3.99}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi ise tartarik asitin karboksilik asit grubunda C5=O5 çift bağının σ bağında HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla O5 atomunda %57.19, $sp^{1.34}$ ve %60.22, $sp^{1.52}$ olarak hesaplanmıştır. HF metodu ile hesaplanan hibritleşme yüzdeleri B3LYP metodu ile hesaplanan değerlerden daha küçüktür.

### 5.7.2. LASN kompleksinin Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin ($-NH_3$, $-NH_2$) ve karbonil (C=O) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.36.'da verilmektedir.

Tablo 5.36. LASN molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| LASN | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| σ (C2-C1) | 1.97805 | 1.97514 | σ* (C2-C3) | 0.01122 | 0.01680 | 0.83 | 0.65 | 1.49 | 1.02 | 0.032 | 0.023 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00898 | 0.01333 | 1.32 | 1.23 | 1.53 | 1.06 | 0.040 | 0.032 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01863 | 0.02271 | 1.84 | 1.08 | 1.84 | 1.26 | 0.052 | 0.033 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00726 | 0.01120 | 3.26 | 2.21 | 1.57 | 1.03 | 0.064 | 0.043 |
| | | | σ* (H1C-O4) | - | 0.13226 | - | 0.12 | - | 0.98 | - | 0.010 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.08575 | - | 1.86 | - | 1.49 | - | 0.048 | - |
| σ (C2-N1) | 1.99182 | 1.98917 | σ* (C3-H3B) | 0.00643 | 0.00888 | 1.13 | 1.10 | 1.63 | 1.14 | 0.038 | 0.032 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07145 | 0.09833 | 2.10 | 1.79 | 1.64 | 1.08 | 0.053 | 0.040 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.08575 | - | 0.78 | - | 1.59 | - | 0.032 | - |
| | | | σ* (H1C-O4) | - | 0.13226 | - | 0.88 | - | 1.07 | - | 0.028 |
| σ (C3-C4) | 1.98232 | 1.98044 | σ* (C2-H) | 0.01337 | 0.02061 | 1.40 | 1.19 | 1.51 | 1.04 | 0.041 | 0.031 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00898 | 0.01333 | 0.51 | - | 1.51 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00643 | 0.00888 | 0.55 | - | 1.50 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.01184 | 0.01523 | 1.28 | 0.88 | 1.80 | 1.24 | 0.043 | 0.029 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00621 | 0.00881 | 3.55 | 2.91 | 1.56 | 1.06 | 0.067 | 0.050 |
| σ (C4-O3) | 1.99446 | 1.99390 | σ* (C3-C4) | 0.05112 | 0.06395 | 1.16 | 1.04 | 2.03 | 1.43 | 0.044 | 0.035 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04992 | 0.06366 | 1.66 | 1.10 | 2.17 | 1.52 | 0.054 | 0.037 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00489 | 0.00811 | 1.48 | 1.28 | 2.10 | 1.47 | 0.050 | 0.039 |
| π (C4-O3) | 1.99009 | 1.98834 | σ* (C3-H3A) | 0.00898 | 0.01333 | 1.54 | 1.40 | 1.18 | 0.78 | 0.038 | 0.029 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00643 | 0.00888 | 1.34 | 1.13 | 1.17 | 0.77 | 0.035 | 0.026 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.22268 | 0.01523 | 0.64 | 1.05 | 0.74 | 0.39 | 0.021 | 0.019 |
| σ (C4-N2) | 1.99442 | 1.99459 | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 0.77 | 0.82 | 1.73 | 1.22 | 0.033 | 0.028 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.01184 | 0.01523 | 1.51 | 0.88 | 2.07 | 1.45 | 0.050 | 0.032 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00489 | 0.00811 | 0.55 | - | 1.82 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00621 | 0.00881 | 0.51 | - | 1.83 | - | 0.027 | - |
| σ (C1-O2) | 1.99613 | 1.99643 | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 1.72 | 1.35 | 2.06 | 1.45 | 0.054 | 0.040 |
| π (C1-O2) | 1.99325 | 1.99245 | σ* (C2-C3) | 0.01122 | 0.01680 | 1.02 | 0.77 | 1.18 | 0.77 | 0.031 | 0.022 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01337 | 0.02061 | 1.61 | 1.41 | 1.22 | 0.80 | 0.040 | 0.030 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.15090 | 0.20297 | 0.51 | 0.78 | 0.79 | 0.42 | 0.019 | 0.017 |
| σ (C1-O1) | 1.99581 | 1.99533 | σ* (C2-N1) | 0.01587 | 0.01639 | 1.01 | 1.05 | 1.81 | 1.27 | 0.038 | 0.033 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01863 | 0.02271 | 0.97 | - | 2.23 | - | 0.042 | - |
| σ (O1-H) | 1.98769 | 1.98664 | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 4.71 | 3.64 | 1.63 | 1.11 | 0.079 | 0.058 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01863 | 0.02271 | 1.16 | 0.90 | 1.98 | 1.37 | 0.043 | 0.032 |
| σ (N2-H2A) | 1.99029 | 1.98969 | σ* (C4-O3) | 0.01184 | 0.01523 | 5.53 | 4.90 | 1.85 | 1.28 | 0.090 | 0.069 |
| σ (N2-H2B) | 1.99027 | 1.98966 | σ* (C3-C4) | 0.05112 | 0.06395 | 4.62 | 3.66 | 1.52 | 1.05 | 0.075 | 0.056 |

Tablo 5.36. (Devamı)

| LASN | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.01184 | 0.01523 | 0.72 | 0.55 | 1.83 | 1.27 | 0.033 | 0.024 |
| σ (N1-H1A) | 1.99161 | 1.98862 | σ* (C2-C3) | 0.01122 | 0.01680 | 2.82 | 2.98 | 1.50 | 0.99 | 0.058 | 0.049 |
| σ (N1-H1B) | 1.99276 | 1.99047 | σ* (C2-H) | 0.01337 | 0.02061 | 1.97 | 2.16 | 1.55 | 1.02 | 0.049 | 0.042 |
| | | | σ* (H1C-O4) | - | 0.13226 | - | 1.15 | - | 0.96 | - | 0.030 |
| σ (N1-H1C) | 1.98992 | - | σ* (C2-H) | 0.01337 | 0.02061 | 0.51 | - | 1.54 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 2.37 | - | 1.49 | - | 0.054 | - |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.01587 | 0.01639 | 0.91 | - | 1.42 | - | 0.032 | - |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.00648 | 0.00794 | 0.79 | - | 1.51 | - | 0.031 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01175 | 0.01488 | 0.62 | - | 1.52 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.08575 | - | 0.56 | - | 1.49 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (N3-O5) | 0.06060 | 0.06811 | 0.06 | | 1.68 | | 0.009 | |
| LP(1) O2 | 1.97951 | 1.97870 | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 2.39 | 2.14 | 1.56 | 1.06 | 0.055 | 0.043 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07145 | 0.09833 | 1.54 | 1.43 | 1.62 | 1.05 | 0.045 | 0.035 |
| LP(2) O2 | 1.87848 | 1.84529 | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 26.67 | 18.68 | 1.06 | 0.63 | 0.152 | 0.099 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07145 | 0.09833 | 43.88 | 33.34 | 1.11 | 0.62 | 0.200 | 0.130 |
| LP(1) O1 | 1.97826 | 1.97592 | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | 0.90 | - | 1.47 | - | 0.033 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01863 | 0.02271 | 9.58 | 7.08 | 1.82 | 1.25 | 0.118 | 0.084 |
| LP(2) O1 | 1.86321 | 1.82398 | π* (C1-O2) | 0.15090 | 0.20297 | 63.72 | 42.97 | 0.74 | 0.36 | 0.195 | 0.112 |
| LP(1) O3 | 1.97699 | 1.97648 | σ* (C3-C4) | 0.05112 | 0.06395 | 2.77 | 2.37 | 1.56 | 1.06 | 0.059 | 0.045 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04992 | 0.06366 | 1.23 | 1.19 | 1.71 | 1.15 | 0.041 | 0.033 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01175 | 0.01488 | 0.69 | - | 1.57 | - | 0.030 | - |
| LP(2) O3 | 1.89878 | 1.86862 | σ* (C2-H) | 0.01337 | 0.02061 | 0.57 | 1.94 | 1.10 | 0.63 | 0.023 | 0.098 |
| | | | σ* (C3-C4) | 0.05112 | 0.06395 | 25.52 | 18.46 | 1.07 | 0.63 | 0.149 | 0.098 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04992 | 0.06366 | 32.05 | 24.30 | 1.21 | 0.72 | 0.178 | 0.120 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.15090 | 0.20297 | 0.58 | - | 0.66 | - | 0.018 | - |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00489 | 0.00811 | 0.55 | - | 1.14 | - | 0.023 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01175 | 0.01488 | 1.68 | - | 1.08 | - | 0.039 | - |
| LP(1) N1 | - | 1.84427 | σ* (C2-H) | 0.01337 | 0.02061 | - | 1.75 | - | 0.75 | - | 0.033 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.06076 | 0.08085 | - | 5.96 | - | 0.71 | - | 0.059 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07145 | 0.09833 | - | 0.67 | - | 0.69 | - | 0.020 |
| LP(1) N2 | 1.79073 | 1.74261 | π* (C4-O3) | 0.22268 | 0.28137 | 94.71 | 62.58 | 0.60 | 0.28 | 0.213 | 0.120 |

Tablo 5.36.'dan görüldüğü gibi LASN molekülünün içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karboksilik asit grubunda bulunan σ(O1-H)→ σ*(C2-C1) arasında 0.06076 (e), 4.71 kcal/mol ve 0.08085 (e), 3.64 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→ σ*(C4-O3) arasında ise 0.01184 (e), 5.53 kcal/mol ve 0.01523 (e), 4.90 kcal/mol ve amin grubunda σ(N2-H2B)→ σ*(C3-C4) arasında ise 0.05112 (e), 4.62 kcal/mol ve 0.06395 (e), 3.66 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karboksilik asit grubunda π(C1-O2)→ π*(C1-O2) 0.15090 (e), 0.51 kcal/mol ve 0.20297 (e), 0.78 kcal/mol olarak en yüksek kararlılık enerjisi olarak hesaplanmıştır. LASN molekülünün ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan LP(1) N2→ π* (C4-O3) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.22268 (e), 94.71 kcal/mol ve 0.28137 (e), 62.58 kcal/mol ve karboksilik asit grubunda LP(2) O1→ π*(C1-O2) arasında ise 0.15090 (e), 63.72 kcal/mol ve 0.20297 (e), 42.97 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

LASN molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin (-$NH_3$, -$NH_2$) ve karbonil (C=O) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.37.'de verilmektedir.

Tablo 5.37. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **LASN** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 51.46 | 29.78 | 70.18 | 0.04 | $sp^{2.36}$ | 50.69 | 29.19 | 70.77 | 0.04 | $sp^{2.42}$ |
| | | C3 | 48.54 | 27.22 | 72.65 | 0.13 | $sp^{2.67}$ | 49.31 | 27.86 | 72.11 | 0.04 | $sp^{2.59}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 51.90 | 25.64 | 74.21 | 0.16 | $sp^{2.89}$ | 51.22 | 25.35 | 74.58 | 0.07 | $sp^{2.94}$ |
| | | C1 | 48.10 | 36.69 | 63.20 | 0.11 | $sp^{1.72}$ | 48.78 | 38.12 | 61.84 | 0.04 | $sp^{1.62}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 36.54 | 21.05 | 78.70 | 0.25 | $sp^{3.74}$ | 40.46 | 23.68 | 76.21 | 0.12 | $sp^{3.22}$ |
| | | N1 | 63.46 | 28.97 | 70.97 | 0.06 | $sp^{2.45}$ | 59.54 | 30.92 | 69.03 | 0.05 | $sp^{2.23}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 51.58 | 26.09 | 73.68 | 0.23 | $sp^{2.82}$ | 51.34 | 26.01 | 73.93 | 0.06 | $sp^{2.84}$ |
| | | C4 | 48.42 | 34.99 | 64.97 | 0.04 | $sp^{1.86}$ | 48.66 | 35.87 | 64.10 | 0.03 | $sp^{1.79}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 34.83 | 32.51 | 67.25 | 0.24 | $sp^{2.07}$ | 35.42 | 32.36 | 67.49 | 0.16 | $sp^{2.09}$ |
| | | O3 | 65.17 | 43.09 | 56.75 | 0.16 | $sp^{1.32}$ | 64.58 | 40.35 | 59.52 | 0.13 | $sp^{1.47}$ |

Tablo 5.37. (Devamı)

| LASN | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| | **π** | C4 | 24.24 | 0.01 | 99.03 | 0.96 | p | 28.43 | 0.05 | 99.46 | 0.49 | $sp^{99.99}$ |
| | | O3 | 75.76 | 0.01 | 99.84 | 0.15 | p | 71.57 | 0.06 | 99.82 | 0.11 | $sp^{99.99}$ |
| **C4-N2** | **σ** | C4 | 38.24 | 32.37 | 67.45 | 0.18 | $sp^{2.08}$ | 38.52 | 31.64 | 68.26 | 0.10 | $sp^{2.16}$ |
| | | N2 | 61.76 | 39.31 | 60.59 | 0.10 | $sp^{1.54}$ | 61.48 | 39.61 | 60.33 | 0.06 | $sp^{1.52}$ |
| **C1-O1** | **σ** | C1 | 31.41 | 28.54 | 71.11 | 0.35 | $sp^{2.49}$ | 31.72 | 27.63 | 72.15 | 0.22 | $sp^{2.61}$ |
| | | O1 | 68.59 | 36.03 | 63.84 | 0.13 | $sp^{1.77}$ | 68.28 | 33.75 | 66.15 | 0.09 | $sp^{1.96}$ |
| **O1-H** | **σ** | O1 | 75.28 | 23.47 | 76.41 | 0.12 | $sp^{3.26}$ | 74.96 | 21.46 | 78.44 | 0.09 | $sp^{3.65}$ |
| | | H | 24.72 | 99.83 | 0.17 | - | s | 25.04 | 99.88 | 0.12 | - | s |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 34.40 | 34.35 | 65.41 | 0.24 | $sp^{1.90}$ | 34.75 | 33.94 | 65.89 | 0.17 | $sp^{1.94}$ |
| | | O2 | 65.60 | 43.20 | 56.64 | 0.16 | $sp^{1.31}$ | 65.25 | 40.79 | 59.09 | 0.12 | $sp^{1.45}$ |
| | **π** | C1 | 26.81 | 0.34 | 98.68 | 0.99 | $sp^{99.99}$ | 29.97 | 0.28 | 99.19 | 0.52 | $sp^{99.99}$ |
| | | O2 | 73.16 | 0.55 | 99.27 | 0.18 | $sp^{99.99}$ | 70.03 | 0.49 | 99.38 | 0.13 | $sp^{99.99}$ |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 69.69 | 30.31 | 69.62 | 0.07 | $sp^{2.30}$ | 69.84 | 30.51 | 69.45 | 0.05 | $sp^{2.28}$ |
| | | H | 30.31 | 99.91 | 0.09 | - | s | 30.16 | 99.94 | 0.06 | - | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 70.34 | 29.86 | 70.07 | 0.07 | $sp^{2.35}$ | 70.40 | 29.79 | 70.16 | 0.05 | $sp^{2.36}$ |
| | | H | 29.66 | 99.91 | 0.09 | - | s | 29.60 | 99.94 | 0.06 | - | s |
| **N1-H(1)** | **σ** | N1 | 71.28 | 21.60 | 78.30 | 0.10 | $sp^{3.63}$ | 66.77 | 23.25 | 76.67 | 0.08 | $sp^{3.30}$ |
| | | H | 28.72 | 99.90 | 0.10 | - | s | 30.23 | 99.94 | 0.06 | - | s |
| **N1-H(2)** | **σ** | N1 | 72.17 | 22.59 | 77.31 | 0.10 | $sp^{3.42}$ | 70.82 | 24.15 | 75.76 | 0.08 | $sp^{3.14}$ |
| | | H | 27.83 | 99.88 | 0.12 | - | s | 29.18 | 99.93 | 0.07 | - | s |
| **N1-H(3)** | **σ** | N1 | 77.95 | 26.82 | 73.11 | 0.07 | $sp^{2.73}$ | - | - | - | - | - |
| | | H | 22.05 | 99.82 | 0.18 | - | s | - | - | - | - | - |
| **O4-H** | **σ** | O4 | - | - | - | - | - | 79.88 | 30.08 | 69.85 | 0.07 | $sp^{2.32}$ |
| | | H | - | - | - | - | - | 20.12 | 99.70 | 0.30 | - | s |
| **N3-O5** | **σ** | N3 | 49.66 | 33.34 | 66.36 | 0.30 | $sp^{1.99}$ | 49.52 | 35.66 | 64.22 | 0.13 | $sp^{1.80}$ |
| | | O5 | 50.34 | 24.34 | 75.54 | 0.12 | $sp^{3.10}$ | 50.48 | 23.27 | 76.58 | 0.15 | $sp^{3.29}$ |
| **N3-O4** | **σ** | N3 | 49.40 | 31.74 | 67.95 | 0.31 | $sp^{2.14}$ | 47.90 | 27.82 | 72.02 | 0.16 | $sp^{2.50}$ |
| | | O4 | 50.60 | 22.35 | 77.54 | 0.12 | $sp^{3.47}$ | 52.10 | 18.68 | 81.19 | 0.13 | $sp^{4.35}$ |
| **N3=O6** | **σ** | N3 | 47.79 | 31.13 | 68.52 | 0.34 | $sp^{2.20}$ | 449.30 | 35.94 | 63.94 | 0.13 | $sp^{1.78}$ |
| | | O6 | 52.21 | 24.43 | 75.46 | 0.12 | $sp^{3.09}$ | 50.70 | 24.74 | 75.11 | 0.15 | $sp^{3.04}$ |
| | **π** | N3 | 33.89 | 3.63 | 95.75 | 0.62 | $sp^{26.40}$ | 39.35 | 0.54 | 99.17 | 0.29 | $sp^{99.99}$ |
| | | O6 | 66.11 | 2.84 | 97.04 | 0.13 | $sp^{34.22}$ | 60.65 | 0.22 | 99.62 | 0.16 | $sp^{99.99}$ |

Tablo 5.37.'den görüldüğü gibi LASN molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF metodu ile amin grubunda C2—N1 atomları arasındaki σ bağında C2 atomunda %78.70, $sp^{3.74}$ ve B3LYP metodunda ise nitrik asit molekülünün N3—O4 atomları arasındaki σ bağında O4 atomunda %81.19, $sp^{4.35}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi ise karboksilik asit grubunda C1=O2 çift bağının σ bağında HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla O2 atomunda %56.64, $sp^{1.31}$ ve %59.09, $sp^{1.45}$ olarak hesaplanmıştır.

### 5.7.3. LASP kompleksinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin ($-NH_3$, $-NH_2$), karbonil (C=O) ve nitro ($-NO_2$) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.38.'de verilmektedir.

Tablo 5.38. LASP molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| σ (C5-C6) | 1.97405 | 1.97091 | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 6.18 | 3.85 | 1.78 | 1.26 | 0.094 | 0.062 |
| | | | σ* (C7-H) | 0.00933 | 0.01369 | 2.31 | 1.81 | 1.62 | 1.14 | 0.055 | 0.041 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 1.35 | 1.39 | 1.64 | 1.16 | 0.042 | 0.036 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.00851 | 0.05972 | 2.95 | 2.08 | 1.82 | 1.23 | 0.066 | 0.045 |
| | | | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 4.26 | 3.22 | 1.47 | 0.97 | 0.071 | 0.051 |
| | | | σ* (N3-O6) | 0.04816 | 0.05981 | 2.40 | 2.15 | 1.72 | 1.13 | 0.058 | 0.044 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.16 | - | 1.60 | - | 0.015 | - |
| σ (C5-C10) | 1.97409 | 1.96279 | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 6.07 | 4.27 | 1.76 | 1.28 | 0.093 | 0.066 |
| | | | σ* (C9-H) | 0.00934 | 0.01332 | 2.22 | 2.09 | 1.62 | 1.12 | 0.054 | 0.044 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 1.33 | 1.33 | 1.65 | 1.16 | 0.042 | 0.035 |
| | | | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 3.94 | 3.87 | 1.47 | 0.99 | 0.069 | 0.056 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.00851 | 0.05972 | 3.10 | 1.71 | 1.82 | 1.23 | 0.067 | 0.041 |
| | | | σ* (N5-O9) | 0.04713 | 0.08539 | 2.44 | 1.17 | 1.71 | 1.06 | 0.058 | 0.032 |
| | | | π* (N5-O10) | 0.54311 | 0.53302 | - | 1.98 | - | 0.55 | - | 0.034 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 0.21 | 0.25 | 1.64 | 1.12 | 0.017 | 0.015 |
| σ (C5-O4) | 1.99336 | 1.99196 | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 1.08 | 1.25 | 2.21 | 1.60 | 0.044 | 0.040 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 1.15 | 0.95 | 2.23 | 1.57 | 0.045 | 0.035 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 2.57 | 2.08 | 2.10 | 1.48 | 0.066 | 0.050 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 2.57 | 1.86 | 2.10 | 1.47 | 0.066 | 0.047 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.06 | - | 2.26 | - | 0.010 | - |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | - | 0.25 | - | 1.43 | - | 0.017 |
| π (C5-O4) | 1.98810 | 1.97648 | π* (C9-C10) | 0.30724 | 0.29812 | 3.12 | 4.16 | 0.68 | 0.38 | 0.045 | 0.038 |
| | | | π* (C6-C7) | 0.26790 | 0.34275 | 3.39 | 3.61 | 0.69 | 0.38 | 0.046 | 0.036 |
| | | | π* (C5-O4) | 0.35627 | 0.46344 | 0.84 | 1.29 | 0.70 | 0.36 | 0.024 | 0.022 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.12 | - | 1.21 | - | 0.011 | - |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 0.88 | 1.62 | 1.25 | 0.79 | 0.030 | 0.032 |
| | | | π* (C4-N2) | - | 0.37442 | - | 0.05 | - | 0.32 | - | 0.004 |
| σ (C6-N3) | 1.98748 | 1.98762 | σ* (C7-C8) | 0.01911 | 0.02078 | 1.80 | 1.64 | 1.87 | 1.37 | 0.052 | 0.042 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 1.27 | 0.86 | 1.92 | 1.37 | 0.044 | 0.031 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 0.56 | 1.05 | 1.79 | 1.27 | 0.029 | 0.033 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 1.16 | - | 1.78 | - | 0.041 | - |
| | | | σ* (N3-O6) | 0.04816 | 0.05981 | 0.54 | - | 1.86 | - | 0.028 | - |

Tablo 5.38. (Devamı)

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (N3-O5) | 0.04713 | 0.08539 | 0.52 | - | 1.86 | - | 0.028 | - |
| σ (C8-N4) | 1.98803 | 1.98808 | σ* (C8-C9) | 0.01891 | 0.02116 | 1.46 | 0.76 | 1.90 | 1.35 | 0.047 | 0.029 |
| | | | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 1.26 | 1.18 | 1.92 | 1.39 | 0.044 | 0.036 |
| | | | σ* (C7-C8) | 0.01911 | 0.02078 | 1.34 | 0.97 | 1.89 | 1.37 | 0.045 | 0.033 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 1.14 | 1.34 | 1.93 | 1.37 | 0.042 | 0.038 |
| | | | σ* (N4-O8) | 0.04071 | 0.05541 | 0.68 | - | 1.89 | - | 0.032 | - |
| | | | σ* (N4-O7) | 0.04054 | 0.05425 | 0.68 | - | 1.89 | - | 0.032 | - |
| σ (C10-N5) | 1.98868 | 1.98712 | σ* (C8-C9) | 0.01891 | 0.02116 | 1.69 | 1.61 | 1.90 | 1.36 | 0.051 | 0.042 |
| | | | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 1.09 | 0.84 | 1.91 | 1.41 | 0.041 | 0.031 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 1.05 | 1.33 | 1.80 | 1.29 | 0.039 | 0.037 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 0.62 | - | 1.80 | - | 0.030 | - |
| | | | σ* (N5-O9) | 0.04713 | 0.08539 | 0.51 | - | 1.86 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (N5-O10) | 0.04271 | 0.05296 | 0.60 | - | 1.86 | - | 0.030 | - |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00735 | 0.04251 | - | 0.14 | - | 1.17 | - | 0.012 |
| σ (N3-O6) | 1.99517 | 1.99581 | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 0.60 | 0.66 | 2.16 | 1.54 | 0.032 | 0.029 |
| | | | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 1.29 | 0.86 | 1.98 | 1.37 | 0.046 | 0.031 |
| | | | σ* (N3-O5) | 0.04713 | 0.08539 | 0.81 | - | 2.24 | - | 0.038 | - |
| π (N3-O6) | 1.98994 | 1.98718 | π* (C6-C7) | 0.26790 | 0.34275 | 2.15 | 2.65 | 0.80 | 0.46 | 0.040 | 0.034 |
| | | | π* (N3-O6) | 0.53201 | 0.62606 | 6.18 | 7.45 | 0.64 | 0.33 | 0.065 | 0.053 |
| σ (N3-O5) | 1.99431 | 1.99412 | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 0.52 | 0.64 | 2.30 | 1.63 | 0.031 | 0.029 |
| | | | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 1.27 | 0.78 | 1.99 | 1.37 | 0.046 | 0.030 |
| | | | σ* (N3-O6) | 0.04816 | 0.05981 | 0.61 | - | 2.24 | - | 0.034 | - |
| σ (N5-O9) | 1.99464 | 1.99357 | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 0.55 | - | 2.17 | - | 0.031 | - |
| | | | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 1.36 | 0.81 | 1.99 | 1.35 | 0.047 | 0.030 |
| | | | σ* (N5-O10) | 0.04271 | 0.05296 | 0.59 | - | 2.24 | - | 0.033 | - |
| σ (N5-O10) | 1.99553 | 1.99562 | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 0.54 | - | 2.30 | - | 0.032 | - |
| | | | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 1.35 | 0.98 | 2.00 | 1.40 | 0.047 | 0.034 |
| | | | σ* (N5-O9) | 0.04713 | 0.08539 | 0.63 | - | 2.24 | - | 0.034 | - |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02010 | 0.02228 | 0.05 | - | 1.05 | - | 0.007 | - |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.52 | - | 1.32 | - | 0.023 | - |
| π (N5-O10) | 1.98928 | 1.98986 | π* (C9-C10) | 0.30724 | 0.29812 | 2.74 | - | 0.79 | - | 0.045 | - |
| | | | π* (N5-O10) | 0.54311 | 0.53302 | 5.96 | - | 0.62 | - | 0.064 | - |

Tablo 5.38. (Devamı)

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| | | | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | - | 0.98 | - | 1.40 | - | 0.034 |
| σ (N4-O8) | 1.99536 | 1.99559 | σ* (C7-C8) | 0.01911 | 0.02078 | 0.73 | 0.81 | 2.26 | 1.63 | 0.036 | 0.033 |
| | | | σ* (C8-N4) | 0.07648 | 0.09673 | 1.36 | 0.80 | 2.01 | 1.37 | 0.048 | 0.030 |
| | | | σ* (N4-O7) | 0.04054 | 0.05425 | 0.76 | - | 2.26 | - | 0.037 | - |
| σ (N4-O7) | 1.99538 | 1.99557 | σ* (C8-C9) | 0.01891 | 0.02116 | 0.72 | 0.79 | 2.27 | 1.61 | 0.036 | 0.032 |
| | | | σ* (C8-N4) | 0.07648 | 0.09673 | 1.37 | 0.83 | 2.01 | 1.38 | 0.048 | 0.031 |
| | | | σ* (N4-O8) | 0.04071 | 0.05541 | 0.76 | - | 2.26 | - | 0.037 | - |
| π (N4-O7) | 1.99061 | 1.98698 | π* (N4-O7) | 0.55560 | 0.65074 | 6.41 | 8.08 | 0.61 | 0.31 | 0.066 | 0.055 |
| LP(1) C8 | 1.27339 | 1.14944 | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 135.37 | 71.29 | 0.32 | 0.16 | 0.208 | 0.11 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 115.69 | 81.83 | 0.33 | 0.15 | 0.199 | 0.116 |
| | | | σ* (N4-O8) | 0.04071 | 0.05541 | 159.43 | 524.62 | 0.16 | 0.02 | 0.150 | 0.089 |
| LP(1) O4 | 1.97018 | 1.95899 | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 2.26 | 4.36 | 1.66 | 1.15 | 0.055 | 0.063 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 2.31 | - | 1.66 | - | 0.056 | - |
| | | | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | 0.10 | - | 1.49 | - | 0.011 | - |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 3.61 | 1.05 | 1.62 | 1.07 | 0.068 | 0.030 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 5.03 | 8.78 | 1.65 | 1.10 | 0.082 | 0.088 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00762 | 0.01050 | 0.13 | 0.12 | 1.61 | 1.07 | 0.013 | 0.010 |
| LP(2) O4 | 1.91019 | 1.88227 | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 24.81 | 13.85 | 1.17 | 0.75 | 0.153 | 0.090 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 25.18 | 18.87 | 1.16 | 0.74 | 0.154 | 0.107 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 2.81 | 0.25 | 1.12 | 0.67 | 0.051 | 0.012 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 2.26 | 11.47 | 1.16 | 0.70 | 0.047 | 0.081 |
| LP(1) O6 | 1.98259 | 1.98232 | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 5.34 | 4.03 | 1.61 | 1.09 | 0.084 | 0.060 |
| | | | σ* (N3-O5) | 0.04713 | 0.08539 | 2.91 | 2.46 | 1.86 | 1.21 | 0.066 | 0.049 |
| LP(2) O6 | 1.92401 | 1.89694 | σ* (C5-C6) | 0.05176 | 0.05972 | 0.68 | 0.52 | 1.21 | 0.76 | 0.026 | 0.018 |
| | | | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 16.55 | 11.96 | 1.03 | 0.58 | 0.117 | 0.075 |
| | | | σ* (N3-O5) | 0.04713 | 0.08539 | 25.54 | 19.35 | 1.28 | 0.70 | 0.163 | 0.105 |
| LP(1) O5 | 1.98232 | 1.98114 | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 5.49 | 4.24 | 1.61 | 1.10 | 0.085 | 0.062 |
| | | | σ* (N3-O6) | 0.04816 | 0.05981 | 2.69 | 1.93 | 1.87 | 1.23 | 0.064 | 0.044 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04109 | 0.04563 | - | 0.14 | - | 1.30 | - | 0.012 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 0.42 | 0.71 | 1.78 | 1.22 | 0.024 | 0.027 |
| LP(2) O5 | 1.92554 | 1.90552 | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 0.61 | 0.58 | 1.34 | 0.85 | 0.026 | 0.020 |
| | | | σ* (C6-N3) | 0.07352 | 0.09068 | 16.20 | 10.57 | 1.03 | 0.59 | 0.115 | 0.070 |

Tablo 5.38. (Devamı)

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| | | | σ* (N3-O6) | 0.04816 | 0.05981 | 25.24 | 18.63 | 1.29 | 0.72 | 0.162 | 0.104 |
| | | | π* (N3-O6) | 0.53201 | 0.62606 | 1.27 | 1.19 | 0.50 | 0.17 | 0.025 | 0.015 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04109 | 0.04563 | - | 1.12 | - | 0.80 | - | 0.009 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 0.41 | 1.22 | 1.20 | 0.71 | 0.020 | 0.027 |
| LP(3) O5 | 1.50394 | 1.47208 | σ* (N3-O6) | 0.04816 | 0.05981 | 0.74 | - | 1.16 | - | 0.030 | - |
| | | | π* (N3-O6) | 0.53201 | 0.62606 | 266.89 | 145.37 | 0.37 | 0.15 | 0.283 | 0.137 |
| | | | σ* (N3-O5) | 0.04713 | 0.08539 | 6.07 | 4.12 | 1.16 | 0.69 | 0.085 | 0.054 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 0.25 | 0.27 | 1.08 | 0.70 | 0.017 | 0.014 |
| LP(1) O9 | 1.98267 | 1.97550 | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 5.28 | 2.55 | 1.62 | 1.10 | 0.084 | 0.048 |
| | | | σ* (N5-O10) | 0.04271 | 0.05296 | 2.70 | 4.26 | 1.87 | 1.26 | 0.064 | 0.066 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00735 | 0.04251 | - | 2.79 | - | 1.17 | - | 0.051 |
| LP(2) O9 | 1.92591 | 1.90266 | σ* (C5-C10) | 0.05176 | 0.05972 | 0.67 | - | 1.22 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 15.87 | 11.63 | 1.04 | 0.61 | 0.115 | 0.075 |
| | | | σ* (N5-O10) | 0.04271 | 0.05296 | 24.62 | 13.62 | 1.29 | 0.76 | 0.160 | 0.092 |
| | | | π* (N5-O10) | 0.54311 | 0.53302 | 0.68 | - | 0.48 | - | 0.019 | - |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06428 | 0.07902 | - | 0.06 | - | 0.69 | - | 0.006 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00735 | 0.04251 | - | 6.05 | - | 0.68 | - | 0.058 |
| LP(3) O9 | 1.51797 | 1.48462 | σ* (N5-O9) | 0.04713 | 0.08539 | 5.73 | 8.52 | 1.16 | 0.67 | 0.082 | 0.076 |
| | | | π* (N5-O10) | 0.54311 | 0.53302 | 265.38 | 137.61 | 0.36 | 0.17 | 0.281 | 0.135 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00735 | 0.04251 | - | 3.68 | - | 0.65 | - | 0.050 |
| LP(1) O10 | 1.98234 | 1.98161 | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 5.46 | 4.20 | 1.62 | 1.10 | 0.085 | 0.062 |
| | | | σ* (N5-O9) | 0.04713 | 0.08539 | 2.75 | 2.63 | 1.87 | 1.19 | 0.064 | 0.051 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.76 | - | 1.76 | - | 0.033 | - |
| LP(2) O10 | 1.92916 | 1.89202 | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 0.62 | - | 1.34 | - | 0.026 | - |
| | | | π* (C9-C10) | 0.30724 | 0.29812 | - | 0.94 | - | 0.33 | - | 0.016 |
| | | | σ* (C10-N5) | 0.07068 | 0.08449 | 15.69 | 11.39 | 1.04 | 0.59 | 0.114 | 0.074 |
| | | | σ* (N5-O9) | 0.04713 | 0.08539 | 24.85 | 20.98 | 1.29 | 0.68 | 0.161 | 0.107 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.37 | - | 1.18 | - | 0.019 | - |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06428 | 0.07902 | - | 0.05 | - | 0.67 | - | 0.005 |
| LP(1) O8 | 1.98229 | 1.98212 | σ* (C8-N4) | 0.07648 | 0.09673 | 5.74 | 4.18 | 1.62 | 1.09 | 0.087 | 0.062 |
| | | | σ* (N4-O7) | 0.04054 | 0.05425 | 2.66 | 2.26 | 1.87 | 1.23 | 0.063 | 0.047 |
| LP(2) O8 | 1.92349 | 1.90128 | σ* (C9-C10) | 0.01525 | 0.01800 | 0.65 | 0.56 | 1.32 | 0.87 | 0.027 | 0.020 |

Tablo 5.38. (Devamı)

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| | | | σ* (C7-C8) | 0.01911 | 0.02078 | 0.92 | 0.71 | 1.29 | 0.84 | 0.031 | 0.022 |
| | | | σ* (C8-N4) | 0.07648 | 0.09673 | 16.11 | 11.41 | 1.04 | 0.58 | 0.116 | 0.073 |
| | | | σ* (N4-O7) | 0.04054 | 0.05425 | 25.62 | 18.75 | 1.29 | 0.72 | 0.164 | 0.105 |
| LP(3) O8 | 1.52646 | 1.47189 | π* (N4-O7) | 0.55560 | 0.65074 | 268.15 | 156.96 | 0.35 | 0.14 | 0.281 | 0.137 |
| LP(1) O7 | 1.98223 | 1.98206 | σ* (C8-N4) | 0.07648 | 0.09673 | 5.75 | 4.21 | 1.62 | 1.09 | 0.088 | 0.062 |
| | | | σ* (N4-O8) | 0.04071 | 0.05541 | 2.66 | 2.32 | 1.87 | 1.22 | 0.063 | 0.048 |
| LP(2) O7 | 1.92351 | 1.89888 | σ* (C8-C9) | 0.01891 | 0.02116 | 0.91 | 0.70 | 1.31 | 0.82 | 0.031 | 0.022 |
| | | | σ* (C8-N4) | 0.07648 | 0.09673 | 16.11 | 11.71 | 1.04 | 0.58 | 0.116 | 0.074 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.01538 | 0.01750 | 0.64 | 0.53 | 1.34 | 0.84 | 0.027 | 0.019 |
| | | | σ* (N4-O8) | 0.04071 | 0.05541 | 25.72 | 19.04 | 1.29 | 0.71 | 0.164 | 0.105 |
| σ (C1-C2) | 1.97540 | 1.97372 | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | 0.99 | 0.61 | 1.50 | 0.99 | 0.035 | 0.022 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00869 | 0.01080 | 1.38 | 1.15 | 1.52 | 1.05 | 0.041 | 0.031 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.02012 | 0.02628 | 1.48 | 0.91 | 1.83 | 1.26 | 0.047 | 0.030 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00735 | 0.04251 | 3.47 | 3.21 | 1.57 | 1.05 | 0.066 | 0.052 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.00615 | 0.00670 | 2.41 | 0.94 | 1.47 | 1.00 | 0.053 | 0.027 |
| σ (C2-N1) | 1.99221 | 1.99213 | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 0.95 | 0.72 | 1.74 | 1.20 | 0.037 | 0.026 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06428 | 0.07902 | 2.05 | 1.72 | 1.69 | 1.16 | 0.053 | 0.041 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.01040 | 0.02354 | 0.52 | - | 1.60 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.04265 | 0.16476 | 0.76 | - | 1.59 | - | 0.031 | - |
| σ (C3-C4) | 1.98035 | 1.97882 | σ* (C2-H) | 0.01291 | 0.01513 | 1.86 | 1.14 | 1.46 | 1.03 | 0.047 | 0.031 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.01668 | 0.01134 | 1.09 | 0.56 | 1.58 | 1.08 | 0.037 | 0.022 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | 0.66 | - | 1.71 | - | 0.030 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04109 | 0.04563 | 0.57 | 0.78 | 1.68 | 1.19 | 0.028 | 0.027 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00762 | 0.01050 | 4.05 | 3.37 | 1.56 | 1.07 | 0.071 | 0.054 |
| σ (C4-O3) | 1.99257 | 1.99363 | σ* (C3-C4) | 0.04645 | 0.04965 | 0.63 | - | 1.95 | - | 0.032 | - |
| | | | π* (C1-O2) | 0.16449 | 0.23409 | 1.71 | - | 1.54 | - | 0.049 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04109 | 0.04563 | 1.76 | 1.20 | 2.15 | 1.56 | 0.055 | 0.039 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 1.29 | 1.41 | 2.08 | 1.47 | 0.046 | 0.041 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.04265 | 0.16476 | - | 3.43 | - | 1.28 | - | 0.062 |
| π (C4-O3) | 1.98957 | - | σ* (C3-H3A) | 0.00869 | 0.01080 | 1.18 | - | 1.19 | - | 0.033 | - |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | 1.41 | - | 1.43 | - | 0.040 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.28294 | - | 1.61 | - | 0.79 | - | 0.034 | - |

Tablo 5.38. (Devamı)

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| σ (C4-N2) | 1.99352 | 1.99267 | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | 0.59 | - | 1.73 | - | 0.029 | - |
| | | | σ* (C3-C4) | 0.04645 | 0.04965 | 0.52 | 0.66 | 1.76 | 1.24 | 0.027 | 0.026 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | 1.70 | 1.02 | 2.00 | 1.39 | 0.052 | 0.034 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.01705 | 0.05379 | 0.91 | 0.75 | 1.90 | 1.33 | 0.037 | 0.029 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00762 | 0.01050 | 0.61 | - | 1.85 | - | 0.030 | - |
| π (C4-N2) | - | 1.98708 | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | - | 1.13 | - | 0.68 | - | 0.025 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00869 | 0.01080 | - | 1.51 | - | 0.74 | - | 0.030 |
| | | | π* (C4-N2) | - | 0.37442 | - | 2.38 | - | 0.34 | - | 0.028 |
| | | | π* (C5-O4) | 0.35627 | 0.46344 | - | 0.06 | - | 0.05 | - | 0.002 |
| σ (C1-O2) | 1.99610 | 1.99658 | σ* (C1-C2) | | | 1.32 | 0.99 | 2.03 | 1.43 | 0.047 | 0.034 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06428 | 0.07902 | 0.79 | 0.63 | 2.14 | 1.50 | 0.037 | 0.028 |
| π (C1-O2) | 1.99257 | 1.98920 | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | 0.91 | 1.28 | 1.19 | 0.73 | 0.029 | 0.027 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01291 | 0.01513 | 1.66 | 1.25 | 1.20 | 0.78 | 0.040 | 0.028 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.16449 | 0.23409 | 0.57 | 0.84 | 0.78 | 0.40 | 0.020 | 0.017 |
| σ (C1-O1) | 1.99555 | 1.99477 | σ* (C2-N1) | 0.02010 | 0.02228 | 0.87 | 1.04 | 1.77 | 1.22 | 0.035 | 0.032 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.02012 | 0.02628 | 1.32 | 1.05 | 2.24 | 1.58 | 0.049 | 0.036 |
| σ (O1-H) | 1.98582 | 1.98122 | σ* (C1-C2) | 0.06339 | 0.08185 | 5.33 | 3.60 | 1.60 | 1.08 | 0.083 | 0.057 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.02012 | 0.02628 | 1.21 | 0.58 | 1.96 | 0.75 | 0.043 | 0.020 |
| σ (N2-H2A) | 1.98697 | 1.98278 | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | 6.15 | 6.15 | 1.73 | 1.16 | 0.093 | 0.075 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.28294 | - | 1.42 | - | 1.09 | - | 0.038 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04109 | 0.04563 | 0.84 | 0.88 | 1.70 | 1.19 | 0.034 | 0.029 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.00851 | 0.05972 | 0.06 | 0.16 | 1.82 | 1.22 | 0.009 | 0.013 |
| | | | π* (C5-O4) | 0.35627 | 0.46344 | 0.11 | 0.28 | 1.08 | 0.68 | 0.011 | 0.014 |
| σ (N2-H2B) | 1.98800 | 1.98437 | σ* (C3-C4) | 0.04645 | 0.04965 | 5.58 | 5.01 | 1.49 | 1.01 | 0.082 | 0.064 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | 0.85 | 0.94 | 1.72 | 1.16 | 0.034 | 0.030 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.00851 | 0.05972 | - | 0.06 | - | 1.22 | - | 0.007 |
| σ (N1-H1A) | 1.99352 | 1.99149 | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | 1.80 | 0.91 | 1.56 | 1.02 | 0.047 | 0.027 |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.06339 | 0.08185 | 0.80 | 1.14 | 1.52 | 1.02 | 0.032 | 0.031 |
| σ (N1-H1B) | 1.99198 | 1.98791 | σ* (C2-H) | 0.01291 | 0.01513 | 1.91 | 0.94 | 1.56 | 1.02 | 0.049 | 0.028 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02010 | 0.02228 | 0.74 | - | 1.41 | - | 0.029 | - |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.01040 | 0.02354 | 0.51 | - | 1.53 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C2-C3) | 0.01117 | 0.01752 | - | 1.05 | - | 0.96 | - | 0.028 |

Tablo 5.38. (Devamı)

| LASP | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.04265 | 0.16476 | - | 1.38 | - | 0.90 | - | 0.033 |
| σ (N1-H1C) | 1.99374 | 1.99306 | σ* (C2-H) | 0.01291 | 0.01513 | 0.77 | 0.91 | 1.57 | 1.09 | 0.031 | 0.028 |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.06339 | 0.08185 | 1.46 | - | 1.53 | - | 0.043 | - |
| LP(1) O2 | 1.97954 | 1.97766 | σ* (C1-C2) | 0.06339 | 0.08185 | 2.39 | 2.23 | 1.55 | 1.04 | 0.055 | 0.044 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06428 | 0.07902 | 1.36 | 1.62 | 1.66 | 1.11 | 0.043 | 0.038 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.01040 | 0.02354 | - | 0.57 | - | 1.05 | - | 0.022 |
| LP(2) O2 | 1.88075 | 1.84224 | σ* (C1-C2) | 0.06339 | 0.08185 | 27.00 | 19.79 | 1.05 | 0.61 | 0.152 | 0.100 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06428 | 0.07902 | 40.37 | 28.60 | 1.15 | 0.68 | 0.195 | 0.127 |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.01040 | 0.02354 | 1.53 | 3.38 | 1.06 | 0.62 | 0.037 | 0.042 |
| LP(1) O1 | 1.97562 | 1.96449 | σ* (C1-C2) | 0.06339 | 0.08185 | 1.11 | 0.95 | 1.43 | 0.91 | 0.036 | 0.026 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.02012 | 0.02628 | 10.81 | 10.37 | 1.80 | 1.18 | 0.125 | 0.099 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02010 | 0.02228 | - | 0.71 | - | 0.82 | - | 0.022 |
| LP(2) O1 | 1.84181 | 1.78227 | σ* (C1-O2) | 0.02012 | 0.02628 | 0.59 | - | 1.46 | - | 0.027 | - |
| | | | π* (C1-O2) | 0.16449 | 0.23409 | 72.48 | 52.82 | 0.72 | 0.33 | 0.204 | 0.119 |
| LP(1) O3 | 1.97067 | 1.96051 | σ* (C3-C4) | 0.04645 | 0.04965 | 5.40 | 6.61 | 1.54 | 0.98 | 0.082 | 0.072 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.04265 | 0.16476 | 5.11 | 9.63 | 1.49 | 0.88 | 0.078 | 0.085 |
| LP(2) O3 | 1.89152 | 1.79486 | σ* (C3-C4) | 0.04645 | 0.04965 | 17.78 | 6.24 | 1.10 | 0.73 | 0.127 | 0.063 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04109 | 0.04563 | 26.91 | 15.16 | 1.31 | 0.91 | 0.170 | 0.109 |
| | | | π* (C4-N2) | - | 0.37442 | - | 0.60 | - | 0.36 | - | 0.014 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.04265 | 0.16476 | 20.93 | 69.74 | 1.05 | 0.63 | 0.134 | 0.189 |
| LP(3) O3 | - | 1.62492 | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | - | 2.16 | - | 0.79 | - | 0.041 |
| | | | π* (C4-N2) | - | 0.37442 | - | 96.97 | - | 0.26 | - | 0.142 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.04265 | 0.16476 | - | 13.56 | - | 0.54 | - | 0.080 |
| LP(1) N2 | 1.70703 | - | σ* (C4-O3) | 0.03294 | 0.02440 | 3.87 | - | 1.21 | - | 0.066 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.28294 | - | 113.39 | - | 0.57 | - | 0.227 | - |

Tablo 5.38.'den görüldüğü gibi LASP molekülünün içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla, Asparajin zincirinde; amin ve karbonil fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→ σ*(C4-O3) arasında 0.03294 (e), 6.15 kcal/mol ve 0.02440 (e), 6.15 kcal/mol ve yine amin grubunda σ(N2-H2B)→ σ*(C3-C4) arasında 0.04645 (e), 5.58 kcal/mol ve 0.04965 (e), 5.01 kcal/mol, pikrik asit halkasında; karbonil grubunda bulunan σ(C5-C6)→ σ*(C6-C7) arasında 0.01538 (e), 6.18 kcal/mol ve 0.01750 (e), 3.85 kcal/mol ve karbonil grubunda σ (C5-C10)→ σ*(C9-C10) arasında ise 0.01525 (e), 6.07 kcal/mol ve 0.01800 (e), 4.27 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla, Asparajin zincirinde karbonil grubunda π(C4-O3)→ π*(C4-O3) 0.28294 (e), 1.61 kcal/mol ve B3LYP metodunda ise hesaplama yapılamamıştır, karbonil ve amin grubunda π(C4-N2)→ π*(C4-N2) arasında ise HF metodunda hesaplama yapılamamıştır ve 0.37442 (e), 2.38 kcal/mol ve pikrik asit halkasında ise nitro grubunda π(N4-O7)→ π*(N4-O7) 0.55560 (e), 6.41 kcal/mol ve 0.65074 (e), 8.08 kcal/mol ve diğer nitro grubunda ise π(N3-O6)→ π*(N3-O6) 0.53201 (e), 6.18 kcal/mol ve 0.62606 (e), 7.45 kcal/mol en yüksek kararlılık enerjileri olarak hesaplanmıştır. LASP molekülünün Asparajin zincirinde ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan LP(1) N2→ π*(C4-O3) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF metodunda 0.28294 (e), 113.39 kcal/molve B3LYP metodunda ise hesaplanmamıştır. Karboksilik asit grubunda ise LP(2) O1→ π*(C1-O2) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.16449 (e), 72.48 kcal/mol ve 0.23409 (e), 52.82 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Molekülün pikrik asit halkasında nitro gruplarında bulunan ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, LP(3) O8→ π*(N4-O7) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.55560 (e), 268.15 kcal/mol ve 0.65074 (e), 156.96 kcal/mol, LP(3) O5→ π*(N3-O6) arasında 0.53201 (e), 266.89 kcal/mol ve 0.62606 (e), 145.37 kcal/mol ve LP(3) O9→ π*(N5-O10) arasında ise 0.54311 (e), 265.38 kcal/mol ve 0.53302 (e), 137.61 kcal/mol ve olarak hesaplanmıştır. Pikrik Asit halkasında bulunan C8 atomu için LP(1) C8→ σ*(N4-O8) arasında elektron sayısı ve

$E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.04070 (e), 159.43 kcal/mol ve 0.05541 (e), 524.62 kcal/mol, LP(1) C8→ σ*(C9-C10) arasında 0.01525 (e), 135.37 kcal/mol ve 0.01800 (e), 71.29 kcal/mol ve LP(1) C8→ σ*(C6-C7) arasında ise 0.01538 (e), 115.69kcal/mol ve 0.01750 (e), 81.83 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

LASP molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin ($-NH_3$, $-NH_2$), karbonil (C=O) ve nitro ($-NO_2$) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.39.'da verilmektedir.

Tablo 5.39. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **LASP** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C9-C8** | **σ** | C9 | 49.42 | 35.03 | 64.78 | 0.20 | $sp^{1.85}$ | 49.73 | 34.52 | 65.44 | 0.05 | $sp^{1.90}$ |
| | | C8 | 50.58 | 37.41 | 62.56 | 0.03 | $sp^{1.67}$ | 50.27 | 36.94 | 63.02 | 0.04 | $sp^{1.71}$ |
| **C9=C10** | **σ** | C9 | 49.58 | 35.29 | 64.52 | 0.19 | $sp^{1.83}$ | 49.62 | 35.55 | 64.41 | 0.04 | $sp^{1.81}$ |
| | | C10 | 50.42 | 38.86 | 61.11 | 0.03 | $sp^{1.57}$ | 50.38 | 40.50 | 59.47 | 0.03 | $sp^{1.47}$ |
| | **π** | C9 | 33.67 | 0.03 | 99.79 | 0.17 | $sp^{99.99}$ | 41.94 | 0.03 | 99.89 | 0.09 | $sp^{99.99}$ |
| | | C10 | 66.38 | 0.05 | 99.94 | 0.01 | $sp^{99.99}$ | 58.06 | 0.09 | 99.89 | 0.02 | $sp^{99.99}$ |
| **C8-C7** | **σ** | C8 | 50.64 | 37.09 | 62.88 | 0.03 | $sp^{1.70}$ | 50.51 | 37.85 | 62.11 | 0.03 | $sp^{1.64}$ |
| | | C7 | 49.36 | 34.60 | 65.21 | 0.19 | $sp^{1.88}$ | 49.49 | 35.12 | 64.83 | 0.05 | $sp^{1.85}$ |
| **C8-N4** | **σ** | C8 | 36.95 | 25.41 | 74.46 | 0.14 | $sp^{2.93}$ | 37.52 | 25.08 | 74.81 | 0.12 | $sp^{2.98}$ |
| | | N4 | 63.05 | 35.67 | 64.21 | 0.12 | $sp^{1.80}$ | 62.48 | 36.25 | 63.71 | 0.04 | $sp^{1.76}$ |
| **C7=C6** | **σ** | C7 | 49.64 | 35.65 | 64.16 | 0.19 | $sp^{1.80}$ | 49.66 | 35.10 | 64.85 | 0.04 | $sp^{1.85}$ |
| | | C6 | 50.36 | 39.25 | 60.71 | 0.03 | $sp^{1.55}$ | 50.34 | 38.80 | 61.17 | 0.04 | $sp^{1.58}$ |
| | **π** | C7 | 35.20 | 0.02 | 99.79 | 0.19 | $sp^{99.99}$ | 40.47 | 0.04 | 99.88 | 0.08 | $sp^{99.99}$ |
| | | C6 | 64.80 | 0.04 | 99.94 | 0.02 | $sp^{99.99}$ | 59.53 | 0.04 | 99.94 | 0.02 | $sp^{99.99}$ |
| **C6-C5** | **σ** | C6 | 52.08 | 36.37 | 63.54 | 0.09 | $sp^{1.75}$ | 51.25 | 36.59 | 63.37 | 0.04 | $sp^{1.73}$ |
| | | C5 | 47.92 | 33.83 | 66.07 | 0.10 | $sp^{1.95}$ | 48.75 | 35.07 | 64.89 | 0.04 | $sp^{1.85}$ |
| **C6-N3** | **σ** | C6 | 36.33 | 24.23 | 75.63 | 0.15 | $sp^{3.12}$ | 37.06 | 24.44 | 75.44 | 0.12 | $sp^{3.09}$ |
| | | N3 | 63.67 | 35.50 | 64.38 | 0.12 | $sp^{1.81}$ | 62.94 | 36.46 | 63.51 | 0.04 | $sp^{1.74}$ |
| **C5-C10** | **σ** | C5 | 47.78 | 34.04 | 65.86 | 0.10 | $sp^{1.93}$ | 48.32 | 33.31 | 66.65 | 0.04 | $sp^{2.00}$ |
| | | C10 | 52.22 | 36.73 | 63.16 | 0.08 | $sp^{1.72}$ | 51.68 | 36.45 | 63.51 | 0.04 | $sp^{1.74}$ |
| **C5=O4** | **σ** | C5 | 35.55 | 31.68 | 68.09 | 0.22 | $sp^{2.15}$ | 36.03 | 31.08 | 68.77 | 0.15 | $sp^{2.21}$ |
| | | O4 | 64.45 | 43.16 | 56.69 | 0.16 | $sp^{1.31}$ | 63.97 | 39.13 | 60.76 | 0.11 | $sp^{1.55}$ |
| | **π** | C5 | 22.70 | 0.05 | 99.15 | 0.80 | $sp^{99.99}$ | 25.71 | 0.21 | 99.40 | 0.40 | $sp^{99.99}$ |
| | | O4 | 77.30 | 0.06 | 99.82 | 0.12 | $sp^{99.99}$ | 74.29 | 0.16 | 99.75 | 0.08 | $sp^{99.99}$ |
| **C10-N5** | **σ** | C10 | 35.99 | 24.24 | 75.62 | 0.14 | $sp^{3.12}$ | 36.01 | 22.85 | 77.02 | 0.13 | $sp^{3.37}$ |
| | | N5 | 64.01 | 36.17 | 63.70 | 0.13 | $sp^{1.76}$ | 63.99 | 37.27 | 62.70 | 0.03 | $sp^{1.68}$ |
| **N3=O6** | **σ** | N3 | 48.77 | 32.00 | 67.69 | 0.31 | $sp^{2.12}$ | 49.09 | 31.80 | 68.06 | 0.14 | $sp^{2.14}$ |
| | | O6 | 51.23 | 27.39 | 75.51 | 0.10 | $sp^{2.65}$ | 50.91 | 24.43 | 75.43 | 0.14 | $sp^{3.09}$ |
| | **π** | N3 | 33.64 | 0.21 | 99.21 | 0.59 | $sp^{99.99}$ | 39.59 | 0.10 | 99.64 | 0.26 | $sp^{99.99}$ |
| | | O6 | 66.36 | 0.41 | 99.46 | 0.13 | $sp^{99.99}$ | 60.41 | 0.26 | 99.59 | 0.14 | $sp^{99.99}$ |
| **N3-O5** | **σ** | N3 | 48.73 | 32.07 | 67.62 | 0.31 | $sp^{2.11}$ | 48.85 | 31.43 | 68.43 | 0.14 | $sp^{2.18}$ |

Tablo 5.39. (Devamı)

| LASP | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| | | O5 | 51.27 | 27.67 | 72.22 | 0.10 | $sp^{2.61}$ | 51.15 | 24.52 | 75.34 | 0.14 | $sp^{3.07}$ |
| **N5-O9** | **σ** | N5 | 48.79 | 31.69 | 67.99 | 0.32 | $sp^{2.15}$ | 48.40 | 30.73 | 69.12 | 0.15 | $sp^{2.25}$ |
| | | O9 | 51.21 | 27.25 | 72.65 | 0.10 | $sp^{2.67}$ | 51.60 | 23.13 | 76.74 | 0.13 | $sp^{3.32}$ |
| **N5=O10** | **σ** | N5 | 48.75 | 31.94 | 67.76 | 0.31 | $sp^{2.12}$ | 48.64 | 31.38 | 68.48 | 0.14 | $sp^{2.18}$ |
| | | O10 | 51.25 | 28.00 | 71.91 | 0.09 | $sp^{2.57}$ | 51.36 | 25.59 | 74.27 | 0.14 | $sp^{2.90}$ |
| | **π** | N5 | 37.62 | 0.05 | 99.93 | 0.62 | $sp^{99.99}$ | 41.85 | 0.60 | 99.13 | 0.27 | $sp^{99.99}$ |
| | | O10 | 67.33 | 0.17 | 99.71 | 0.12 | $sp^{99.99}$ | 58.15 | 0.06 | 99.78 | 0.16 | $sp^{99.99}$ |
| **N4-O8** | **σ** | N4 | 49.14 | 32.05 | 67.66 | 0.30 | $sp^{2.11}$ | 49.28 | 31.70 | 68.17 | 0.13 | $sp^{2.15}$ |
| | | O8 | 50.86 | 27.66 | 72.23 | 0.11 | $sp^{2.61}$ | 50.72 | 24.45 | 75.41 | 0.14 | $sp^{3.08}$ |
| **N4=O7** | **σ** | N4 | 49.11 | 32.84 | 67.66 | 0.30 | $sp^{2.11}$ | 49.29 | 31.82 | 68.05 | 0.13 | $sp^{2.14}$ |
| | | O7 | 50.89 | 27.72 | 72.17 | 0.11 | $sp^{2.60}$ | 50.71 | 24.58 | 75.28 | 0.14 | $sp^{3.06}$ |
| | **π** | N4 | 32.74 | 0.00 | 99.43 | 0.57 | p | 39.04 | 0.00 | 99.75 | 0.25 | p |
| | | O7 | 67.26 | 0.00 | 99.87 | 0.13 | p | 60.96 | 0.00 | 99.86 | 0.14 | p |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 53.24 | 31.15 | 68.82 | 0.04 | $sp^{2.21}$ | 52.04 | 29.53 | 70.43 | 0.03 | $sp^{2.38}$ |
| | | C3 | 46.76 | 25.69 | 74.15 | 0.16 | $sp^{2.89}$ | 47.96 | 26.26 | 73.70 | 0.04 | $sp^{2.81}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 52.45 | 25.71 | 74.14 | 0.16 | $sp^{2.88}$ | 52.84 | 25.70 | 74.23 | 0.07 | $sp^{2.89}$ |
| | | C1 | 47.55 | 35.57 | 64.31 | 0.12 | $sp^{1.81}$ | 47.16 | 35.16 | 64.79 | 0.05 | $sp^{1.84}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 34.41 | 19.52 | 80.22 | 0.26 | $sp^{4.11}$ | 36.97 | 20.70 | 79.17 | 0.13 | $sp^{3.82}$ |
| | | N1 | 65.59 | 29.07 | 70.87 | 0.05 | $sp^{2.44}$ | 63.03 | 28.13 | 71.84 | 0.03 | $sp^{2.55}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 51.84 | 25.80 | 73.97 | 0.23 | $sp^{2.87}$ | 51.41 | 26.14 | 73.80 | 0.06 | $sp^{2.82}$ |
| | | C4 | 48.16 | 34.31 | 65.65 | 0.04 | $sp^{1.91}$ | 48.59 | 35.01 | 64.96 | 0.03 | $sp^{1.86}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 34.03 | 29.90 | 69.80 | 0.30 | $sp^{2.33}$ | 34.77 | 30.38 | 69.42 | 0.20 | $sp^{2.28}$ |
| | | O3 | 65.97 | 39.52 | 60.33 | 0.15 | $sp^{1.53}$ | 65.23 | 37.93 | 61.96 | 0.10 | $sp^{1.63}$ |
| | **π** | C4 | 21.65 | 1.58 | 97.44 | 0.98 | $sp^{61.54}$ | - | - | - | - | - |
| | | O3 | 78.35 | 2.07 | 97.80 | 0.13 | $sp^{47.27}$ | - | - | - | - | - |
| **C4=N2** | **σ** | C4 | 38.99 | 34.07 | 65.77 | 0.16 | $sp^{1.93}$ | 39.62 | 33.98 | 65.94 | 0.08 | $sp^{1.94}$ |
| | | N2 | 61.01 | 38.62 | 61.27 | 0.10 | $sp^{1.59}$ | 60.38 | 37.53 | 62.40 | 0.07 | $sp^{1.66}$ |
| | **π** | C4 | - | - | - | - | - | 24.83 | 0.46 | 99.21 | 0.34 | $sp^{99.99}$ |
| | | N2 | - | - | - | - | - | 75.17 | 1.06 | 98.90 | 0.04 | $sp^{93.11}$ |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 34.52 | 34.15 | 65.60 | 0.25 | $sp^{1.92}$ | 35.14 | 34.56 | 65.28 | 0.16 | $sp^{1.89}$ |
| | | O2 | 65.48 | 42.54 | 57.30 | 0.16 | $sp^{1.35}$ | 64.86 | 40.30 | 59.58 | 0.12 | $sp^{1.48}$ |
| | **π** | C1 | 26.27 | 0.38 | 98.61 | 1.01 | $sp^{99.99}$ | 29.63 | 0.00 | 99.47 | 0.52 | p |
| | | O2 | 73.73 | 0.53 | 99.29 | 0.18 | $sp^{99.99}$ | 70.37 | 0.01 | 99.87 | 0.12 | p |
| **C1-O1** | **σ** | C1 | 32.12 | 29.74 | 69.90 | 0.37 | $sp^{2.35}$ | 32.95 | 30.14 | 69.64 | 0.22 | $sp^{2.31}$ |
| | | O1 | 67.88 | 36.39 | 63.48 | 0.13 | $sp^{1.74}$ | 67.05 | 38.84 | 65.06 | 0.09 | $sp^{1.87}$ |
| **O1-H** | **σ** | O1 | 75.63 | 23.51 | 76.36 | 0.12 | $sp^{3.25}$ | 77.88 | 24.41 | 75.21 | 0.08 | $sp^{3.04}$ |
| | | H | 24.37 | 99.83 | 0.17 | 0.00 | s | 22.12 | 99.80 | 0.20 | 0.00 | s |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 73.82 | 32.61 | 67.32 | 0.07 | $sp^{2.06}$ | 75.20 | 33.92 | 66.04 | 0.04 | $sp^{1.95}$ |
| | | H | 26.18 | 99.87 | 0.13 | 0.00 | s | 24.80 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 70.13 | 28.40 | 71.52 | 0.07 | $sp^{2.52}$ | 70.68 | 27.44 | 72.51 | 0.05 | $sp^{2.64}$ |
| | | H | 29.87 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s | 29.32 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H(1)** | **σ** | N1 | 72.48 | 23.33 | 76.58 | 0.10 | $sp^{3.28}$ | 72.81 | 23.43 | 76.51 | 0.06 | $sp^{3.27}$ |
| | | H | 27.52 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s | 27.19 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N1-H(2)** | **σ** | N1 | 76.08 | 25.12 | 74.80 | 0.08 | $sp^{2.98}$ | 79.47 | 25.05 | 74.93 | 0.02 | $sp^{2.99}$ |
| | | H | 23.92 | 99.83 | 0.17 | 0.00 | s | 20.53 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s |
| **N1-H(3)** | **σ** | N1 | 70.70 | 22.45 | 77.45 | 0.10 | $sp^{3.45}$ | 70.72 | 23.37 | 76.57 | 0.06 | $sp^{3.28}$ |
| | | H | 29.30 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s | 29.28 | 99.95 | 0.05 | 0.00 | s |

Tablo 5.39.'dan görüldüğü gibi LASP molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla amin grubunda C2—N1 atomları arasındaki σ bağında C2 atomunda %80.22, $sp^{4.11}$ ve %79.17, $sp^{3.81}$ olarak hesaplanmıştır.

Aynı tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi HF metodu ile pikrik asit halkasında bulunan karbonil grubunun C5=O4 çift bağının σ bağında O4 atomunda %56.69, $sp^{1.31}$ B3LYP metodunda ise pikrik asit halkasının C9=C10 çift bağının σ bağında C10 atomunda %59.47, $sp^{1.47}$ olarak hesaplanmıştır.

### 5.7.4. LASPC kompleksinin Teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin ($-NH_3$, $-NH_2$) ve karbonil (C=O) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.40.'ta verilmektedir.

Tablo 5.40. LASPC molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| LASPC | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| σ (C2-C1) | 1.97796 | 1.97611 | σ* (C2-C3) | 0.01106 | 0.01553 | 0.88 | 0.75 | 1.49 | 1.02 | 0.032 | 0.025 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.01153 | 0.01608 | 1.18 | 0.89 | 1.57 | 1.11 | 0.039 | 0.028 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01857 | 0.02373 | 1.74 | 1.11 | 1.84 | 1.27 | 0.050 | 0.034 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00712 | 0.00712 | 3.36 | 2.40 | 1.58 | 1.05 | 0.065 | 0.045 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.04574 | 0.08977 | 2.18 | 1.69 | 1.51 | 1.01 | 0.052 | 0.037 |
| σ (C2-N1) | 1.99253 | 1.99067 | σ* (C3-H3B) | 0.00696 | 0.00992 | 0.89 | 0.75 | 1.65 | 1.17 | 0.034 | 0.026 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06880 | 0.09068 | 2.24 | 2.04 | 1.67 | 1.11 | 0.055 | 0.043 |
| | | | σ* (N1-H1C) | 0.04574 | 0.08977 | 0.69 | - | 1.63 | - | 0.030 | - |
| σ (C3-C4) | 1.98097 | 1.97790 | σ* (C2-H) | 0.01214 | 0.01585 | 1.32 | 1.01 | 1.48 | 1.03 | 0.039 | 0.029 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.01631 | 0.02116 | 0.57 | 0.59 | 1.35 | 0.88 | 0.025 | 0.020 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.01153 | 0.01608 | 0.62 | - | 1.53 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00696 | 0.00992 | 0.69 | 0.51 | 1.49 | 1.04 | 0.029 | 0.021 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 0.90 | 0.55 | 1.75 | 1.19 | 0.036 | 0.023 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00661 | 0.00973 | 3.62 | 3.03 | 1.56 | 1.06 | 0.067 | 0.051 |
| σ (C4-O3) | 1.99343 | 1.99400 | σ* (C3-C4) | 0.05070 | 0.06176 | 0.86 | 0.72 | 1.97 | 1.38 | 0.037 | 0.029 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 1.11 | - | 1.60 | - | 0.040 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04857 | 0.05909 | 1.61 | 1.19 | 2.13 | 1.50 | 0.053 | 0.038 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00633 | 0.01579 | 0.88 | 0.76 | 2.07 | 1.45 | 0.038 | 0.030 |
| π (C4-O3) | 1.98821 | 1.98327 | σ* (C3-H3A) | 0.01153 | 0.01608 | 0.77 | - | 1.26 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00696 | 0.00992 | 1.35 | 1.13 | 1.22 | 0.81 | 0.036 | 0.027 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 1.02 | - | 1.47 | - | 0.035 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.21732 | 0.29426 | 1.16 | 1.48 | 0.83 | 0.45 | 0.029 | 0.025 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00633 | 0.01579 | 0.79 | 0.79 | 1.30 | 0.84 | 0.029 | 0.023 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01168 | 0.02289 | 1.09 | 2.03 | 1.18 | 0.74 | 0.032 | 0.035 |
| σ (C4-N2) | 1.99434 | 1.99442 | σ* (C2-C3) | 0.01106 | 0.01553 | 0.71 | 0.62 | 1.72 | 1.20 | 0.031 | 0.024 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 1.51 | 0.99 | 2.01 | 1.40 | 0.049 | 0.034 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00633 | 0.01579 | 0.59 | - | 1.84 | - | 0.029 | - |
| σ (C1-O2) | 1.99608 | 1.99617 | σ* (C2-C1) | 0.06136 | 0.07441 | 1.59 | 1.26 | 2.05 | 1.44 | 0.052 | 0.039 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06880 | 0.09068 | 0.59 | - | 2.13 | - | 0.032 | - |
| π (C1-O2) | 1.99293 | 1.99150 | σ* (C2-C3) | 0.01106 | 0.01553 | 1.10 | 1.00 | 1.18 | 0.77 | 0.032 | 0.025 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01214 | 0.01585 | 1.68 | 1.43 | 1.21 | 0.81 | 0.040 | 0.030 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.15487 | 0.21421 | 0.50 | 0.81 | 0.79 | 0.42 | 0.018 | 0.017 |

Tablo 5.40. (Devamı)

| LASPC | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| σ (C1-O1) | 1.99590 | 1.99549 | σ* (C2-N1) | 0.01631 | 0.02116 | 0.97 | 0.95 | 1.79 | 1.22 | 0.037 | 0.031 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01857 | 0.02373 | 1.06 | 0.67 | 2.24 | 1.57 | 0.044 | 0.029 |
| σ (O1-H) | 1.98715 | 1.98560 | σ* (C2-C1) | 0.06136 | 0.07441 | 4.96 | 3.88 | 1.62 | 1.11 | 0.081 | 0.059 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01857 | 0.02373 | 1.16 | 0.87 | 1.98 | 1.36 | 0.043 | 0.031 |
| σ (N2-H2A) | 1.98617 | 1.98089 | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 4.67 | 4.14 | 1.77 | 1.20 | 0.082 | 0.063 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.21732 | 0.29426 | 3.51 | 3.04 | 1.13 | 0.69 | 0.059 | 0.044 |
| σ (N2-H2B) | 1.98891 | 1.98684 | σ* (C3-C4) | 0.05070 | 0.06176 | 5.06 | 4.18 | 1.50 | 1.02 | 0.079 | 0.059 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 0.87 | 0.65 | 1.76 | 1.20 | 0.035 | 0.025 |
| σ (N1-H1A) | 1.99276 | 1.99156 | σ* (C2-C3) | 0.01106 | 0.01553 | 2.43 | 2.05 | 1.52 | 1.04 | 0.054 | 0.041 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01214 | 0.01585 | 0.55 | - | 1.55 | - | 0.026 | - |
| σ (N1-H1B) | 1.99274 | 1.99175 | σ* (C2-H) | 0.01214 | 0.01585 | 2.01 | 1.67 | 1.55 | 1.07 | 0.050 | 0.038 |
| | | | σ* (Cl-O4) | 0.18145 | 0.27925 | 0.09 | 0.28 | 1.38 | 0.79 | 0.011 | 0.014 |
| σ (N1-H1C) | 1.99173 | 1.98897 | σ* (C2-C1) | 0.06136 | 0.07441 | 1.82 | 1.57 | 1.52 | 1.01 | 0.048 | 0.036 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.01631 | 0.02116 | 0.64 | - | 1.43 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (N1-H1A) | 0.00645 | 0.00951 | 0.53 | - | 1.53 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01168 | 0.02289 | 0.55 | - | 1.54 | - | 0.026 | - |
| LP(1) O2 | 1.97957 | 1.97887 | σ* (C2-C1) | 0.06136 | 0.07441 | 2.35 | 2.04 | 1.56 | 1.06 | 0.055 | 0.042 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06880 | 0.09068 | 1.51 | 1.55 | 1.63 | 1.07 | 0.045 | 0.037 |
| LP(2) O2 | 1.88053 | 1.84836 | σ* (C2-C1) | 0.06136 | 0.07441 | 27.11 | 19.36 | 1.06 | 0.63 | 0.153 | 0.100 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06880 | 0.09068 | 42.67 | 31.85 | 1.13 | 0.63 | 0.199 | 0.129 |
| LP(1) O1 | 1.97774 | 1.97390 | σ* (C2-C1) | 0.06136 | 0.07441 | 0.91 | 0.52 | 1.46 | 0.98 | 0.033 | 0.020 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01857 | 0.02373 | 10.00 | 7.70 | 1.82 | 1.23 | 0.120 | 0.087 |
| LP(2) O1 | 1.85868 | 1.81140 | π* (C1-O2) | 0.15487 | 0.21421 | 66.39 | 46.24 | 0.74 | 0.35 | 0.198 | 0.115 |
| LP(1) O3 | 1.97686 | 1.97510 | σ* (C3-C4) | 0.05070 | 0.06176 | 2.64 | 2.27 | 1.56 | 1.06 | 0.058 | 0.044 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04857 | 0.05909 | 1.38 | 1.30 | 1.72 | 1.18 | 0.044 | 0.035 |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01168 | 0.02289 | 0.52 | 0.79 | 1.54 | 1.02 | 0.025 | 0.025 |
| LP(2) O3 | 1.90042 | 1.87437 | σ* (C2-H) | 0.01214 | 0.01585 | 0.52 | - | 1.07 | - | 0.022 | - |
| | | | σ* (C3-C4) | 0.05070 | 0.06176 | 25.42 | 17.89 | 1.07 | 0.63 | 0.149 | 0.096 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.04857 | 0.05909 | 31.06 | 22.71 | 1.22 | 0.75 | 0.176 | 0.118 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.15487 | 0.21421 | 0.71 | - | 0.64 | - | 0.019 | - |
| | | | σ* (N1-H1B) | 0.01168 | 0.02289 | 0.87 | 1.27 | 1.04 | 0.59 | 0.027 | 0.025 |
| LP(1) N2 | 1.78040 | 1.70702 | σ* (C4-O3) | 0.03205 | 0.04007 | 5.59 | 3.67 | 1.29 | 0.82 | 0.080 | 0.053 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.21732 | 0.29426 | 74.54 | 46.57 | 0.65 | 0.32 | 0.196 | 0.108 |

Tablo 5.40.'tan görüldüğü gibi LASPC molekülünün içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla amin grubunda σ(N2-H2B)→ σ*(C3-C4) arasında 0.05070 (e), 5.06 kcal/mol ve 0.06176 (e), 4.18 kcal/mol, karbonil fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→ σ*(C4-O3) arasında 0.03205 (e), 4.67 kcal/mol ve 0.04007 (e), 4.14 kcal/mol ve karboksilik asit grubunda σ(O1-H)→ σ*(C2-C1) arasında ise 0.06136 (e), 4.96 kcal/mol ve 0.07441 (e), 3.88 kcal/mol ve olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karbonil grubunda π(C4-O3)→ π*(C4-O3) arasında 0.21732 (e), 1.16 kcal/mol ve 0.29426 (e), 1.48 kcal/mol olarak en yüksek kararlılık enerjisi olarak hesaplanmıştır. LASPC molekülünün ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan LP(1) N2→ π*(C4-O3) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.21732 (e), 74.54 kcal/mol ve 0.29426 (e), 46.57 kcal/mol, karboksilik asit grubu içinde LP(2) O1→ π*(C1-O2) arasında ise 0.15487 (e), 66.39 kcal/mol ve 0.21421 (e), 46.24 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

LASPC molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin (-$NH_3$, -$NH_2$) ve karbonil (C=O) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.41.'de verilmektedir.

Tablo 5.41. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **LASPC** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 52.62 | 30.50 | 69.46 | 0.04 | $sp^{2.28}$ | 52.35 | 30.51 | 69.46 | 0.03 | $sp^{2.28}$ |
| | | C3 | 47.38 | 26.29 | 73.57 | 0.14 | $sp^{2.80}$ | 47.65 | 26.22 | 73.74 | 0.04 | $sp^{2.81}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 52.10 | 25.81 | 74.03 | 0.16 | $sp^{2.87}$ | 51.95 | 25.88 | 74.05 | 0.07 | $sp^{2.86}$ |
| | | C1 | 47.90 | 36.30 | 63.59 | 0.11 | $sp^{1.75}$ | 48.05 | 37.10 | 62.86 | 0.04 | $sp^{1.69}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 35.56 | 20.41 | 79.33 | 0.26 | $sp^{3.89}$ | 36.73 | 20.33 | 79.53 | 0.14 | $sp^{3.91}$ |
| | | N1 | 64.44 | 29.52 | 70.42 | 0.06 | $sp^{2.39}$ | 63.27 | 28.73 | 71.24 | 0.03 | $sp^{2.48}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 52.01 | 26.20 | 73.57 | 0.23 | $sp^{2.81}$ | 51.83 | 26.08 | 73.86 | 0.06 | $sp^{2.83}$ |
| | | C4 | 47.99 | 34.45 | 65.50 | 0.04 | $sp^{1.90}$ | 48.17 | 34.89 | 65.08 | 0.04 | $sp^{1.87}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 34.13 | 30.39 | 69.32 | 0.28 | $sp^{2.28}$ | 34.98 | 30.30 | 69.52 | 0.18 | $sp^{2.29}$ |
| | | O3 | 65.87 | 40.26 | 59.58 | 0.16 | $sp^{1.48}$ | 65.02 | 37.72 | 62.16 | 0.12 | $sp^{1.65}$ |
| | **π** | C4 | 24.59 | 1.99 | 97.08 | 0.93 | $sp^{48.73}$ | 28.01 | 1.86 | 97.66 | 0.48 | $sp^{52.58}$ |
| | | O3 | 75.41 | 2.71 | 97.14 | 0.15 | $sp^{35.85}$ | 71.99 | 2.28 | 97.61 | 0.11 | $sp^{42.91}$ |

Tablo 5.41. (Devamı)

| LASPC | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C4-N2** | **σ** | C4 | 38.71 | 33.05 | 66.77 | 0.17 | $sp^{2.02}$ | 39.15 | 32.88 | 67.03 | 0.09 | $sp^{2.04}$ |
| | | N2 | 61.29 | 38.42 | 61.48 | 0.10 | $sp^{1.60}$ | 60.85 | 38.47 | 61.47 | 0.06 | $sp^{1.60}$ |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 34.45 | 34.36 | 65.40 | 0.24 | $sp^{1.90}$ | 35.00 | 34.00 | 65.84 | 0.16 | $sp^{1.94}$ |
| | | O2 | 65.55 | 43.06 | 56.78 | 0.16 | $sp^{1.32}$ | 65.00 | 40.20 | 59.68 | 0.12 | $sp^{1.48}$ |
| | **π** | C1 | 26.63 | 0.26 | 98.74 | 1.00 | $sp^{99.99}$ | 30.01 | 0.32 | 99.15 | 0.53 | $sp^{99.99}$ |
| | | O2 | 73.37 | 0.46 | 99.36 | 0.18 | $sp^{99.99}$ | 69.99 | 0.51 | 99.36 | 0.13 | $sp^{99.99}$ |
| **C1=O1** | **σ** | C1 | 31.63 | 28.95 | 70.67 | 0.38 | $sp^{2.44}$ | 32.23 | 28.50 | 71.29 | 0.20 | $sp^{2.50}$ |
| | | O1 | 68.37 | 36.10 | 63.77 | 0.13 | $sp^{1.77}$ | 67.77 | 34.15 | 65.75 | 0.10 | $sp^{1.93}$ |
| **O1-H** | **σ** | O1 | 73.38 | 23.50 | 76.38 | 0.12 | $sp^{3.25}$ | 75.28 | 21.52 | 78.39 | 0.09 | $sp^{3.64}$ |
| | | H | 24.62 | 99.80 | 0.20 | 0.00 | s | 27.42 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 70.90 | 29.24 | 70.68 | 0.08 | $sp^{2.42}$ | 71.74 | 29.16 | 70.79 | 0.05 | $sp^{2.43}$ |
| | | H | 29.10 | 99.89 | 0.11 | 0.00 | s | 28.26 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 69.98 | 28.36 | 71.56 | 0.08 | $sp^{2.52}$ | 70.18 | 27.58 | 72.36 | 0.05 | $sp^{2.62}$ |
| | | H | 30.02 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s | 29.82 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H(1)** | **σ** | N1 | 71.32 | 21.97 | 77.93 | 0.10 | $sp^{3.55}$ | 71.75 | 22.27 | 77.67 | 0.06 | $sp^{3.49}$ |
| | | H | 28.68 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s | 28.25 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H(2)** | **σ** | N1 | 72.83 | 22.23 | 77.67 | 0.10 | $sp^{3.49}$ | 73.24 | 22.48 | 77.46 | 0.06 | $sp^{3.45}$ |
| | | H | 27.17 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s | 26.76 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N1-H(3)** | **σ** | N1 | 76.02 | 26.25 | 73.67 | 0.08 | $sp^{2.81}$ | 76.84 | 26.50 | 73.46 | 0.04 | $sp^{2.77}$ |
| | | H | 23.98 | 99.84 | 0.16 | 0.00 | s | 23.16 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s |
| **C*l*-O5** | **σ** | Cl | 45.50 | 24.73 | 72.76 | 2.51 | $sp^{2.94}$ | 48.10 | 25.06 | 73.43 | 1.51 | $sp^{2.93}$ |
| | | O5 | 54.50 | 16.19 | 83.57 | 0.23 | $sp^{5.16}$ | 51.90 | 12.22 | 87.59 | 0.18 | $sp^{7.17}$ |
| **C*l*-O4** | **σ** | Cl | 44.82 | 23.61 | 73.77 | 2.63 | $sp^{3.12}$ | 47.56 | 23.09 | 75.33 | 1.58 | $sp^{3.26}$ |
| | | O4 | 55.18 | 15.49 | 84.30 | 0.21 | $sp^{5.44}$ | 52.44 | 10.61 | 89.24 | 0.15 | $sp^{8.41}$ |
| **C*l*-O6** | **σ** | Cl | 45.69 | 26.50 | 71.16 | 2.34 | $sp^{2.69}$ | 48.02 | 26.73 | 71.83 | 1.44 | $sp^{2.69}$ |
| | | O6 | 54.31 | 17.60 | 82.17 | 0.23 | $sp^{4.67}$ | 51.98 | 13.43 | 86.38 | 0.19 | $sp^{6.43}$ |
| **C*l*-O7** | **σ** | Cl | 45.46 | 25.17 | 72.36 | 2.47 | $sp^{2.87}$ | 47.87 | 25.13 | 73.37 | 1.51 | $sp^{2.92}$ |
| | | O7 | 54.54 | 16.71 | 83.06 | 0.23 | $sp^{4.97}$ | 52.13 | 12.51 | 87.31 | 0.18 | $sp^{6.98}$ |

Tablo 5.41.'den görüldüğü gibi LASPC molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla C*l*—O4 atomları arasındaki σ bağında O4 atomunda %84.30, $sp^{5.44}$ ve %89.24, $sp^{8.41}$ olarak hesaplanmıştır.

Aynı tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karboksilik asit grubunda C1=O2 çift bağının σ bağında O2 atomunda %56.78, $sp^{1.32}$ ve %59.68, $sp^{1.48}$ olarak hesaplanmıştır.

### 5.7.5. LSLAS bileşiğinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit ($-COO^-$), amin ($-NH_3$, $-NH_2$, =NH), karbonil (C=O) ve alkol (-OH)

için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.42.'de verilmektedir.

Tablo 5.42. LSLAS molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| LSLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| σ (C1-C2) | 1.97534 | 1.96951 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 1.25 | 0.91 | 1.41 | 0.94 | 0.038 | 0.026 |
| | | | σ* (C3-C4) | 0.04998 | 0.05981 | 2.88 | 2.51 | 1.44 | 0.96 | 0.058 | 0.044 |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01820 | 0.03241 | 2.31 | 1.97 | 1.50 | 0.99 | 0.053 | 0.039 |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | 0.16 | 0.25 | 1.56 | 0.99 | 0.014 | 0.014 |
| σ (C2-N1) | 1.98608 | 1.98264 | σ* (C3-H3B) | 0.00692 | 0.00965 | 1.03 | 0.96 | 1.62 | 1.14 | 0.036 | 0.030 |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01820 | 0.03241 | 0.53 | - | 1.67 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (C5-N1) | 0.05356 | 0.05914 | 1.63 | 1.20 | 1.77 | 1.25 | 0.048 | 0.035 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.01125 | 0.03302 | 3.48 | 3.18 | 1.91 | 1.28 | 0.073 | 0.057 |
| | | | π* (C5-O4) | 0.24613 | 0.33551 | - | 0.62 | - | 0.76 | - | 0.021 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.05846 | 0.04825 | 0.77 | 0.69 | 1.87 | 1.35 | 0.034 | 0.028 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 1.09 | 0.87 | 1.23 | 0.79 | 0.035 | 0.026 |
| σ (C3-C4) | 1.98079 | 1.97907 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 0.77 | 0.56 | 1.46 | 1.01 | 0.030 | 0.021 |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 1.58 | 1.31 | 1.46 | 0.99 | 0.044 | 0.033 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.02473 | 0.04159 | 1.39 | 0.83 | 1.76 | 1.18 | 0.044 | 0.028 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00691 | 0.00975 | 3.64 | 2.94 | 1.55 | 1.05 | 0.067 | 0.050 |
| σ (C4-O3) | 1.99354 | 1.99314 | σ* (C3-C4) | 0.04998 | 0.05981 | 1.37 | 1.07 | 1.99 | 1.37 | 0.047 | 0.035 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20077 | 0.26097 | 0.89 | - | 1.61 | - | 0.036 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05481 | 0.06574 | 1.30 | 0.92 | 2.11 | 1.45 | 0.047 | 0.033 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00506 | 0.00820 | 1.46 | 1.24 | 2.05 | 1.40 | 0.049 | 0.037 |
| π (C4-O3) | 1.99293 | 1.99121 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 0.98 | 0.75 | 1.19 | 0.80 | 0.031 | 0.022 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.01000 | 0.01428 | 0.65 | 0.75 | 1.23 | 0.84 | 0.025 | 0.022 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.02473 | 0.04159 | 0.76 | - | 1.49 | - | 0.030 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20077 | 0.26097 | 1.14 | 1.52 | 0.83 | 0.50 | 0.029 | 0.026 |
| σ (C4-N2) | 1.99471 | 1.99480 | σ* (C4-O3) | 0.02473 | 0.04159 | 1.21 | 0.73 | 2.03 | 1.39 | 0.044 | 0.029 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00506 | 0.00820 | 0.51 | - | 1.82 | - | 0.027 | - |
| σ (N2-H2A) | 1.99146 | 1.99033 | σ* (C4-O3) | 0.02473 | 0.04159 | 4.82 | 4.21 | 1.82 | 1.23 | 0.084 | 0.065 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20077 | 0.26097 | - | 0.60 | - | 0.76 | - | 0.020 |
| σ (N2-H2B) | 1.99110 | 1.99011 | σ* (C3-C4) | 0.04998 | 0.05981 | 4.29 | 3.58 | 1.53 | 1.06 | 0.073 | 0.056 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.02473 | 0.04159 | 0.66 | 0.51 | 1.81 | 1.22 | 0.031 | 0.022 |
| σ (N1-H) | 1.98448 | 1.98082 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 0.55 | - | 1.47 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 1.11 | 1.08 | 1.47 | 0.99 | 0.037 | 0.030 |

Tablo 5.42. (Devamı)

| LSLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (C5-N1) | 0.05356 | 0.05914 | 0.78 | 0.64 | 1.65 | 1.15 | 0.032 | 0.024 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.01125 | 0.03302 | 0.87 | 0.55 | 1.79 | 1.18 | 0.035 | 0.023 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 5.75 | 4.87 | 1.44 | 0.97 | 0.082 | 0.062 |
| σ (C5-N1) | 1.99051 | 1.98994 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 0.52 | - | 1.73 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02286 | 0.03259 | 1.89 | 1.38 | 1.74 | 1.20 | 0.051 | 0.037 |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01820 | 0.03241 | 0.71 | 0.52 | 1.82 | 1.27 | 0.032 | 0.023 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.01125 | 0.03302 | 2.17 | 1.39 | 2.06 | 1.41 | 0.060 | 0.040 |
| σ (C5-O4) | 1.99316 | 1.99152 | σ* (C2-N1) | 0.02286 | 0.03259 | 2.17 | 1.81 | 2.02 | 1.36 | 0.059 | 0.044 |
| | | | σ* (C5-N1) | 0.05356 | 0.05914 | 2.35 | 1.79 | 2.20 | 1.53 | 0.065 | 0.047 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 0.97 | 0.61 | 1.99 | 1.35 | 0.040 | 0.026 |
| π (C5-O4) | 1.99042 | 1.98747 | π* (C5-O4) | 0.24613 | 0.33551 | 0.67 | 1.45 | 0.73 | 0.43 | 0.021 | 0.024 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | - | 0.55 | - | 0.81 | - | 0.019 |
| | | | σ* (C6-N3) | 0.01905 | 0.02366 | 2.13 | - | 1.03 | - | 0.042 | - |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.02252 | 0.03112 | 0.50 | 1.08 | 1.13 | 0.73 | 0.021 | 0.025 |
| σ (C5-C6) | 1.97425 | 1.96872 | σ* (N1-H) | 0.01820 | 0.03241 | 3.88 | 3.27 | 1.56 | 1.06 | 0.070 | 0.053 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.24613 | 0.33551 | 1.09 | 0.50 | 1.80 | 1.20 | 0.040 | 0.022 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | 0.57 | 0.75 | 1.51 | 1.06 | 0.026 | 0.025 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.02252 | 0.03112 | 0.69 | - | 1.46 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (N3-H3B) | 0.00888 | 0.02763 | 2.39 | 1.71 | 1.48 | 0.97 | 0.053 | 0.037 |
| | | | σ* (C7-O5) | 0.00660 | 0.01195 | 2.19 | 2.36 | 1.43 | 0.90 | 0.050 | 0.041 |
| σ (C6-N3) | 1.98995 | 1.98984 | σ* (C5-N1) | 0.05356 | 0.05914 | 0.64 | 1.59 | 1.79 | 1.27 | 0.031 | 0.041 |
| | | | π* (C5-O4) | 0.24613 | 0.33551 | 2.15 | 0.51 | 1.19 | 0.79 | 0.048 | 0.020 |
| | | | σ* (N3-H3A) | 0.00958 | 0.01590 | 0.52 | - | | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (N3-H3C) | 0.04707 | 0.08770 | 0.83 | - | 1.60 | - | 0.033 | - |
| | | | σ* (C7-H7B) | 0.01892 | 0.01917 | 1.14 | 0.96 | 1.60 | 1.13 | 0.038 | 0.029 |
| σ (N3-H3A) | 1.99217 | 1.99214 | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 1.99 | 1.17 | 1.52 | 1.04 | 0.050 | 0.032 |
| | | | σ* (O6-H6B) | 0.00058 | 0.00179 | 0.06 | - | 1.70 | - | 0.009 | - |
| σ (N3-H3B) | 1.99304 | 1.99168 | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | - | 0.63 | - | 1.03 | - | 0.023 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | 1.88 | 1.40 | 1.57 | 1.10 | 0.049 | 0.035 |
| σ (N3-H3C) | 1.99021 | 1.99004 | σ* (C6-N3) | 0.01905 | 0.02366 | 0.87 | - | 1.42 | - | 0.031 | - |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.02252 | 0.03112 | 2.41 | 1.53 | 1.52 | 1.01 | 0.054 | 0.035 |
| | | | σ* (N3-H3A) | 0.00958 | 0.01590 | 0.61 | - | 1.53 | - | 0.027 | - |

Tablo 5.42. (Devamı)

| LSLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | - | 0.61 | - | 1.09 | - | 0.023 |
| | | | σ* (O6-H6B) | 0.00058 | 0.00179 | - | 0.40 | - | 1.14 | - | 0.019 |
| σ (C7-O5) | 1.99482 | 1.99354 | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 1.49 | 1.18 | 1.71 | 1.19 | 0.046 | 0.034 |
| σ (O5-H) | 1.99061 | 1.98953 | σ* (C7-H7A) | 0.01596 | 0.02041 | 2.05 | 1.46 | 1.62 | 1.12 | 0.051 | 0.036 |
| | | | σ* (C7-H7B) | 0.01892 | 0.01917 | 0.70 | 0.76 | 1.60 | 1.11 | 0.030 | 0.026 |
| σ (C1-O1) | 1.99425 | 1.99412 | σ* (N3-H3C) | 0.04707 | 0.08770 | 0.56 | - | 1.91 | - | 0.030 | |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.05846 | 0.04825 | 1.84 | 1.42 | 2.20 | 1.57 | 0.058 | 0.043 |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | - | 0.17 | - | 1.37 | - | 0.014 |
| σ (C1-O2) | 1.99367 | 1.99536 | σ* (C1-O1) | 0.05106 | 0.06206 | 1.47 | 1.40 | 2.19 | 1.55 | 0.051 | 0.042 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 1.97 | - | 1.54 | - | 0.053 | - |
| π (C1-O2) | 1.98347 | 1.97927 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 1.03 | 1.16 | 1.15 | 0.70 | 0.031 | 0.025 |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.02286 | 0.03259 | 1.19 | 1.64 | 1.15 | 0.67 | 0.033 | 0.030 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | - | 2.22 | - | 0.74 | - | 0.036 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.05106 | 0.06206 | 1.03 | - | 1.43 | - | 0.035 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.05846 | 0.04825 | 1.40 | - | 1.43 | - | 0.040 | - |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 1.96 | 1.43 | 0.79 | 0.38 | 0.038 | 0.023 |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | 3.23 | 0.05 | 1.30 | 0.74 | 0.058 | 0.006 |
| | | | σ* (O6-H6B) | 0.00058 | 0.00179 | 0.05 | - | 1.30 | - | 0.007 | - |
| LP(1) O3 | 1.97760 | 1.97501 | σ* (C3-C4) | 0.04998 | 0.05981 | 2.73 | 2.62 | 1.57 | 1.07 | 0.059 | 0.048 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05481 | 0.06574 | 1.50 | 1.01 | 1.69 | 1.15 | 0.045 | 0.031 |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01820 | 0.03241 | 0.63 | 1.22 | 1.63 | 1.10 | 0.029 | 0.033 |
| LP(2) O3 | 1.89677 | 1.86762 | σ* (C3-C4) | 0.04998 | 0.05981 | 24.90 | 16.66 | 1.07 | 0.64 | 0.147 | 0.094 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00692 | 0.00965 | 0.67 | - | 1.08 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05481 | 0.06574 | 33.56 | 24.36 | 1.19 | 0.72 | 0.180 | 0.120 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00506 | 0.00820 | 0.63 | - | 1.13 | - | 0.024 | - |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01820 | 0.03241 | 1.52 | 3.97 | 1.13 | 0.67 | 0.038 | 0.047 |
| LP(1) N2 | 1.79780 | 1.73772 | σ* (C4-O3) | 0.02473 | 0.04159 | 2.08 | 1.72 | 1.31 | 0.81 | 0.049 | 0.035 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20077 | 0.26097 | 78.56 | 47.18 | 0.65 | 0.34 | 0.202 | 0.113 |
| LP(1) N1 | 1.72902 | 1.63758 | σ* (C2-C3) | 0.01034 | 0.01480 | 0.78 | 0.79 | 0.98 | 0.61 | 0.026 | 0.022 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.02415 | 0.02760 | 10.19 | 6.78 | 1.03 | 0.67 | 0.098 | 0.066 |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 5.08 | 3.26 | 0.98 | 0.60 | 0.066 | 0.042 |
| | | | σ* (C5-O4) | 0.01125 | 0.03302 | 0.55 | 2.19 | 1.30 | 0.79 | 0.026 | 0.041 |

Tablo 5.42. (Devamı)

| LSLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| | | | π* (C5-O4) | 0.24613 | 0.33551 | 107.99 | 65.87 | 0.56 | 0.27 | 0.221 | 0.121 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 0.66 | 0.53 | 0.62 | 0.30 | 0.018 | 0.011 |
| LP(1) O4 | 1.97921 | 1.97758 | σ* (C5-N1) | 0.05356 | 0.05914 | 1.56 | 1.20 | 1.73 | 1.21 | 0.047 | 0.034 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 2.06 | 1.87 | 1.53 | 1.03 | 0.050 | 0.040 |
| | | | σ* (N3-H3B) | 0.00888 | 0.02763 | - | 0.62 | - | 1.02 | - | 0.022 |
| LP(2) O4 | 1.89642 | 1.86051 | σ* (C2-N1) | 0.02286 | 0.03259 | 0.55 | - | 1.05 | - | 0.022 | - |
| | | | σ* (C5-N1) | 0.05356 | 0.05914 | 30.41 | 20.58 | 1.23 | 0.78 | 0.175 | 0.115 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 28.03 | 18.89 | 1.02 | 0.60 | 0.153 | 0.097 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | 1.14 | 0.72 | 1.07 | 0.67 | 0.032 | 0.020 |
| | | | σ* (N3-H3B) | 0.00888 | 0.02763 | - | 3.38 | - | 0.59 | - | 0.041 |
| LP(1) O5 | 1.98346 | 1.98064 | σ* (C6-C7) | 0.02252 | 0.03112 | 0.74 | - | 1.45 | - | 0.029 | - |
| | | | σ* (C7-H7A) | 0.01596 | 0.02041 | 4.04 | 2.34 | 1.48 | 1.01 | 0.069 | 0.043 |
| | | | σ* (C7-H7B) | 0.01892 | 0.01917 | 1.67 | 1.44 | 1.46 | 1.01 | 0.044 | 0.034 |
| LP(2) O5 | 1.96460 | 1.95097 | σ* (C5-C6) | 0.05961 | 0.07540 | 1.02 | 0.97 | 1.11 | 0.67 | 0.030 | 0.023 |
| | | | σ* (C6-C7) | 0.02252 | 0.03112 | 8.52 | 6.72 | 1.12 | 0.67 | 0.087 | 0.060 |
| | | | σ* (N3-H3A) | 0.00958 | 0.01590 | 0.50 | 1.29 | 1.13 | 0.66 | 0.021 | 0.026 |
| | | | σ* (C7-H7A) | 0.01596 | 0.02041 | - | 0.68 | - | 0.71 | - | 0.020 |
| | | | σ* (C7-H7B) | 0.01892 | 0.01917 | 7.51 | 3.35 | 1.13 | 0.70 | 0.082 | 0.044 |
| LP(1) O1 | 1.95921 | 1.95264 | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 1.67 | - | 1.53 | - | 0.046 | - |
| | | | σ* (N3-H3C) | 0.04707 | 0.08770 | 12.93 | - | 1.52 | - | 0.125 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.05106 | 0.06206 | 3.85 | 7.80 | 1.81 | 1.23 | 0.075 | 0.088 |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | - | 9.52 | - | 1.03 | - | 0.089 |
| LP(2) O1 | 1.91396 | 1.86656 | σ* (C2-H) | 0.02415 | 0.02760 | 0.86 | 0.63 | 1.07 | 0.69 | 0.027 | 0.019 |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 24.23 | 18.12 | 1.02 | 0.63 | 0.140 | 0.096 |
| | | | π* (C5-O4) | 0.24613 | 0.33551 | 0.62 | - | 0.60 | - | 0.018 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.05846 | 0.04825 | 23.58 | 9.93 | 1.30 | 0.89 | 0.158 | 0.086 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 2.93 | - | 0.66 | - | 0.041 | - |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | - | 19.81 | - | 0.69 | - | 0.106 |
| LP(3) O1 | 1.67307 | 1.64200 | σ* (N3-H3C) | 0.04707 | 0.08770 | 18.07 | - | 0.95 | - | 0.126 | - |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.05106 | 0.06206 | 6.01 | - | 1.24 | - | 0.083 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.05846 | 0.04825 | 4.44 | - | 1.24 | - | 0.071 | - |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 129.56 | 89.79 | 0.60 | 0.28 | 0.252 | 0.141 |

Tablo 5.42. (Devamı)

| LSLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | - | 10.71 | - | 0.64 | - | 0.080 |
| LP(1) O2 | 1.97299 | 1.97506 | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 1.73 | 1.95 | 1.52 | 1.01 | 0.047 | 0.040 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.05106 | 0.06206 | 3.78 | 3.05 | 1.81 | 1.21 | 0.074 | 0.055 |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | 1.94 | - | 1.67 | - | 0.051 | - |
| LP(2) O2 | 1.90702 | 1.87780 | σ* (C2-N1) | 0.02286 | 0.03259 | 1.23 | 0.59 | 1.02 | 0.55 | 0.032 | 0.017 |
| | | | σ* (C1-C2) | 0.08545 | 0.10856 | 24.98 | 19.87 | 1.01 | 0.57 | 0.142 | 0.095 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.05106 | 0.06206 | 26.39 | 21.85 | 1.30 | 0.77 | 0.167 | 0.118 |
| | | | σ* (O6-H6A) | 0.01486 | 0.07800 | 3.04 | - | 1.16 | - | 0.054 | - |
| LP(1) O6 | 1.99689 | 1.99505 | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | 0.16 | - | 1.25 | - | 0.013 | - |
| | | | σ* (O5-H) | 0.00600 | 0.00660 | 0.06 | - | 1.34 | - | 0.008 | - |
| | | | σ* (N3-H3C) | 0.04707 | 0.08770 | - | 0.78 | - | 0.73 | - | 0.022 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.05106 | 0.06206 | - | 0.12 | - | 0.97 | - | 0.010 |
| LP(2)O6 | 1.99504 | 1.91289 | σ* (C6-H) | 0.01660 | 0.02537 | 0.06 | - | 1.42 | - | 0.008 | - |
| | | | σ* (N3-H3A) | 0.00958 | 0.01590 | 1.26 | - | 1.40 | - | 0.037 | - |
| | | | σ* (N3-H3B) | 0.00888 | 0.02763 | 0.29 | - | 1.38 | - | 0.018 | - |
| | | | π* (C1-O2) | 0.28132 | 0.34097 | 0.07 | - | 1.04 | - | 0.008 | - |
| | | | σ* (N3-H3C) | 0.04707 | 0.08770 | - | 38.66 | - | 0.83 | - | 0.160 |

Tablo 5.42.'den görüldüğü gibi LSLAS molekülünün içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla amin grubunda σ(N2-H2B)→ σ*(C3-C4) arasında 0.04998 (e), 4.29 kcal/mol ve 0.05981 (e), 3.58 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→ σ*(C4-O3) arasında 0.02473 (e), 4.82 kcal/mol ve 0.04159 (e), 4.21 kcal/mol ve diğer karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan σ(N1-H)→ σ*(C5-C6) arasında ise 0.05961 (e), 5.75 kcal/mol ve 0.07540 (e), 4.87 kcal/mol ve olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karboksilik asit grubunda π(C1-O2)→ π*(C1-O2) arasında 0.28132 (e), 1.96 kcal/mol ve 0.34097 (e), 1.43 kcal/mol olarak en yüksek kararlılık enerjisi olarak hesaplanmıştır. LSLAS molekülünün ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karboksilik asit grubunda LP(3) O1→ π* (C1-O2) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.28132 (e), 129.56 kcal/mol ve 0.34097 (e), 89.79 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan LP(1) N1→ π*(C5-O4) arasında ise 0.24613 (e), 107.99 kcal/mol ve 0.33551 (e), 65.87 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

LSLAS molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit ($-COO^-$), amin ($-NH_3$, $-NH_2$, =NH), karbonil (C=O) ve alkol (-OH) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.43.'te verilmektedir.

Tablo 5.43. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **LSLAS** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 50.14 | 27.22 | 72.73 | 0.05 | $sp^{2.67}$ | 49.91 | 27.49 | 72.47 | 0.04 | $sp^{2.64}$ |
| | | C3 | 49.86 | 27.60 | 72.20 | 0.13 | $sp^{2.61}$ | 50.09 | 27.84 | 72.13 | 0.04 | $sp^{2.59}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 36.77 | 22.67 | 77.09 | 0.24 | $sp^{3.40}$ | 37.09 | 22.26 | 77.60 | 0.14 | $sp^{3.49}$ |
| | | N1 | 63.23 | 35.26 | 64.70 | 0.05 | $sp^{1.84}$ | 62.91 | 34.85 | 65.13 | 0.02 | $sp^{1.87}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 54.88 | 26.67 | 73.20 | 0.13 | $sp^{2.74}$ | 55.06 | 26.29 | 73.66 | 0.05 | $sp^{2.80}$ |
| | | C1 | 45.12 | 32.77 | 67.07 | 0.15 | $sp^{2.05}$ | 44.94 | 32.27 | 67.67 | 0.06 | $sp^{2.10}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 51.16 | 26.27 | 73.50 | 0.23 | $sp^{2.80}$ | 50.94 | 26.28 | 73.65 | 0.06 | $sp^{2.80}$ |
| | | C4 | 48.84 | 35.61 | 64.35 | 0.04 | $sp^{1.81}$ | 49.06 | 36.35 | 63.62 | 0.03 | $sp^{1.75}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 34.36 | 30.80 | 68.92 | 0.28 | $sp^{2.24}$ | 34.85 | 29.23 | 70.59 | 0.19 | $sp^{2.42}$ |
| | | O3 | 65.64 | 40.75 | 59.09 | 0.16 | $sp^{1.45}$ | 65.15 | 36.42 | 63.46 | 0.12 | $sp^{1.74}$ |

Tablo 5.43. (Devamı)

| LSLAS | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| | **π** | C4 | 25.48 | 2.01 | 97.09 | 0.90 | $sp^{48.26}$ | 28.87 | 3.07 | 96.47 | 0.45 | $sp^{31.39}$ |
| | | O3 | 74.52 | 2.61 | 97.23 | 0.16 | $sp^{37.29}$ | 71.13 | 3.84 | 96.05 | 0.11 | $sp^{25.02}$ |
| **C4-N2** | **σ** | C4 | 37.77 | 31.50 | 68.31 | 0.19 | $sp^{2.17}$ | 38.37 | 31.29 | 68.60 | 0.10 | $sp^{2.19}$ |
| | | N2 | 62.23 | 39.49 | 60.42 | 0.09 | $sp^{1.53}$ | 61.63 | 39.70 | 60.24 | 0.05 | $sp^{1.52}$ |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 69.52 | 30.64 | 69.29 | 0.08 | $sp^{2.26}$ | 69.85 | 30.59 | 69.36 | 0.05 | $sp^{2.27}$ |
| | | H | 30.48 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s | 30.15 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 70.00 | 29.79 | 70.14 | 0.07 | $sp^{2.35}$ | 70.26 | 29.59 | 70.36 | 0.05 | $sp^{2.38}$ |
| | | H | 30.00 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s | 29.74 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H** | **σ** | N1 | 71.97 | 27.28 | 72.64 | 0.08 | $sp^{2.66}$ | 72.79 | 27.44 | 72.52 | 0.05 | $sp^{2.64}$ |
| | | H | 28.03 | 99.89 | 0.11 | 0.00 | s | 27.21 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N1-C5** | **σ** | N1 | 62.11 | 36.97 | 62.94 | 0.09 | $sp^{1.70}$ | 61.54 | 37.44 | 62.50 | 0.06 | $sp^{1.67}$ |
| | | C5 | 37.89 | 34.14 | 65.96 | 0.17 | $sp^{1.92}$ | 38.46 | 34.65 | 65.27 | 0.09 | $sp^{1.88}$ |
| **C5=O4** | **σ** | C5 | 35.07 | 32.70 | 67.06 | 0.24 | $sp^{2.05}$ | 35.31 | 31.01 | 68.80 | 0.18 | $sp^{2.22}$ |
| | | O4 | 64.93 | 43.11 | 56.74 | 0.15 | $sp^{1.32}$ | 64.69 | 37.77 | 62.12 | 0.11 | $sp^{1.64}$ |
| | **π** | C5 | 25.31 | 0.01 | 99.06 | 0.92 | $sp^{99.99}$ | 27.98 | 1.05 | 98.45 | 0.50 | $sp^{93.87}$ |
| | | O4 | 74.69 | 0.02 | 99.82 | 0.16 | $sp^{99.99}$ | 72.02 | 1.73 | 98.16 | 0.11 | $sp^{56.85}$ |
| **C5-C6** | **σ** | C5 | 46.72 | 32.92 | 66.96 | 0.12 | $sp^{2.03}$ | 47.00 | 33.10 | 66.85 | 0.04 | $sp^{2.02}$ |
| | | C6 | 53.28 | 27.30 | 72.56 | 0.13 | $sp^{2.66}$ | 53.00 | 26.62 | 73.33 | 0.06 | $sp^{2.76}$ |
| **C6-N3** | **σ** | C6 | 35.29 | 19.85 | 79.90 | 0.25 | $sp^{4.03}$ | 36.27 | 19.72 | 80.15 | 0.14 | $sp^{4.07}$ |
| | | N3 | 64.71 | 28.81 | 71.14 | 0.05 | $sp^{0.05}$ | 63.73 | 28.22 | 71.76 | 0.03 | $sp^{2.54}$ |
| **C6-C7** | **σ** | C6 | 53.32 | 28.27 | 71.68 | 0.05 | $sp^{2.54}$ | 52.31 | 27.23 | 72.73 | 0.04 | $sp^{2.67}$ |
| | | C7 | 46.68 | 28.58 | 71.23 | 0.19 | $sp^{2.49}$ | 47.69 | 28.86 | 71.10 | 0.04 | $sp^{2.46}$ |
| **N3-H(1)** | **σ** | N3 | 72.69 | 23.12 | 76.79 | 0.10 | $sp^{3.32}$ | 71.72 | 22.69 | 77.25 | 0.06 | $sp^{3.40}$ |
| | | H | 27.31 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s | 28.28 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N3-H(2)** | **σ** | N3 | 70.86 | 22.43 | 77.47 | 0.10 | $sp^{3.45}$ | 72.84 | 22.88 | 77.06 | 0.06 | $sp^{3.37}$ |
| | | H | 29.14 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s | 27.16 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N3-H(3)** | **σ** | N3 | 76.43 | 25.60 | 74.32 | 0.08 | $sp^{2.90}$ | 76.94 | 26.18 | 73.78 | 0.04 | $sp^{2.82}$ |
| | | H | 23.57 | 99.83 | 0.17 | 0.00 | s | 23.06 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s |
| **C7-O5** | **σ** | C7 | 32.73 | 22.29 | 77.31 | 0.40 | $sp^{3.47}$ | 33.30 | 21.73 | 78.07 | 0.20 | $sp^{3.59}$ |
| | | O5 | 67.27 | 32.36 | 67.57 | 0.07 | $sp^{2.09}$ | 66.70 | 29.78 | 70.14 | 0.08 | $sp^{2.35}$ |
| **O5-H** | **σ** | O5 | 73.85 | 22.82 | 77.06 | 0.11 | $sp^{3.38}$ | 73.98 | 21.19 | 78.72 | 0.09 | $sp^{3.71}$ |
| | | H | 26.15 | 99.82 | 0.18 | 0.00 | s | 26.02 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s |
| **O6-H(1)** | **σ** | O6 | 76.66 | 28.45 | 71.44 | 0.11 | $sp^{2.51}$ | 79.18 | 29.91 | 70.03 | 0.07 | $sp^{2.34}$ |
| | | H | 23.34 | 99.77 | 0.23 | 0.00 | s | 20.82 | 99.80 | 0.20 | 0.00 | s |
| **O6-H(2)** | **σ** | O6 | 73.52 | 25.07 | 74.81 | 0.12 | $sp^{2.98}$ | 74.07 | 23.01 | 76.90 | 0.08 | $sp^{3.34}$ |
| | | H | 26.48 | 99.87 | 0.13 | 0.00 | s | 25.93 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s |
| **C1-O1** | **σ** | C1 | 33.73 | 33.13 | 66.57 | 0.30 | $sp^{2.01}$ | 34.31 | 32.96 | 66.86 | 0.18 | $sp^{2.03}$ |
| | | O1 | 66.27 | 40.52 | 59.33 | 0.15 | $sp^{1.46}$ | 65.69 | 37.68 | 62.21 | 0.11 | $sp^{1.65}$ |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 33.44 | 30.98 | 68.70 | 0.32 | $sp^{2.22}$ | 34.91 | 34.21 | 65.61 | 0.17 | $sp^{1.92}$ |
| | | O2 | 66.56 | 39.62 | 60.23 | 0.16 | $sp^{1.52}$ | 65.09 | 39.29 | 60.59 | 0.12 | $sp^{1.54}$ |
| | **π** | C1 | 21.90 | 3.02 | 96.01 | 0.96 | $sp^{31.77}$ | 27.51 | 0.47 | 99.01 | 0.52 | $sp^{99.99}$ |
| | | O2 | 78.10 | 2.10 | 97.77 | 0.13 | $sp^{46.56}$ | 72.49 | 0.28 | 99.61 | 0.10 | $sp^{99.99}$ |

Tablo 5.43.'ten görüldüğü gibi LSLAS molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla amin grubunda C6—N3 atomları arasındaki σ bağında C6 atomunda %79.90, $sp^{4.03}$ ve %80.15, $sp^{4.07}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı

tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi HF metodunda C5=O4 atomları arasındaki çift bağın σ bağında O4 atomunda %56.74, $sp^{1.32}$ ve B3LYP metodunda ise karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan C4—N2 σ bağında N2 atomunda %60.24, $sp^{1.52}$ olarak hesaplanmıştır.

### 5.7.6. NPLAS bileşiğinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin ($-NH_2$, =NH), karbonil (C=O), sülfonil ($=SO_2$) ve aromatik halka (Benzen halkası) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.44.'te verilmektedir.

Tablo 5.44. NPLAS molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| NPLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| σ (C2-C1) | 1.97405 | 1.96867 | σ* (C3-H3A) | 0.00885 | 0.01257 | 1.59 | 1.33 | 1.52 | 1.07 | 0.044 | 0.034 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01771 | 0.02218 | 1.98 | 1.27 | 1.85 | 1.27 | 0.054 | 0.036 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00717 | 0.01045 | 3.24 | 2.34 | 1.57 | 1.04 | 0.064 | 0.044 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 4.09 | 3.67 | 1.26 | 0.78 | 0.067 | 0.051 |
| | | | σ* (C2-C3) | 0.02217 | 0.03081 | 0.58 | - | 1.47 | - | 0.026 | - |
| σ (C2-N1) | 1.98873 | 1.98607 | σ* (C3-H3B) | 0.00676 | 0.00879 | 0.82 | 0.66 | 1.67 | 1.19 | 0.033 | 0.025 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07100 | 0.09386 | 2.06 | 1.89 | 1.68 | 1.12 | 0.053 | 0.042 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 0.67 | - | 1.40 | - | 0.028 | - |
| σ (C3-C4) | 1.98037 | 1.97863 | σ* (C2-C3) | 0.02217 | 0.03081 | 0.58 | - | 1.43 | - | 0.026 | - |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01650 | 0.02071 | 1.69 | 1.31 | 1.49 | 1.03 | 0.045 | 0.033 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.02308 | 0.01770 | 1.18 | 0.76 | 1.78 | 1.24 | 0.041 | 0.028 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00719 | 0.01018 | 3.71 | 3.06 | 1.55 | 1.05 | 0.068 | 0.051 |
| σ (C4-O3) | 1.99423 | 1.99434 | σ* (C3-C4) | 0.05238 | 0.06457 | 1.21 | 1.05 | 1.99 | 1.41 | 0.044 | 0.035 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20305 | 0.28107 | 0.51 | - | 1.61 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05455 | 0.06733 | 1.38 | 1.05 | 2.13 | 1.52 | 0.049 | 0.036 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00855 | 0.01846 | 1.13 | 1.19 | 2.09 | 1.49 | 0.043 | 0.038 |
| π (C4-O3) | 1.99204 | 1.99025 | σ* (C2-C3) | 0.02217 | 0.03081 | 1.47 | 1.68 | 1.15 | 0.70 | 0.037 | 0.031 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.02308 | 0.01770 | 0.53 | - | 1.49 | - | 0.025 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20305 | 0.28107 | 0.92 | 1.10 | 0.81 | 0.39 | 0.026 | 0.020 |
| σ (C4-N2) | 1.99483 | 1.99500 | σ* (C4-O3) | 0.02308 | 0.01770 | 1.41 | 0.92 | 2.04 | 1.45 | 0.048 | 0.033 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00855 | 0.01846 | 0.57 | - | 1.83 | - | 0.029 | - |
| σ (C1-O2) | 1.99641 | 1.99623 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 1.81 | 1.39 | 2.07 | 1.46 | 0.055 | 0.041 |
| π (C1-O2) | 1.99284 | 1.99138 | σ* (C2-C3) | 0.02217 | 0.03081 | 1.45 | 1.33 | 1.15 | 0.74 | 0.036 | 0.028 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01650 | 0.02071 | 1.35 | 1.06 | 1.21 | 0.80 | 0.036 | 0.026 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.14681 | 0.20613 | - | 0.70 | - | 0.40 | - | 0.016 |
| σ (C1-O1) | 1.99555 | 1.99493 | σ* (C2-N1) | 0.01992 | 0.02721 | 1.19 | 1.08 | 1.84 | 1.27 | 0.042 | 0.033 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01771 | 0.02218 | 0.90 | 0.59 | 2.24 | 1.57 | 0.040 | 0.027 |
| σ (O1-H) | 1.98716 | 1.98540 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 4.72 | 3.73 | 1.62 | 1.11 | 0.079 | 0.058 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01771 | 0.02218 | 1.13 | 0.84 | 1.99 | 1.37 | 0.042 | 0.030 |
| σ (N2-H2A) | 1.98927 | 1.98867 | σ* (C4-O3) | 0.02308 | 0.01770 | 4.63 | 4.50 | 1.82 | 2.36 | 0.082 | 0.052 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20305 | 0.28107 | 1.59 | - | 1.14 | - | 0.040 | - |
| σ (N2-H2B) | 1.99009 | 1.98912 | σ* (C3-C4) | 0.05238 | 0.06457 | 4.63 | 3.75 | 1.50 | 1.03 | 0.075 | 0.056 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.02308 | 0.01770 | 0.78 | 0.57 | 1.81 | 1.27 | 0.034 | 0.024 |

Tablo 5.44. (Devamı)

| NPLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| σ (N1-H) | 1.98478 | 1.98194 | σ* (C2-H) | 0.01650 | 0.02071 | 1.64 | 1.41 | 1.55 | 1.07 | 0.045 | 0.035 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 0.72 | 0.54 | 1.50 | 1.02 | 0.030 | 0.021 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 2.04 | 1.74 | 1.49 | 0.94 | 0.050 | 0.037 |
| σ (N1-S) | 1.98171 | 1.97598 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 1.08 | 1.08 | 1.65 | 1.13 | 0.038 | 0.032 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 0.90 | 1.13 | 1.44 | 0.91 | 0.033 | 0.030 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 2.88 | 2.67 | 1.64 | 1.06 | 0.063 | 0.049 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 2.36 | 2.27 | 1.62 | 1.04 | 0.057 | 0.045 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 1.09 | 0.89 | 1.43 | 0.93 | 0.036 | 0.027 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.02154 | 0.02421 | 0.55 | - | 1.88 | - | 0.029 | - |
| | | | π* (C5-C6) | 0.37078 | 0.37965 | 0.85 | 0.85 | 1.19 | 0.79 | 0.031 | 0.025 |
| σ (S-O5) | 1.98926 | 1.98506 | σ* (N1-H) | 0.01351 | 0.01892 | 1.09 | 0.88 | 1.98 | 1.38 | 0.042 | 0.031 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 2.35 | 2.03 | 1.72 | 1.12 | 0.059 | 0.045 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 0.98 | 1.24 | 1.90 | 1.25 | 0.040 | 0.037 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | - | 0.65 | - | 1.26 | - | 0.026 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.02154 | 0.02421 | - | 0.62 | - | 1.55 | - | 0.028 |
| σ (S-O4) | 1.98937 | 1.98472 | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 2.39 | 2.30 | 1.71 | 1.11 | 0.060 | 0.048 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 0.87 | 1.18 | 1.91 | 1.26 | 0.037 | 0.035 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 0.57 | 0.88 | 1.90 | 1.24 | 0.030 | 0.031 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 0.83 | 0.74 | 1.71 | 1.13 | 0.035 | 0.027 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.02212 | 0.02455 | 1.03 | 0.99 | 2.15 | 1.54 | 0.042 | 0.035 |
| σ (S-C5) | 1.97310 | 1.96700 | σ* (C2-N1) | 0.01992 | 0.02721 | 1.99 | 1.67 | 1.50 | 1.02 | 0.049 | 0.037 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 1.92 | 1.50 | 1.30 | 0.83 | 0.046 | 0.033 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 1.95 | 2.17 | 1.50 | 0.97 | 0.049 | 0.042 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 2.74 | 2.57 | 1.49 | 0.96 | 0.058 | 0.046 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 0.69 | 0.75 | 1.30 | 0.85 | 0.028 | 0.023 |
| | | | σ* (C10-C9) | 0.01500 | 0.01658 | 2.66 | 2.43 | 1.77 | 1.27 | 0.061 | 0.050 |
| | | | σ* (C7-C6) | 0.01536 | 0.01695 | 2.73 | 2.46 | 1.76 | 1.27 | 0.062 | 0.050 |
| LP(1) O2 | 1.97907 | 1.97805 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 2.54 | 2.27 | 1.56 | 1.06 | 0.057 | 0.044 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07100 | 0.09386 | 1.55 | 1.56 | 1.62 | 1.06 | 0.045 | 0.037 |
| LP(2) O2 | 1.87845 | 1.84491 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 27.45 | 19.53 | 1.06 | 0.63 | 0.154 | 0.101 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.07100 | 0.09386 | 43.73 | 32.56 | 1.12 | 0.63 | 0.200 | 0.129 |
| LP(1) O1 | 1.97849 | 1.97479 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 0.69 | - | 1.47 | - | 0.029 | - |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.01992 | 0.02721 | 0.67 | - | 1.44 | - | 0.028 | - |

Tablo 5.44. (Devamı)

| NPLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01771 | 0.02218 | 9.74 | 7.63 | 1.83 | 1.25 | 0.119 | 0.087 |
| LP(2) O1 | 1.86683 | 1.81843 | σ* (C1-O2) | 0.01771 | 0.02218 | 63.95 | 45.85 | 0.74 | 0.35 | 0.194 | 0.114 |
| LP(1) O3 | 1.97837 | 1.97802 | σ* (C3-C4) | 0.05238 | 0.06457 | 2.47 | 2.12 | 1.55 | 1.05 | 0.056 | 0.042 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05455 | 0.06733 | 1.80 | 1.70 | 1.69 | 1.15 | 0.050 | 0.040 |
| LP(2) O3 | 1.89560 | 1.86943 | σ* (C3-C4) | 0.05238 | 0.06457 | 26.72 | 19.28 | 1.05 | 0.61 | 0.151 | 0.099 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00885 | 0.01257 | 0.71 | - | 1.07 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05455 | 0.06733 | 33.03 | 24.11 | 1.19 | 0.72 | 0.179 | 0.119 |
| LP(1) N2 | 1.79268 | 1.72766 | σ* (C4-O3) | 0.02308 | 0.01770 | 2.97 | - | 1.32 | - | 0.059 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.20305 | 0.28107 | 77.69 | 60.47 | 0.64 | 0.29 | 0.200 | 0.118 |
| LP(1) N1 | 1.91363 | 1.89129 | σ* (C2-C3) | 0.02217 | 0.03081 | 9.88 | 7.78 | 1.07 | 0.66 | 0.093 | 0.065 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.01650 | 0.02071 | 3.95 | 2.77 | 1.13 | 0.73 | 0.061 | 0.041 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 1.28 | 0.76 | 1.09 | 0.67 | 0.034 | 0.020 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00676 | 0.00879 | 0.58 | - | 1.13 | - | 0.023 | - |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 0.86 | - | 1.07 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 13.58 | 9.24 | 1.06 | 0.58 | 0.108 | 0.067 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 3.41 | 2.42 | 0.87 | 0.47 | 0.049 | 0.031 |
| | | | π* (C5-C6) | 0.37078 | 0.37965 | 0.84 | 0.77 | 0.62 | 0.33 | 0.62 | 0.015 |
| LP(1) O5 | 1.98477 | 1.98379 | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 1.16 | 1.36 | 1.65 | 1.09 | 0.040 | 0.036 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 1.11 | 0.91 | 1.46 | 0.97 | 0.037 | 0.028 |
| LP(2) O5 | 1.84535 | 1.80859 | σ* (C2-C1) | 0.06236 | 0.07545 | 0.53 | - | 1.06 | - | 0.022 | - |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01351 | 0.01892 | 0.84 | - | 1.12 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 29.81 | 17.69 | 0.85 | 0.42 | 0.143 | 0.078 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 0.53 | - | 1.03 | - | 0.021 | - |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 15.49 | 13.06 | 0.84 | 0.44 | 0.102 | 0.068 |
| LP(3) O5 | 1.83886 | 1.79967 | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 4.08 | 5.89 | 0.85 | 0.42 | 0.053 | 0.045 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.11796 | 0.16445 | 32.16 | 22.24 | 1.03 | 0.56 | 0.164 | 0.100 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 11.13 | 4.91 | 0.84 | 0.44 | 0.087 | 0.042 |
| LP(1) O4 | 1.98311 | 1.97978 | σ* (N2-H2A) | 0.00855 | 0.01846 | 1.02 | 1.78 | 1.81 | 1.28 | 0.038 | 0.043 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 1.21 | 1.38 | 1.66 | 1.10 | 0.041 | 0.036 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 0.77 | 0.57 | 1.46 | 0.98 | 0.031 | 0.022 |
| LP(2) O4 | 1.85866 | 1.82598 | σ* (N2-H2A) | 0.00855 | 0.01846 | 1.51 | 2.77 | 1.20 | 0.76 | 0.039 | 0.043 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 16.03 | 9.09 | 0.86 | 0.43 | 0.106 | 0.057 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 3.29 | 3.13 | 1.06 | 0.58 | 0.053 | 0.038 |

Tablo 5.44. (Devamı)

| NPLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 23.04 | 15.84 | 0.85 | 0.45 | 0.125 | 0.076 |
| | | | σ* (C5-C10) | 0.02212 | 0.02455 | 0.92 | 0.65 | 1.29 | 0.86 | 0.032 | 0.022 |
| LP(3) O4 | 1.83814 | 1.79825 | σ* (N1-S) | 0.17189 | 0.23626 | 19.33 | 15.18 | 0.85 | 0.43 | 0.115 | 0.073 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.09710 | 0.13191 | 27.62 | 17.25 | 1.05 | 0.58 | 0.154 | 0.091 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14266 | 0.18839 | 1.66 | 0.59 | 0.85 | 0.45 | 0.034 | 0.015 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00855 | 0.01846 | - | 0.85 | - | 0.75 | - | 0.024 |

Tablo 5.44.'ten görüldüğü gibi NPLAS molekülünün içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla amin grubunda σ(N2-H2B)→ σ*(C3-C4) arasında 0.05238 (e), 4.63 kcal/mol ve 0.06457 (e), 3.75 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→ σ*(C4-O3) arasında 0.02308 (e), 4.63 kcal/mol ve 0.01770 (e), 4.50 kcal/mol ve karboksilik asit grubunda σ(O1-H)→ σ*(C2-C1) arasında ise 0.06236 (e), 4.72 kcal/mol ve 0.07545 (e), 3.73 kcal/mol ve olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karbonil grubunda π(C4-O3)→ π*(C4-O3) arasında 0.20305 (e), 0.92 kcal/mol ve 0.28107 (e), 1.10 kcal/mol olarak en yüksek kararlılık enerjisi olarak hesaplanmıştır. NPLAS molekülünün ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan LP(1) N2→ π* (C4-O3) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.20305 (e), 77.69 kcal/mol ve 0.28107 (e), 60.47 kcal/mol, karboksilik asit grubunda LP(2) O2→ π*(C1-O2) arasında ise 0.01771 (e), 63.95 kcal/mol ve 0.02218 (e), 45.85 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

NPLAS molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin (-$NH_2$, =NH), karbonil (C=O), sülfonil (=$SO_2$) ve aromatik halka (Benzen halkası) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.45.'te verilmektedir.

Tablo 5.45. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **NPLAS** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 51.09 | 29.03 | 70.92 | 0.04 | $sp^{2.44}$ | 51.30 | 28.99 | 70.98 | 0.03 | $sp^{2.45}$ |
| | | C3 | 48.91 | 26.87 | 73.01 | 0.13 | $sp^{2.72}$ | 48.70 | 26.65 | 73.32 | 0.04 | $sp^{2.75}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 52.10 | 25.34 | 74.51 | 0.15 | $sp^{2.94}$ | 51.98 | 25.10 | 74.83 | 0.07 | $sp^{2.98}$ |
| | | C1 | 47.90 | 36.82 | 63.08 | 0.11 | $sp^{1.71}$ | 48.02 | 37.52 | 62.44 | 0.04 | $sp^{1.66}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 37.37 | 22.46 | 77.32 | 0.23 | $sp^{3.44}$ | 38.40 | 22.59 | 77.28 | 0.13 | $sp^{3.42}$ |
| | | N1 | 62.63 | 37.17 | 62.77 | 0.06 | $sp^{1.69}$ | 61.60 | 36.97 | 62.99 | 0.04 | $sp^{1.70}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 51.70 | 26.36 | 73.41 | 0.23 | $sp^{2.78}$ | 51.68 | 26.52 | 73.42 | 0.06 | $sp^{2.77}$ |
| | | C4 | 48.30 | 34.85 | 65.10 | 0.05 | $sp^{1.87}$ | 48.32 | 35.22 | 64.74 | 0.04 | $sp^{1.84}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 34.54 | 31.52 | 68.21 | 0.27 | $sp^{2.16}$ | 35.52 | 32.58 | 67.26 | 0.16 | $sp^{2.06}$ |

Tablo 5.45. (Devamı)

| NPLAS | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| | | O3 | 65.46 | 41.67 | 58.17 | 0.16 | $sp^{1.40}$ | 64.48 | 40.21 | 59.67 | 0.12 | $sp^{1.48}$ |
| | **π** | C4 | 26.14 | 1.50 | 97.59 | 0.91 | $sp^{65.06}$ | 29.56 | 0.36 | 99.16 | 0.48 | $sp^{99.99}$ |
| | | O3 | 73.86 | 1.85 | 97.98 | 0.16 | $sp^{52.88}$ | 70.44 | 0.37 | 99.51 | 0.12 | $sp^{99.99}$ |
| **C4-N2** | **σ** | C4 | 38.16 | 32.03 | 67.78 | 0.19 | $sp^{2.12}$ | 38.60 | 31.76 | 68.14 | 0.10 | $sp^{2.15}$ |
| | | N2 | 61.84 | 38.46 | 61.44 | 0.10 | $sp^{1.60}$ | 61.40 | 38.67 | 61.28 | 0.06 | $sp^{1.58}$ |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 34.37 | 34.64 | 65.13 | 0.23 | $sp^{1.88}$ | 34.89 | 34.33 | 65.52 | 0.15 | $sp^{1.91}$ |
| | | O2 | 65.63 | 44.00 | 55.84 | 0.16 | $sp^{1.27}$ | 65.11 | 41.21 | 58.67 | 0.12 | $sp^{1.42}$ |
| | **π** | C1 | 26.84 | 0.01 | 99.01 | 0.97 | $sp^{99.99}$ | 30.15 | 0.00 | 99.48 | 0.52 | p |
| | | O2 | 73.16 | 0.01 | 99.81 | 0.18 | $sp^{99.99}$ | 69.85 | 0.00 | 99.87 | 0.13 | p |
| **C1-O1** | **σ** | C1 | 31.36 | 28.44 | 71.17 | 0.39 | $sp^{2.50}$ | 32.02 | 28.10 | 71.69 | 0.21 | $sp^{2.55}$ |
| | | O1 | 68.64 | 35.86 | 64.01 | 0.13 | $sp^{1.78}$ | 67.98 | 33.93 | 65.97 | 0.09 | $sp^{1.94}$ |
| **O1-H** | **σ** | O1 | 75.03 | 23.31 | 76.57 | 0.12 | $sp^{3.28}$ | 74.97 | 21.32 | 78.58 | 0.09 | $sp^{3.69}$ |
| | | H | 24.97 | 99.81 | 0.19 | 0.00 | s | 25.03 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 71.02 | 30.84 | 69.08 | 0.08 | $sp^{2.24}$ | 71.54 | 31.93 | 68.03 | 0.05 | $sp^{2.13}$ |
| | | H | 28.98 | 99.89 | 0.11 | 0.00 | s | 28.46 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 69.65 | 28.74 | 71.19 | 0.08 | $sp^{2.48}$ | 69.98 | 28.73 | 71.23 | 0.05 | $sp^{2.48}$ |
| | | H | 30.35 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s | 30.02 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H** | **σ** | N1 | 71.05 | 28.45 | 71.45 | 0.09 | $sp^{2.51}$ | 71.31 | 28.17 | 71.76 | 0.07 | $sp^{2.55}$ |
| | | H | 28.95 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s | 28.69 | 99.92 | 0.08 | 0.00 | s |
| **N1-S** | **σ** | N1 | 64.40 | 26.27 | 73.61 | 0.11 | $sp^{2.80}$ | 62.24 | 23.28 | 76.65 | 0.08 | $sp^{3.29}$ |
| | | S | 35.60 | 21.51 | 75.76 | 2.73 | $sp^{3.52}$ | 37.76 | 21.21 | 76.95 | 1.84 | $sp^{3.63}$ |
| **S-O5** | **σ** | S | 34.12 | 26.94 | 70.78 | 2.82 | $sp^{2.63}$ | 36.16 | 27.10 | 71.35 | 1.54 | $sp^{2.63}$ |
| | | O5 | 65.88 | 28.86 | 70.97 | 0.17 | $sp^{2.46}$ | 63.84 | 23.65 | 76.21 | 0.14 | $sp^{3.22}$ |
| **S-O4** | **σ** | S | 33.55 | 26.52 | 71.07 | 2.41 | $sp^{2.68}$ | 35.61 | 26.51 | 71.83 | 1.66 | $sp^{2.71}$ |
| | | O4 | 66.45 | 29.11 | 70.72 | 0.17 | $sp^{2.43}$ | 64.39 | 23.68 | 76.17 | 0.14 | $sp^{3.22}$ |
| **S-C5** | **σ** | S | 47.52 | 25.27 | 72.72 | 2.01 | $sp^{2.88}$ | 49.46 | 25.44 | 73.23 | 1.33 | $sp^{2.88}$ |
| | | C5 | 52.48 | 23.52 | 76.20 | 0.28 | $sp^{3.24}$ | 50.54 | 22.32 | 77.59 | 0.08 | $sp^{3.48}$ |
| **C5-C10** | **σ** | C5 | 51.39 | 37.96 | 61.91 | 0.13 | $sp^{1.63}$ | 51.09 | 38.69 | 61.27 | 0.04 | $sp^{1.58}$ |
| | | C10 | 48.61 | 34.77 | 65.11 | 0.12 | $sp^{1.87}$ | 48.91 | 34.89 | 65.07 | 0.04 | $sp^{1.86}$ |
| **C5=C6** | **σ** | C5 | 51.43 | 38.51 | 61.36 | 0.13 | $sp^{1.59}$ | 51.13 | 39.06 | 60.91 | 0.04 | $sp^{1.56}$ |
| | | C6 | 48.57 | 34.82 | 65.06 | 0.12 | $sp^{1.87}$ | 48.87 | 34.80 | 65.16 | 0.04 | $sp^{1.87}$ |
| | **π** | C5 | 58.37 | 0.00 | 99.98 | 0.02 | p | 56.31 | 0.00 | 99.98 | 0.02 | p |
| | | C6 | 41.63 | 0.00 | 99.91 | 0.09 | p | 43.69 | 0.00 | 99.94 | 0.06 | p |
| **C10=C9** | **σ** | C10 | 50.55 | 36.25 | 63.56 | 0.20 | $sp^{1.75}$ | 50.54 | 36.10 | 63.86 | 0.04 | $sp^{1.77}$ |
| | | C9 | 49.45 | 35.52 | 64.45 | 0.04 | $sp^{1.81}$ | 49.46 | 35.52 | 64.44 | 0.04 | $sp^{1.81}$ |
| | **π** | C10 | 47.18 | 0.00 | 99.90 | 0.10 | p | 48.53 | 0.00 | 99.95 | 0.05 | p |
| | | C9 | 52.82 | 0.00 | 99.93 | 0.07 | p | 51.47 | 0.00 | 99.95 | 0.05 | p |
| **C9-C8** | **σ** | C9 | 50.07 | 35.56 | 64.35 | 0.09 | $sp^{1.81}$ | 50.08 | 35.74 | 64.22 | 0.04 | $sp^{1.80}$ |
| | | C8 | 49.93 | 35.55 | 64.37 | 0.09 | $sp^{1.81}$ | 49.92 | 35.60 | 64.36 | 0.04 | $sp^{1.81}$ |
| **C8=C7** | **σ** | C8 | 49.94 | 35.85 | 64.06 | 0.09 | $sp^{1.79}$ | 49.93 | 35.76 | 64.20 | 0.04 | $sp^{1.80}$ |
| | | C7 | 50.06 | 35.84 | 64.07 | 0.09 | $sp^{1.79}$ | 50.07 | 35.87 | 64.08 | 0.04 | $sp^{1.79}$ |
| | **π** | C8 | 47.52 | 0.00 | 99.90 | 0.10 | p | 48.95 | 0.00 | 99.95 | 0.05 | p |
| | | C7 | 52.48 | 0.00 | 99.92 | 0.08 | p | 51.05 | 0.00 | 99.95 | 0.05 | p |
| **C7-C6** | **σ** | C7 | 49.44 | 35.24 | 64.72 | 0.04 | $sp^{1.84}$ | 49.43 | 35.39 | 64.57 | 0.05 | $sp^{1.82}$ |
| | | C6 | 50.56 | 35.90 | 63.90 | 0.20 | $sp^{1.78}$ | 50.57 | 35.98 | 63.98 | 0.04 | $sp^{1.78}$ |

Tablo 5.45.'ten görüldüğü gibi NPLAS molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF metodunda amin grubunda C2—N1 atomları arasındaki σ bağında C2 atomunda

%77.32, $sp^{3.44}$ ve B3LYP metodunda ise karboksilik asit grubunda O1—H atomları arasındaki σ bağında O1 atomunda %78.58, $sp^{3.69}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karboksilik asit grubunda C1=O2 atomları arasındaki çift bağın σ bağında O2 atomunda %55.84, $sp^{1.27}$ ve %58.67, $sp^{1.42}$ olarak hesaplanmıştır.

### 5.7.7. NTLAS bileşiğinin teorik Doğal Bağ Orbital (NBO) analizi

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin ($-NH_2$, =NH), karbonil (C=O), sülfonil ($=SO_2$) ve aromatik halka (Benzen halkası) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elde edilen kararlı hal yapısı üzerinden NBO analizi ile hesaplanan bağ ve antibağ orbitalleri arasındaki etkileşmeler Tablo 5.46.'da verilmektedir.

Tablo 5.46. NTLAS molekülü için 6-311++G(d,p) taban setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan NBO verici-alıcı etkileşimleri

| NTLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| σ (C2-C1) | 1.97437 | 1.97165 | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | 0.87 | 0.59 | 1.48 | 1.02 | 0.032 | 0.022 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00857 | 0.01025 | 1.49 | 0.98 | 1.53 | 1.10 | 0.043 | 0.030 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01747 | 0.02341 | 1.85 | 1.28 | 1.84 | 1.26 | 0.052 | 0.036 |
| | | | σ* (O1-H) | 0.00714 | 0.01036 | 3.26 | 2.15 | 1.56 | 1.04 | 0.064 | 0.042 |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01362 | 0.01875 | 0.57 | - | 1.54 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 3.37 | 2.42 | 1.26 | 0.80 | 0.060 | 0.042 |
| σ (C2-N1) | 1.98775 | 1.98560 | σ* (C3-H3B) | 0.00679 | 0.00956 | 1.06 | 0.88 | 1.65 | 1.17 | 0.037 | 0.029 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06861 | 0.09645 | 2.12 | 2.06 | 1.66 | 1.08 | 0.054 | 0.043 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 0.76 | - | 1.39 | - | 0.030 | - |
| σ (C3-C4) | 1.97960 | 1.97849 | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | 0.64 | 0.52 | 1.45 | 0.98 | 0.027 | 0.020 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.02194 | 0.02710 | 1.93 | 1.26 | 1.47 | 1.02 | 0.047 | 0.032 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 1.06 | 0.94 | 1.72 | 1.25 | 0.038 | 0.031 |
| | | | σ* (N2-H2B) | 0.00710 | 0.00972 | 3.66 | 3.01 | 1.55 | 1.05 | 0.067 | 0.050 |
| σ (C4-O3) | 1.99320 | 1.99422 | σ* (C3-C4) | 0.05251 | 0.06243 | 1.13 | 1.21 | 1.92 | 1.43 | 0.042 | 0.038 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.17625 | 0.26241 | 1.50 | - | 1.61 | - | 0.046 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05495 | 0.06949 | 1.23 | 0.94 | 2.05 | 1.51 | 0.045 | 0.034 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00613 | 0.01045 | 0.74 | 1.22 | 2.01 | 1.47 | 0.034 | 0.038 |
| π (C4-O3) | 1.99080 | 1.98885 | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | 0.86 | 1.54 | 1.23 | 0.71 | 0.029 | 0.030 |
| | | | σ* (C3-H3B) | 0.00679 | 0.00956 | 0.68 | 0.87 | 1.28 | 0.76 | 0.026 | 0.023 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 1.46 | - | 1.50 | - | 0.042 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.17625 | 0.26241 | 1.32 | 0.91 | 0.95 | 0.39 | 0.033 | 0.018 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00613 | 0.01045 | 0.99 | - | 1.34 | - | 0.033 | - |
| σ (C4-N2) | 1.99487 | 1.99478 | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 1.24 | 0.81 | 1.97 | 1.45 | 0.044 | 0.031 |
| | | | σ* (N2-H2A) | 0.00613 | 0.01045 | 0.52 | - | 1.82 | - | 0.028 | - |
| σ (C1-O2) | 1.99625 | 1.99629 | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 1.73 | 1.42 | 2.06 | 1.46 | 0.054 | 0.041 |
| π (C1-O2) | 1.99275 | 1.99157 | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | 1.20 | 1.09 | 1.17 | 0.77 | 0.033 | 0.026 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.02194 | 0.02710 | 1.59 | 1.38 | 1.19 | 0.81 | 0.039 | 0.030 |
| | | | π* (C1-O2) | 0.15171 | 0.19994 | - | 0.72 | - | 0.42 | - | 0.016 |
| σ (C1-O1) | 1.99550 | 1.99459 | σ* (C2-N1) | 0.01905 | 0.02553 | 1.07 | 1.08 | 1.84 | 1.28 | 0.040 | 0.033 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01747 | 0.02341 | 0.90 | - | 2.23 | - | 0.040 | - |
| σ (O1-H) | 1.98710 | 1.98642 | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 4.93 | 3.62 | 1.62 | 1.12 | 0.081 | 0.058 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01747 | 0.02341 | 1.19 | 0.90 | 1.99 | 1.37 | 0.043 | 0.031 |

Tablo 5.46. (Devamı)

| NTLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| σ (N2-H2A) | 1.98809 | 1.98967 | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 3.73 | 4.22 | 1.76 | 1.30 | 0.073 | 0.066 |
| | | | π* (C4-O3) | 0.17625 | 0.26241 | 3.41 | - | 1.20 | - | 0.060 | - |
| σ (N2-H2B) | 1.99005 | 1.98999 | σ* (C3-C4) | 0.05251 | 0.06243 | 4.57 | 3.38 | 1.51 | 1.05 | 0.075 | 0.054 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 0.78 | 0.54 | 1.75 | 1.28 | 0.033 | 0.024 |
| σ (N1-H) | 1.98317 | 1.98237 | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | 2.15 | 1.47 | 1.50 | 1.00 | 0.051 | 0.034 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 1.28 | 0.99 | 1.49 | 1.00 | 0.039 | 0.029 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 2.07 | 1.48 | 1.47 | 0.94 | 0.050 | 0.034 |
| σ (N1-S) | 1.98031 | 1.97454 | σ* (C2-H) | 0.02194 | 0.02710 | - | 0.53 | - | 1.14 | - | 0.022 |
| | | | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 1.13 | 0.95 | 1.62 | 1.09 | 0.039 | 0.029 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 1.02 | 1.41 | 1.40 | 0.88 | 0.035 | 0.033 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 2.36 | 2.16 | 1.61 | 1.04 | 0.056 | 0.044 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 2.92 | 2.78 | 1.60 | 1.04 | 0.062 | 0.049 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 1.20 | 1.00 | 1.41 | 0.92 | 0.038 | 0.028 |
| | | | σ* (C5-C11) | 0.02146 | 0.02384 | - | 0.83 | - | 1.33 | - | 0.030 |
| | | | π* (C5-C11) | 0.36925 | 0.39039 | 0.97 | 0.52 | 1.17 | 0.78 | 0.033 | 0.020 |
| σ (S-O5) | 1.99011 | 1.98602 | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 2.52 | 2.25 | 1.71 | 1.10 | 0.061 | 0.047 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | - | 0.76 | - | 1.26 | - | 0.029 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 1.01 | 1.12 | 1.91 | 1.26 | 0.040 | 0.035 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 0.63 | 0.75 | 1.72 | 1.14 | 0.030 | 0.027 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.02243 | 0.02450 | 0.99 | 1.02 | 2.14 | 1.55 | 0.041 | 0.036 |
| σ (S-O4) | 1.98932 | 1.98435 | σ* (N1-H) | 0.01362 | 0.01875 | 0.80 | 0.68 | 1.99 | 1.37 | 0.036 | 0.027 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 2.08 | 2.40 | 1.70 | 1.10 | 0.055 | 0.049 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 1.15 | 1.42 | 1.91 | 1.26 | 0.043 | 0.037 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.02243 | 0.02450 | 0.64 | 0.67 | 2.15 | 1.26 | 0.033 | 0.027 |
| σ (S-C5) | 1.97285 | 1.96659 | σ* (C2-N1) | 0.01905 | 0.02553 | 2.20 | 1.40 | 1.49 | 1.00 | 0.051 | 0.034 |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 2.28 | 1.69 | 1.30 | 0.81 | 0.050 | 0.035 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 2.36 | 2.62 | 1.50 | 0.97 | 0.054 | 0.047 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 1.96 | 2.21 | 1.50 | 0.97 | 0.049 | 0.043 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 0.65 | 0.71 | 1.31 | 0.85 | 0.027 | 0.023 |
| | | | σ* (C5-C11) | 0.02146 | 0.02384 | 0.52 | - | 1.75 | - | 0.027 | - |
| | | | σ* (C11-C10) | 0.01478 | 0.01602 | 2.76 | 2.53 | 1.75 | 1.27 | 0.062 | 0.051 |
| | | | σ* (C7-C6) | 0.01437 | 0.01566 | 2.60 | 2.32 | 1.77 | 1.28 | 0.061 | 0.049 |

Tablo 5.46. (Devamı)

| NTLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF | B3LYP | HF | Verici (i) | HF | B3LYP | Alıcı (j) | HF |
| LP(1) O2 | 1.97855 | 1.97759 | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 2.66 | 2.38 | 1.56 | 1.07 | 0.058 | 0.046 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06861 | 0.09645 | 1.39 | 1.30 | 1.63 | 1.04 | 0.043 | 0.034 |
| LP(2) O2 | 1.87853 | 1.84271 | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 26.60 | 18.24 | 1.06 | 0.64 | 0.152 | 0.099 |
| | | | σ* (C1-O1) | 0.06861 | 0.09645 | 42.81 | 33.67 | 1.12 | 0.61 | 0.198 | 0.130 |
| | | | σ* (N1-H) | 0.01362 | 0.01875 | 1.25 | 1.42 | 1.13 | 0.70 | 0.035 | 0.029 |
| LP(1) O1 | 1.97854 | 1.97623 | σ* (C2-C1) | 0.06092 | 0.07191 | 0.75 | - | 1.46 | - | 0.030 | - |
| | | | σ* (C2-N1) | 0.01905 | 0.02553 | 0.55 | - | 1.44 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01747 | 0.02341 | 9.72 | 6.89 | 1.83 | 1.25 | 0.119 | 0.083 |
| LP(2) O1 | 1.86507 | 1.83085 | σ* (C1-O2) | 0.01747 | 0.02341 | 64.84 | 41.26 | 0.74 | 0.36 | 0.196 | 0.110 |
| LP(1) O3 | 1.97786 | 1.97569 | σ* (C3-C4) | 0.05251 | 0.06243 | 2.55 | 2.46 | 1.55 | 1.06 | 0.057 | 0.046 |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05495 | 0.06949 | 1.76 | 1.36 | 1.68 | 1.14 | 0.049 | 0.035 |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01103 | 0.01903 | - | 0.91 | - | 1.16 | - | 0.029 |
| LP(2) O3 | 1.89346 | 1.86914 | σ* (C3-C4) | 0.05251 | 0.06243 | 26.78 | 18.34 | 1.05 | 0.62 | 0.152 | 0.097 |
| | | | σ* (C3-H3A) | 0.00857 | 0.01025 | 0.69 | - | 1.08 | - | 0.025 | - |
| | | | σ* (C4-N2) | 0.05495 | 0.06949 | 33.49 | 25.31 | 1.18 | 0.70 | 0.180 | 0.121 |
| | | | σ* (C1-O2) | 0.01747 | 0.02341 | 0.85 | - | 0.63 | - | 0.021 | - |
| | | | σ* (C6-H) | 0.01103 | 0.01903 | - | 1.21 | - | 0.73 | - | 0.027 |
| LP(1) N2 | 1.80592 | 1.74976 | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 7.61 | - | 1.28 | - | 0.092 | - |
| | | | π* (C4-O3) | 0.17625 | 0.26241 | 55.56 | 57.90 | 0.72 | 0.29 | 0.180 | 0.117 |
| LP(1) N1 | 1.92497 | 1.90278 | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | 4.00 | 3.92 | 1.11 | 0.67 | 0.060 | 0.047 |
| | | | σ* (C2-H) | 0.02194 | 0.02710 | 7.49 | 4.34 | 1.14 | 0.71 | 0.083 | 0.050 |
| | | | σ* (C4-O3) | 0.04131 | 0.01515 | 0.79 | - | 0.83 | - | 0.023 | - |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 12.65 | 6.91 | 1.10 | 0.62 | 0.106 | 0.059 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 4.28 | - | 1.09 | - | 0.061 | - |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | - | 2.62 | - | 0.49 | - | 0.033 |
| LP(1) O5 | 1.98472 | 1.98366 | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 1.13 | 1.48 | 1.65 | 1.10 | 0.039 | 0.037 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 1.00 | 0.71 | 1.46 | 0.98 | 0.035 | 0.025 |
| LP(2) O5 | 1.84417 | 1.81682 | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 11.62 | 6.10 | 0.84 | 0.41 | 0.088 | 0.045 |
| | | | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 7.46 | 6.60 | 1.04 | 0.57 | 0.079 | 0.055 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 26.21 | 16.88 | 0.85 | 0.45 | 0.133 | 0.078 |
| | | | σ* (C5-C6) | 0.02243 | 0.02450 | 0.93 | 0.66 | 1.28 | 0.86 | 0.032 | 0.022 |
| LP(3) O5 | 1.83737 | 1.78181 | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 26.19 | 20.71 | 0.83 | 0.41 | 0.132 | 0.083 |

Tablo 5.46. (Devamı)

| NTLAS | Elektron sayısı (ED (e)) | | | Elektron sayısı (ED (e)) | | $E^{(2)}$ (kcal/mol) | | E(j)-E(i) (a.u.) | | F(i,j) (a.u.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **Verici (i)** | **HF** | **B3LYP** | **Alıcı (j)** | **HF** |
| | | | σ* (S-O4) | 0.10460 | 0.14198 | 24.61 | 14.91 | 1.03 | 0.57 | 0.144 | 0.084 |
| LP(1) O4 | 1.98475 | 1.98362 | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 1.05 | 1.34 | 1.66 | 1.10 | 0.038 | 0.036 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 1.07 | 0.93 | 1.46 | 0.98 | 0.037 | 0.028 |
| LP(2) O4 | 1.85354 | 1.81189 | σ* (N1-H) | 0.01362 | 0.01875 | 0.84 | - | 1.13 | - | 0.028 | - |
| | | | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 30.69 | 16.27 | 0.84 | 0.41 | 0.144 | 0.074 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 12.10 | - | 1.05 | - | 0.102 | - |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 2.41 | 13.45 | 0.85 | 0.45 | 0.040 | 0.070 |
| | | | σ* (C2-C3) | 0.01656 | 0.02739 | - | 0.55 | - | 0.63 | - | 0.017 |
| | | | σ* (C5-C11) | 0.02146 | 0.02384 | - | 0.58 | - | 0.31 | - | 0.013 |
| LP(3) O4 | 1.84614 | 1.80202 | σ* (N1-S) | 0.17547 | 0.24898 | 1.23 | 7.93 | 0.84 | 0.41 | 0.029 | 0.051 |
| | | | σ* (S-O5) | 0.10856 | 0.15191 | 18.80 | 20.96 | 1.05 | 0.57 | 0.127 | 0.099 |
| | | | σ* (S-C5) | 0.14168 | 0.18690 | 23.53 | 3.41 | 0.85 | 0.45 | 0.126 | 0.035 |
| | | | σ* (C5-C11) | 0.02146 | 0.02384 | 0.51 | - | 1.29 | - | 0.024 | - |
| | | | π*(C5-C11) | 0.36925 | 0.39039 | 0.59 | - | 0.60 | - | 0.018 | - |

Tablo 5.46.'dan görüldüğü gibi NTLAS molekülünün içindeki en yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerinin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla amin grubunda σ(N2-H2B)→ σ*(C3-C4) arasında 0.05251 (e), 4.57 kcal/mol ve 0.06243 (e), 3.38 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→ σ*(C4-O3) arasında 0.04131 (e), 3.73 kcal/mol ve 0.01515 (e), 4.22 kcal/mol ve karboksilik asit grubunda σ(O1-H)→ σ*(C2-C1) arasında ise 0.06092 (e), 4.93 kcal/mol ve 0.07191 (e), 3.62 kcal/mol ve olarak hesaplanmıştır. Çift bağ π→π* arasındaki etkileşmelerin elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjisi, HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla karbonil grubunda π(C4-O3)→ π*(C4-O3) arasında 0.17625 (e), 1.32 kcal/mol ve 0.26241 (e), 0.91 kcal/mol olarak en yüksek kararlılık enerjisi olarak hesaplanmıştır. NTLAS molekülünün ortaklanmamış elektron çiftine (LP) sahip olan N ve O atomlarının en yüksek kararlılık enerjileri, karboksilik asit grubunda LP(2) O1→ σ*(C1-O2) arasında elektron sayısı ve $E^{(2)}$ enerjileri HF ve B3LYP metotlarına göre sırasıyla 0.01747 (e), 64.84 kcal/mol ve 0.02341 (e), 41.26 kcal/mol, karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan LP(1) N2→ π*(C4-O3) arasında ise 0.17625 (e), 55.56 kcal/mol ve 0.26241 (e), 57.90 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

NTLAS molekülünün fonksiyonel grupları olan karboksilik asit (-COOH), amin (-$NH_2$, =NH), karbonil (C=O), sülfonil (=$SO_2$) ve aromatik halka (Benzen halkası) için 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan moleküler arası etkileşimde bulunan atomlar arsındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri Tablo 5.47.'de verilmektedir.

Tablo 5.47. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotlarında 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan moleküller arası etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdesi değişimleri

| **NTLAS** | | | **HF/6-311++G(d,p)** | | | | | **B3LYP/6-311++G(d,p)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| **C2-C3** | **σ** | C2 | 51.55 | 26.36 | 70.60 | 0.04 | $sp^{2.40}$ | 51.44 | 29.19 | 70.78 | 0.03 | $sp^{2.43}$ |
| | | C3 | 48.45 | 26.85 | 73.01 | 0.13 | $sp^{2.72}$ | 48.56 | 26.96 | 73.01 | 0.04 | $sp^{2.71}$ |
| **C2-C1** | **σ** | C2 | 52.05 | 25.30 | 74.56 | 0.15 | $sp^{2.95}$ | 51.27 | 24.98 | 74.95 | 0.07 | $sp^{3.00}$ |
| | | C1 | 47.95 | 36.78 | 63.11 | 0.10 | $sp^{1.72}$ | 48.73 | 38.48 | 61.48 | 0.04 | $sp^{1.60}$ |
| **C2-N1** | **σ** | C2 | 37.96 | 22.46 | 77.31 | 0.23 | $sp^{3.44}$ | 39.44 | 23.27 | 76.61 | 0.12 | $sp^{3.29}$ |
| | | N1 | 62.04 | 34.84 | 65.09 | 0.07 | $sp^{1.87}$ | 60.56 | 35.50 | 64.46 | 0.04 | $sp^{1.82}$ |
| **C3-C4** | **σ** | C3 | 51.80 | 26.18 | 73.59 | 0.23 | $sp^{2.81}$ | 51.28 | 26.33 | 73.61 | 0.06 | $sp^{2.80}$ |
| | | C4 | 48.20 | 34.95 | 65.00 | 0.04 | $sp^{1.86}$ | 48.72 | 35.93 | 64.04 | 0.04 | $sp^{1.78}$ |
| **C4=O3** | **σ** | C4 | 33.58 | 28.89 | 70.78 | 0.33 | $sp^{2.45}$ | 35.40 | 33.11 | 66.73 | 0.16 | $sp^{2.02}$ |

Tablo 5.47. (Devamı)

| NTLAS | | | HF/6-311++G(d,p) | | | | | B3LYP/6-311++G(d,p) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bağ** | **Tür** | **Atom** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** | **%** | **%s** | **%p** | **%d** | **H.O.** |
| | | O3 | 66.42 | 38.30 | 61.54 | 0.16 | $sp^{1.61}$ | 64.60 | 40.82 | 59.06 | 0.13 | $sp^{1.45}$ |
| | **π** | C4 | 26.74 | 4.07 | 95..08 | 0.85 | $sp^{23.37}$ | 29.51 | 0.02 | 99.51 | 0.47 | $sp^{99.99}$ |
| | | O3 | 73.26 | 5.50 | 94.34 | 0.16 | $sp^{17.16}$ | 70.49 | 0.05 | 99.84 | 0.12 | $sp^{99.99}$ |
| **C4-N2** | **σ** | C4 | 38.06 | 31.99 | 67.82 | 0.19 | $sp^{2.12}$ | 38.23 | 30.87 | 69.03 | 0.11 | $sp^{2.24}$ |
| | | N2 | 61.94 | 38.29 | 61.61 | 0.10 | $sp^{1.61}$ | 61.77 | 39.16 | 60.78 | 0.05 | $sp^{1.55}$ |
| **C1=O2** | **σ** | C1 | 34.32 | 34.54 | 65.24 | 0.23 | $sp^{1.89}$ | 34.77 | 33.74 | 66.10 | 0.16 | $sp^{1.96}$ |
| | | O2 | 65.68 | 43.64 | 56.19 | 0.16 | $sp^{1.29}$ | 65.23 | 40.77 | 59.11 | 0.12 | $sp^{1.45}$ |
| | **π** | C1 | 26.28 | 0.05 | 98.96 | 0.99 | $sp^{99.99}$ | 30.26 | 0.36 | 99.12 | 0.52 | $sp^{99.99}$ |
| | | O2 | 73.12 | 0.14 | 99.68 | 0.18 | $sp^{99.99}$ | 69.74 | 0.47 | 99.40 | 0.13 | $sp^{99.99}$ |
| **C1-O1** | **σ** | C1 | 31.39 | 28.53 | 71.08 | 0.38 | $sp^{2.49}$ | 31.75 | 27.39 | 72.39 | 0.22 | $sp^{2.64}$ |
| | | O1 | 68.61 | 36.00 | 63.87 | 0.13 | $sp^{1.77}$ | 68.25 | 33.51 | 66.39 | 0.09 | $sp^{1.98}$ |
| **O1-H** | **σ** | O1 | 75.05 | 23.31 | 76.57 | 0.12 | $sp^{3.28}$ | 74.99 | 21.40 | 78.51 | 0.09 | $sp^{3.67}$ |
| | | H | 24.95 | 99.81 | 0.19 | 0.00 | s | 25.01 | 99.88 | 0.12 | 0.00 | s |
| **N2-H(1)** | **σ** | N2 | 70.24 | 29.45 | 70.47 | 0.08 | $sp^{2.39}$ | 69.96 | 30.55 | 69.40 | 0.05 | sp2.27 |
| | | H | 29.76 | 99.90 | 0.10 | 0.00 | s | 30.04 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N2-H(2)** | **σ** | N2 | 69.48 | 28.46 | 71.45 | 0.08 | $sp^{2.51}$ | 70.23 | 29.49 | 70.46 | 0.05 | sp2.39 |
| | | H | 30.52 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s | 29.77 | 99.94 | 0.06 | 0.00 | s |
| **N1-H** | **σ** | N1 | 71.46 | 27.83 | 72.07 | 0.10 | $sp^{2.59}$ | 71.54 | 27.95 | 71.98 | 0.07 | sp2.58 |
| | | H | 28.54 | 99.87 | 0.13 | 0.00 | s | 28.46 | 99.91 | 0.09 | 0.00 | s |
| **N1-S** | **σ** | N1 | 63.94 | 23.95 | 75.94 | 0.12 | $sp^{3.17}$ | 62.61 | 22.09 | 77.84 | 0.07 | $sp^{3.52}$ |
| | | S | 36.06 | 21.34 | 75.90 | 2.76 | $sp^{3.56}$ | 37.39 | 20.53 | 77.62 | 1.85 | $sp^{3.78}$ |
| **S-O5** | **σ** | S | 33.96 | 26.88 | 70.75 | 2.37 | $sp^{2.63}$ | 35.91 | 27.03 | 71.34 | 1.63 | $sp^{2.64}$ |
| | | O5 | 66.04 | 28.95 | 70.88 | 0.17 | $sp^{2.45}$ | 64.09 | 23.77 | 76.08 | 0.14 | $sp^{3.20}$ |
| **S-O4** | **σ** | S | 34.00 | 26.85 | 70.86 | 2.29 | $sp^{2.64}$ | 36.01 | 26.86 | 71.57 | 1.57 | $sp^{2.66}$ |
| | | O4 | 66.00 | 28.76 | 71.07 | 0.17 | $sp^{2.47}$ | 63.99 | 23.49 | 76.36 | 0.15 | $sp^{3.25}$ |
| **S-C5** | **σ** | S | 47.29 | 25.15 | 72.87 | 1.99 | $sp^{2.90}$ | 49.60 | 25.85 | 72.83 | 1.32 | $sp^{2.82}$ |
| | | C5 | 52.71 | 23.75 | 75.97 | 0.27 | $sp^{3.20}$ | 50.40 | 22.31 | 77.60 | 0.08 | $sp^{3.48}$ |
| **C5=C11** | **σ** | C5 | 51.44 | 38.37 | 61.51 | 0.13 | $sp^{1.60}$ | 51.01 | 38.77 | 61.20 | 0.04 | $sp^{1.58}$ |
| | | C11 | 48.56 | 34.89 | 64.98 | 0.13 | $sp^{1.86}$ | 48.99 | 1.87 | 65.11 | 0.04 | $sp^{1.87}$ |
| | **π** | C5 | 59.87 | 0.01 | 99.98 | 0.02 | p | 57.01 | 0.01 | 99.97 | 0.02 | $sp^{99.99}$ |
| | | C11 | 40.13 | 0.00 | 99.91 | 0.08 | p | 42.99 | 0.00 | 99.94 | 0.06 | p |
| **C5=C6** | **σ** | C5 | 51.38 | 37.87 | 62.00 | 0.13 | $sp^{1.64}$ | 51.17 | 38.96 | 61.01 | 0.04 | $sp^{1.57}$ |
| | | C6 | 48.62 | 34.74 | 65.13 | 0.13 | $sp^{1.87}$ | 48.83 | 34.42 | 65.54 | 0.04 | $sp^{1.90}$ |
| **C11-C10** | **σ** | C11 | 50.38 | 35.99 | 63.87 | 0.14 | $sp^{1.77}$ | 50.33 | 36.11 | 63.85 | 0.04 | $sp^{1.77}$ |
| | | C10 | 49.62 | 35.14 | 64.72 | 0.14 | $sp^{1.84}$ | 49.67 | 35.52 | 64.44 | 0.05 | $sp^{1.81}$ |
| **C10=C8** | **σ** | C10 | 49.59 | 36.19 | 63.61 | 0.20 | $sp^{1.76}$ | 49.51 | 36.15 | 63.81 | 0.04 | $sp^{1.76}$ |
| | | C8 | 50.41 | 34.72 | 65.24 | 0.04 | $sp^{1.88}$ | 50.49 | 34.38 | 65.58 | 0.04 | $sp^{1.91}$ |
| | **π** | C10 | 54.52 | 0.00 | 99.90 | 0.10 | p | 52.33 | 0.00 | 99.96 | 0.04 | p |
| | | C8 | 45.48 | 0.00 | 99.93 | 0.07 | p | 47.67 | 0.00 | 99.95 | 0.05 | p |
| **C8-C7** | **σ** | C8 | 50.32 | 33.94 | 66.02 | 0.04 | $sp^{1.95}$ | 50.59 | 34.19 | 65.77 | 0.04 | $sp^{1.92}$ |
| | | C7 | 49.68 | 35.78 | 64.02 | 0.20 | $sp^{1.79}$ | 49.41 | 35.96 | 64.00 | 0.04 | $sp^{1.78}$ |
| **C8-C9** | **σ** | C8 | 51.53 | 31.28 | 68.63 | 0.08 | $sp^{2.19}$ | 51.00 | 31.38 | 68.59 | 0.03 | $sp^{2.19}$ |
| | | C9 | 48.47 | 29.99 | 69.91 | 0.10 | $sp^{2.33}$ | 49.00 | 30.24 | 69.71 | 0.04 | $sp^{2.31}$ |
| **C7=C6** | **σ** | C7 | 49.65 | 35.68 | 64.18 | 0.14 | $sp^{1.80}$ | 49.74 | 35.68 | 64.28 | 0.04 | $sp^{1.80}$ |
| | | C6 | 50.35 | 36.42 | 63.44 | 0.14 | $sp^{1.74}$ | 50.26 | 35.73 | 64.23 | 0.04 | $sp^{1.80}$ |
| | **π** | C7 | 53.67 | 0.00 | 99.92 | 0.08 | p | 52.66 | 0.00 | 99.95 | 0.05 | p |
| | | C6 | 46.33 | 0.00 | 99.92 | 0.08 | p | 47.34 | 0.00 | 99.94 | 0.06 | p |

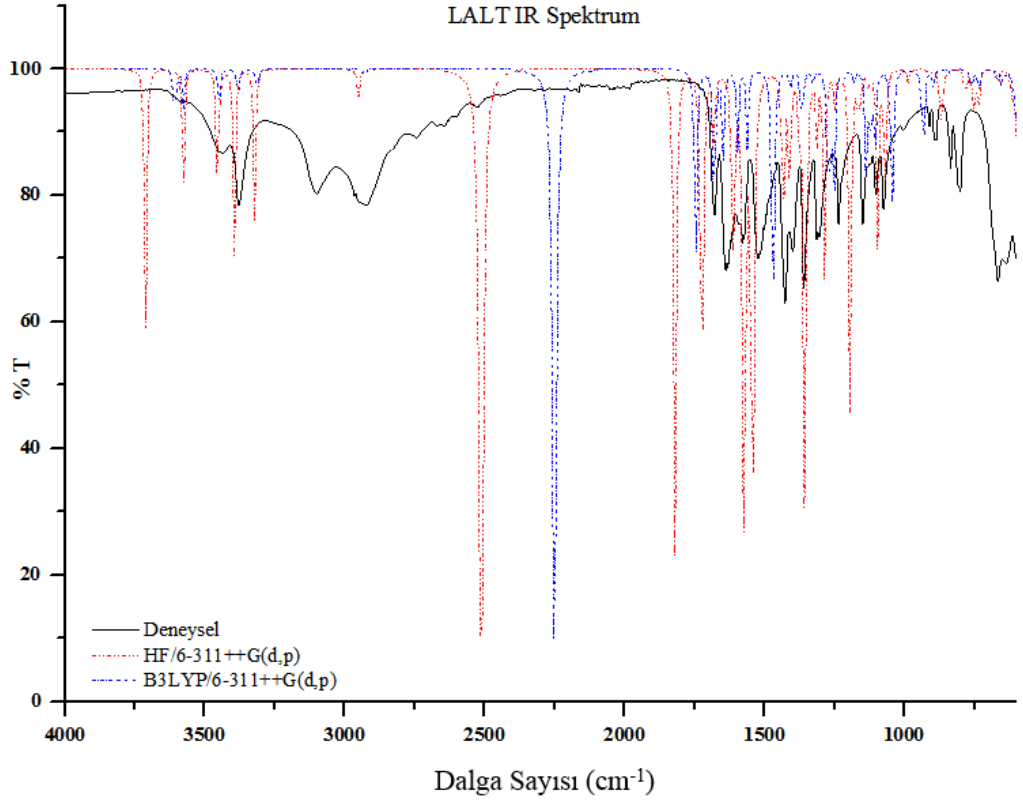
Tablo 5.47.'den görüldüğü gibi NTLAS molekülünde en yüksek p hibritleşme yüzdesi HF metodunda amin grubunda C2—N1 atomları arasındaki σ bağında C2 atomunda %77.31, $sp^{3.44}$ ve B3LYP metodunda ise karboksilik asit grubunda O1—H atomları arasındaki σ bağında O1 atomunda %78.51, $sp^{3.67}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı tablodan en düşük p hibritleşme yüzdesi HF metodunda karboksilik asit grubunda C1=O2 atomları arasındaki çift bağın σ bağında O2 atomunda %56.19, $sp^{1.29}$ ve B3LYP metodunda ise karbonil grubunda C4=O3 atomları arasındaki çift bağın σ bağında O3 atomunda %59.06, $sp^{1.45}$olarak hesaplanmıştır.

## 5.8. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik ve Deneysel Titreşim Frekansları

Tezin bu bölümünde, sentezlenen Asparajin kompleksleri ve bileşiklerinin deneysel FT-IR spektrumları ve teorik olarak HF ve DFT yöntemi ile hesaplanan IR spektrumları incelenmektedir. Teorik yöntemlerle hesaplanan titreşim frekansları, anharmoniklik, elektron korelasyonu ve temel set eksikliği nedeniyle deneysel titreşim frekanslarından bir miktar büyüktür. Bu nedenle teorik olarak hesaplanan titreşim frekansı değerleri, bu ihmalleri en aza indirebilmek için uyum faktörleri, HF/6-311++G(d,p) metodu için 0.9051 ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için ise 0.9614 alınarak, uyum faktörleri ile çarpılmıştır [43]. Uyum faktörü ile çarpılarak düzeltilmiş teorik titreşim değerleri de deneysel titreşim frekanslarından farklıdır. Deneysel veriler sentezlenen Asparajin kompleks ve bileşiklerinin katı haldeki kristalinden elde edilmiştir. Teorik veriler ise, Gaussian09W programının katı faz için hesaplama yapmaya izin vermemesi nedeniyle, gaz fazında, Coulomb etkileşimi gibi çevresel etkilerden izole edilmiş, tek bir molekül için hesaplanmıştır. LALT, LASN, LASP, LASPC, LSLAS, NPLAS ve NTLAS molekülleri için deneysel FT-IR ve 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan, IR spektrumları Şekil 5.71.- Şekil 5.77.'de ve teorik titreşim frekansı değerleri ile işaretlemeleri de Tablo 5.48.-Tablo 5.54.'te listelenmiştir.

### 5.8.1. LALT kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALT kompleksine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.71.'de verilmektedir.




Şekil 5.71. LALT molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

Şekil 5.71.'den görüldüğü gibi B3LYP metodu ile hesaplanan teorik titreşim frekansı değerleri deneysel FT-IR verilerine daha yakın sonuçlar vermektedir. Tablo 5.48.'de verilen her bir titreşim frekansına ait işaretlemeler, GaussView 5.0 programında HF ve B3LYP metotlarında molekülün hareketinin gözlenmesiyle tahmini olarak belirlenmiştir. Karboksilik asit grubu için O—H gerilme titreşim bandı literatürde 2500-3300 $cm^{-1}$ olarak verilmektedir [92]. LALT molekülünün tartarik asit zincirinde bulunan O—H gerilme titreşimleri deneysel olarak 3568-3589 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3720-3750 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 3595-3612 $cm^{-1}$ bantlarında şiddetli bir pik olarak görülmektedir. Karboksilik asit grubu için literatürde C=O geriliminin dalga sayısı 1700 $cm^{-1}$ civarındadır [92]. LALT molekülünde C=O geriliminin ve asimetrik C=O geriliminin deneysel dalga sayısı 1617-1678 $cm^{-1}$ ve

teorik olarak HF metodu ile 1706-1809 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1647-1740 $cm^{-1}$ bantlarında gözlemlenmiştir. Simetrik C=O geriliminin deneysel dalga sayısı 1359 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1380-1392 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1301-1307 $cm^{-1}$ bantlarında gözlemlenmiştir. C=O çift bağlarından kaynaklanan titreşimin dipol moment üzerinde etkisi büyüktür ve dipol momentin değişmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle 1700 $cm^{-1}$ civarında IR spektrumunda şiddetli pikler görülmektedir. C=O çift bağlarında konjugasyon ve π elektronunun delokalizasyonu nedeniyle deneysel ve teorik dalga sayıları arasında fark görülmektedir. N—H gerilme titreşimleri literatürde 3300-3500 $cm^{-1}$ bandında görülmektedir [93]. N—H titreşim bandı LALT molekülünde deneysel olarak 3379-3438 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3288-3541 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 3052-3525 $cm^{-1}$ bantlarında gözlenmektedir. Literatürde N—H makaslama dalga sayısı 1530-1560 $cm^{-1}$ olarak verilmektedir [92]. LALT molekülünde N-H makaslama dalga sayısı deneysel olarak 1521-1590 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1521-1635 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1454-1617 $cm^{-1}$ bantlarında gözlenmektedir. Literatürde C—H gerilme titreşimi dalga sayısı 2900-3000$cm^{-1}$ olarak verilmektedir [92]. LALT molekülünde C—H gerilme dalga sayısı deneysel olarak 2924-2964 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 2892-2984 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 2934-3016 $cm^{-1}$ bantlarında gözlenmektedir. C atomları üzerindeki negatif yükün azalması nedeniyle dipol moment küçülmüştür ve bu nedenle C—H gerilme pikleri düşük olarak gözlemlenir. . Literatürde C—H makaslama dalga sayısı 1300-1500 $cm^{-1}$ olarak verilmektedir [92]. LALT molekülünde C-H makaslama dalga sayısı deneysel olarak 1397-1426 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1401-1456 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1368-1420 $cm^{-1}$ bantlarında gözlenmektedir.Bu çalışmada elde edilen LALT molekülüne ait deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı değerleri Moovendaran *(vd.)* tarafından verilen değerlerle yaklaşık olarak uyumludur.

LALT kompleksi için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.48.'de verilmektedir.

Tablo 5.48. LALT molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **LALT** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(O-H) | 3589.43 | 3750.84 | 3612.98 |
| ν(O-H) | 3568.97 | 3728.49 | 3601.60 |
| ν(O-H) | - | 3720.96 | 3595.40 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_2$ | 3438.93 | 3541.68 | 3525.75 |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_2$ | 3379.03 | 3431.34 | 3411.84 |
| ν(N-H) $-NH_3$, $\nu_s$(N-H) $-NH_3$ | - | 3388.71 | 3374.78 |
| ν(N-H) $-NH_3$, $\nu_a$(N-H) $-NH_3$ | - | 3288.99 | 3052.82 |
| ν(O-H) | 3099.96 | 3205.72 | 2684.54 |
| ν(N-H) $-NH_3$, $\nu_s$(N-H) $-NH_3$, ν(O-H) | - | 3144.29 | 2949.12 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_2$ | 2964.80 | 2984.61 | 3016.07 |
| ν(C-H) | 2950.92 | 2947.62 | 2966.48 |
| ν(C-H) | - | 2929.36 | 2938.53 |
| ν(C-H) | - | 2905.91 | 2930.40 |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_2$, ν(C-H) | 2924.62 | 2892.41 | 2934.94 |
| ν(C=O), β(C-O-H) | 1678.30 | 1809.03 | 1740.67 |
| ν(C=O), $\nu_a$(C=O) $-CO_2$, β(C-O-H), β(-$NH_3$) | 1639.58 | 1739.95 | 1679.69 |
| ν(C=O), $\nu_a$(C=O) $-CO_2$, β(C-O-H), β(-$NH_2$) | 1630.08 | 1725.72 | 1658.82 |
| ν(C=O), $\nu_a$(C=O) $-CO_2$, β(-$NH_2$), β(C-O-H) | 1617.66 | 1706.06 | 1647.93 |
| β(-$NH_3$) | 1590.63 | 1635.16 | 1617.24 |
| β(-$NH_2$), β(-$NH_3$) | - | 1619.18 | 1568.33 |
| β(-$NH_3$), β(-$NH_2$) | 1576.75 | 1612.31 | 1598.10 |
| β(-$NH_3$) | 1521.96 | 1521.95 | 1454.43 |
| β(C-O-H), ν(C-C), τ(H-C-C-H), β(-$NH_3$) | 1501.50 | 1468.34 | 1382.99 |
| β(-$CH_2$) | 1426.26 | 1456.63 | 1420.47 |
| β(-$CH_2$), β(-$NH_3$), β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | - | - | 1416.63 |
| β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | - | 1430.85 | 1006.89 |
| β(-$CH_2$), β(C-N-H) | 1397.77 | 1401.83 | 1368.84 |
| β(C-O-H), τ(H-C-C-H), τ(H-C-O-H), $\nu_s$(C=O) $-CO_2$ | 1359.78 | 1392.87 | 1301.64 |
| τ(H-C-O-H), β(C-O-H), τ(H-C-C-H), $\nu_s$(C=O) $-CO_2$ | - | 1380.25 | 1307.09 |
| ω(-$NH_3$), β(N-C-H), $\nu_s$(C=O) $-CO_2$ | - | 1358.95 | 1319.38 |
| τ(H-C-O-H), β(C-O-H) | - | 1339.73 | 1282.40 |
| β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | 1314.48 | 1330.39 | 1279.17 |
| β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | 1304.98 | 1307.09 | 1225.77 |
| ω(-$CH_2$), β(C-N-H), β(C-O-H) | - | 1304.62 | 1270.89 |
| τ(H-C-C-H), ω(-NH3), β(C-N-H), β(C-O-H) | - | 1293.92 | 1242.44 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

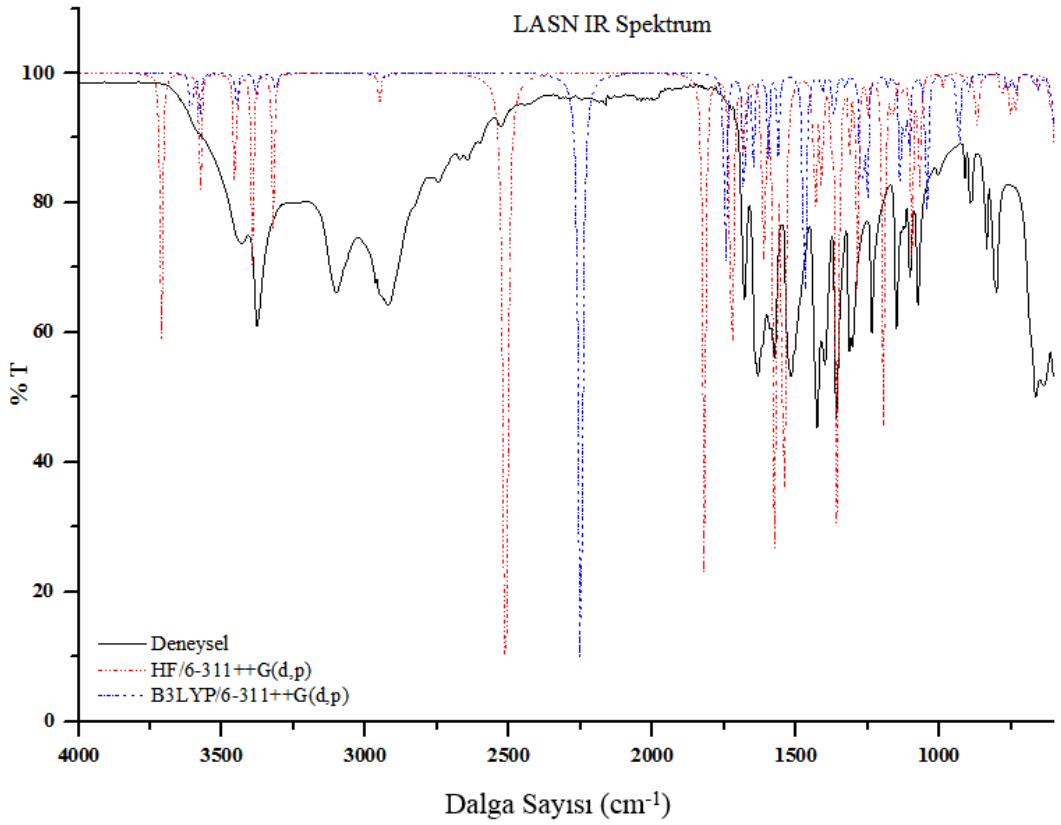
Tablo 5.48. (Devamı)

| LALT | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| τ(H-C-O-H), τ(H-C-C-H), β(C-O-H) | - | 1289.68 | - |
| τ(H-C-O-H), β(C-O-H) | 1234.12 | 1250.03 | 1260.04 |
| τ(H-C-O-H), β(C-O-H) | - | 1214.98 | 1185.32 |
| δ($-CH_2$), ρ($-NH_2$), τ(H-C-N-H) | - | 1208.02 | 1173.01 |
| ν(C-O), τ(H-C-O-H), β(C-O-H) | 1147.92 | 1194.36 | 1130.48 |
| ν(C-O), τ(H-C-O-H), β(C-O-H) | 1120.15 | 1154.36 | - |
| ρ($-NH_2$), ρ($-CH_2$), ρ($-NH_3$) | - | 1135.04 | 1102.83 |
| ν(C-O) | 1102.62 | 1114.81 | 1082.06 |
| ρ($-NH_3$), ρ($-NH_2$), τ(H-C-C-H) | 1074.13 | 1103.06 | 1074.11 |
| ν(C-O), ρ($-NH_2$), τ(H-C-C-H) | - | - | 1061.92 |
| τ(H-C-C-H), ρ($-NH_2$), ρ($-NH_3$) | 1005.46 | 1086.59 | 1061.40 |
| ν(C-N), τ(H-C-C-H), β(C-N-H) | - | 1011.82 | 991.70 |
| ν(C-C), τ(H-C-C-H), β(C-O-H) | 911.22 | 976.85 | 943.67 |
| ν(C-C), ρ($-NH_3$), ρ($-NH_2$) | 893.68 | 950.02 | 917.50 |
| ρ(-OH) | - | 933.17 | 1026.67 |
| τ(H-C-C-H), ρ($-NH_3$) | 887.84 | 896.09 | 875.66 |
| ν(C-C), τ(H-C-C-H) | - | 890.79 | 855.93 |
| ν(C-C), β(C-O-H) | - | 873.93 | 847.65 |
| ν(C-C), ν(C-N), ρ($-CH_2$) | 834.51 | 867.04 | 828.11 |
| β(C-C-C), τ(H-C-C-H) | 8001.63 | 837.11 | 810.58 |
| ν(C-C), β($-CO_2$), τ(H-C-C-H) | - | 808.12 | 788.68 |
| β(N-C-O), τ(H-C-N-H), ω($-CO_2$) | - | 787.27 | 764.20 |
| β(C-N-H), τ(H-C-C-H), τ(O-C-C-H) | - | 745.03 | - |
| β($-CO_2$), β(C-O-H), β(C-C-C) | - | 728.21 | 723.41 |
| β(-CO2), β(C-O-H), β(C-C-C) | 664.29 | 661.09 | 710.42 |
| τ(O-C-O-H), ρ(-OH) | 635.80 | 624.65 | 619.14 |
| ρ(-NH) $-NH_2$ | - | 595.27 | 604.80 |
| τ(O-C-O-H), τ(H-C-C-H) | - | 594.31 | 644.59 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

### 5.8.2. LASN kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN kompleksine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.72.'de verilmektedir.




Şekil 5.72. LASN molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

LASN molekülünde, O—H titreşim dalga sayısı, deneysel 3433 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3711 $cm^{-1}$, B3LYP metodu ile de 3607 $cm^{-1}$; C=O titreşim dalga sayısı deneysel 1642-1678 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1723-1819 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1679-1745 $cm^{-1}$ bandında; N—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 3101-3377 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3321-3576 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3313-3576 $cm^{-1}$ bandında; N—H makaslama titreşim dalga sayısı deneysel 1590-1631 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1608-1680 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1560-1596 $cm^{-1}$ bandında; C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2920-2966 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 2908-2955 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2942-2981 $cm^{-1}$ ve C—H makaslama titreşim dalga sayısı ise deneysel 1358-1425 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1409-1439 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1358-1407 $cm^{-1}$ bandında bandında görülmektedir. NO3 molekülündeki N=O gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 1516-1574 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1542-1572 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise

1496-1646 $cm^{-1}$ bandında gözlenmektedir. Bu çalışmada elde edilen LASN molekülüne ait deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı değerleri Elleuch *(vd.)* tarafından verilen değerlerle büyük ölçüde uyumludur. LASN kompleksi için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.49.'da verilmektedir.

Tablo 5.49. LASN molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **LASN** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(O-H) | 3433.10 | 3711.80 | 3607.76 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_2$ | 3377.57 | 3576.96 | 3576.13 |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_2$ | 3101.42 | 3454.67 | 3450.01 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_3$ | - | 3394.49 | 3381.51 |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_3$ | - | 3321.72 | 3313.59 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_2$, ν(C-H) | 2966.27 | 2955.98 | 2981.99 |
| ν(C-H), $\nu_a$(C-H) $-CH_2$ | - | 2951.65 | - |
| ν(C-H), $\nu_s$(C-H) $-CH_2$ | - | - | 2927.00 |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_2$, ν(C-H) | 2920.97 | 2908.77 | 2942.59 |
| ν(N-H) $-NH_3$ | - | 2511.91 | 2250.37 |
| ν(C=O), β($-NH_3$) | 1678.30 | 1819.54 | 1745.51 |
| ν(C=O), β($-NH_2$) | 1642.50 | 1723.72 | 1679.04 |
| β($-NH_3$) | 1631.54 | 1680.95 | 1596.74 |
| β($-NH_3$), β($-NH_2$) | 1614.01 | 1618.23 | - |
| β($-NH_2$) | 1590.63 | 1608.84 | 1560.62 |
| ν(N=O) $-NO_3$, β($-NH_3$) | 1574.56 | 1572.35 | 1646.76 |
| β($-NH_3$), ν(N=O) $-NO_3$ | 1516.85 | 1542.37 | 1469.71 |
| β($-CH_2$), β(C-O-H) | 1425.53 | 1439.73 | 1407.97 |
| ω($-CH_2$), β(C-N-H), β(C-O-H) | 1399.23 | 1428.42 | 1367.35 |
| β($-CH_2$), β(C-N-H), β(C-O-H), τ(H-C-N-H) | 1358.32 | 1409.31 | 1358.03 |
| τ(H-C-N-H), β(C-O-H) | 1314.48 | 1376.46 | 1264.11 |
| $\nu_a$(N-O) $-NO_3$, ρ($-NH_3$) | - | 1355.61 | 1272.15 |
| β(C-N-H), β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | 1303.52 | 1312.07 | 1325.59 |
| τ(H-C-C-H), β(C-O-H), β(C-N-H), ν(N=O) $-NO_3$ | - | - | 1252.50 |
| β(C-N-H), ω($-CH_2$) | - | 1286.12 | - |
| δ($-CH_2$), τ(H-C-N-H), β(C-O-H) | 1234.12 | 1248.34 | 1217.90 |
| τ(H-C-N-H), τ(H-C-C-H), ρ($-NH_2$) | - | - | 1180.23 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

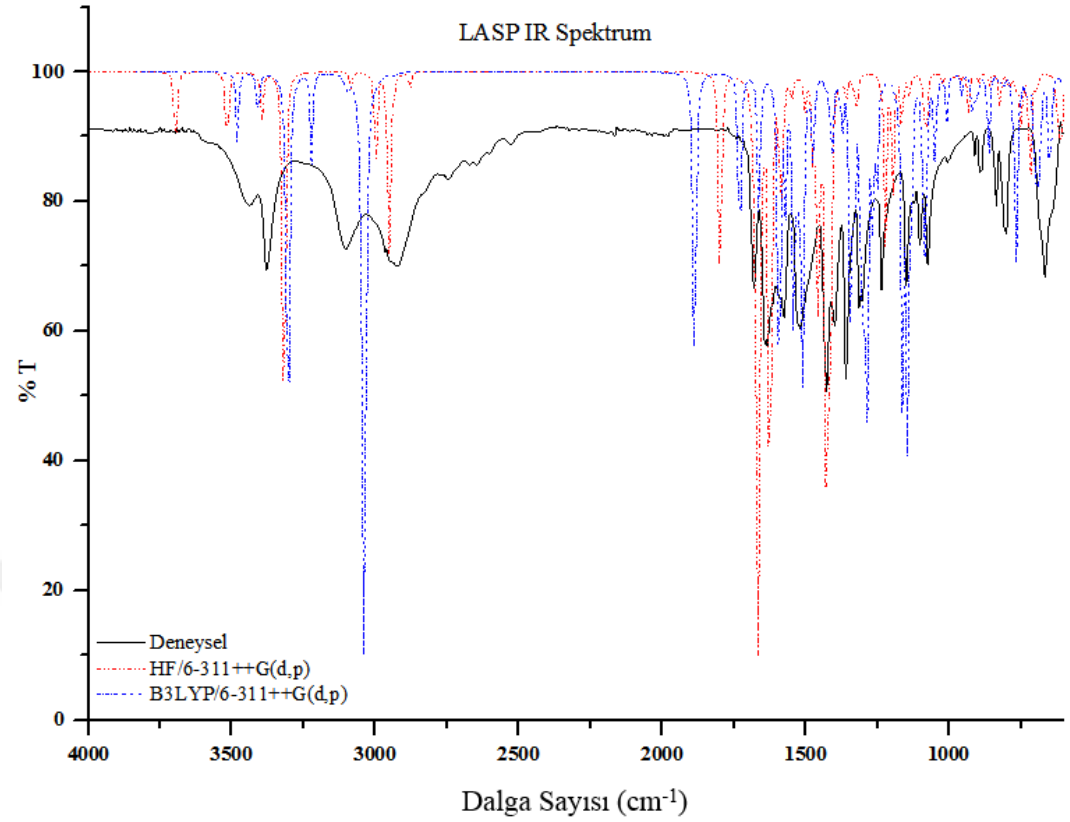
Tablo 5.49. (Devamı)

| LASN | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| β(C-O-H), δ(-$CH_2$), ρ(-$NH_3$) | 1147.92 | 1193.65 | 1134.85 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_3$), β(C-O-H), ρ(-$NH_2$) | 1130.38 | 1162.90 | 1118.74 |
| β(C-O-H), ω(-$CH_2$), ρ(-$NH_3$), ρ(-$NH_2$) | - | - | 1105.24 |
| ρ(-$NH_2$), τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_3$), β(C-O-H) | 1121.62 | 1128.44 | 1047.23 |
| $\nu_s$(N-O) –$NO_3$, ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$) | - | 1095.85 | - |
| ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H) | 1072.67 | 1078.20 | - |
| ν(C-N), τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_2$) | 1102.62 | 1066.97 | 1040.77 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$CH_2$), ν(C-C) | 1005.46 | - | 970.44 |
| β(-$NO_3$), ν(N-O) –$NO_3$, ρ(-$CH_2$), ω(-$NH_3$) | 911.22 | - | 933.17 |
| ν(C-C), ρ(-$NH_3$), ρ(-$CH_2$) | - | 985.73 | - |
| ρ(-$CH_2$), ν(C-N) | 892.22 | 909.25 | 896.88 |
| ω(-$NO_3$) | 887.11 | 872.95 | 764.28 |
| ρ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$) | 833.78 | 865.38 | 836.14 |
| ν(C-C), ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$) | - | 782.44 | 759.38 |
| τ(O-C-O-H), ν(C-C) | 800.90 | 754.09 | 733.68 |
| β(-$NO_3$) | - | 736.27 | 634.39 |
| β(-$NO_3$), ν(N-O) –$NO_3$ | - | 732.20 | 671.57 |
| τ(O-C-N-H), τ(O-C-O-H) | 662.83 | 662.34 | 652.95 |
| δ(-$NH_2$), ρ(-$CH_2$) | 636.53 | 617.25 | 612.52 |
| τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H), δ(-$NH_2$), δ(-$NH_3$) | - | 600.21 | 599.71 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

### 5.8.3. LASP kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP kompleksine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.73.'de verilmektedir.




Şekil 5.73. LASP molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

LASP molekülünde, O—H titreşim dalga sayısı, deneysel 3583 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3696 $cm^{-1}$, B3LYP metodu ile de 3317 $cm^{-1}$; C=O titreşim dalga sayısı deneysel 1641-1680 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1677-1797 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1515-1736 $cm^{-1}$ bandında; N—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 3378-3437 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3314-3516 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3234-3494 $cm^{-1}$ bandında; N—H makaslama titreşim dalga sayısı deneysel 1590-1631 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1653-1666 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1523-1598 $cm^{-1}$ bandında; C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2919-2950 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 2880-2998 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2944-3008 $cm^{-1}$ bandında; C—H makaslama titreşim dalga sayısı ise deneysel 1399-1426 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1422-1456 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1378-1432 $cm^{-1}$ bandında; halkaya ait C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2965-3013 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3083-3087 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3105-3116 $cm^{-1}$ bandında; halkaya ait C=C

gerilme titreşim dalga sayısı ise deneysel 1631-1641 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1619-1677 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1475-1515 $cm^{-1}$ bandında görülmektedir. Aromatik halkaya ait C—H ve C=C gerilme titreşim dalga sayısı literatürde sırasıyla 3000-3100 $cm^{-1}$ bandında ve 1500-2000 $cm^{-1}$ bandında verilmektedir [92, 93]. Deneysel ve teorik dalga sayısı değerleri literatür ile uyumludur. Pikrik asit molekülündeki N=O gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 1518-1575 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1548-1627 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1475-1482 $cm^{-1}$ bandında gözlenmektedir. N=O gerilme titreşimleri ve N—H makaslama titreşimleri aynı bantlarda görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen LASP molekülüne ait deneysel ve teorik titreşim dalga sayısı değerleri Yogam *(vd.)* ve Srinivasan *(vd.)* tarafından yapılan çalışmalarda verilen deneysel değerlere benzer sonuçlar vermektedir.

LASP kompleksi için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.50.'de verilmektedir.

Tablo 5.50. LASP molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **LASP** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(O-H) | 3583.58 | 3696.62 | 3317.16 |
| ν(N-H) $-NH_2$ | 3437.47 | - | 3494.04 |
| ν(N-H) $-NH_3$ | 3378.30 | - | 3422.13 |
| ν(N-H) $-NH_3$, $\nu_s$(N-H) $-NH_3$ | - | - | 3234.33 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_2$ | 3437.47 | 3516.53 | - |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_3$ | 3378.30 | 3396.71 | - |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_2$, $\nu_s$(N-H) $-NH_3$ | - | 3320.27 | - |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_3$, $\nu_s$(N-H) $-NH_2$ | - | 3314.04 | - |
| ν(C-H) –Halka | 3013.61 | 3087.49 | 3116.11 |
| ν(C-H) –Halka | 2965.54 | 3083.54 | 3105.59 |
| ν(N-H) $-NH_2$, $\nu_s$(N-H) $-NH_2$ | - | - | 3050.99 |
| ν(C-H), $\nu_a$(C-H) $-CH_2$ | 2950.92 | 2998.95 | 3008.97 |
| ν(N-H) $-NH_3$, ν(C-H) | - | 2953.04 | - |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

Tablo 5.50. (Devamı)

| LASP | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(C-H), ν(N-H) $–NH_3$ | - | 2938.10 | - |
| ν(C-H), $\nu_s$(C-H) $–CH_2$ | 2919.51 | 2880.76 | 2993.16 |
| $\nu_s$(C-H) $–CH_2$, ν(C-H) | - | - | 2944.34 |
| ν(C=O), β(C-O-H) | 1680.49 | 1797.84 | 1736.40 |
| β($-NH_3$) | - | - | 1894.20 |
| ν(C=O), ν(C-N), β($-NH_2$), β($-NH_3$), β(C-C-H) | - | - | 1669.18 |
| ν(C=O), $\nu_a$(N=O) $–NO_2$, β($-NH_2$), β($-NH_3$), ν(C=C) –Halka | 1641.04 | 1677.12 | 1515.54 |
| β($-NH_2$), ν(C=O), ν(C-N), ν(C=C) –Halka, $\nu_a$(N=O) – $NO_2$, β($-NH_3$) | 1631.54 | 1666.20 | 1598.22 |
| β($-NH_3$) | - | - | 1596.09 |
| β($-NH_3$), β($-NH_2$) | 1590.63 | 1653.80 | 1523.65 |
| $\nu_a$(N=O) $–NO_2$, ν(C=O), β($-NH_2$), β($-NH_3$) | 1518.31 | 1627.56 | 1482.37 |
| β($-NH_2$), ν(C=O), $\nu_a$(N=O) $–NO_2$, β($-NH_3$) | - | 1619.06 | 1576.10 |
| $\nu_a$(N=O) $–NO_2$, ν(C=O), β(C-C-H), ν(C-C) –Halka | - | - | 1548.41 |
| ν(C=O), ν(C=C) –Halka, $\nu_a$(N=O) $–NO_2$, β(C-C-H), β($-NH_3$) | - | - | 1536.16 |
| ν(C=C) –Halka, $\nu_a$(N=O) $–NO_2$, ν(C=O), β(C-C-H) | - | - | 1475.44 |
| ν(C=C), ν(C=O), β(C-C-H) –Halka, β($-NH_3$), β($-NH_2$) | - | 1588.69 | - |
| β($-NH_2$), $\nu_a$(N=O) $–NO_2$ | - | 1587.19 | - |
| β(C-O-H), ν(C-C), τ(H-C-C-H), β($-NH_3$) | - | 1577.85 | - |
| $\nu_a$(N=O), $\nu_s$(N=O) $–NO_2$, ν(C=O), β($-NH_2$), β($-NH_3$), ω($-CH_2$) | - | 1548.45 | - |
| ν(C=C), β(C-C-H) –Halka, $\nu_a$(N=O), $\nu_s$(N=O) $–NO_2$ | 1575.29 | 1503.91 | 1415.23 |
| β($-NH_3$), ν(C-C), β(C-N-H), τ(H-C-C-H), ω($-CH_2$) | - | 1472.22 | 1413.52 |
| β($-CH_2$), β($-NH_3$) | - | 1459.91 | - |
| β($-CH_2$) | 1426.26 | 1456.17 | 1432.96 |
| ν(C-N), $\nu_s$(N=O) $–NO_2$, ν(C-C), β($-NH_2$), β($-NH_3$), ω($-CH_2$) | - | 1454.56 | 1310.23 |
| $\nu_s$(N=O) $–NO_2$, ν(C-C), ν(C-N), ν(C=O), β($-NH_2$), β($-NH_3$), ω($-CH_2$) | - | 1436.68 | - |
| $\nu_s$(N=O) $–NO_2$, ν(C-N), β(C-C-H), β(C-O-H), ω($-CH_2$) | 1359.78 | 1429.07 | 1292.78 |
| β(C-O-H), ν(C-C), β($-CH_2$), β($-NH_3$) | 1399.23 | 1422.93 | 1378.84 |
| τ(H-C-N-H), ω($-CH_2$), β(C-O-H) | - | - | 1348.22 |
| ν(C-N), ν(C=C), β(C-C-H) –Halka, $\nu_s$(N=O) $–NO_2$ | 1314.48 | 1412.93 | 1335.04 |
| ν(C=C), β(C-C-H), ν(C=O) –Halka, $\nu_s$(N=O) $–NO_2$ | 1302.06 | 1359.91 | 1336.93 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

Tablo 5.50. (Devamı)

| LASP | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| β(C-O-H), τ(H-C-N-H), ω(-$NH_3$) | - | 1333.56 | 1167.31 |
| β(C-N-H), ω(-$CH_2$), ν(C-N) | 1236.31 | 1324.74 | 1271.37 |
| β(C-O-H), τ(H-C-C-H), ω(-$NH_3$) | - | 1319.45 | 1288.68 |
| δ(-$CH_2$), β(C-O-H), τ(H-C-N-H) | - | 1235.74 | 1189.49 |
| ν(C-C), β(C-C-H) –Halka | - | 1222.36 | 1144.05 |
| β(C-O-H), δ(-$CH_2$) | - | 1196.70 | - |
| $\nu_a$(C-C), β(C-C-H) –Halka | 1149.38 | 1171.06 | 1257.38 |
| ν(C-N), β(C-C-H) –Halka | 1131.11 | 1164.35 | 1135.21 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$) | 1120.15 | 1138.12 | 1151.28 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$), ν(C=O) | 1101.16 | 1117.83 | 1145.39 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$), ν(C-N) | 1074.13 | 1088.84 | 1097.75 |
| ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H), ν(C=O) | - | - | 1086.60 |
| β(C-C-H) –Halka | - | 1080.85 | 1052.68 |
| ν(C-C), ν(C-N), β(C-C-H), τ(H-C-C-H) | 1006.92 | 1020.53 | 1012.37 |
| ρ(-CH) –Halka | - | 1000.71 | 928.61 |
| ρ(-CH) –Halka | - | 982.78 | 909.92 |
| ν(C-C), ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H) | 911.22 | 960.30 | 920.41 |
| ν(C-N), β(C-C-C) –Halka | - | 956.42 | 921.60 |
| ν(C-N), β(-$NO_2$), ν(C-C) –Halka | 890.76 | 931.64 | 902.38 |
| ν(C-N), ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H) | - | 895.08 | - |
| ν(C-C), τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_3$), ρ(-$NH_2$), β(C-O-H) | 835.24 | 861.33 | 960.31 |
| β(-$NO_2$), β(C-C-C) –Halka | - | 858.25 | 813.97 |
| β(C-C-C), $\nu_s$(C-C) –Halka | - | 836.76 | 824.40 |
| ω(C-C-N) –Halka | - | 822.46 | - |
| τ(N-C-C-H), $\nu_s$(C-C) –Halka | - | 793.57 | - |
| τ(H-C-C-H), δ(-NH2), ν(C-C) | 802.36 | 791.75 | 831.56 |
| ρ(-NH) –$NH_2$ | - | 771.46 | 866.10 |
| δ(-$NH_2$), τ(O-C-O-H), τ(H-C-C-H) | - | - | 774.84 |
| δ(N-C-C), ν(C-C) –Halka | - | 759.08 | 703.78 |
| τ(O-C-O-H), ν(C-C), ν(C-N) | - | 749.29 | 751.31 |
| τ(O-C-O-H), ρ(-NH) –$NH_2$ | - | 747.02 | 730.24 |
| ρ(-OH), β(C-C-C) –Halka, β(-$NO_2$) | - | - | 728.04 |
| β(-$NO_2$), ν(C-N), β(C-C-C) –Halka | - | 721.46 | 694.94 |
| ν(C-N), β(-$NO_2$), β(C-C-C) –Halka | - | 715.66 | 686.23 |
| ω(-$NH_2$), τ(O-C-O-H) | - | 693.93 | 767.69 |
| β(C-C-O), β(C-C-N), β(C-C-H) –Halka | 665.75 | 656.44 | 779.68 |
| ω(-$NH_2$) | - | 618.87 | 705.71 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

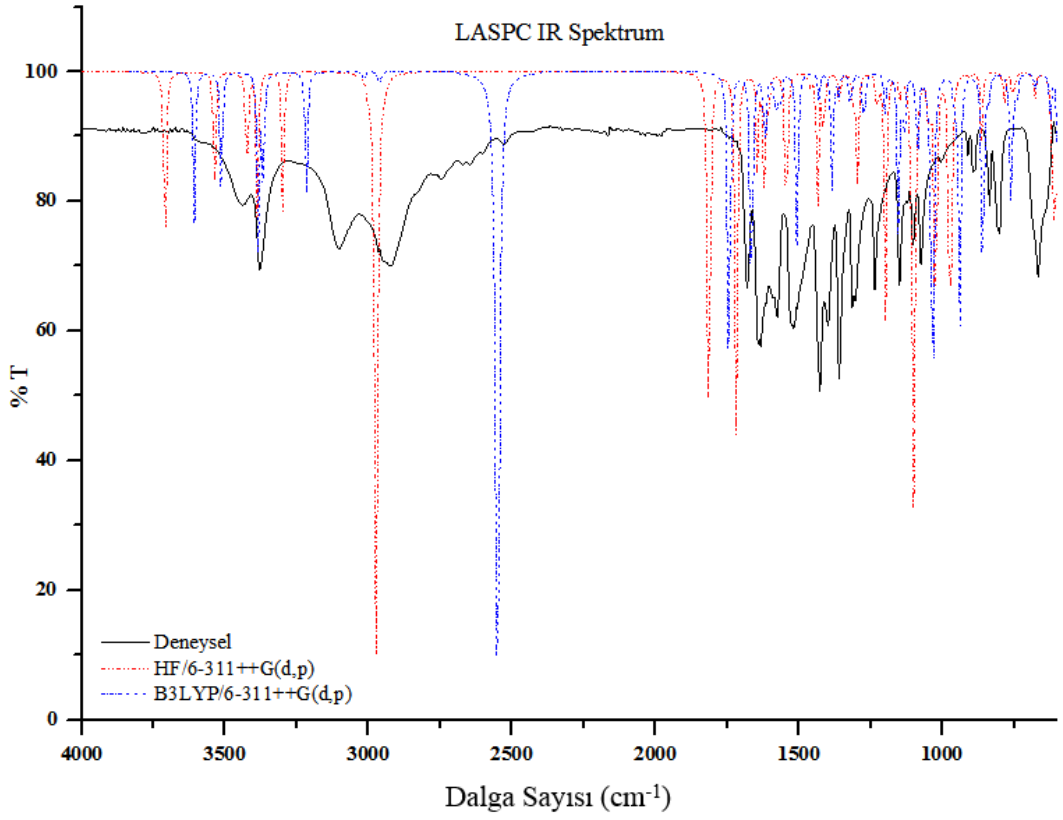
Tablo 5.50. (Devamı)

| LASP | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ρ(-OH), ρ(-NH) $-NH_2$ | 605.11 | 606.77 | 651.20 |
| ρ(-OH), τ(O-C-N-H) | - | 554.08 | 609.14 |
| β(C-C-O), β(O-N-C) | - | 543.94 | 596.46 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

### 5.8.4. LASPC kompleksinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC kompleksine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.74.'te verilmektedir.




Şekil 5.74. LASPC molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

LASPC molekülünde, O—H titreşim dalga sayısı, deneysel 3438 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3709 $cm^{-1}$, B3LYP metodu ile de 3607 $cm^{-1}$; C=O titreşim dalga sayısı

deneysel 1642-1681cm$^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1717-1813 cm$^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1665-1743 cm$^{-1}$ bandında; N—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2744-3379 cm$^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 2973-3537 cm$^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2550-3513 cm$^{-1}$ bandında; N—H makaslama titreşim dalga sayısı deneysel 1573-1633 cm$^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1543-1644 cm$^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1506-1618 cm$^{-1}$ bandında; C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2922-2964 cm$^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 2932-3003 cm$^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2965-3018 cm$^{-1}$ bandında; C—H makaslama titreşim dalga sayısı ise deneysel 1397-1520 cm$^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1414-1460 cm$^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1383-1430 cm$^{-1}$ bandında görülmektedir. Perklorik asit molekülündeki C*l*—O gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 887-1074 cm$^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 861-1105 cm$^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 759-1042 cm$^{-1}$ bandında gözlenmektedir. C*l*—O gerilme titreşimleri, ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$) ve ρ(-$CH_2$) düzlem içi sallanma titreşimleri ile aynı band içinde görülmektedir.

LASPC kompleksi için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.51.'de verilmektedir.

Tablo 5.51. LASPC molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları (cm$^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **LASPC** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR (cm$^{-1}$)** | **HF (cm$^{-1}$)** | **B3LYP (cm$^{-1}$)** |
| ν(O-H) | 3438.93 | 3709.40 | 3607.71 |
| $\nu_a$(N-H) –$NH_2$ | 3379.03 | 3537.36 | 3513.15 |
| $\nu_s$(N-H) –$NH_2$ | 3101.42 | 3424.56 | 3384.18 |
| $\nu_a$(N-H) –$NH_3$ | - | 3387.66 | 3367.06 |
| $\nu_s$(N-H) –$NH_3$ | - | 3298.19 | 3216.60 |
| $\nu_a$(C-H) –$CH_2$ | 2964.80 | 3003.23 | 3018.26 |
| ν(C-H) | 2922.43 | 2944.53 | 2960.95 |
| $\nu_s$(C-H) –$CH_2$, ν(C-H) | - | 2932.80 | 2965.60 |
| ν(N-H) –$NH_3$ | 2744.82 | 2973.24 | 2550.40 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

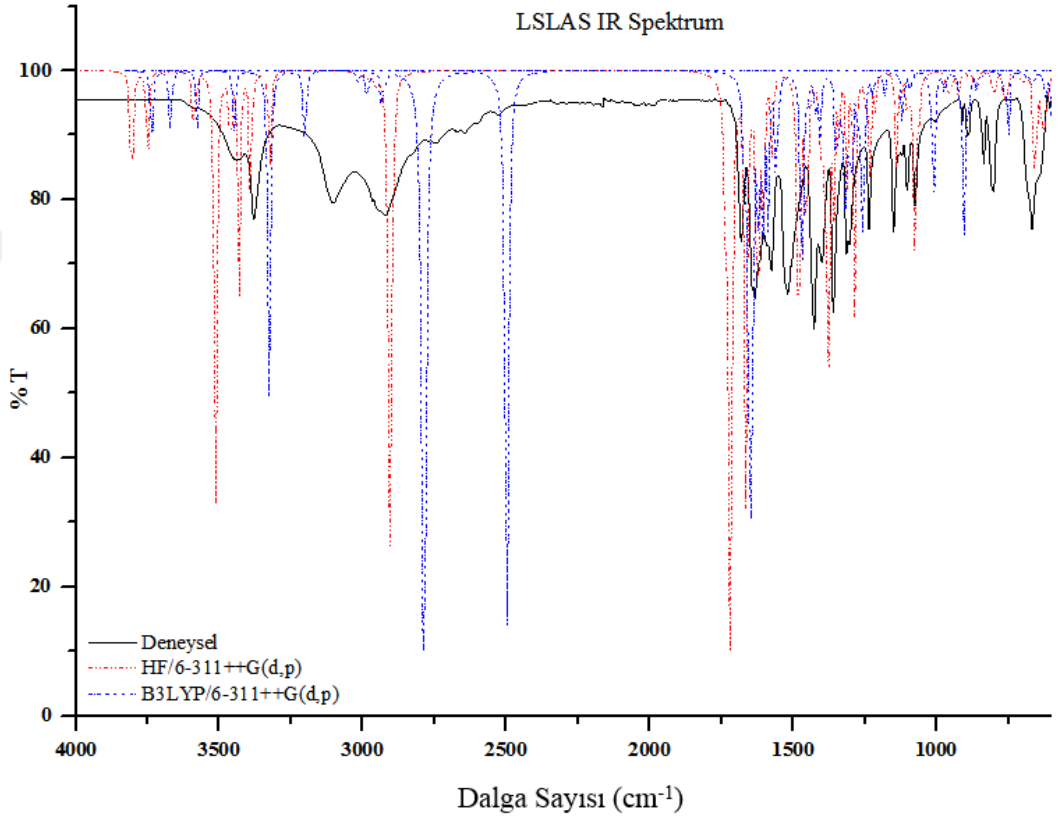
Tablo 5.51. (Devamı)

| LASPC | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(C=O), β(-$NH_3$) | 1681.95 | 1813.70 | 1743.70 |
| ν(C=O), β(-$NH_2$), β(-$NH_3$) | 1642.50 | 1717.65 | 1665.75 |
| β(-$NH_3$) | 1633.00 | 1644.99 | 1618.16 |
| β(-$NH_2$), β(-$NH_3$) | 1614.01 | 1622.29 | 1580.03 |
| β(-$NH_3$), β(-$NH_2$) | 1592.09 | 1608.82 | 1564.44 |
| β(-$NH_3$) | 1573.83 | 1543.96 | 1506.13 |
| β(-$CH_2$) | 1520.49 | 1460.83 | 1430.52 |
| ω(-$CH_2$), β(C-N-H), β(C-O-H), τ(H-C-N-H) | 1427.72 | 1435.27 | 1276.65 |
| β(-$CH_2$), β(C-N-H), β(C-O-H), τ(H-C-N-H) | 1397.77 | 1414.00 | 1383.92 |
| τ(H-C-N-H), β(C-O-H) | 1359.78 | 1357.90 | 1361.78 |
| β(C-N-H), β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | 1313.02 | 1308.91 | 1319.83 |
| τ(H-C-C-H), ω(-CH2), β(C-N-H) | 1302.06 | 1296.15 | 1198.89 |
| δ(-$CH_2$), τ(H-C-N-H), β(C-O-H) | 1234.85 | 1226.74 | 1272.52 |
| β(C-O-H), δ(-$CH_2$), ρ(-$NH_3$) | 1147.92 | 1198.16 | 1153.20 |
| ρ(-$NH_2$), τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_3$) | 1101.16 | 1116.88 | 1097.22 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_3$), β(C-O-H), ρ(-$NH_2$) | 1121.62 | 1146.56 | 1133.44 |
| ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_2$), β(C-O-H) | - | - | 1086.82 |
| ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H), ρ(-$NH_2$), ν(C*l*-O) | 1074.13 | 1105.81 | 1042.32 |
| ν(C*l*-O), ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$) | 1004.73 | 1098.72 | 1033.64 |
| ρ(-$NH_2$), ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H) | 911.22 | 1046.94 | 956.95 |
| $\nu_a$(C*l*-O), ρ(-$NH_3$), τ(H-C-C-H) | 833.78 | 1023.13 | 938.94 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$CH_2$) | - | - | 895.11 |
| ν(C-C), ρ(-$NH_3$), ρ(-$CH_2$), $\nu_a$(C*l*-O) | - | 975.74 | 837.30 |
| ρ(-$NH_3$), ρ(-$CH_2$), $\nu_a$(C*l*-O) | 895.14 | 968.15 | 858.46 |
| ρ(-$NH_2$), ρ(-$CH_2$), ρ(-$NH_3$) | - | 904.82 | - |
| $\nu_s$(C*l*-O), ρ(-$CH_2$) | 801.63 | 863.24 | 759.43 |
| ρ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$), ω(-$NH_3$), $\nu_s$(C*l*-O) | 887.11 | 861.66 | - |
| τ(H-C-C-H), τ(O-C-N-H), τ(O-C-O-H) | - | 783.83 | 766.65 |
| τ(O-C-O-H), ν(C-C) | - | 753.86 | - |
| τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H), τ(H-C-C-H) | 666.48 | 677.84 | 741.07 |
| ω(-$NH_2$), ρ(-$CH_2$), τ(O-C-O-H) | - | 618.87 | 675.13 |
| ω(-C*l*$O_4$), τ(O-C-O-H) | - | 612.37 | - |
| ω(-C*l*$O_4$), τ(O-C-O-H), ρ(-$NH_2$) | - | 601.70 | - |
| ω(-C*l*$O_4$), ω (-$NH_2$), τ(O-C-O-H) | - | 599.34 | - |
| τ(O-C-O-H), ρ(-$NH_2$) | 605.11 | 595.12 | 623.53 |
| τ(O-C-O-H) | - | 548.00 | 598.02 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

### 5.8.5. LSLAS bileşiğinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS bileşiğine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.75.'te verilmektedir.




Şekil 5.75. LSLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

LSLAS molekülünde, O—H titreşim dalga sayısı, deneysel 3432 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3750 $cm^{-1}$, B3LYP metodu ile de 3670 $cm^{-1}$; C=O titreşim dalga sayısı deneysel 1642-1679 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1664-1734 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1619-1671 $cm^{-1}$ bandında; N—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 3101-3375 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3324-3589 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3202-3578 $cm^{-1}$ bandında; N—H makaslama titreşim dalga sayısı deneysel 1516-1633 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1572-1643 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1496-1603 $cm^{-1}$ bandında; C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2952-2966 $cm^{-1}$ bandında ve

teorik olarak HF metodu ile 2908-3008 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2924-3018 $cm^{-1}$ bandında; C—H makaslama titreşim dalga sayısı ise deneysel 1358-1424 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1460-1486 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1418-1448 $cm^{-1}$ bandında görülmektedir. Serin ve Asparajin amino asitleri arasında oluşan C—N bağının gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 1398 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1452 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1405 $cm^{-1}$ olarak gözlenmektedir.

LSLAS bileşiği için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.52.'de verilmektedir.

Tablo 5.52. LSLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **LSLAS** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| $\nu$(O-H) $-H_2O$ | - | 3805.64 | 3736.29 |
| $\nu$(O-H) | 3432.75 | 3750.32 | 3670.18 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_2$ | 3375.59 | 3589.09 | 3578.45 |
| $\nu$(O-H) $-H_2O$ | - | 3513.19 | - |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_2$ | - | 3461.84 | 3448.97 |
| $\nu$(N-H) | - | 3430.65 | 3327.74 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_3$ | - | 3391.73 | 3324.26 |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_3$ | 3101.42 | 3324.57 | 3202.05 |
| $\nu$(C-H), $\nu_a$(C-H) $-CH_2$ | 2966.91 | 3008.72 | 3018.11 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_2$, $\nu$(C-H) | 2952.73 | 2976.04 | 2987.54 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_2$, $\nu$(C-H) | - | 2953.73 | 2981.76 |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_2$, $\nu$(C-H), $\nu$(N-H) $-NH_3$ | - | 2908.48 | - |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_2$, $\nu$(C-H) | - | - | 2935.94 |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_2$, $\nu$(C-H) | - | - | 2935.68 |
| $\nu$(C-H), $\nu_s$(C-H) $-CH_2$ | - | - | 2924.38 |
| $\nu$(N-H) $-NH_3$, $\nu_s$(C-H) $-CH_2$ | 2921.36 | 2905.79 | - |
| $\nu$(O-H) $-OH_2$, $\nu$(N-H) $-NH_3$ | - | - | 2786.44 |
| $\nu$(N-H) $-NH_3$, $\nu$(O-H) $-OH_2$ | - | - | 2498.05 |
| $\nu$(C-H), $\nu_s$(C-H) $-CH_2$, $\nu$(N-H) $-NH_3$ | - | 2901.29 | - |

Titreşim modları: $\nu$, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; $\rho$, sallanma-düzlem içi; $\beta$, makaslama; $\omega$, salınma-düzlem dışı; $\delta$, burkulma; $\tau$, bükülme.

Tablo 5.52. (Devamı)

| LSLAS | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| $\nu_s$(C-H) –$CH_2$ | - | 2892.97 | - |
| ν(C=O) | 1679.03 | 1734.29 | 1671.68 |
| β(-$OH_2$), β(-$NH_3$), ν(C=O), $\nu_a$(C=O) –$CO_2$ | - | - | 1653.21 |
| $\nu_a$(C=O) –$CO_2$, ν(C=O), β(-$OH_2$), β(-$NH_3$) | - | - | 1644.86 |
| ν(C=O) | - | 1718.26 | - |
| $\nu_a$(C=O) –$CO_2$, β(-$OH_2$), β(-$NH_3$) | 1642.63 | 1664.63 | 1619.04 |
| β(-$NH_3$), β(-$OH_2$), $\nu_a$(C=O) –$CO_2$ | - | - | 1603.42 |
| β(-$NH_3$), β(-$OH_2$) | 1633.61 | 1643.27 | 1587.11 |
| β(-$OH_2$), β(-$NH_3$) | 1590.89 | 1624.27 | - |
| β(-$NH_2$) | 1574.95 | 1604.93 | 1558.18 |
| β(-$NH_3$) | 1516.89 | 1572.78 | 1469.87 |
| β(-$CH_2$) | 1424.84 | 1486.48 | 1448.43 |
| β(C-N-H), β(-$CH_2$), β(-$NH_3$) | - | 1484.15 | 1423.58 |
| β(-$CH_2$), β(C-N-H) | 1398.97 | - | 1418.22 |
| β(-$NH_3$), β(C-N-H) | - | 1478.02 | - |
| β(-$CH_2$) | 1358.96 | 1460.27 | - |
| ν(C-N), β(C-C-H), β(C-N-H) | - | 1452.67 | 1405.12 |
| ω(-$CH_2$), β(C-C-H) | - | 1410.74 | 1350.41 |
| ν(C-C), $\nu_s$(C=O) –$CO_2$, ω(-$CH_2$), β(C-N-H) | - | 1398.98 | - |
| ω(-$CH_2$), β(C-O-H), β(C-N-H), β(C-C-H) | - | 1385.74 | 1350.12 |
| ω(-$CH_2$), ν(C-C), β(C-C-H), β(C-N-H), β(C-O-H) | - | 1378.28 | 1340.47 |
| δ(-$CH_2$), β(C-O-H), β(C-C-H) | 1313.84 | 1359.39 | 1327.98 |
| τ(H-C-C-H), β(C-O-H), β(C-C-H), β(C-N-H) | 1302.41 | 1339.92 | 1316.28 |
| τ(H-C-C-H), ν(C-C), β(-$CO_2$), β(C-N-H) | - | - | 1297.03 |
| τ(H-C-C-H), β(C-N-H) | - | - | 1271.63 |
| τ(H-C-C-H), ω(-$CH_2$), β(C-N-H) | - | 1312.10 | - |
| δ(-$CH_2$), ω(-$CH_2$), τ(H-C-N-H), β(C-N-H), β(N-C-H) | 1235.02 | 1285.19 | 1255.46 |
| ω(-$CH_2$), β(C-N-H), β(C-C-H) | - | 1246.00 | - |
| ω(-$NH_3$), τ(H-C-O-H), τ(H-C-N-H), β(C-C-H) | - | 1232.97 | 1221.34 |
| τ(H-C-C-H), β(C-N-H) | - | - | 1202.26 |
| δ(-$CH_2$), β(N-C-H), ρ(-$NH_2$) | 1147.79 | 1212.74 | 1179.45 |
| ρ(-$NH_3$), β(C-O-H), β(C-C-H) | 1130.33 | 1140.57 | 1117.58 |
| ρ(-$NH_2$), δ(-$CH_2$), ν(C-N) | 1121.01 | 1124.68 | 1083.84 |
| τ(H-C-O-H), ρ(-$NH_2$), τ(H-C-C-H) | 1102.66 | 1100.51 | 1093.73 |
| ν(C-O), ρ(-$NH_2$) | - | 1078.09 | - |
| ρ(-$NH_2$), τ(H-C-C-H), ν(C-N) | 1074.99 | 1064.83 | 1036.51 |
| ν(C-N), τ(H-C-C-H) | - | 1057.80 | 1021.63 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

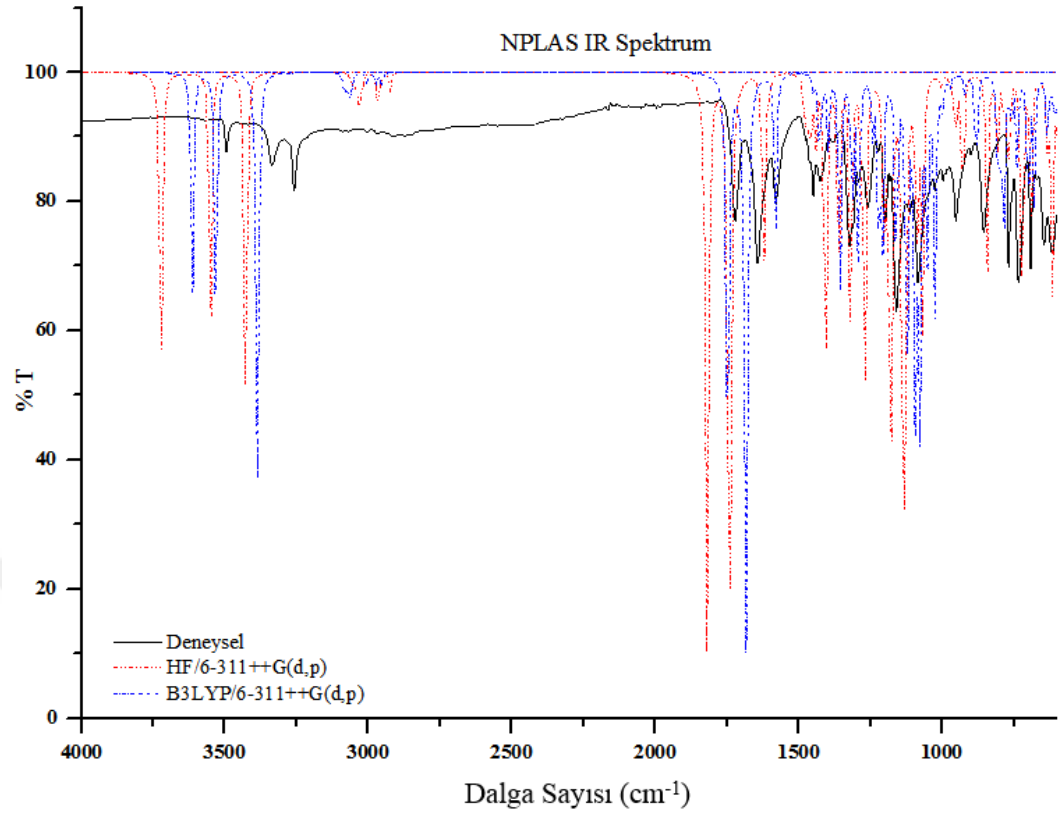
Tablo 5.52. (Devamı)

| LSLAS | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(C-C), ρ(-$NH_2$), τ(H-C-C-H) | 1004.30 | 1035.81 | 1014.80 |
| ν(C-O), δ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$) | - | - | 1010.20 |
| ρ(-$NH_3$), ρ(-$CH_2$), β(C-O-H) | - | 962.64 | 970.27 |
| ν(C-C), τ(H-C-C-H) | 910.14 | 946.97 | 917.37 |
| ρ(-OH) –$OH_2$, ρ(-$CH_2$) | - | - | 902.14 |
| ρ(-$NH_2$), δ(-$CH_2$), τ(O-C-N-H) | 892.69 | 923.06 | 884.60 |
| ν(C-C), ρ(-$CH_2$), β(-$CO_2$), ρ(-$NH_2$) | 886.68 | 885.97 | 859.92 |
| ν(C-C), ν(C-N), δ(-$CH_2$), β(-$CO_2$) | 835.24 | 865.22 | 840.73 |
| ν(C-C), ν(C-N), δ(-$CH_2$), δ(-$NH_3$) | - | - | 788.50 |
| δ(-$CH_2$), δ(-$NH_2$) | - | 801.73 | - |
| δ(-$CO_2$), τ(H-C-C-H), τ(O-C-N-H) | 799.44 | 800.63 | 765.10 |
| τ(O-C-N-H) | - | 764.16 | 750.07 |
| β(-$CO_2$), τ(O-C-N-H) | 664.07 | 751.34 | 716.43 |
| δ(-$NH_2$), τ(O-C-C-H) | 635.50 | 700.85 | 685.15 |
| δ(C-N-H) | - | - | 666.22 |
| δ(-$NH_2$), τ(O-C-N-H), ρ(-$NH_2$), ρ(-$OH_2$) | - | - | 620.56 |
| ρ(-$OH_2$) | - | - | 594.44 |
| ρ(-OH), ρ(-NH), τ(H-C-N-H) | - | 656.89 | - |
| ρ(-OH), ρ(-NH) | - | 636.05 | - |
| τ(O-C-N-H), τ(H-C-C-H) | 604.81 | 621.02 | 581.42 |
| β(C-C-N) | - | 584.89 | - |
| δ(-$NH_2$) | - | 573.16 | - |
| δ(-$NH_2$), τ(O-C-C-H) | - | 535.23 | - |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

### 5.8.6. NPLAS bileşiğinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS bileşiğine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.76.'da verilmektedir.




Şekil 5.76. NPLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

NPLAS molekülünde, O—H titreşim dalga sayısı, deneysel 3495 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3723 $cm^{-1}$, B3LYP metodu ile de 3614 $cm^{-1}$; C=O titreşim dalga sayısı deneysel 1641-1720 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1741-1818 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1682-1747 $cm^{-1}$ bandında; N—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 3258-3335 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3430-3550 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3384-3531 $cm^{-1}$ bandında; N—H makaslama titreşim dalga sayısı deneysel 1641 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1622 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1580 $cm^{-1}$; C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2869-2968 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 2923-2969 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2952-3004 $cm^{-1}$ bandında; C—H makaslama titreşim dalga sayısı ise deneysel 1425 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1457-1470 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1431 $cm^{-1}$ şeklinde görülmektedir. NPLAS molekülünde halkaya ait C—H gerilmelerinin titreşim dalga sayısı deneysel 3002-3091 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3013-3057 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3050-3086 $cm^{-1}$ bandında ve halkaya ait C=C geriliminin dalga sayısı

ise deneysel 1577 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1606 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1564 $cm^{-1}$ değerlerinde literatüre uygun olarak görülmektedir. Literatürde sülfonil (=$SO_2$) atomları arasında simetrik S=O gerilmesi 1120-1190 $cm^{-1}$ ve asimetrik S=O gerilmesi 1290-1390 $cm^{-1}$ ve sülfür ile halka arasındaki S—C bağının gerilme titreşim dalga sayısı 600-700 $cm^{-1}$ olarak verilmektedir [92]. Asimetrik S=O gerilmesi deneysel 1221 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1270 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1209 $cm^{-1}$; simetrik S=O gerilmesi deneysel 1113 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1135 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1024 $cm^{-1}$; S—C bağının gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 669 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 725 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 697 $cm^{-1}$ şeklinde literatüre uygun olarak gözlenmektedir.

NPLAS bileşiği için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.53.'te verilmektedir.

Tablo 5.53. NPLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **NPLAS** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(O-H) | 3495.19 | 3723.26 | 3614.22 |
| $\nu_a$(N-H) –$NH_2$ | 3335.20 | 3550.71 | 3531.32 |
| ν(N-H), $\nu_s$(N-H) –$NH_2$ | - | 3423.75 | 3387.27 |
| $\nu_s$(N-H) –$NH_2$, ν(N-H) | 3258.49 | 3430.34 | 3384.55 |
| $\nu_s$(C-H) –Halka | 3091.19 | 3057.78 | 3086.03 |
| $\nu_s$(C-H) –Halka | 3070.73 | 3047.37 | 3080.84 |
| $\nu_a$(C-H) –Halka | - | 3035.61 | 3070.04 |
| $\nu_a$(C-H) –Halka | - | 3027.18 | 3061.72 |
| $\nu_a$(C-H) –Halka | 3002.79 | 3013.94 | 3050.66 |
| $\nu_a$(C-H) –$CH_2$ | 2968.46 | 2969.58 | 3004.28 |
| ν(C-H), $\nu_s$(C-H) –$CH_2$ | 2915.13 | 2956.36 | 2973.98 |
| $\nu_s$(C-H) –$CH_2$, ν(C-H) | 2869.10 | 2923.26 | 2952.94 |
| ν(C=O) | 1720.67 | 1818.79 | 1747.65 |
| ν(C=O) | 1641.77 | 1741.20 | 1682.99 |
| β(-$NH_2$) | 1577.48 | 1622.86 | 1580.95 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

Tablo 5.53. (Devamı)

| NPLAS | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(C=C) –Halka | - | 1606.42 | 1564.00 |
| ν(C=C), β(C=C-H) –Halka | 1474.47 | 1598.52 | 1560.60 |
| β(C=C-H), ν(C=C) –Halka | 1448.90 | 1481.71 | 1449.68 |
| β(-$CH_2$), β(C-N-H), β(N-C-H) | - | 1470.58 | - |
| β(-$CH_2$) | 1425.53 | 1457.26 | 1431.41 |
| ν(C=C), β(C=C-H) –Halka | 1378.77 | 1441.50 | 1420.48 |
| β(C-N-H), β(N-C-H) | - | - | 1396.70 |
| β(C-N-H), ω(-CH2), ω(C-C-H) | 1321.79 | 1406.27 | 1356.17 |
| β(C-O-H), β(C-N-H) | 1310.83 | 1361.28 | 1313.44 |
| β(C-N-H), τ(H-C-C-H) | 1290.37 | 1318.85 | 1291.19 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, τ(H-N-C-H) | 1311.44 | 1314.88 | 1294.79 |
| ω(-$CH_2$), β(C-N-H), τ(H-N-C-H) | 1257.50 | 1282.73 | 1243.03 |
| τ(H-C-C-H), β(C-O-H), $\nu_a$(S=O) | - | 1267.08 | - |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 1198.32 | 1206.73 | 1280.89 |
| ω(-$CH_2$), τ(H-N-C-H), τ(C-C-O-H) | 1113.58 | 1179.89 | |
| τ(H-C-C-H) | - | - | 1222.61 |
| $\nu_a$(S=O), τ(H-N-C-H), τ(H-C-C-H) | 1221.70 | 1270.53 | 1209.68 |
| ρ(-$NH_2$), δ(-$CH_2$) | 1180.79 | 1201.08 | 1160.17 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 1158.87 | 1166.09 | 1153.59 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 1083.62 | 1098.00 | 1140.49 |
| ρ(-$NH_2$), δ(-$CH_2$), β(C-O-H), β(C-C-H) | 951.40 | 1087.60 | 1050.35 |
| ρ(-$NH_2$), δ(-$CH_2$) | 995.23 | 1126.13 | 1094.50 |
| $\nu_s$(S=O), ν(S-C) | - | 1135.08 | - |
| $\nu_s$(S=O), ν(S-C) | 898.07 | 1069.47 | 1079.07 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 1025.18 | 1056.08 | 1057.73 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | - | 978.56 | - |
| τ(H-C-C-H) –Halka | - | 1003.29 | - |
| ν(C-N), δ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$) | - | - | 1123.01 |
| $\nu_s$(S=O), ν(S-C), ν(C-N), τ(H-C-C-H) –Halka | - | - | 1024.11 |
| ν(C-C) –Halka | 986.46 | 1006.59 | 1000.84 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, ν(C-C) –Halka | 852.77 | 1017.90 | 976.04 |
| ν(C-C) –Halka | - | - | 975.23 |
| ρ(-$CH_2$), ν(C-C), β(C-N-H) | - | 1001.24 | 973.34 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | - | 959.81 | 956.91 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | - | - | 909.13 |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$) | 768.02 | 954.02 | 922.20 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

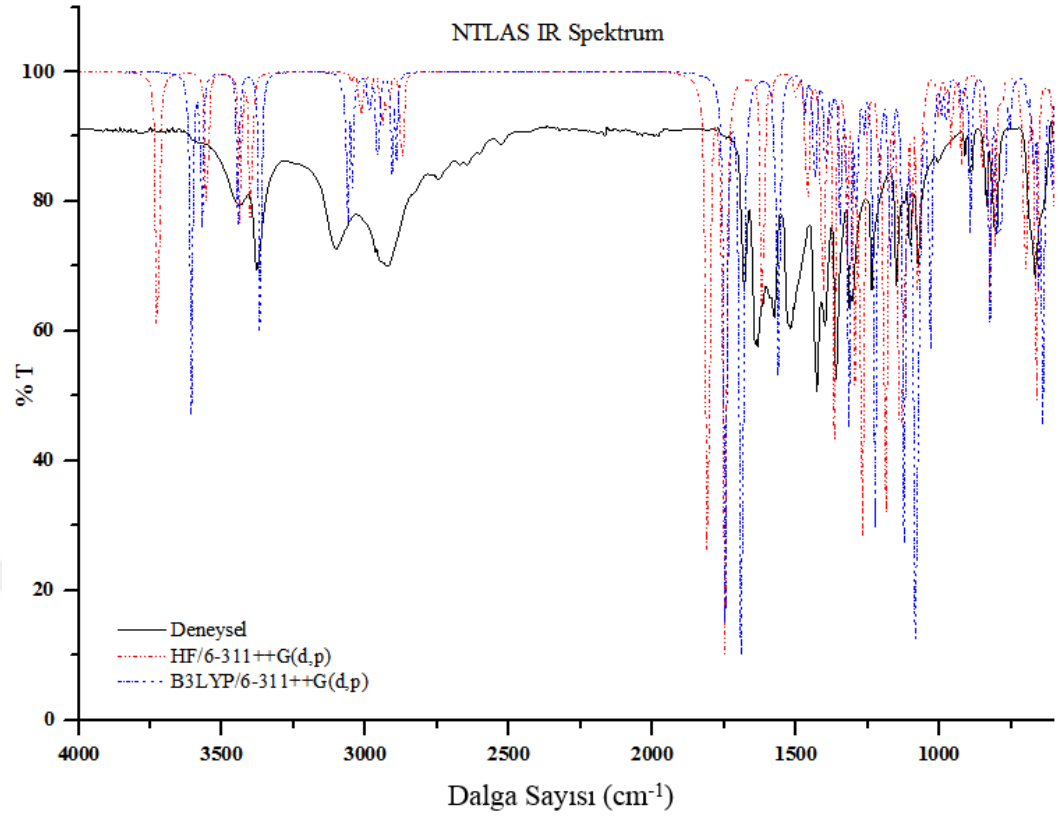
Tablo 5.53. (Devamı)

| NPLAS | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ρ(-$CH_2$), ν(S-N), ρ(-OH) | 732.23 | 927.85 | 881.50 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | - | 858.34 | 822.11 |
| τ(H-C-N-H), ν(S-N) | - | 842.94 | 804.16 |
| τ(O-C-C-H), τ(O-C-O-H) | - | 808.31 | 785.74 |
| τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H), ν(C-C) | 691.32 | 783.23 | 759.78 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | - | 766.62 | 737.42 |
| τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H) | - | 715.79 | 702.44 |
| ν(S-C), β(-$SO_2$), τ(H-C-C-H) –Halka | 669.40 | 725.01 | 697.52 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 645.29 | 690.17 | 678.55 |
| τ(C-C-N-H), δ(-$NH_2$) | - | - | 632.79 |
| τ(O-C-O-H), δ(-$NH_2$), ω(-$SO_2$), Halka soluklanması | - | 634.33 | 611.88 |
| δ(-$NH_2$) | - | 616.86 | - |
| β(C-C-C) –Halka | 616.07 | 606.58 | 603.04 |
| ρ(-NH), δ(-$NH_2$) | - | 594.67 | 599.26 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

### 5.8.7. NTLAS bileşiğinin teorik ve deneysel titreşim frekansları

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS bileşiğine ait deneysel FT-IR ve tekil molekülün Gaussian09W programında 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim frekansları Şekil 5.77.'de verilmektedir.




Şekil 5.77. NTLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik IR spektrumları.

NTLAS molekülünde, O—H titreşim dalga sayısı, deneysel 3545 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 3724 $cm^{-1}$, B3LYP metodu ile de 3607 $cm^{-1}$; C=O titreşim dalga sayısı deneysel 1719-1801 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1748-1806 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1689-1745 $cm^{-1}$ bandında; N—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 3328-3429 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3399-3553 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3367-3570 $cm^{-1}$ bandında; N—H makaslama titreşim dalga sayısı deneysel 1622 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1615 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1559 $cm^{-1}$; C—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel 2926-3060 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 2871-2980 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 2908-3021 $cm^{-1}$ bandında; C—H makaslama titreşim dalga sayısı ise deneysel 1426-1451 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 1451-1464 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 1360-1434 $cm^{-1}$ bandında görülmektedir. NTLAS molekülünde halkaya ait C—H gerilmelerinin titreşim dalga sayısı deneysel 3071-3265 $cm^{-1}$ bandında ve teorik olarak HF metodu ile 3012-3052 $cm^{-1}$ bandında, B3LYP metodunda ise 3045-3081 $cm^{-1}$ bandında ve halkaya ait C=C

geriliminin dalga sayısı ise deneysel 1671 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1617 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1572 $cm^{-1}$ değerlerinde literatüre uygun olarak görülmektedir. Asimetrik S=O gerilmesi deneysel 1155 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1266 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1224 $cm^{-1}$; simetrik S=O gerilmesi deneysel 1121 $cm^{-1}$ ve teorik olarak HF metodu ile 1135 $cm^{-1}$, B3LYP metodunda ise 1083 $cm^{-1}$ şeklinde literatüre uygun olarak gözlenmektedir.

NTLAS bileşiği için deneysel FT-IR titreşim dalga sayıları ve teorik olarak 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metodu ile IR titreşim dalga sayıları ve GaussView 5.0 programında gözlenen işaretlemeler tahmini olarak Tablo 5.54.'te verilmektedir.

Tablo 5.54. NTLAS molekülü için deneysel FT-IR ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan titreşim dalga sayıları ($cm^{-1}$ biriminde) ve işaretlemeler

| **NTLAS** | **Deneysel** | **Teorik** | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| ν(O-H) | 3545.60 | 3724.93 | 3607.42 |
| $\nu_a$(N-H) $-NH_2$ | 3429.44 | 3553.30 | 3570.94 |
| $\nu_s$(N-H) $-NH_2$ | 3350.54 | 3437.24 | 3444.26 |
| ν(N-H) | 3328.62 | 3399.81 | 3367.08 |
| $\nu_s$(C-H) –Halka | 3265.79 | 3052.65 | 3081.20 |
| $\nu_s$(C-H) –Halka | 3227.07 | 3047.21 | 3063.07 |
| $\nu_a$(C-H) –Halka | 3086.81 | 3019.82 | 3045.83 |
| $\nu_a$(C-H) –Halka | 3071.47 | 3012.53 | 3045.00 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_2$ | 3060.51 | 2980.96 | 3021.42 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_3$ | 2983.80 | 2944.73 | 2987.66 |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_2$ | 2958.23 | 2934.95 | 2952.86 |
| $\nu_a$(C-H) $-CH_3$ | 2926.82 | 2920.06 | 2961.06 |
| ν(C-H) | | 2876.68 | 2891.91 |
| $\nu_s$(C-H) $-CH_3$ | | 2871.38 | 2908.03 |
| ν(C=O) | 1801.03 | 1806.75 | 1745.37 |
| ν(C=O) | 1719.21 | 1748.54 | 1689.82 |
| ν(C=C) –Halka | 1671.72 | 1617.85 | 1572.31 |
| β(-$NH_2$) | 1622.05 | 1615.54 | 1559.70 |
| ν(C=C), β(C=C-H) –Halka | 1597.94 | 1585.01 | 1550.47 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

Tablo 5.54. (Devamı)

| NTLAS | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| β(-$CH_2$) | 1451.10 | 1464.48 | 1434.00 |
| β(C=C-H), ν(C=C) –Halka | 1496.39 | 1499.98 | 1468.77 |
| β(C-N-H), β(N-C-H), β(-$CH_3$) | | 1458.70 | - |
| β(-$CH_3$), β(C-N-H), β(N-C-H) | 1436.48 | 1457.47 | 1431.98 |
| β(-$CH_3$) | 1426.99 | 1451.74 | 1360.79 |
| β(C-N-H), ω(-$CH_2$), ω(C-C-H) | 1405.07 | 1406.79 | 1395.76 |
| ν(C=C), β(-$CH_3$), β(C=C-H) –Halka | | 1396.61 | 1375.27 |
| β(-$CH_3$), β(C=C-H), ν(C=C), –Halka | | 1391.90 | 1435.57 |
| β(C-O-H), β(C-N-H), β(N-C-H) | 1334.94 | 1365.74 | 1313.53 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, β(C-N-H), β(C-C-H) | | - | 1290.96 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, β(C-N-H), β(C-C-H), β(C-O-H) | | - | 1287.68 |
| ν(C=C), ω(-$CH_3$) | | - | 1280.18 |
| β(C-N-H), β(C-O-H), τ(H-C-C-H) | 1307.91 | 1322.52 | 1204.33 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | | 1306.38 | - |
| ω(-$CH_2$), β(C-N-H), τ(H-N-C-H) | 1287.45 | 1295.86 | 1263.25 |
| ω(-$CH_2$), β(C-N-H), ν(C-C) | 1232.66 | 1278.17 | 1344.29 |
| $\nu_a$(S=O), τ(H-C-C-H), β(C-O-H) | 1155.95 | 1266.23 | 1224.21 |
| ν(C-$CH_3$), τ(H-C-C-H) –Halka | | - | 1183.21 |
| ρ(-$NH_2$), δ(-$CH_2$) | 1198.32 | 1211.71 | 1172.47 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | | 1195.56 | - |
| β(C-O-H), δ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$) | 1187.37 | 1188.45 | 1122.54 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | | 1178.74 | 1167.29 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 1033.22 | 1172.02 | 1101.06 |
| ν(S-C), $\nu_s$(S=O) | 1121.62 | 1135.95 | 1083.40 |
| ρ(-$NH_2$), ν(C-N), ρ(-CH2), β(C-O-H), ν(S-C) | 1088.01 | - | 1074.02 |
| ρ(-$NH_2$), ν(C-N), ρ(-$CH_2$) | 1053.67 | 1118.40 | 1060.50 |
| ν(C-N), ρ(-$NH_2$), τ(H-C-C-H) | | 1095.91 | - |
| $\nu_s$(S=O), τ(H-C-C-H) –Halka, ν(S-C) | | 1075.86 | 1032.45 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, ν(S-C) | | 1065.85 | - |
| ρ(-$CH_3$) | 1020.80 | 1051.65 | 1020.30 |
| ρ(-$CH_2$), ν(C-C), τ(H-C-N-H) | 1008.38 | 1004.82 | 974.21 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 995.96 | 1004.72 | 991.61 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 976.97 | 1002.62 | 972.12 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 948.47 | 979.24 | 943.32 |
| ν(C-N), τ(H-C-C-H), | | - | 921.81 |
| ν(C-C) –Halka, ρ(-$CH_3$) | | 978.32 | - |
| τ(H-C-C-H), ρ(-$CH_2$), ρ(-$NH_2$) | | 957.16 | - |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

Tablo 5.54. (Devamı)

| NTLAS | Deneysel | Teorik | |
|---|---|---|---|
| **İşaretlemeler** | **FT-IR ($cm^{-1}$)** | **HF ($cm^{-1}$)** | **B3LYP ($cm^{-1}$)** |
| τ(H-C-C-H) –Halka | | - | 798.93 |
| τ(H-C-N-H), ν(S-N), τ(H-C-C-H) –Halka | 815.51 | 848.78 | 823.12 |
| τ(H-C-C-H) –Halka | 859.35 | 854.81 | 829.18 |
| ρ($-CH_2$), ν(S-N) | | 922.36 | 892.34 |
| ρ($-CH_3$), τ(H-C-C-H) –Halka | | 823.43 | 969.86 |
| τ(O-C-C-H), τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H) | 776.06 | 806.85 | 751.76 |
| τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H), τ(H-C-C-H) –Halka | 747.57 | 786.52 | 772.46 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, τ(O-C-N-H), τ(O-C-O-H) | 727.12 | 782.11 | 788.12 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, τ(O-C-O-H) | 706.66 | 710.61 | 691.63 |
| τ(H-C-C-H) –Halka, τ(O-C-N-H) | | 701.61 | - |
| τ(O-C-O-H), τ(H-C-N-H) | 669.40 | 694.17 | 672.44 |
| τ(H-C-N-H), τ(O-C-O-H), ν(S-N), | | 662.42 | 653.18 |
| Halka Soluklanması | 635.07 | 626.25 | 621.67 |
| τ(O-C-O-H), τ(O-C-N-H) | 608.04 | 604.43 | 639.20 |
| δ($-NH_2$), ρ(-NH), ρ(-OH) | | 597.60 | 608.97 |

Titreşim modları: ν, gerilme; a, asimetrik; s, simetrik; ρ, sallanma-düzlem içi; β, makaslama; ω, salınma-düzlem dışı; δ, burkulma; τ, bükülme.

## 5.9. Asparajin İçeren Bazı Moleküllerin Teorik Termodinamik Özellikleri

Asparajin içeren moleküllerin teorik olarak 298.15 K ve 1 atm basınçta hesaplanan toplam enerjileri, toplam enerji değişimleri, termal düzeltme katsayıları, ısı sığaları, entropileri, dönme sabitleri ve dönme sıcaklıkları Tablo 5.55. - Tablo 5.61.'de listelenmiştir.

Sıfır-nokta titreşim enerjisi, 0 K'de moleküler titreşimlerin etkisinin de dikkate alınarak, molekülün elektronik enerjisinde yapılan düzeltmedir. Sistemin daha yüksek sıcaklıklardaki enerjisini tahmin etmek için toplam enerjiye termal enerji düzeltmesi de dahil edilmelidir. Termal enerji, sıfır-nokta titreşim enerjisini de içerir, bu nedenle hem termal hem de sıfır nokta titreşim enerjisi toplam enerjiye katılmamalıdır [43]. Sıfır-nokta titreşim enerjisi, entalpi ve entropi verilerinin hesaplanmasında ölçeklendirme yapmak gerekmektedir [94].

LALT, LASN, LASP, LASPC, LSLAS, NPLAS ve NTLAS molekülleri için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

### 5.9.1. LALT kompleksinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_4H_8N_2O_3 \bullet C_4H_6O_6$ olan LALTmolekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5.55.'te verilmektedir.

33 atom ve 148 elektrondan oluşan LALT molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 158.74343 kcal/mol ve minumum toplam enerji -1100.230172 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen LALT moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.55. LALT molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **LALT** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 184.442 | 170.478 | 183.866 | 170.270 | 183.523 | 169.966 |
| Toplam | 186.220 | 172.256 | 185.643 | 172.047 | 185.300 | 171.744 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 63.818 | 67.415 | 63.932 | 67.729 | 64.232 | 67.685 |
| Toplam | 69.780 | 73.376 | 69.894 | 73.691 | 70.193 | 73.647 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 34.337 | 34.324 | 34.359 | 34.343 | 34.383 | 34.353 |
| Ötelenme | 42.809 | 42.809 | 42.809 | 42.809 | 42.809 | 42.809 |
| Titreşim | 78.752 | 80.194 | 78.475 | 81.262 | 79.511 | 79.940 |
| Toplam | 155.898 | 157.327 | 155.644 | 158.414 | 156.703 | 157.101 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 1.03162 | 0.98968 | 1.01729 | 0.98269 | 0.99712 | 0.72553 |
| B | 0.12151 | 0.12500 | 0.12104 | 0.12426 | 0.12073 | 0.14514 |
| C | 0.11837 | 0.12155 | 0.11787 | 0.12075 | 0.11774 | 0.13871 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.04951 | 0.04750 | 0.04882 | 0.04716 | 0.04785 | 0.03482 |
| B | 0.00583 | 0.00600 | 0.00581 | 0.00596 | 0.00579 | 0.00697 |
| C | 0.00568 | 0.00583 | 0.00566 | 0.00579 | 0.00565 | 0.00666 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.276618 | 0.253748 | 0.275708 | 0.253267 | 0.275016 | 0.252974 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.296760 | 0.274507 | 0.295842 | 0.274175 | 0.295295 | 0.273691 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.297704 | 0.275451 | 0.296786 | 0.275119 | 0.296239 | 0.274635 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.223632 | 0.200700 | 0.222835 | 0.199851 | 0.221784 | 0.199991 |

Tablo 5.55. (Devamı)

| **LALT** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -1093.598015 | -1099.632063 | -1093.866659 | -1099.940556 | -1093.893925 | -1099.977198 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -1093.577873 | -1099.611305 | -1093.846525 | -1099.919649 | -1093.873647 | -1099.956481 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -1093.576929 | -1099.610360 | -1093.845581 | -1099.918705 | -1093.872702 | -1099.955537 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -1093.651001 | -1099.685112 | -1093.919532 | -1099.993972 | -1093.947157 | -1100.030181 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -1093.847633 | -1099.885811 | -1094.142367 | -1100.193824 | -1094.168942 | -1100.230172 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 173.58027 | 159.22940 | 173.00934 | 158.92771 | 172.57537 | 158.74343 |

### 5.9.2. LASN kompleksinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet NO_3^-$ olan LASN molekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5.56.'da verilmektedir.

22 atom ve 102 elektrondan oluşan LASN molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 102.18863 kcal/mol ve minumum toplam enerji -773.615634 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen LASN moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.56. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **LASN** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 119.673 | 110.244 | 119.191 | 109.946 | 118.945 | 109.540 |
| Toplam | 121.451 | 112.021 | 120.969 | 111.724 | 120.722 | 111.318 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 39.668 | 43.046 | 39.770 | 43.152 | 39.969 | 43.379 |
| Toplam | 45.630 | 49.007 | 45.732 | 49.114 | 45.931 | 49.341 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 31.833 | 32.003 | 31.847 | 32.020 | 31.860 | 32.032 |
| Ötelenme | 41.709 | 41.709 | 41.709 | 41.709 | 41.709 | 41.709 |
| Titreşim | 46.592 | 52.295 | 46.928 | 53.740 | 49.067 | 54.935 |
| Toplam | 120.135 | 126.007 | 120.485 | 127.470 | 122.637 | 128.677 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 1.06303 | 1.04655 | 1.06132 | 1.04372 | 1.04902 | 1.03387 |
| B | 0.46591 | 0.41926 | 0.46277 | 0.42200 | 0.46135 | 0.41607 |
| C | 0.37238 | 0.35441 | 0.37021 | 0.34687 | 0.37101 | 0.35096 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.05102 | 0.05023 | 0.05094 | 0.05009 | 0.05034 | 0.04962 |
| B | 0.02236 | 0.02012 | 0.02221 | 0.02025 | 0.02214 | 0.01997 |
| C | 0.01787 | 0.01701 | 0.01777 | 0.01665 | 0.01781 | 0.01684 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.180094 | 0.164149 | 0.179264 | 0.163601 | 0.178731 | 0.162848 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.193544 | 0.178517 | 0.192776 | 0.178043 | 0.192383 | 0.177396 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.194488 | 0.179462 | 0.193720 | 0.178987 | 0.193327 | 0.178340 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.137409 | 0.119592 | 0.136474 | 0.118422 | 0.135059 | 0.117202 |

Tablo 5.56. (Devamı)

| **LASN** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -768.967585 | -773.210971 | -769.158556 | -773.427804 | -769.177809 | -773.452786 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -768.954134 | -773.196603 | -769.145044 | -773.413362 | -769.164157 | -773.438238 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -768.953190 | -773.195659 | -769.144100 | -773.412418 | -769.163212 | -773.437294 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -769.010270 | -773.255529 | -769.201347 | -773.472983 | -769.221481 | -773.498432 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -749.147678 | -773.375120 | -749.337820 | -773.591405 | -749.356540 | -773.615634 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 113.01038 | 103.00502 | 112.49013 | 102.66140 | 112.15540 | 102.18868 |

### 5.9.3. LASP kompleksinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet C_6H_2N_3O_7^-$ olan LASP molekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5.57.'de verilmektedir.

36 atom ve 186 elektrondan oluşan LASP molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 155.34942 kcal/mol ve minumum toplam enerji -1413.849224 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen LASP moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.57. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **LASP** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 184.369 | 169.496 | 183.571 | 168.995 | 183.143 | 168.207 |
| Toplam | 186.146 | 171.273 | 185.348 | 170.772 | 184.921 | 169.984 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 73.238 | 77.317 | 73.503 | 77.702 | 73.738 | 78.021 |
| Toplam | 79.199 | 83.278 | 79.465 | 83.664 | 79.699 | 83.982 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 35.411 | 35.467 | 35.434 | 35.491 | 35.474 | 35.539 |
| Ötelenme | 43.545 | 43.545 | 43.545 | 43.545 | 43.545 | 43.545 |
| Titreşim | 87.108 | 86.654 | 88.068 | 88.532 | 89.298 | 90.901 |
| Toplam | 166.064 | 165.666 | 167.047 | 167.568 | 168.317 | 169.985 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 0.36060 | 0.32873 | 0.36570 | 0.33893 | 0.36706 | 0.34577 |
| B | 0.13246 | 0.13526 | 0.12989 | 0.13141 | 0.12688 | 0.12698 |
| C | 0.10541 | 0.10703 | 0.10354 | 0.10432 | 0.10147 | 0.10085 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.01731 | 0.01578 | 0.01755 | 0.01627 | 0.01762 | 0.01659 |
| B | 0.00636 | 0.00649 | 0.00623 | 0.00631 | 0.00609 | 0.00609 |
| C | 0.00506 | 0.00514 | 0.00497 | 0.00501 | 0.00487 | 0.00484 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.274300 | 0.250033 | 0.272911 | 0.249006 | 0.272112 | 0.247566 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.296643 | 0.272942 | 0.295371 | 0.272143 | 0.294690 | 0.270887 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.297587 | 0.273886 | 0.296315 | 0.273087 | 0.295634 | 0.271832 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.218685 | 0.195173 | 0.216946 | 0.193470 | 0.215661 | 0.191066 |

Tablo 5.57. (Devamı)

| **LASP** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -1405.358940 | -1413.188858 | -1405.694857 | -1413.564032 | -1405.726274 | -1413.601659 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -1405.336596 | -1413.165949 | -1405.672397 | -1413.540896 | -1405.703696 | -1413.578337 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -1405.335652 | -1413.165005 | -1405.671453 | -1413.539952 | -1405.702752 | -1413.577393 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -1405.414554 | -1413.243718 | -1405.750822 | -1413.619569 | -1405.782725 | -1413.658158 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -1405.633239 | -1413.43889 | -1405.967768 | -1413.813039 | -1405.998386 | -1413.849224 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 172.12566 | 156.89818 | 171.25426 | 156.25371 | 170.75294 | 155.34972 |

### 5.9.4. LASPC kompleksinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_4H_9N_2O_3^+ \bullet ClO_4^-$ olan LASPC molekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5.58.'de verilmektedir.

23 atom ve 120 elektrondan oluşan LASPC molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 103.95415 kcal/mol ve minumum toplam enerji -1254.070962 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen LASPC moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.58. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **LASPC** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 121.354 | 112.297 | 120.766 | 111.919 | 120.519 | 111.601 |
| Toplam | 123.131 | 114.075 | 122.543 | 113.697 | 122.296 | 113.379 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 43.912 | 47.043 | 44.013 | 47.262 | 44.214 | 47.599 |
| Toplam | 49.873 | 53.004 | 49.975 | 53.224 | 50.175 | 53.561 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 32.236 | 32.250 | 32.259 | 32.268 | 32.285 | 32.311 |
| Ötelenme | 42.227 | 42.227 | 42.227 | 42.227 | 42.227 | 42.227 |
| Titreşim | 48.749 | 50.192 | 49.474 | 50.597 | 50.218 | 52.045 |
| Toplam | 123.211 | 124.668 | 123.959 | 125.091 | 124.730 | 126.582 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 1.07716 | 1.03487 | 1.06594 | 1.02527 | 1.04349 | 1.00056 |
| B | 0.36137 | 0.36625 | 0.35932 | 0.36498 | 0.35928 | 0.36270 |
| C | 0.31600 | 0.31987 | 0.31379 | 0.31827 | 0.31214 | 0.31431 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.05170 | 0.04967 | 0.05116 | 0.04921 | 0.05008 | 0.04802 |
| B | 0.01734 | 0.01758 | 0.01724 | 0.01752 | 0.01724 | 0.01741 |
| C | 0.01517 | 0.01535 | 0.01506 | 0.01527 | 0.01498 | 0.01508 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.181987 | 0.166994 | 0.181005 | 0.166332 | 0.180526 | 0.165661 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.196222 | 0.181790 | 0.195285 | 0.181188 | 0.194891 | 0.180681 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.197166 | 0.182734 | 0.196230 | 0.182132 | 0.195835 | 0.181625 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.138625 | 0.123500 | 0.137333 | 0.122697 | 0.136572 | 0.121482 |

Tablo 5.58. (Devamı)

| **LASPC** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -1248.610792 | -1253.640997 | -1248.814431 | -1253.880223 | -1248.832943 | -1253.905300 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -1248.596557 | -1253.626201 | -1248.800151 | -1253.865368 | -1248.818578 | -1253.890281 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -1248.595613 | -1253.625257 | -1248.799207 | -1253.864424 | -1248.817633 | -1253.889337 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -1248.654154 | -1253.684491 | -1248.858104 | -1253.923859 | -1248.876897 | -1253.949480 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -1248.792779 | -1253.807990 | -1248.995437 | -1254.046556 | -1249.013469 | -1254.070962 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 114.19885 | 104.79010 | 113.58260 | 104.37492 | 113.28154 | 103.95415 |

### 5.9.5. LSLAS bileşiğinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_7H_{13}N_3O_5 \bullet H_2O$ olan LSLAS molekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5. 59.'da verilmektedir.

31 atom ve 126 elektrondan oluşan LSLAS molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 157.07869 kcal/mol ve minumum toplam enerji -891.709581 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen LSLAS moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.59. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **LSLAS** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 181.051 | 168.078 | 180.259 | 167.729 | 179.659 | 166.822 |
| Toplam | 182.828 | 169.855 | 182.037 | 169.506 | 181.437 | 168.600 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 56.847 | 59.167 | 57.220 | 59.420 | 57.662 | 59.808 |
| Toplam | 62.809 | 65.129 | 63.182 | 65.381 | 63.624 | 65.769 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 32.800 | 32.792 | 32.806 | 32.798 | 32.887 | 32.950 |
| Ötelenme | 42.291 | 42.291 | 42.291 | 42.291 | 42.291 | 42.291 |
| Titreşim | 64.973 | 63.355 | 66.508 | 63.656 | 64.710 | 66.017 |
| Toplam | 140.064 | 138.439 | 141.605 | 138.746 | 139.889 | 141.259 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 0.76346 | 0.76045 | 0.76538 | 0.76133 | 0.78131 | 0.71609 |
| B | 0.30927 | 0.31492 | 0.30859 | 0.31406 | 0.31428 | 0.30628 |
| C | 0.29535 | 0.29331 | 0.29340 | 0.29200 | 0.26009 | 0.27328 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.03664 | 0.03650 | 0.03673 | 0.03654 | 0.03750 | 0.03437 |
| B | 0.01484 | 0.01511 | 0.01481 | 0.01507 | 0.01508 | 0.01470 |
| C | 0.01417 | 0.01408 | 0.01408 | 0.01401 | 0.01248 | 0.01312 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.273489 | 0.252655 | 0.271981 | 0.252031 | 0.271061 | 0.250321 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.291355 | 0.270681 | 0.290094 | 0.270125 | 0.289138 | 0.268681 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.292300 | 0.271626 | 0.291038 | 0.271069 | 0.290082 | 0.269625 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.225751 | 0.205849 | 0.223757 | 0.205147 | 0.223616 | 0.202509 |

Tablo 5.59. (Devamı)

| **LSLAS** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -886.120462 | -891.175272 | -886.334720 | -891.423315 | -886.367475 | -891.459261 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -886.102595 | -891.157246 | -886.316607 | -891.405221 | -886.349398 | -891.440900 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -886.101651 | -891.156302 | -886.315663 | -891.404277 | -886.348454 | -891.439956 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -886.168200 | -891.222079 | -886.382944 | -891.470200 | -886.414920 | -891.507073 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -886.393951 | -891.427927 | -886.606701 | -891.675347 | -886.638536 | -891.709581 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 171.61698 | 158.54361 | 170.67096 | 158.15211 | 170.09333 | 157.07869 |

### 5.9.6. NPLAS bileşiğinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_{10}H_{12}N_2O_5S$ olan NPLAS molekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5. 60.'ta verilmektedir.

30 atom ve 142 elektrondan oluşan NPLAS molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 141.81012 kcal/mol ve minumum toplam enerji -1272.357932 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen NPLAS moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.60. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **NPLAS** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 162.445 | 151.723 | 161.618 | 151.144 | 161.404 | 150.919 |
| Toplam | 164.223 | 153.501 | 163.395 | 152.921 | 163.181 | 152.697 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 53.690 | 58.387 | 53.918 | 58.534 | 54.043 | 58.674 |
| Toplam | 59.651 | 64.349 | 59.880 | 64.495 | 60.005 | 64.636 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 33.462 | 33.506 | 33.460 | 33.506 | 33.469 | 33.521 |
| Ötelenme | 42.701 | 42.701 | 42.701 | 42.701 | 42.701 | 42.701 |
| Titreşim | 58.017 | 62.497 | 57.819 | 62.333 | 58.341 | 63.033 |
| Toplam | 134.181 | 138.704 | 133.980 | 138.540 | 134.512 | 139.255 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 0.72081 | 0.72164 | 0.71799 | 0.71654 | 0.71614 | 0.71544 |
| B | 0.23581 | 0.22990 | 0.23636 | 0.23049 | 0.23578 | 0.22920 |
| C | 0.21059 | 0.20638 | 0.21141 | 0.20735 | 0.21047 | 0.20579 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.03459 | 0.03463 | 0.03446 | 0.03439 | 0.03437 | 0.03434 |
| B | 0.01132 | 0.01103 | 0.01134 | 0.01106 | 0.01132 | 0.01100 |
| C | 0.01011 | 0.00990 | 0.01015 | 0.00995 | 0.01010 | 0.00988 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.245572 | 0.227364 | 0.244219 | 0.226416 | 0.243821 | 0.225989 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.261705 | 0.244619 | 0.260387 | 0.243695 | 0.260046 | 0.243338 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.262649 | 0.245563 | 0.261331 | 0.244640 | 0.260990 | 0.244282 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.198896 | 0.179660 | 0.197673 | 0.178815 | 0.197079 | 0.178117 |

Tablo 5.60. (Devamı)

| **NPLAS** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -1266.146919 | -1271.861019 | -1266.356890 | -1272.110159 | -1266.373900 | -1272.131943 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -1266.130785 | -1271.843764 | -1266.340723 | -1272.092880 | -1266.357675 | -1272.114594 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -1266.129841 | -1271.842820 | -1266.339779 | -1272.091936 | -1266.356731 | -1272.113650 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -1266.193595 | -1271.908723 | -1266.403437 | -1272.157761 | -1266.420642 | -1272.179814 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -1266.392490 | -1272.08838 | -1266.601110 | -1272.336577 | -1266.617721 | -1272.357932 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 154.09856 | 142.67278 | 153.24990 | 142.07827 | 152.99984 | 141.81012 |

### 5.9.7. NTLAS bileşiğinin teorik termodinamik özellikleri

Lineer formülü $C_{11}H_{14}N_2O_5S$ olan NTLAS molekülü için 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) baz setleri kullanılarak, HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış olan termodinamik parametreler Tablo 5. 61.'de verilmektedir.

33 atom ve 150 elektrondan oluşan NTLAS molekülü için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi 158.77246 kcal/mol ve minumum toplam enerji -1311.682447 a.u. olarak B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Optimize edilen NTLAS moleküler yapıları arasında en kararlı durumun B3LYP metodu ve 6-311++G(d,p) baz setinde elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.61. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ve 6-31 G(d,p), 6-311 G(d,p) ve 6-311++ G(d,p) temel setleri ile hesaplanan termodinamik parametreler

| **NTLAS** | **6-31 G(d,p)** | | **6-311 G(d,p)** | | **6-311++ G(d,p)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Termal enerji: E (kcal/mol) | | | | | | |
| Dönme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Ötelenme | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 | 0.889 |
| Titreşim | 181.892 | 170.164 | 180.968 | 169.418 | 180.733 | 169.092 |
| Toplam | 183.670 | 171.942 | 182.745 | 171.196 | 182.511 | 170.870 |
| Isı sığası: Cv (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Ötelenme | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 | 2.981 |
| Titreşim | 59.256 | 64.092 | 59.501 | 64.338 | 59.624 | 64.995 |
| Toplam | 65.217 | 70.053 | 65.463 | 70.300 | 65.586 | 70.956 |
| Entropi: S (cal/molK) | | | | | | |
| Dönme | 33.909 | 33.956 | 33.910 | 33.956 | 33.926 | 33.957 |
| Ötelenme | 42.851 | 42.851 | 42.851 | 42.851 | 42.851 | 42.851 |
| Titreşim | 66.682 | 70.950 | 66.889 | 71.168 | 67.152 | 70.741 |
| Toplam | 143.442 | 147.757 | 143.650 | 147.975 | 143.929 | 147.549 |
| Dönme sabitleri (GHz) | | | | | | |
| A | 0.60513 | 0.59894 | 0.60497 | 0.59800 | 0.60466 | 0.59124 |
| B | 0.19760 | 0.19286 | 0.19771 | 0.19326 | 0.19617 | 0.20924 |
| C | 0.19097 | 0.18856 | 0.19070 | 0.18843 | 0.18918 | 0.17585 |
| Dönme sıcaklıkları (Kelvin) | | | | | | |
| A | 0.02904 | 0.02874 | 0.02903 | 0.02870 | 0.02902 | 0.02838 |
| B | 0.00948 | 0.00926 | 0.00949 | 0.00928 | 0.00941 | 0.01004 |
| C | 0.00917 | 0.00905 | 0.00915 | 0.00904 | 0.00908 | 0.00844 |
| Termal özellikler (Hartree/parçacık) | | | | | | |
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.274823 | 0.255002 | 0.273295 | 0.253753 | 0.272882 | 0.253020 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.292696 | 0.274006 | 0.291223 | 0.272818 | 0.290849 | 0.272298 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.293640 | 0.274951 | 0.292167 | 0.273762 | 0.291793 | 0.273243 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.225486 | 0.204747 | 0.223915 | 0.203454 | 0.223408 | 0.203137 |

Tablo 5.61. (Devamı)

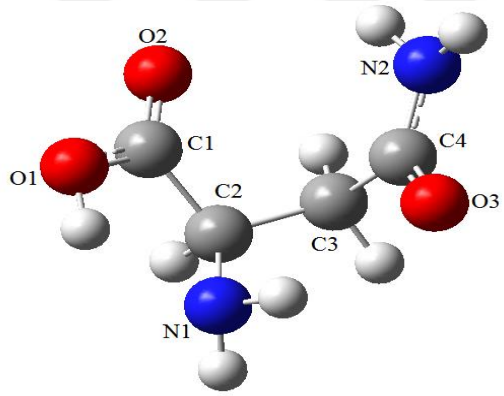
| NTLAS | 6-31 G(d,p) | | 6-311 G(d,p) | | 6-311++ G(d,p) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Parametreler** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -1305.158993 | -1311.154326 | -1305.375250 | -1311.410952 | -1305.392079 | -1311.429447 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -1305.141120 | -1311.135322 | -1305.357322 | -1311.391887 | -1305.374112 | -1311.410169 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -1305.140176 | -1311.134378 | -1305.356378 | -1311.390943 | -1305.373168 | -1311.409225 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -1305.208330 | -1311.204582 | -1305.424630 | -1311.461251 | -1305.441553 | -1311.479330 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -1305.433817 | -1311.409328 | -1305.648545 | -1311.664705 | -1305.664961 | -1311.682467 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 172.45415 | 160.01621 | 171.49550 | 159.23247 | 171.23628 | 158.77246 |

# BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde, tez kapsamında ele alınan Asparajin içeren bazı moleküler yapıların geometrik, elektronik ve spektroskopik özelliklerinin teorik ve deneysel olarak incelenmesi ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılacaktır.

## 6.1. Moleküllerin Geometrik Optimizasyonu

Bu çalışmada incelenen Asparajin amino asitinin (LAS) tek bir molekülünün HF metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde optimize edilmiş hali Şekil 6.1.'de verilmiştir.




Şekil 6.1. L-Asparajin (LAS) molekülünün HF metodu ile 6-311++G(d,p) baz setinde optimize edilmiş hali

Asparajin amino asiti zincirinde bulunan C2 atomu α-C atomu, C3 atomu β-C atomu ve C4 atomu γ-C atomudur. C1, O1 ve O2 atomları amino asitin karboksilik asit grubunda (-COOH) ve N1 amin grubunda ($-NH_2$) bulunan atomlardır. C3, C4, O3 ve N2 atomları Asparajin amino asitinin değişken yan zincirini (R)—$CH_2CONH_2$ oluşturan atomlarıdır.

Bu çalışmada incelenen moleküllerde bulunan Asparajin zincirinin atomları arasındaki deneysel ve 6-311++G(d,p) baz setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış teorik bağ uzunlukları (Å) Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. İncelenen moleküllerde Asparajin zincirinin atomları arası literatürde bulunan deneysel ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik bağ uzunlukları (Å)

| Bağ Uzunlukları (Å) | Yöntem | LAS | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C1-C2 | Deneysel | - | 1.533 (9) | 1.5198 (17) | 1.516 (3) | 1.522 (2) | 1.5349 (19) | 1.523 (2) | 1.522 (3) |
| | HF | 1.53437 | 1.560 | 1.5169 | 1.526 | 1.5198 | 1.55133 | 1.520 | 1.521 |
| | B3LYP | 1.54841 | 1.576 | 1.5308 | 1.535 | 1.5260 | 1.5711 | 1.527 | 1.524 |
| C2-C3 | Deneysel | - | 1.533 (10) | 1.5218 (18) | 1.525 (3) | 1.527 (2) | 1.5436 (19) | 1.542 (2) | 1.529 (3) |
| | HF | 1.53839 | 1.528 | 1.5273 | 1.526 | 1.5316 | 1.53690 | 1.544 | 1.534 |
| | B3LYP | 1.54540 | 1.532 | 1.5328 | 1.553 | 1.5385 | 1.5407 | 1.555 | 1.549 |
| C3-C4 | Deneysel | - | 1.507 (9) | 1.5072 (18) | 1.508 (3) | 1.510 (2) | 1.516 (2) | 1.499 (2) | 1.511 (3) |
| | HF | 1.51918 | 1.518 | 1.5172 | 1.519 | 1.5163 | 1.51670 | 1.522 | 1.519 |
| | B3LYP | 1.52368 | 1.522 | 1.5247 | 1.526 | 1.5245 | 1.5207 | 1.529 | 1.526 |
| C1-O1 | Deneysel | - | 1.271 (10) | 1.3107 (16) | 1.309 (2) | 1.3086 (18) | 1.2631 (17) | 1.314 (2) | 1.307 (2) |
| | HF | 1.31188 | 1.236 | 1.3172 | 1.300 | 1.3121 | 1.23816 | 1.319 | 1.317 |
| | B3LYP | 1.33217 | 1.263 | 1.3513 | 1.315 | 1.3381 | 1.2658 | 1.345 | 1.355 |
| C1-O2 | Deneysel | - | 1.219 (10) | 1.2173 (16) | 1.203 (2) | 1.2179 (18) | 1.2539 (19) | 1.195 (2) | 1.197 (2) |
| | HF | 1.18389 | 1.208 | 1.1806 | 1.185 | 1.1818 | 1.22329 | 1.180 | 1.182 |
| | B3LYP | 1.20698 | 1.229 | 1.2036 | 1.209 | 1.2052 | 1.2371 | 1.203 | 1.203 |
| C4-O3 | Deneysel | - | 1.247 (10) | 1.2494 (16) | 1.218 (3) | 1.2511 (18) | 1.2413 (19) | 1.226 (2) | 1.242 (2) |
| | HF | 1.20060 | 1.207 | 1.2024 | 1.224 | 1.2055 | 1.19949 | 1.198 | 1.197 |
| | B3LYP | 1.22553 | 1.235 | 1.2237 | 1.263 | 1.2316 | 1.2260 | 1.222 | 1.219 |
| C2-N1 | Deneysel | - | 1.492 (10) | 1.4898 (17) | 1.487 (2) | 1.4879 (19) | 1.4587 (16) | 1.460 (2) | 1.444 (3) |
| | HF | 1.45312 | 1.497 | 1.4788 | 1.500 | 1.4892 | 1.46129 | 1.460 | 1.464 |
| | B3LYP | 1.46859 | 1.513 | 1.4725 | 1.503 | 1.4994 | 1.4735 | 1.468 | 1.466 |
| C4-N2 | Deneysel | - | 1.311 (11) | 1.3205 (18) | 1.328 (3) | 1.3190 (19) | 1.336 (2) | 1.320 (2) | 1.302 (3) |
| | HF | 1.34969 | 1.341 | 1.3413 | 1.315 | 1.3378 | 1.34923 | 1.348 | 1.352 |
| | B3LYP | 1.35966 | 1.349 | 1.3586 | 1.314 | 1.3474 | 1.3604 | 1.359 | 1.367 |

Tablo 6.1.'den görüldüğü gibi Asparajin zinrinin bağ uzunlukları incelenen tüm moleküllerde biribiri ile uyumludur. Amino asit zincirinin merkezi olan Cα atomunun karboksilik asit grubu (-COOH) ile yaptığı C1—C2 bağı için deneysel olarak ölçülen en büyük bağ uzunluğu 1.5349Å ile LSLAS ve 1.533Å ile LALT moleküllerine ait iken en küçük bağ uzunluğu ise 1.5198Å ile LASN ve 1.516Å ile LASP moleküllerine aittir. 6-311++G(d,p) temel setinde HF metodu ile optimize edilmiş yapılarda ise en büyük C1—C2 bağ uzunluğu 1.560Å ve 1.5513Å ile sırasıyla LALT ve LSLAS molekülüne aittir ve bu bağ uzunlukları optimize edilmiş Asparajin (LAS) zincirinin 1.53437Å olan bağ uzunluğundan daha büyüktür. Aynı set ve metot için en kısa bağ uzunluğu 1.5198Å ve 1.5169Å ile sırasıyla LASPC ve LASN moleküllerine aittir. Aynı setin B3LYP metodunda da 1.576Å ve 1.5711Å ile sırasıyla yine LALT ve LSLAS moleküllerine ait iken en küçük bağ uzunluğu 1.526Å ve 1.524Å ile sırasıyla LASPC ve NTLAS moleküllerine aittir. Sadece LALT ve LSLAS moleküllerinde Asparajin amino asitinde bulunan karboksilik grup (-COOH) bir H atomu vererek $-COO^-$ durumuna geçmiştir ve bu elektronegatif yapı komşu atomlara bağlı H atomları tarafından çekildiği için adı geçen bu moleküllerde Cα—$COO^-$ bağı daha uzun olabilir. Aynı neden LALT ve LSLAS moleküllerinde C1—O1 bağının daha kısa olmasını da açıklamaktadır. Cα—Cβ bağı olan C2—C3 bağ uzunluğu deneysel olarak LSLAS, NPLAS ve LALT moleküllerinde en büyük iken teorik olarak HF metodu ile NPLAS ve NSLAS, B3LYP metodu ile NPLAS ve LASP moleküllerinde en büyüktür. Aynı bağın en küçük bağ uzunluğu deneysel olarak LASP ve LASN moleküllerinde iken teorik olarak HF metodu ile LASN ve LASP, B3LYP metodu ile LASN ve LALT moleküllerine aittir. Bu bağ uzunluğu için HF metodu deneysel veriler ile uyumlu iken B3LYP metodunda LASP ve LALT molekülleri deneysel verilerden farklı sonuçlar vermektedir. Cβ—Cγ bağı olan C3—C4 bağ uzunluğu deneysel olarak en büyük LSLAS ve NTLAS molekülüne ait iken teorik olarak HF ve B3LYP metotları ile NPLAS molekülüne aittir. Deneysel verilere göre NPLAS molekülü en kısa C3—C4 bağına sahip iken Teorik hesaplamalarla en uzun bağa sahip molekül olarak görünmektedir. HF ve B3LYP metotlarında sırası ile LASPC ve LSLAS en kısa C3—C4 bağına sahip moleküllerdir. Amino asitlerin Cα—$NH_2$ bağı olan C2—N1 bağ uzunluğu, $SP^3$ hibritleşmesi yaparak $NH_3$ olan LALT, LASP, LASN ve LASPC moleküllerinde, N1 atomunun H vererek başka bir molekül ile $SP^2$ hibritleşmesi ile

bağ yaptığı LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinden deneysel ve teorik olarak büyüktür.

Bu çalışmada incelenen moleküllerde bulunan Asparajin zincirinin atomları arasındaki deneysel ve 6-311++G(d,p) baz setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış teorik bağ açıları (°) Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. İncelenen moleküllerde Asparajin zincirinin atomları arasındaki literatüde bulunan deneysel ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik bağ açıları (°)

| Bağ Açıları (°) | Yöntem | LAS | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C2-C1-O1 | Deneysel | - | 116.2 (7) | 111.14 (9) | 110.9 (2) | 110.01 (11) | 115.62 (12) | 109.93 (14) | 110.84 (17) |
| | HF | 115.13888 | 114.7 | 112.38 | 113.06 | 112.66 | 115.50 | 111.22 | 111.99 |
| | B3LYP | 113.74563 | 116.7 | 112.47 | 110.04 | 112.25 | 114.35 | 111.05 | 112.00 |
| C2-C1-O2 | Deneysel | - | 117.5 (6) | 122.67 (10) | 123.2 (2) | 123.57 (12) | 119.34 (12) | 124.44 (15) | 124.49 (19) |
| | HF | 122.20417 | 113.9 | 123.15 | 121.23 | 122.55 | 116.42 | 124.68 | 124.02 |
| | B3LYP | 122.85302 | 112.1 | 124.18 | 122.07 | 123.09 | 116.23 | 124.74 | 125.19 |
| O1-C1-O2 | Deneysel | - | 126.0 (6) | 126.15 (10) | 125.8 (2) | 126.42 (13) | 124.91 (13) | 125.58 (16) | 124.65 (19) |
| | HF | 122.61751 | 131.4 | 124.37 | 125.68 | 124.68 | 128.04 | 124.11 | 123.83 |
| | B3LYP | 123.39180 | 131.2 | 123.24 | 127.89 | 124.57 | 129.38 | 124.20 | 122.78 |
| C1-C2-N1 | Deneysel | - | 107.6 (6) | 109.57 (9) | 108.4 (2) | 108.09 (10) | 111.01 (11) | 112.54 (13) | 113.27 (17) |
| | HF | 110.35455 | 109.0 | 107.97 | 105.27 | 106.21 | 113.21 | 106.83 | 106.86 |
| | B3LYP | 109.47964 | 108.3 | 110.83 | 107.14 | 106.48 | 112.57 | 106.32 | 107.51 |
| C3-C2-N1 | Deneysel | - | 111.1 (5) | 111.74 (8) | 110.71 (14) | 113.22 (11) | 109.02 (11) | 108.73 (13) | 110.06 (17) |
| | HF | 116.25656 | 111.4 | 111.27 | 110.50 | 111.94 | 109.93 | 115.45 | 111.96 |
| | B3LYP | 115.72263 | 110.9 | 111.85 | 111.35 | 111.23 | 109.36 | 116.16 | 112.37 |
| C1-C2-C3 | Deneysel | - | 114.5 (5) | 113.09 (9) | 113.82 (17) | 112.86 (11) | 108.53 (12) | 107.92 (13) | 108.87 (17) |
| | HF | 110.68316 | 112.9 | 115.67 | 116.69 | 116.22 | 107.16 | 111.74 | 113.87 |
| | B3LYP | 110.39045 | 112.9 | 114.27 | 111.96 | 116.70 | 107.75 | 110.87 | 114.50 |
| C2-C3-C4 | Deneysel | - | 110.0 (6) | 113.02 (9) | 112.30 (16) | 113.37 (11) | 114.41 (12) | 111.80 (14) | 110.12 (17) |
| | HF | 112.21784 | 110.7 | 112.64 | 112.17 | 112.25 | 113.02 | 113.35 | 111.26 |
| | B3LYP | 110.93594 | 110.0 | 113.40 | 114.12 | 111.99 | 113.87 | 113.78 | 114.30 |
| C3-C4- N2 | Deneysel | - | 118.7 (7) | 116.35 (10) | 116.6 (2) | 117.32 (12) | 116.19 (13) | 118.24 (18) | 118.00 (17) |
| | HF | 116.30451 | 117.1 | 116.04 | 116.78 | 115.78 | 116.29 | 116.23 | 115.57 |
| | B3LYP | 115.96320 | 117.2 | 115.36 | 117.74 | 115.45 | 116.32 | 115.73 | 115.33 |
| C3-C4-O3 | Deneysel | - | 118.6 (7) | 120.38 (10) | 120.51 (17) | 119.16 (12) | 120.62 (13) | 120.76 (16) | 120.65 (19) |
| | HF | 120.87045 | 119.5 | 120.97 | 118.86 | 119.95 | 121.46 | 120.53 | 121.01 |
| | B3LYP | 121.09541 | 119.44 | 122.35 | 118.85 | 120.31 | 121.85 | 121.08 | 122.54 |
| O3-C4-N2 | Deneysel | - | 122.6 (6) | 123.27 (11) | 122.9 (2) | 123.53 (13) | 123.02 (14) | 120.99 (18) | 121.34 (19) |
| | HF | 122.81811 | 123.4 | 123.00 | 124.34 | 124.26 | 122.25 | 123.24 | 123.40 |
| | B3LYP | 122.93525 | 123.4 | 122.28 | 123.33 | 124.25 | 121.83 | 123.19 | 122.12 |

Tablo 6.2.'den görüldüğü gibi Asparajin zinrinin bağ açıları incelenen tüm moleküllerde genellikle biribiri ile uyumludur. Amino asitin karboksilik asit grubundaki C2—C1—O1, C2—C1—O2 ve O1—C1—O2 bağ açıları LALT ve LSLAS moleküllerinde diğer moleküllerden bir miktar daha farklıdır. Bu moleküllerde -COOH grubu bir H vererek $-COO^-$ duruma geçmiştir ve zayıf C—O···H etkileşimleri atomlar arasındaki açıyı etkilemiştir. C2—C1—O1 bağ açısının deneysel ve teorik olarak en büyük değerleri LALT ve LSLAS moleküllerine ait iken en küçük değerleri ise NPLAS ve NTLAS moleküllerine aittir. C2—C1—O2 bağ açısının deneysel ve teorik olarak en büyük değerleri NPLAS ve NTLAS moleküllerine ait iken en küçük değerleri ise LALT ve LSLAS moleküllerine aittir. O1-C1-O2 bağ açısının deneysel olarak en büyük değeri LASPC molekülüne ait iken teorik olarak en büyük değerler ise LALT ve LSLAS moleküllerine aittir. Aynı açı için en küçük deneysel ve teorik değerler ise NTLAS molekülüne aittir. Asparajin amino asitinin Cα karbonu ile -COOH ve $-NH_2$ grubu arasındaki C1—C2—N1 bağ açısı deneysel olarak en büyük değeri NTLAS molekülüne ve en küçük değeri ise LALT molekülüne ait iken teorik olarak en büyük değer LSLAS molekülüne ve en küçük değer LASP ve LASPC moleküllerine ait olacak şekilde hesaplanmıştır. Cβ, Cα ve $NH_2$ atomları arasında oluşan C3—C2—N1 bağ açısı değerleri deneysel olarak en büyük LASPC ve en küçük NPLAS moleküllerinde bulunmakta fakat teorik olarak en büyük değeri NPLAS ve en küçük değeri ise LSLAS moleküllerinde hesaplanmıştır. N1 atomunun başka bir atom ile kovalent bağ oluşturduğu yapılarda deneysel ve teorik değerler bir miktar farklılık göstermektedir. COOH, Cα ve Cβ atomları arasında oluşan C1—C2—C3 bağ açısı değerleri deneysel olarak en büyük LALT ve en küçük NPLAS molekülüne aittir. Aynı açının teorik olarak hesaplanan değerleri ise en büyük LASPC ve en küçük LSLAS molekülünde hesaplanmıştır. Cα, Cβ ve Cγ atomları arasında oluşan C2—C3—C4 bağ açısının deneysel ve teorik olarak en küçük değerleri LALT molekülünde görülmektedir. Aynı açının deneysel olarak en büyük değeri LSLAS molekülüne ait iken teorik olarak en büyük açı değeri ise NPLAS ve LSLAS moleküllerinde hesaplanmıştır. Bu çalışmada incelenen moleküllerde bulunan Asparajin zincirinin atomları arasındaki deneysel ve 6-311++G(d,p) baz setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanmış teorik dihedral açıları (°) Tablo 6.3.'te verilmiştir.

Tablo 6.3. İncelenen moleküllerde Asparajin zincirinin atomları arasındaki literatüde bulunan deneysel ve 6-311++ G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik dihedral açıları (°).

| Dihedral Açıları (°) | Yöntem | LAS | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C1-C2-C3-C4 | Deneysel | - | -173.9 (6) | 56.40 (11) | -54.6 (2) | - | 69.55 (15) | 159.55 (14) | −179.54 (17) |
| | HF | 64.88872 | 61.2 | 60.58 | 61.39 | 77.5338 | 175.20 | 57.69 | 68.59 |
| | B3LYP | 67.01513 | 65.9 | 62.78 | 87.85 | 85.0207 | -180.00 | 55.85 | 65.8 |
| C2-C3-C4-N2 | Deneysel | - | 95.9 (8) | 179.75 (10) | -169.8 (2) | - | -129.80 (14) | 100.7 (2) | 126.1 (2) |
| | HF | -114.99442 | -116.2 | -172.79 | -144.41 | 154.6106 | -112.98 | 102.9 | 116.9 |
| | B3LYP | -106.01116 | -112.1 | -170.64 | -141.76 | 145.652 | -122.23 | 93.2 | -81.0 |
| C2-C3-C4-O3 | Deneysel | - | -80.7 (9) | 0.35 (14) | 11.0 (3) | - | 54.70 (19) | -79.6 (2) | −53.0 (3) |
| | HF | 65.93671 | 64.3 | 7.48 | 36.96 | -26.7619 | 66.70 | -77.7 | -64.9 |
| | B3LYP | 73.11319 | 67.3 | 10.11 | 41.50 | -34.6867 | 57.96 | -86.6 | 98.0 |
| C3-C2-C1-O1 | Deneysel | - | 36.4 (9) | 45.00 (12) | -49.7 (2) | - | -63.66 (15) | -78.71 (17) | −75.4 (2) |
| | HF | 30.68689 | 35.1 | 39.20 | 37.23 | 42.9205 | 86.47 | 65.91 | 49.8 |
| | B3LYP | 36.98233 | 21.9 | 35.27 | 66.82 | 42.2049 | 72.31 | 70.26 | 45.8 |
| C3-C2-C1-O2 | Deneysel | - | -149.0 (7) | -137.30 (11) | 133.0 (2) | - | 112.43 (15) | 98.8 (2) | 103.1 (2) |
| | HF | -151.54224 | -145.2 | -144.11 | -144.65 | -140.6772 | -95.71 | -114.8 | -134.6 |
| | B3LYP | -144.10759 | -159.7 | -148.40 | -113.33 | -141.2482 | -109.63 | -109.2 | -136.2 |
| C4-C3-C2-N1 | Deneysel | - | 63.9 (8) | -67.79 (11) | 67.7 (2) | - | -169.42 (11) | -78.10 (18) | −54.8 (2) |
| | HF | -62.03831 | -61.8 | -63.09 | -58.79 | -44.7307 | -61.39 | -64.66 | -52.8 |
| | B3LYP | -58.01222 | -55.9 | -64.17 | -32.06 | -37.3945 | -57.34 | -65.64 | -57.2 |
| N1-C2-C1-O1 | Deneysel | - | 160.4 (6) | 170.37 (9) | -173.3 (2) | - | 176.54 (12) | 161.31 (14) | 161.76 (19) |
| | HF | 160.80943 | 159.5 | 164.58 | 160.16 | 168.1541 | 142.92 | -166.93 | 173.98 |
| | B3LYP | 165.49011 | 145.0 | 162.75 | -170.83 | 167.0596 | 129.70 | -162.64 | 171.42 |
| N1-C2-C1-O2 | Deneysel | - | -24.9 (9) | -11.93 (15) | 9.4 (3) | - | -7.36 (19) | -21.2 (2) | −19.7 (3) |
| | HF | -21.41971 | -20.8 | -18.73 | -21.73 | -15.4436 | -34.91 | 12.4 | -10.4 |
| | B3LYP | -15.59980 | -36.6 | -20.93 | 9.02 | -16.3934 | -48.36 | 17.9 | -10.6 |

Tablo 6.3.'ten görüldüğü gibi Asparajin zinrinin teorik olarak hesaplanan dihedral açı değerleri genellikle incelenen tüm moleküllerde birbiri ile uyumludur. Deneysel dihedral açı değerleri ise adı geçen moleküller arasında farklılık göstermektedir. Asparajin zincirinin tüm atomlarının incelenen tüm moleküllerde aynı düzlemde bulunmadıkları görülmektedir. LASPC ve NPLAS moleküllerinde C2—C3—C4—N2 ve C2—C3—C4—O3 dihedral açılarının teorik olarak hesaplanan değerleri diğer moleküllerden farklı yöndedir. NPLAS molekülünün N1—C2—C1—O1 ve N1—C2—C1—O2 teorik dihedral açı değerleri de diğer moleküllerden farklı yöndedir. Asparajin atomlarının konumlarındaki en büyük değişiklikler N1 atomunun kovalent bağ yaptığı LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde meydana gelmiştir. LALT, LASN, LASP ve LASPC moleküllerinde ise dihedral açıların değişimine en büyük etki C—O···H, N—O···H ve O—O···H etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

## 6.2. Moleküllerin Doğrusal Olmayan Optik (NLO) Özellikleri

Bu çalışmada incelenen Asparajin içeren moleküllerin kararlı yapıları temel alınarak indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) parametreleri kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) taban setinde hesaplanmış teroik değerleri Tablo 6.4.'te verilmektedir.

Tablo 6.4. Asparajin içeren moleküllerin 6-311++ G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile hesaplanan indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α), yönelime bağlı kutuplanabilirlik (Δα) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik (β) değerleri

| Özellik | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ (Debye) | 9.5999 | 9.8348 | 15.9459 | 15.5230 | 3.2094 | 4.5616 | 8.7387 |
| $\langle\alpha\rangle$ (x10$^{-24}$ e.s.u.) | 21.86 | 14.72 | 32.22 | 15.99 | 20.43 | 24.56 | 26.83 |
| $\Delta\alpha$ (x10$^{-24}$ e.s.u.) | 3.03 | 2.85 | 19.12 | 2.23 | 5.48 | 9.02 | 5.73 |
| $\langle\beta\rangle$ (x10$^{-30}$ e.s.u.) | 1.20390 | 1.35052 | 8.12698 | 2.82436 | 1.17572 | 0.99374 | 2.14598 |

Tablo 6.4.'e göre Asparajin içeren moleküllerin indüklenmiş dipol moment ($\mu$) değerlerinin B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setindeki değişimi LASP> LASPC> LASN> LALT> NTLAS> NPLAS> LSLAS şeklindedir. Molekül

içerisindeki yük hareketliliğinin göstergesi olan indüklenmiş dipol moment ($\mu$) parametresinin amin-asit komplekslerindeki değeri amin-asit bileşiklerindeki değerlerinden daha büyüktür. Dipol moment molekül içerisindeki pozitif ve negatif yük merkezlerine bağlı bir parametre olduğu için + yüklü amino asit ve – yüklü asit ile oluşan komplekslerde daha büyük değere sahiptir. LASP molekülü 36 atom ve 186 elektron ile en büyük moleküldür. Moleküler yapı büyüdükçe dipol momentin değeri de artmaktadır. + yüklü amino asit ve – yüklü asit ile oluşan komplekslerin moleküler büyüklükleri, LASPC 23 atom, 120 elektron ve LASN 22 atom, 102 elektron şeklindedir. LALT molekülü içinde + ve – kutuplar $COO^-$ ve $NH3^+$ olmak üzere her ikisi de Asparajin amino asiti zincirinde bulunmaktadır ve + ve – yük merkezleri diğer komplekslerden daha yakındır. Bu nedenle LALT molekülü 33 atom ve 148 elektronuyla LASPC ve LASN moleküllerinden daha büyük bir yapıya sahip olmasına rağmen dipol moment değeri LASPC ve LASN komplekslerinden daha küçüktür. Polar kutupların amino asit zinciri üzerinde olması molekül boyunca yük hareketinin daha az olduğunu göstermektedir. Asparajin içeren bileşiklerin (LSLAS, NPLAS, NTLAS) dipol moment değeri de moleküler yapının büyüklüğüne bağlıdır. NTLAS molekülü 33 atom, 150 elektron ile bileşikler arasındaki hem en büyük molekül yapıdır hem de en büyük dipol moment değerine sahiptir. Sırası ile NPLAS 30 atom, 142 elektron ve LSLAS 31 atom, 126 elektron ile en küçük dipol moment değerine sahip moleküllerdir. Amino asit-asit ve amino asit-amino asit arasında oluşan bağlar molekül içerisinde polar kutup oluşmasına engel olduğu için bileşiklerde molekül içerisinde yük hareketliliği azalmakta ve daha küçük dipol moment değerleri görülmektedir. Bu çalışmada incelenen tüm moleküllerin dipol moment değerleri iyi bir doğrusal olmayan optikçe aktif molekül olarak bilinen kristal yapıdaki ürenin dipol momentinden daha büyüktür ve adı geçen tüm moleküller doğrusal olmayan optikçe üreden daha aktif moleküllerdir.

Tablo 6.4.'e göre Asparajin içeren moleküllerin ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) değerlerinin B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setindeki değişimi LASP> NTLAS> NPLAS> LALT> LSLAS> LASPC> LASN şeklindedir. Kutuplanabilirlik değeri elektronların kolayca hareket edebileceği $\pi$ bağlarının sayısına göre artmaktadır. En fazla $\pi$ bağının bulunduğu LASP molekülüne ait kutuplanabilirlik

değeri incelenen tüm moleküllerden çok daha büyüktür. NTLAS ve NPLAS moleküllerinde π bağ sayısı eşit olduğundan birbirine çok yakın kutuplanabilirlik değerleri gözlenmektedir. NTLAS molekülünün toplam elektron sayısı NPLAS molekülünden daha fazla olduğu için NTLAS molekülünün kutuplanabilirlik değeri daha büyüktür. En az elektron ve π bağı sayısına sahip LASPC ve LASN molekülleri ise en küçük kutuplanabilirlik değerine sahiptirler. Aynı tabloya göre Asparajin içeren moleküllerin yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) değerlerinin B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setindeki değişimi LASP> NPLAS> NTLAS> LSLAS> LALT> LASN> LASPC şeklindedir. LASP kompleksinin en büyük yük hareketliliğine ve dolayısıyla en büyük kutuplanabilirliğe sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 6.4.'e göre Asparajin içeren moleküllerin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ) değerlerinin B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setindeki değişimi LASP> LASPC> NTLAS> LASN> LALT> LSLAS> NPLAS şeklindedir. İncelenen tüm moleküllerin birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerleri literatürde verilen üre kristaline ait birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik değerinden büyüktür ve adı geçen tüm moleküller doğrusal olmayan optikçe aktif moleküllerdir.

### 6.3. Moleküllerin $^{1}H$ ve $^{13}C$ Kimyasal Kayma Çalışmaları

Asparajin içeren yedi adet molekülün 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) taban setlerinde HF ve B3LYP metotlarında hesaplanan NMR spektrumları ve kimyasal kaymaları ayrıntılı olarak Bölüm 5.3'te incelenmiştir. İncelenen LALT, LASN, LASP, LASPC, LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinin Asparajin zincirinde bulunan $^{1}H$ ( H(N1), H(N2), H(C2) ve H(C3) protonları ) ve $^{13}C$ ( C1, C2 ve C3) atomları için GIAO, IGAIM ve CSGT yaklaşım modelleri ile 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodunda hesaplanmış olan teorik kimyasal kayma değerleri Tablo 6. 5.'te verilmektedir. Tablo 6.5.'te verilen tüm değerler TMS referansına göre ppm olarak ifade edilmektedir.

Tablo 6.5. Asparajin içeren moleküllerin Asparajin zincirinde bulunan $^{1}H$ ve $^{13}C$ atomları için 6-311++G(d,p) taban setinde HF metodu ile hesaplamış teorik kimyasal kayma değerleri

| Atom | | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | GIAO | 9.332 | 15.269 | 11,645 | 10,160 | - | - | - |
| H(N1) | IGAIM | 8,875 | 14.614 | 11,500 | 9,767 | - | - | - |
| | CSGT | 8,866 | 14.594 | 11,496 | 9,745 | - | - | - |
| | GIAO | 6.218 | 5.470 | 5,450 | 5,533 | 6.548 | - | - |
| H(N1) | IGAIM | 6,574 | 5.857 | 5,762 | 6,041 | 6.841 | - | - |
| | CSGT | 6,569 | 5.851 | 5,762 | 6,033 | 6.836 | - | - |
| | GIAO | 3.130 | 4.307 | 3,454 | 4,099 | - | 3.270 | 3,699 |
| H(N1) | IGAIM | 3,819 | 4.745 | 4,216 | 4,690 | - | 4.196 | 4,450 |
| | CSGT | 3,818 | 4.739 | 4,216 | 4,685 | - | 4.186 | 4,440 |
| | GIAO | 5.344 | 4.860 | 9,472 | 5,713 | 4.629 | 6.302 | 5,509 |
| H(N2) | IGAIM | 5,926 | 5.583 | 9,158 | 6,054 | 5.201 | 6.460 | 5,862 |
| | CSGT | 5,930 | 5.587 | 9,157 | 6,053 | 5.204 | 6.459 | 5,863 |
| | GIAO | 4.641 | 4.679 | 5,408 | 4,761 | 4.538 | 4.500 | 4,429 |
| H(N2) | IGAIM | 5,336 | 5.186 | 5,970 | 5,429 | 5.236 | 5.132 | 5,077 |
| | CSGT | 5,340 | 5.188 | 5,975 | 5,432 | 5.240 | 5.135 | 5,079 |
| | GIAO | 3.418 | 4.758 | 4,188 | 4,006 | 3.556 | 4.323 | 3,884 |
| H(C2) | IGAIM | 3,931 | 5.019 | 4,695 | 4,397 | 3.993 | 4.830 | 4,523 |
| | CSGT | 3,924 | 5.006 | 4,688 | 4,386 | 3.985 | 4.823 | 4,514 |
| | GIAO | 2.995 | 3.170 | 6,680 | 3,831 | 2.353 | 2.750 | 2,958 |
| H(C3) | IGAIM | 3,447 | 3.694 | 6,436 | 4,258 | 3.016 | 3.509 | 3,364 |
| | CSGT | 3,443 | 3.684 | 6,425 | 4,241 | 3.011 | 3.502 | 3,359 |
| | GIAO | 1.963 | 2.752 | 2,261 | 3,174 | 2.006 | 2.652 | 2,840 |
| H(C3) | IGAIM | 2,600 | 3.264 | 2,733 | 3,635 | 2.557 | 3.245 | 3,362 |
| | CSGT | 2,596 | 3.257 | 2,728 | 3,627 | 2.552 | 3.239 | 3,356 |
| | GIAO | 169.60 | 175.55 | 174,97 | 175,92 | 185.01 | 175.16 | 176,33 |
| C1 | IGAIM | 169,49 | 175.35 | 174,90 | 175,61 | 185.07 | 175.17 | 176,26 |
| | CSGT | 169,49 | 175.34 | 174,89 | 175,60 | 185.06 | 175.16 | 176,26 |
| | GIAO | 57.05 | 51.90 | 57,34 | 53,32 | 59.50 | 53.29 | 50,88 |
| C2 | IGAIM | 57,21 | 52.10 | 57,48 | 53,54 | 59.79 | 53.85 | 51,48 |
| | CSGT | 57,20 | 52.09 | 57,47 | 53,53 | 59.79 | 53.85 | 51,47 |
| | GIAO | 38.42 | 34.71 | 31,64 | 35,72 | 40.18 | 42.13 | 39,98 |
| C3 | IGAIM | 38,32 | 34.07 | 31,33 | 35,44 | 40.02 | 41.68 | 39,59 |
| | CSGT | 38,33 | 34.08 | 31,34 | 35,45 | 40.03 | 41.69 | 39,60 |

Asparajin amino asiti diğer moleküller ile ya + değerlilikli hale gelerek kompleks ya da amino grubundan bağ yaparak bileşik oluşturmaktadır. Elektronegatif atomlardan etkilenen protonların kimyasal kayma değerleri daha büyüktür. Tablo 6.5.'ten görüldüğü gibi Asparajin zincirinde bulunan N1—$H_3$ protonlarından bir tanesinin en büyük kimyasal kayma değerleri LASN molekülünde görülmektedir. Elektronegatif O

atomunda en çok etkilenen protonun LASN molekülünde olduğu 5. Bölümde incelenen elektrostatik potansiyel haritaları ile de uyumludur. İncelenen tüm komplekslerde, aynı proton için tüm yaklaşım yöntemlerinde, kimyasal kayma değerleri LASN > LASP > LASPC > LALT olarak hesaplanmıştır. LSLAS, NPLAS ve NTLAS bileşiklerinde oluşan bağ nedeniyle bu proton bulunmamaktadır. N1—$H_3$ grubunun diğer iki protonuna ait kimyasal kayma değerleri, incelenen tüm asparajin içeren moleküllerde literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. . N2—$H_2$ grubunun bir protonu LASP molekülünde pikrik asit molekülünde bulunan elektronegatif O atomunun etkisi nedeniyle tüm yaklaşım yöntemlerinde 9 δ (ppm) olarak literatürden büyük olacak şekilde hesaplanmıştır. Bu sonuç 5. Bölümde ayrıntılı olarak incelenen elektrostatik potansiyel haritaları ile de uyumludur. Bu çalışmada incelenen diğer asparajin içeren moleküllerin N2—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değerleri tüm yaklaşım yöntemlerinde literatüre uygun sonuçlar vermektedir. C2—H protonunun elektronegatif O atomu etkisi ile en büyük kimyasal kayma değerinin LASN molekülünde hesaplandığı Tablo 6.5.'ten görülmektedir. İncelenen diğer moleküllerde C2—H protonunun kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım yöntemlerinde literatür ile uyumlu sonuçlar vermektedir. LASP molekülünde bulunan C3—$H_2$ protonlarından bir tanesi üzerinde pikrik asit molekülünün elektronegatif O atomu etkisi ile kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım yöntemlerinde 6 δ (ppm) olarak literatürden büyük olacak şekilde hesaplanmıştır. İncelenen diğer moleküllerde C3—$H_2$ protonlarının kimyasal kayma değeri tüm yaklaşım yöntemlerinde literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır. Asparajin amino asitinde bulunan C1, C2 ve C3 atomlarına ait $^{13}C$ kimyasal kayma değerleri tüm yaklaşım yöntemlerinde birbirine yakın ve literatür ile uyumlu olarak hesaplanmıştır.

### 6.4. Moleküllerin Moleküler Orbital Enerji Farkları

Bu çalışmada incelenen Asparajin içeren moleküllerin kararlı yapıları temel alınarak kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden B3LYP metodu ile 6-311G(d,p) taban setinde hesaplanmış en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ($E_{HOMO}$ (eV)), en düşük boş moleküler orbital enerjisi ($E_{LUMO}$ (eV)), LUMO-HOMO orbitalleri

arasındaki enerji farkları (ΔE (eV)), elektrofillik (ω (eV)) ve toplam enerji ($E_{TOPLAM}$ (keV)) parametreleri teroik değerleri Tablo 6.6.'da verilmektedir.

Tablo 6.6. Asparajin içeren moleküllerin 6-311G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile hesaplamış en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ($E_{HOMO}$ (eV)), en düşük boş moleküler orbital enerjileri ($E_{LUMO}$ (eV)), LUMO-HOMO enerji farkları (ΔE (eV)), Elektrofillik (ω (eV)) ve toplam enerji ($E_{TOPLAM}$ (keV)) değerleri

| **Özellik** | **LALT** | **LASN** | **LASP** | **LASPC** | **LSLAS** | **NPLAS** | **NTLAS** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_{HOMO}$ (eV) | -6.75320 | -7.68304 | -6.52517 | -7.76712 | -6.25876 | -6.92464 | -6.87838 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | -0.65989 | -1.38183 | -2.81073 | -1.35570 | -0.16055 | -1.64714 | -1.51734 |
| ΔE (eV) | 6.09331 | 6.30121 | 3.71444 | 6.41142 | 6.09821 | 5.27750 | 5.36104 |
| ω (eV) | 2.25468 | 3.26015 | 5.86623 | 3.24522 | 1.68934 | 3.48060 | 3.28705 |
| $E_{TOPLAM}$ (keV) | -29.93847 | -21.05097 | -38.47268 | -34.12511 | -24.26427 | -34.62282 | -35.69302 |

Asparajin içeren moleküller HOMO ve LUMO orbital enerjileri arasındaki farka göre LASP< NPLAS< NTLAS< LALT< LSLAS< LASN< LASPC şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralamaya göre Kimyasal reaktifliği ve biyolojik aktivitesi en yüksek olan molekülün LASP molekülü olduğu söylenebilir. İyonizasyon potasiyeli ( $I = -E_{HOMO}$ ) HOMO orbitali enerjisi ile ters orantılı olarak değişen bir parametredir ve gaz fazındaki molekülden bir elektron koparmak için gerekli olan en küçük enerji miktarıdır. İyonizasyon potansiyeline göre Asparajin içeren moleküller LASPC> LASN> NPLAS> NTLAS> LALT> LASP> LSLAS şeklinde sıralanmaktadır. Bir elektron koparmanın en kolay olduğu molekül LSLAS en zor olduğu molekül ise LASPC molekülüdür. Elektron ilgisi ( $A = -E_{LUMO}$ ) LUMO orbitali enerjisi ile ters orantılı olarak değişen bir parametredir ve gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman artan enerji miktarıdır. Elektron ilgisine göre Asparajin içeren moleküller LASP> NPLAS> NTLAS> LASN> LASPC> LALT> LSLAS şeklinde sıralanmaktadır. Bir elektron eklendiğinde enerjisi en çok artacak molekül LASP iken en az artacak molekülün LSLAS olduğu görülmektedir. Kimyasal sertlik ( $\eta = (I - A)/2$ ), HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki farka doğru orantılı olarak bağlı bir parametredir ve molekül içerisindeki yük tranferine gösterilen direncin bir ölçüsüdür. ΔE enerji farkı ne kadar büyükse molekülün kimyasal sertliği de orantılı olarak artacaktır. Bu durumda incelenen Asparajin içeren moleküllerin ΔE enerji

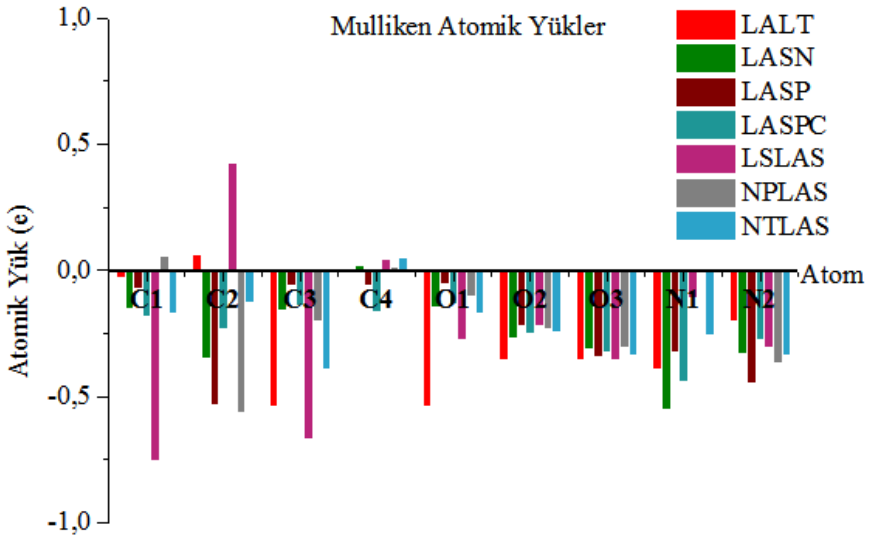
farkına bakılarak kimyasal olarak en kararlı molekülün LASPC ve en kararsız molekülün de LASP olduğu sonucunu çıkartabiliriz. Elektrofillik parametresi ($\omega = \mu^2 / 2\eta$) molekülün elektron alabilecek düşük enerjili LUMO orbitaline sahip olmasının ve molekülün elektronca fakirliğinin bir ölçüsüdür. Elektrofillik parametresine göre Asparajin içeren moleküller LASP> NPLAS> NTLAS> LASN> LASPC> LALT> LSLAS şeklinde tıpkı elektron ilgisi parametresinde olduğu gibi sıralanmaktadır. Elektrofillik parametresi 5.86623 eV olan LASP molekülünün güçlü bir eletrofil olduğu görülmektedir [95]. Elektrofillik parametresi 1.68934 eV olan LSLAS molekülü incelenen moleküller arasında elektronca en zengin moleküldür [96]. Toplam enerjiye göre LASP< NTLAS< NPLAS< LASPC< LALT< LSLAS< LASN şeklinde termodinamik özellikler bölümünde olduğu gibi sıralanmaktadır. En kararlı molekül LASP ve en karasız molekül ise LASN'dir.

### 6.5. Moleküllerin Muliken, NBO ve APT Yük Analizleri

Asparajin içeren yedi adet molekülün Mulliken, NBO ve APT yük dağılımları 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanarak Bölüm 5.5'te ayrıntılı olarak incelenmiştir. NBO ve APT yük dağılımları birbirine daha yakın sonuçlar verirken Mulliken yük dağılımı yöntemi ile yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuçlar bir miktar farklılık göstermektedir.

Mulliken, NBO ve APT yük dağılımlarına göre adı geçen tüm moleküllerin H atomlarının tamamı pozitif yük değerine sahip, üzerinde elektron yoğunluğu bulunmayan atomlardır. Elektronegativitesi yüksek olan O ve N atomları ile bağ yapan ve bu atomlar tarafından çekilerek elektronsuz bırakılan H atomları, incelenen tüm moleküllerde C2 (Cα) ve C3 (Cβ) atomlarına bağlı olan H atomlarından daha büyük pozitif yüke sahiptir.

Ek A'da Tablo A.19.'da verilen sonuçlara göre, incelenen moleküllerin Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomlarının, B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan, Mulliken atomik yük yoğunluğunun, moleküllere göre göstermiş olduğu değişim Şekil 6.2.'de verilmiştir.

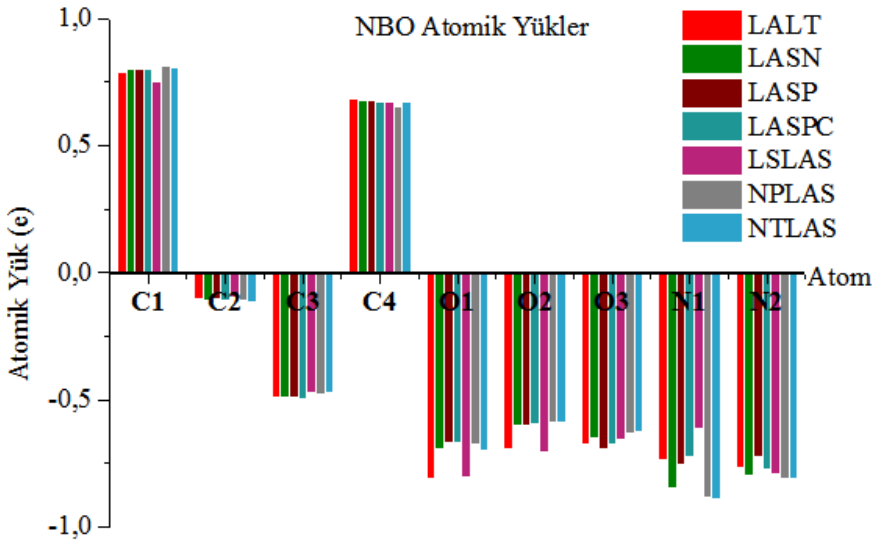



Şekil 6.2. Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomların, B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış, Mulliken atomik yük yoğunluğunun incelenen moleküllere göre değişimi.

Şekil 6.2.'den görüldüğü gibi B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan Mulliken yük dağılımına göre; Asparajin amino asitinin karboksilik asit grubunda bulunan C1 atomu, NPLAS molekülünde pozitif, incelenen diğer tüm moleküller için negatif yük dağılımına sahiptir. C1 atomu üzerinde en fazla elektron yoğunluğu bulunan molekül ise LSLAS molekülüdür. Asparajin amino asitinin C2 (Cα) merkez atomunun LALT ve LSLAS moleküllerinde pozif, diğer tüm moleküllerde negatif yük dağılımına sahip olduğu görülmektedir. C2 (Cα) atomu üzerinde en az elektron yoğunluğu bulunan molekül LSLAS ve en fazla elektron yoğunluğu bulunduran moleküller ise NPLAS ve LASP molekülleridir. C3 (Cβ) atomu tüm moleküllerde negatif yük dağılımına sahip olduğu ve LSLAS ve LALT moleküllerinde ise üzerinde en fazla elektron yoğunluğunun bulunduğu görülmektedir. C4 (Cγ) atomu NPLAS ve LASN moleküllerinde pozitif fakat nötr denilebilecek kadar az yük dağılımına sahip iken LASPC ve LASP moleküllerinde negatif, LSLAS ve NTLAS moleküllerinde ise pozitif yük dağılımına sahiptir. Asparajin zincirinin karboksilik asit grubunda bulunan O1 ve O2 atomları tüm moleküllerde negatif yük dağılımına sahip elektronegatif atomlardır. O1 atomu LALT molekülünde O—H···O etkileşmesi nedeniyle daha fazla elektron yoğunluğuna sahip olmuştur. LASP molekülünde bulunan O1 atomu ise diğer moleküllerde bulunan O1 atomlarından daha az elektron yoğunluğuna sahiptir. İncelenen moleküllerin tümünde O2 atomu negatif ve yakın yük yoğunluğu değerlerine sahiptir. LALT molekülünde bulunan O2

atomunun elektron yoğunluğu diğer tüm O2 atomlarından daha fazladır. Asparajin zincirinin C4 (Cγ) atomuna bağlı olan O3 atomunun tüm moleküllerde birbirine çok yakın ve negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Elektonegatif N1 atomu NPLAS molekülünde nötr denilebilecek bir yük yoğunluğuna sahip iken diğer tüm moleküllerde negatif yük yoğunluğuna sahiptir. N1 atomu üzerinde en fazla elektron yoğunluğu LASN molekülünde görülmektedir. N2 atomu da tüm Asparajin içeren moleküllerde negatif ve birbirine yakın yük yoğunluğu dağılımı göstermektedir. N2 atomu üzerinde en fazla elektron yoğunlu LASP molekülünde iken en az elektron yoğunluğu ise LALT molekülünde görülmektedir.

Ek A'da Tablo A.19.'da verilen sonuçlara göre, incelenen moleküllerin Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomlarının, B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan, NBO atomik yük yoğunluğunun, moleküllere göre göstermiş olduğu değişim Şekil 6.3.'te verilmiştir.




Şekil 6.3. Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomların, B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış, NBO atomik yük yoğunluğunun incelenen moleküllere göre değişimi.

Şekil 6.3.'ten görüldüğü gibi B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan NBO yük dağılımına göre; Asparajin amino asitinin karboksilik grubunda bulunan C1 atomu ve C4 (Cγ) atomu elektronegatif O ve N atomları ile bağ yaptıkları için pozitif yük yoğunluğuna sahip atomlardır. C2 (Cα) ve C3 (Cβ) atomları negatif

yük yoğunluğuna sahip atomlardır. İki H atomu ile bağı olan C3 (Cβ) atomu üzerindeki elektron yoğunluğu daha fazladır. İncelenen Asparajin içeren tüm moleküllerin, C atomlarının, NBO yük dağılımlarının, moleküllere göre karşılaştırma yapmaya imkan vermeyecek kadar yakın sonuçları olduğu Şekil 6.3.'ten görülmektedir.

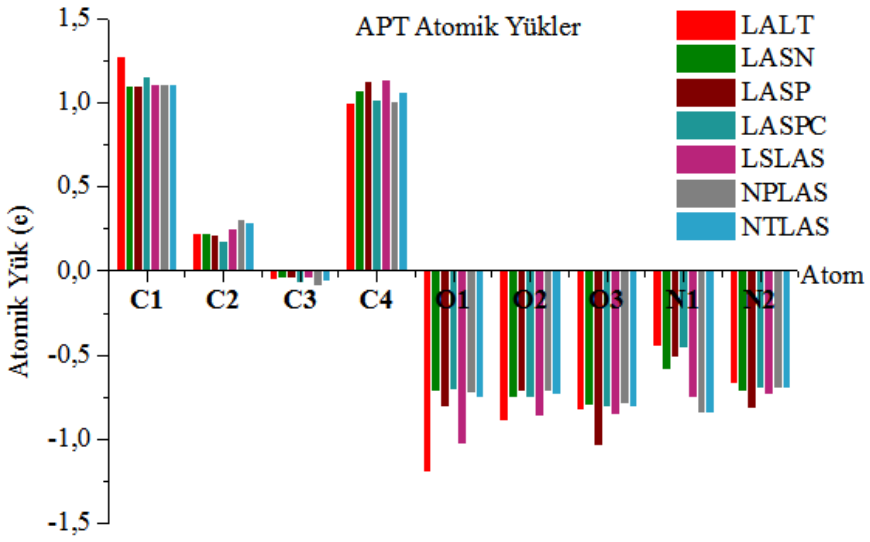
Karboksilik asit grubunda bulunan elektronegatif O1 ve O2 atomlarının, NBO yük dağılımları LASN, LASP, LASPC, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde negatif ve neredeyse eşit iken, LALT ve LSLAS moleküllerinde sahip oldukları elektron yoğunlukları diğer incelenen moleküllere göre daha fazladır.

N1 atomu üzerinde en fazla elektron yoğunluğu, bir H atomu ile bağını kopartarak S atomu ile bağ yaptığı NPLAS ve NTLAS moleküllerinde ve bir H atomu ile daha bağ yaparak $NH_3$ şeklini aldığı LASN molekülünde görülmektedir. N1 atomu üzerinde en az elektron yoğunluğu ise bir H atomu ile bağını kopartarak serin amino asitinin karboksilik asit grubunda bulunan C5 atomu ile bağ yaptığı LSLAS molekülünde bulunmaktadır.

N2 atomu incelenen tüm moleküllerde negatif NBO yük dağılımına sahiptir. N2 atomu üzerinde en az elektron yoğunluğu N—H···O etkileşmesi daha fazla olan LASP molekülünde bulunmaktadır. İncelenen diğer moleküllerde N2 atomu üzerinde bulunan elektron yoğunluğunun birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Ek A'da Tablo A.19.'da verilen sonuçlara göre, incelenen moleküllerin Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomlarının, B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan, APT atomik yük yoğunluğunun, moleküllere göre göstermiş olduğu değişim Şekil 6.4.'te verilmiştir.

Şekil 6.4.'te B3LYP metodunda 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanan APT yük dağılımına göre; Asparajin amino asitinin karboksilik asit grubunda bulunan C1 atomu incelenen tüm moleküller için pozitif yük dağılımına sahiptir.




Şekil 6.4. Asparajin zincirinde bulunan C, O ve N atomların, B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış, APT atomik yük yoğunluğunun incelenen moleküllere göre değişimi.

Karboksillik grubunun bir H atomu kaybederek $COO^-$ halini aldığı LALT molekülünde C1 atomu üzerinde en az elektron yoğunlu bulunmaktadır. LASPC molekülünde bulunan C1 atomunun elektron yoğunluğu da incelenen diğer moleküllerden daha azdır. LASN, LASP, LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde C1 atomu üzerinde bulunan elektron yoğunluğu karşılaştırılamayacak kadar yakın sonuçlar vermektedir. C2 (Cα) merkez atomu üzerinde en az yük yoğunluğu NPLAS ve NTLAS moleküllerinde iken en fazla yük yoğunluğu ise LASPC molekülünde görülmektedir. C3 (Cβ), incelenen tüm moleküllerde negatif ve neredeyse nötr denilebilecek bir yük yoğunluğuna sahip atomdur. C4 (Cγ), pozitif yük yoğunluğuna sahip, LASP ve LSLAS moleküllerinde üzerinde en az elektron yoğunluğu bulunurken LALT, LASPC ve NPLAS moleküllerinde ise daha fazla elektron yoğunluğuna sahip atomdur. Asparajin amino asitinin karboksilik asit grubunda bulunan elektronegatif O1 atomunun APT yük dağılımları incelenen tüm moleküller için negatiftir. Karboksilik asit grubunun bir H atomu kaybederek $COO^-$ halini aldığı LALT molekülünde O1 atomu üzerinde en fazla elektron yoğunluğu bulunmaktadır. LSLAS ve LASP moleküllerinde bulunan O1 atomunun sahip olduğu elektron yoğunluğu, LASN, LASPC, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde olduğundan daha fazladır. Karboksilik asit grubunun O2 atomu da tüm moleküllerde negatif yük yoğunluğuna sahiptir. O1 atomunda olduğu gibi LALT ve LSLAS moleküllerinde üzerindeki elektron yoğunluğu fazla iken diğer moleküllerde daha az ve neredeyse eşittir.

Elektronegatif O3 atomunun en fazla elektron yoğunluğu LASP molekülünde iken diğer moleküllerde biribirine yakın ve negatif APT yük dağılımına sahiptir. N1 atomu üzerinde en fazla elektron yoğunluğu, bir H atomu ile bağını kopartarak S atomu ile bağ yaptığı NPLAS ve NTLAS moleküllerinde ve bir H atomu ile bağını kopartarak serin amino asitinin karboksilik asit grubunda bulunan C5 atomu ile bağ yaptığı LSLAS molekülünde bulunmaktadır. N1 atomu üzerinde en az elektron yoğunluğu ise asit-amino asit komplekleri olan LALT ve LASPC moleküllerinde görülmektedir. N2 atomu incelenen tüm moleküllerde negatif APT yük dağılımına sahiptir. N2 atomu üzerinde en az elektron yoğunluğu LALT molekülünde, en fazla elektron yoğunluğu ise LASP molekülünde bulunmaktadır. İncelenen diğer moleküllerde N2 atomu üzerinde bulunan elektron yoğunluğunun birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir.

HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan Mulliken, NBO ve APT atomik yük dağılımlarından, NBO ve APT yük dağılımları biribiri ile ve kendi içinde daha yakın sonuçlar vermaktedir. Mulliken yük dağılımı yönteminde daha fazla dalgalanma görülmektedir.

### 6.6. Moleküllerin Elektrostatik Potansiyel Haritaları

Asparajin içeren yedi adet molekülün 6-311G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile elektrostatik potansiyel (ESP), toplam elektron yoğunluğu ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri hesaplanmıştır. İncelenen moleküllerin tümünde elektron yoğunluğu moleküllerin üzerinde düzgün bir dağılım göstermektedir. Moleküllerin ESP yüzeylerinde turuncu balonlar şeklinde verilen negatif elektrostatik potansiyel genellikle O atomları üzerinde ve negatif yüklü asit molekülleri üzerinde yoğun olarak bulunduğu görülmektedir. Pozitif elektrostatik potansiyel yüzeyler ise amin grupları ($-NH_2$, $-NH_3$) ve karboksilik asit grubuna (-COOH) bağlı H atomu üzerinde yoğun olarak görülmektedir. Sabit elektron yoğunluğu yüzeyine ESP yüzeyi eşlenerek elde edilen moleküler eletrostatik potansiyel (MEP) yüzeylerine bakıldığında Asparajin zincirinde bulunan amin grupları ($-NH_2$ ve $-NH_3$) tüm moleküllerde elektronca fakir pozitif potansiyelli mavi bölgeler olarak

görülmektedir. İncelenen moleküllerde bulunan O atomları ise elektronca zengin negatif potansiyelli kırmızı bölgeler olarak verilmiştir. Benzen halkası, toluen molekülü ve Asparajin zincirinde bulunan -CH grupları açık mavi renkte kısmi pozitif bölgeler olarak görülmektedir. MEP yüzeyinde kırmızı ve mavi bölgelerin fazlalığı kutuplanabilirlik özelliği ile doğrudan ilişkilidir. Bu bölgelerin en yoğun olarak bulunduğu moleküller LASP, NTLAS ve NPLAS, en az bulunduğu moleküller ise LASPC ve LASN molekülleridir. Kırmızı ve mavi bölgelerin molekül üzerindeki dağılımına göre en yüksek dipol momentin LASP ve LASPC, en düşük dipol momentin ise NPLAS, NTLAS ve LSLAS moleküllerinde oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar Asparajin içeren moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelendiği bölümde hesaplanan ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) ve dipol moment ($\mu$) verileri ile uyumludur.

## 6.7. Moleküllerin Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Asparajin içeren yedi adet molekülün 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotlarında verici alıcı etkileşimleri, elektron sayısı, $E^{(2)}$ kararlılık enerjileri, E(j)-E(i) enerji farkı ve F(i,j) değerleri hesaplanarak Bölüm 5.7'de incelenmiştir. HF metodu ile bulunan değerlerin tüm tablolarda genelde daha büyük olduğu görülmüştür. İncelenen moleküllerin en uygun optimize yapıları 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile elde edildiğinden, bu metot ile hesaplanan elektron vericiler ve elektron alıcılar arasındaki etkileşimin şiddeti hakkında bilgi veren $E^{(2)}$ kararlılık enerjileri Tablo 6.7.'de kcal/mol cinsinden verilmektedir.

Tablo 6.7. Asparajin zincirinde bulunan karboksilik asit, amin ve karbonil fanksiyonel gruplarının B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış NBO verici alıcı etkileşimlerinin incelenen moleküllere göre kcal/mol biriminde E(2) enerjileri

| Verici (i) | Alıcı (j) | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ (C1-O1) | σ*(C1-O2) | 2.24 | - | 1.05 | 0.67 | 1.42 | 0.59 | - |
| σ (C1-O2) | σ*(C1-O1) | 1.45 | - | 0.63 | - | 1.40 | - | - |
| π (C1-O2) | π*(C1-O2) | 1.47 | 0.78 | 0.84 | 0.81 | 1.43 | 0.70 | 0.72 |
| σ (C4-O3) | σ*(C4-N2) | 0.99 | 1.10 | 1.20 | 1.19 | 0.92 | 1.05 | 0.94 |
| π (C4-O3) | π*(C4-O3) | 1.50 | - | 1.61 | 1.48 | 1.52 | 1.10 | 0.91 |
| σ (O1-H) | σ*(C1-C2) | - | 3.64 | 3.60 | 3.88 | - | 3.73 | 3.62 |

Tablo 6.7. (Devamı)

| Verici (i) | Alıcı (j) | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ (N1-H1A) | σ*(C2-C3) | 1.52 | 2.98 | 0.91 | 2.05 | - | - | - |
| σ (N1-H1B) | σ*(C2-H) | 1.13 | - | 0.94 | 1.67 | - | - | - |
| σ (N1-H1C) | σ*(C2-C1) | 1.04 | - | - | 1.57 | - | - | - |
| σ (N2-H2A) | σ*(C4-O3) | 4.20 | 4.90 | 6.15 | 4.14 | 4.21 | 4.50 | 4.22 |
| σ (N2-H2A) | π*(C4-O3) | 2.93 | - | - | 3.04 | 0.60 | - | - |
| σ (N2-H2B) | σ*(C3-C4) | 4.31 | 3.66 | 5.01 | 4.18 | 3.58 | 3.75 | 3.38 |
| LP(1) O1 | σ*(C1-O2) | 7.10 | 7.08 | 10.37 | 7.70 | 7.80 | 7.63 | 6.89 |
| LP(2) O1 | π*(C1-O2) | 2.07 | 42.94 | 52.82 | 46.24 | - | - | - |
| LP(3) O1 | π*(C1-O2) | 81.45 | - | - | - | 89.79 | - | - |
| LP(1) O2 | σ*(C1-O1) | 3.10 | 1.43 | 1.62 | 1.55 | 3.05 | 1.56 | 1.30 |
| LP(2) O2 | σ*(C1-O1) | 28.97 | 33.34 | 28.60 | 31.85 | 21.85 | 32.56 | 33.67 |
| LP(1) O3 | σ*(C4-N2) | 0.71 | 1.19 | - | 1.30 | 1.01 | 1.70 | 1.36 |
| LP(2) O3 | σ*(C4-N2) | 22.45 | 24.30 | 15.16 | 22.71 | 24.36 | 24.11 | 25.31 |
| LP(1) N1 | σ*(C2-C1) | - | 5.96 | - | - | 3.26 | 0.76 | - |
| LP(1) N2 | π*(C4-O3) | 45.90 | 62.58 | - | 46.57 | 47.18 | 60.47 | 57.90 |

Tablo 6.7.'de incelenen moleküllerin asparajin zinricinde bulunan fonksiyonel gruplar olan karboksilik asit (-COOH, $-COO^-$), amin ($-NH_3$, $-NH_2$, =NH) ve karbonil (C=O) için $E^{(2)}$ kararlılık enerjilerinin bulundukları moleküle göre değişimi görülmektedir. Karboksilik asit fonsiyonel grubunun bir H atomunu kaybederek $-COO^-$ durumunda bulunduğu LALT ve LSLAS moleküllerinde, ortaklanmamış elektron çifti bulunan O1 atomu ile LP(3)O1→ π*(C1-O2) arasındaki 81.45 ve 89,79 kcal/mol olarak hesaplanan yüksek $E^{(2)}$ enerji değerleri molekül içi ya da moleküler arası yük geçişinin varlığını göstermektedir. Asparajin zincirinde yük hareketliliğinin yüksek olduğu en kararlı moleküllerin LALT ve LSLAS olduğu Tablo 6.7.'den görülmektedir. Ortaklanmamış elektron çifti bulunan N2 atomu ile LP(1)N2→ π*(C4-O3) arasında en yüksek $E^{(2)}$ enerjisi 62.58 kcal/mol olarak LASN molekülünde ve düşük $E^{(2)}$ enerjisi ise 45.90 kcal/mol olarak LALT molekülünde hesaplanmıştır. Karboksilik asit grubunda ortaklanmamış elektron çifti bulunan O2 atomu ile LP(2)O2→ σ*(C1-O1) arasındaki etkileşmenin en yüksek $E^{(2)}$ enerjisi 33.67 kcal/mol olarak NTLAS molekülünde ve düşük $E^{(2)}$ enerjisi ise 21.85 kcal/mol olarak LSLAS molekülünde görülmektedir. Karboksilik asit grubunda LP(2)O1→ π*(C1-O2) arasındaki en yüksek $E^{(2)}$ enerjisi 52.82 kcal/mol olarak LASP molekülünde hesaplanmıştır. Ortaklanmamış elektron çifti etkileşmelerinden karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan

LP(2)O3→ σ*(C4-N2) arasında en yüksek $E^{(2)}$ enerjisi 25.31 kcal/mol olarak NTLAS molekülünde ve düşük $E^{(2)}$ enerjisi ise 15.16 kcal/mol olarak LASP molekülünde hesaplanmıştır. En yüksek enerjili hiperkonjügatif σ→σ* etkileşmelerden karbonil ve amin fonksiyonel grubunda olan σ(N2-H2A)→σ*(C4-O3) arasındaki etkileşmenin 6.15 kcal/mol olarak LASP molekülünde ve amin grubunda σ(N2-H2B)→σ*(C3-C4) arasında 5.01 kcal/mol olarak yine LASP molekülünde bulunduğu görülmektedir.

Bölüm 5.7'de yapılan ayrıntılı incelemede belirgin şekilde görüldüğü gibi en yüksek $E^{(2)}$ enerjisine sahip molekül LASP molekülüdür, yük hareketliliğinin ve kararlılığın en yüksek olduğu molekülün de LASP olduğu söylenebilir. Molekül içerisindeki yük hareketliliğinin kutuplanabilirliğin göstergesi olduğu bilinmektedir. Bu sonuç doğrusal olmayan optik özellikler olan indüklenmiş dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ($\Delta\alpha$) ve birinci mertebeden statik yüksek kutuplanabilirlik ($\langle\beta\rangle$) sonuçları ile de uyumludur.

Bölüm 5.7'de ayrıntılı olarak incelenen yedi adet molekülün, Asparajin zincirinde bulunan fonksiyonel gruplar arasındaki σ ve π bağlarının atomlardaki p orbitali hibritleşme yüzdesinin moleküllere göre değişimi % olarak Tablo 6.8.'de verilmektedir.

Tablo 6.8. Asparajin zincirinde bulunan σ ve π bağlarının incelenen moleküllere göre B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde %p olarak hesaplanmış hibritleşme yüzdesi değişimleri

| Bağ | Tür | Atom | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C1-O1 | σ | C1 | 66.34 | 72.15 | 69.64 | 71.29 | 66.86 | 71.69 | 72.39 |
| | | O1 | 62.95 | 66.15 | 65.06 | 65.75 | 62.21 | 65.97 | 66.39 |
| C1=O2 | σ | C1 | 67.25 | 65.89 | 65.28 | 65.84 | 65.61 | 65.52 | 66.10 |
| | | O2 | 61.88 | 59.09 | 59.58 | 59.68 | 60.59 | 58.67 | 59.11 |
| | π | C1 | 96.75 | 99.19 | 99.47 | 99.15 | 99.01 | 99.48 | 99.12 |
| | | O2 | 98.34 | 99.38 | 99.87 | 99.36 | 99.61 | 99.87 | 99.40 |
| O1-H | σ | O1 | - | 78.44 | 75.21 | 78.39 | - | 78.58 | 78.51 |
| | | H | - | 0.12 | 0.20 | 0.12 | - | 0.12 | 0.12 |
| C2-C1 | σ | C2 | 73.38 | 74.58 | 74.23 | 74.05 | 73.66 | 74.83 | 74.95 |
| | | C1 | 68.92 | 61.84 | 64.79 | 62.86 | 67.67 | 62.44 | 61.48 |
| C2-C3 | σ | C2 | 70.29 | 70.77 | 70.43 | 69.46 | 72.47 | 70.98 | 70.78 |
| | | C3 | 72.83 | 72.11 | 73.70 | 73.74 | 72.13 | 73.32 | 73.01 |

Tablo 6.8. (Devamı)

| Bağ | Tür | Atom | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C4=O3 | σ | C4 | 69.61 | 67.49 | 69.42 | 69.52 | 70.59 | 67.26 | 66.73 |
| | | O3 | 61.79 | 59.52 | 61.96 | 62.16 | 63.46 | 59.67 | 59.06 |
| | π | C4 | 97.87 | 99.46 | - | 97.66 | 96.47 | 99.16 | 99.51 |
| | | O3 | 98.10 | 99.82 | - | 97.61 | 96.05 | 99.51 | 99.84 |
| C4-N2 | σ | C4 | 67.28 | 68.26 | 65.94 | 67.03 | 68.60 | 68.14 | 69.03 |
| | | N2 | 61.39 | 60.33 | 62.40 | 61.47 | 60.24 | 61.28 | 60.78 |
| C3-C4 | σ | C3 | 74.03 | 73.93 | 73.80 | 73.86 | 73.65 | 73.42 | 73.61 |
| | | C4 | 64.48 | 64.10 | 64.96 | 65.08 | 63.62 | 64.74 | 64.04 |
| C2-N1 | σ | C2 | 79.85 | 76.21 | 79.17 | 79.53 | 77.60 | 77.28 | 76.61 |
| | | N1 | 70.85 | 69.03 | 71.84 | 71.24 | 65.13 | 62.99 | 64.46 |
| N1-H(1) | σ | N1 | 73.67 | 76.67 | 76.51 | 77.67 | - | - | - |
| | | H | 0.10 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | - | - | - |
| N1-H(2) | σ | N1 | 76.53 | 75.76 | 74.93 | 77.46 | 72.52 | 71.76 | 71.98 |
| | | H | 0.09 | 0.07 | 0.10 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 |
| N1-H(3) | σ | N1 | 78.77 | - | 76.57 | 73.46 | - | - | - |
| | | H | 0.05 | - | 0.05 | 0.10 | - | - | - |
| N2-H(1) | σ | N2 | 72.07 | 69.45 | 66.04 | 70.79 | 69.36 | 68.03 | 69.40 |
| | | H | 0.07 | 0.06 | 0.10 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.06 |
| N2-H(2) | σ | N2 | 72.54 | 70.16 | 72.51 | 72.36 | 70.36 | 71.23 | 70.46 |
| | | H | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |

Tablo 6.8.'den açık şekilde görüldüğü gibi O—H ve N—H tipi bağların hepsinde H atomunun p orbitali hibritleşme yüzdesi yaklaşık olarak %0'dır. Asparajin zincirinin karboksilik asit ve amin fonksiyonel gruplarında bulunan C1=O2 ve C4=O3 çift bağlarının π tipi bağında hem C hem de O atomlarının p hibritleşme yüzdesi incelenen tüm moleküllerde %96'dan büyük ve birbirine yakın değerlerdedir. Karboksilik asit grubunun C1—O1 σ bağında C1 ve O1 atomu için en yüksek p hibritleşmesi NTLAS molekülünde ve en düşük p hibritleşmesi ise C1 atomunda LALT molekülünde ve O1 atomunda ise LSLAS molekülünde görülmektedir. C1=O2 çift bağının σ bağında C1 ve O2 atomlarının en yüksek p hibritleşmesi LALT molekülünde ve en düşük p hibritleşmesi C1 atomu için LASP ve O2 atomu için ise NPLAS molekülündedir. O1-H σ bağının bulunduğu moleküller arasında en düşük p hibritleşmesi LASP molekülündedir ve diğer moleküllerde çok yakın p hibritleşmesi görülmektedir. Karboksilik asit grubununun amino asit zincirinin Cα karbonu ile yaptığı C2—C1 σ bağının en yüksek p hibritleşmesi C2 atomu için NTLAS ve C1 atomu için LALT

moleküllerinde ve en düşük p hibritleşmesi ise C2 atomu için LALT ve C1 atomu için ise NTLAS moleküllerinde hesaplanmıştır. Karbonil fonksiyonel grubunun C4=O3 çift bağının σ bağında C4 ve O3 atomlarının en yüksek p hibritleşmesi LSLAS molekülünde iken en düşük p hibritleşmesi ise NTLAS molekülünde görülmektedir. Karbonil ve amin grubunda C4—N2 arasındaki σ bağının C4 atomu için en yüksek p hibritleşmesi NTLAS ve en küçük p hibritleşmesi LASP moleküllerinde iken N2 atomu için en yüksek p hibritleşmesi LASP ve en düşük p hibritleşmesi ise LSLAS moleküllerindedir. Karbonil fonksiyonel grubu ile amino asit zincirinin Cβ atomu arasındaki C3—C4 σ bağının C3 atomunun en yüksek p hibritleşmesi LALT molekülündedir ve diğer p hibritleşme yüzdeleri yakın değerler vermektedir. C4 atomunun ise en yüksek p hibritleşme yüzdesi LASPC ve en düşük p hibritleşme yüzdesi ise LSLAS moleküllerindedir. Amin grubunun amino asit zincirinin Cα atomu ile yaptığı C2—N1 σ bağının en yüksek p hibritleşmesi C2 atomunda LALT ve N1 atomunda LASP moleküllerinde iken en düşük p hibritleşmesi C2 atomunda LASN ve N1 atomunda LSLAS moleküllerinde görülmektedir. Amin grubunun N1—H σ bağlarından N1 atomunun en yüksek p hibritleşmeleri LASP ve LALT moleküllerinde iken en düşük p hibritleşmeleri ise LALT, NPLAS ve LASPC moleküllerindedir. LALT, LASN, LASP ve LASPC moleküllerinde $NH_3$ olarak bulunan amin grubu LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde ise NH olarak bulunmaktadır. Amin grubunun N2—H σ bağlarından N2 atomunun en yüksek p hibritleşmesi LALT molekülünde iken en düşük p hibritleşmeleri ise LASP ve LASN moleküllerinde hesaplanmıştır.

Genel olarak Tablo 6.8.'den görüldüğü gibi Asparajin zincirindeki p hibritleşme yüzdeleri incelenen moleküllere göre çok küçük değişiklikler göstermektedir. P hibritleşme yüzdesinin büyüklüğü molekül içi elektron hareketinin fazlalığını göstermektedir. Asparajin zincirindeki elektron hareketliliğinin en yoğun olduğu molekül LALT ve en az olduğu moleküller ise NPLAS ve LASN'dir.

## 6.8. Moleküllerin Titreşim Spektrumları

Asparajin içeren yedi adet molekülün 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotlarında hesaplanan IR spektrumları, titreşim dalga sayısına göre molekülün titreşim hareketleri ve deneysel FT-IR spektrumları ayrıntılı olarak Bölüm 5.8'de incelenmiştir. HF metodu ile hesaplanan titreşim dalga sayısı değerleri deneysel değerlerden genelde daha büyük sonuçlar vermektedir. B3LYP metodu ile hesaplanan titreşim dalga sayısı değerleri ile deneysel veriler arasındaki uyum daha fazladır. İncelenen moleküllere göre Asparajin zincirinde oluşan titreşim frekanslarının değişimi deneysel ve teorik olarak Tablo 6. 9.'da verilmektedir.

Asparajin zincirinin karboksilik asit (-COOH) fonksiyonel grubunda bulunan O1—H atomları arasında oluşan gerilme titreşimi, LALT kompleksi ve LSLAS bileşiğinde bir H atomu kaybedildiği için görülmemektedir. Literatürde 2500-3300 $cm^{-1}$ aralığında görünen O—H gerilme titreşim dalga sayısı deneysel ve teorik olarak daha büyük bulunmuştur. Yapısal olarak benzer olan LASN ve LASPC komplekslerinde O—H gerilme titreşim dalga sayısı, deneysel olarak 3430 $cm^{-1}$, HF metodu ile 3710 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de 3607 $cm^{-1}$ değerlerinde gözlenmektedir. Yapısal olarak benzerlik gösteren NPLAS ve NTLAS bileşiklerinde ise O—H gerilme titreşim dalga sayısı, deneysel olarak 3495-3545 $cm^{-1}$, HF metodu ile yaklaşık 3720 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de yaklaşık 3610 $cm^{-1}$ değerlerinde gözlenmektedir. O—H gerilme titreşim frekansı için deneysel olarak kaydedilen ve teorik olarak hesaplanılan dalga sayısı değerleri literatürdeki band aralığından daha büyük sonuçlar vermektedir. Literatürde 3300-3500 $cm^{-1}$ aralığında olan, Asparajin zincirinin amin gruplarında bulunan N1—H ve N2—H atomları arasındaki gerilme titreşimi, deneysel olarak 3101-3438 $cm^{-1}$, HF metodu ile 3288-3589 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de 3052-3578 $cm^{-1}$ bandlarında görülmektedir ve genel olarak literatürdeki band aralığına uygun sonuçlardır. Literatürde 2900-3000 $cm^{-1}$ aralığında olan C—H gerilme titreşimleri, Asparajin zincirinde bulunan C2—H ve C3—H atomları için deneysel olarak 2869-3060 $cm^{-1}$, HF metodu ile 2871-3008 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de 2908-3021 $cm^{-1}$ bandlarında görülmektedir. Genel olarak C—H gerilme titreşimlerinin literatür ile uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Literatürde 1700 $cm^{-1}$ civarında olan,

Asparajin zincirinin karboksilik asit (-COOH) ve karbonil (C=O) gruplarında bulunan C1=O2 ve C4=O3 atomları arasındaki C=O gerilme titreşimi, deneysel olarak 1617-1801 $cm^{-1}$, HF metodu ile 1664-1819 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de 1619-1747 $cm^{-1}$ bandlarında görülmektedir. En büyük C=O gerilme titreşimi dalga sayısı NTLAS bileşiğinde görülmüştür. Literatürde 1530-1560 $cm^{-1}$ bandında verilen N—H makaslama titreşim frekansının dalga sayısı, Asparajin molekülün $NH_2$ ve $NH_3$ gruplarında, deneysel olarak 1516-1631 $cm^{-1}$, HF metodu ile 1521-1680 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de 1454-1618 $cm^{-1}$ bandlarında görülmektedir. 6-311++G(d,p) temel setinde HF metodu ile hesaplanan ve Gauss View 5 programı ile tahmini olarak belirlenen N—H makaslama titreşim frekansının dalga sayısı, LASN molekülü için 1608-1680 $cm^{-1}$ ve LASP molekülü için ise 1627-1653 $cm^{-1}$ bandlarında bulunmaktadır. Bu band aralıkları literatüre ve deneysel verilere yakın fakat uyumlu değildir. Literatürde 1300-1500 $cm^{-1}$ bandında verilen C—H makaslama titreşim frekansının dalga sayısı, Asparajin molekülün CH2 atomları arasında, deneysel olarak 1358-1520 $cm^{-1}$, HF metodu ile 1401-1486 $cm^{-1}$ ve B3LYP metodu ile de 1358-1448 $cm^{-1}$ bandlarında görülmektedir. C—H makaslama titreşim frekansının deneysel ve teorik dalga sayısı, literatür ile son derece uyumludur.

Genel olarak Gauss View 5 programı ile belirlenen, Asparajin molekülünde bulunan atomlar arasındaki önemli olan gerilme ve makaslama titreşim frekansı dalga sayısı bandlarında, incelenen moleküllere göre büyük değişimler görülmemektedir. Asparajin molekülünün, incelenen tüm moleküllerde yapısını ve geometrisini koruduğu söylenebilir.

Tablo 6.9. LALT, LASN, LASP, LASPC, LSLAS, NPLAS ve NTLAS moleküllerinde 6-311++G(d,p) temel setinde HF ve B3LYP metotları ile hesaplanan teorik ve deneysel FT-IR titreşim frekanlarının ($cm^{-1}$) incelenen moleküle göre Asparajin zincirindeki değişimi

| **İşaretleme** | | **LALT** | **LASN** | **LASP** | **LASPC** | **LSLAS** | **NPLAS** | **NTLAS** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ν(O-H) | FT-IR ($cm^{-1}$) | - | 3433.10 | 3583.58 | 3438.93 | - | 3495.19 | 3545.60 |
| | HF ($cm^{-1}$) | - | 3711.80 | 3696.62 | 3709.40 | - | 3723.26 | 3724.93 |
| | B3LYP ($cm^{-1}$) | - | 3607.76 | 3317.16 | 3607.71 | - | 3614.22 | 3607.42 |
| ν(N-H) | FT-IR ($cm^{-1}$) | 3379.03-3438.93 | 3101.42-3337.57 | 3378.30-3437.47 | 3101.42-3379.03 | 3101.42-3375.59 | 3258.49-3335.20 | 3328.62-3429.44 |
| | HF ($cm^{-1}$) | 3288.99-3541.68 | 3321.72-3576.96 | 3314.04-3516.53 | 3298.19-3537.36 | 3324.57-3589.09 | 3430.34-3550.71 | 3399.81-3553.30 |
| | B3LYP ($cm^{-1}$) | 3052.82-3525.75 | 3313.59-3576.13 | 3234.33-3494.04 | 3216.60-3513.15 | 3202.05-3578.45 | 3384.55-3531.32 | 3367.08-3570.94 |
| ν(C-H) | FT-IR ($cm^{-1}$) | 2924.62-2964.80 | 2920.97-2966.27 | 2919.51-2950.92 | 2922.43-2964.80 | 2952.73-2966.91 | 2869.10-2968.46 | 2926.82-3060.51 |
| | HF ($cm^{-1}$) | 2892.41-2984.61 | 2908.77-2955.98 | 2880.76-2998.95 | 2932.80-3003.23 | 2908.48-3008.72 | 2923.26-2969.58 | 2871.38-2980.96 |
| | B3LYP ($cm^{-1}$) | 2934.94-3016.07 | 2942.59-2981.99 | 2944.34-3008.97 | 2965.60-3018.26 | 2924.38-3018.11 | 2952.94-3004.28 | 2908.03-3021.42 |
| ν(C=O) | FT-IR ($cm^{-1}$) | 1617.66-1678.30 | 1642.50-1678.30 | 1631.54-1641.04 | 1642.50-1681.95 | 1642.63-1679.03 | 1641.77-1720.67 | 1719.21-1801.03 |
| | HF ($cm^{-1}$) | 1706.06-1809.03 | 1723.72-1819.54 | 1666.20-1677.12 | 1717.65-1813.70 | 1664.63-1734.29 | 1741.20-1818.79 | 1748.54-1806.75 |
| | B3LYP ($cm^{-1}$) | 1647.93-1740.67 | 1679.04-1745.51 | 1598.22-1669.18 | 1665.75-1743.70 | 1619.04-1671.68 | 1682.99-1747.65 | 1689.82-1745.37 |
| β(-NH) | FT-IR ($cm^{-1}$) | 1521.96-1590.63 | 1590.63-1631.54 | 1518.31-1590.63 | 1573.83-1633.00 | 1516.89-1633.61 | 1577.48 | 1622.05 |
| | HF ($cm^{-1}$) | 1521.95-1635.16 | 1608.84-1680.95 | 1627.56-1653.80 | 1543.96-1644.99 | 1572.78-1634.27 | 1622.86 | 1615.54 |
| | B3LYP ($cm^{-1}$) | 1454.43-1617.24 | 1560.62-1596.74 | 1482.37-1596.09 | 1506.13-1618.16 | 1469.87-1603.42 | 1580.95 | 1559.70 |
| β(-CH) | FT-IR ($cm^{-1}$) | 1397.77-1426.26 | 1358.32-1425.53 | 1399.23-1426.26 | 1397.77-1520.49 | 1358.96-1424.84 | 1425.53 | 1426.99-1451.10 |
| | HF ($cm^{-1}$) | 1401.83-1456.63 | 1409.31-1439.73 | 1422.93-1456.17 | 1414.00-1460.83 | 1460.27-1486.48 | 1457.26-1470.58 | 1451.74-1464.48 |
| | B3LYP ($cm^{-1}$) | 1368.84-1420.47 | 1358.03-1407.97 | 1378.84-1432.96 | 1383.92-1430.52 | 1418.22-1448.43 | 1431.41 | 1360.79-1434.00 |

Titreşim modları: ν, gerilme; β, makaslama.

### 6.9. Moleküllerin Termodinamik Özellikleri

Asparajin içeren moleküller için en küçük sıfır-nokta titreşim enerjisi ve minumum toplam enerjileri B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde bulunmuştur. B3LYP metodu ile hesaplanan termodinamik parametrelere bakarak tüm temel setlerde bu metotla optimize edilen yapıların daha kararlı olduğu görülmektedir. Asparajin içeren moleküllerin hepsinde en kararlı optimize sonucu 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile elde edildiğinden, yapıların karşılaştırmaları bu baz seti ve bu metot üzerinden yapılabilir. Tablo 6.10.'da 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP metodunda Asparajin içeren moleküllerin termal özelliklerinin karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 6.10. Asparajin içeren moleküllerin B3LYP metodu ile 6-311++G(d,p) temel setinde hesaplanmış termodinamik parametreleri

| **Termal özellikler (Hartree/parçacık)** | **LALT** | **LASN** | **LASP** | **LASPC** | **LSLAS** | **NPLAS** | **NTLAS** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sıfır nokta düzeltmesi | 0.252974 | 0.162848 | 0.247566 | 0.165661 | 0.250321 | 0.225989 | 0.253020 |
| Enerji için termal düzeltme | 0.273691 | 0.177396 | 0.270887 | 0.180681 | 0.268681 | 0.243338 | 0.272298 |
| Entalpi için termal düzeltme | 0.274635 | 0.178340 | 0.271832 | 0.181625 | 0.269625 | 0.244282 | 0.273243 |
| Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme | 0.199991 | 0.117202 | 0.191066 | 0.121482 | 0.202509 | 0.178117 | 0.203137 |
| Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı | -1099.977198 | -773.452786 | -1413.601659 | -1253.905300 | -891.459261 | -1272.131943 | -1311.429447 |
| Elektronik ve termal enerjiler toplamı | -1099.956481 | -773.438238 | -1413.578337 | -1253.890281 | -891.440900 | -1272.114594 | -1311.410169 |
| Elektronik ve termal entalpiler toplamı | -1099.955537 | -773.437294 | -1413.577393 | -1253.889337 | -891.439956 | -1272.113650 | -1311.409225 |
| Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı | -1100.030181 | -773.498432 | -1413.658158 | -1253.949480 | -891.507073 | -1272.179814 | -1311.479330 |
| Toplam Enerji (a.u.) | -1100.230172 | -773.615634 | -1413.849224 | -1254.070962 | -891.709581 | -1272.357932 | -1311.682467 |
| Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol) | 158.74343 | 102.18868 | 155.34972 | 103.95415 | 157.07869 | 141.81012 | 158.77246 |

B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanan termodinamik parametrelere göre Asparajin içeren moleküller toplam enerjilerine göre Tablo 6.10.'a göre $E_{Toplan\ (LASP)} < E_{Toplan\ (NTLAS)} < E_{Toplan\ (NPLAS)} < E_{Toplan\ (LASPC)} < E_{Toplan\ (LALT)} < E_{Toplan\ (LSLAS)} < E_{Toplan\ (LASN)}$ şeklindedir. Bu sıralama moleküler orbital enerji farkları bölümünde elde edilen sıralama ile aynıdır. Toplam enerjisi en küçük olan LASP molekülü diğer yapılardan daha kararlı bir molekül iken toplam enerjisi en büyük olan LASN molekülü ise en kararsız moleküldür. Moleküler yapı büyüdükçe kararlılığın arttığı söylenebilir. En kararlı yapı olan LASP molekülü 36 atom ve 186 elektron ile Asparajin içeren diğer moleküller arasında en büyük yapıya sahiptir. En kararsız yapı olan LASN molekülü ise 22 atom ve 102 elektron ile incelenen yapılar arasında en küçük yapıya sahip olan moleküldür.

Asparajin içeren moleküller için enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibss termal düzeltme katsayısı parametrelerinin B3LYP/6-311++G(d,p) metoduyla daha küçük hesaplandığı görülmektedir. Asparajin içeren moleküller arasında en küçük enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibss termal düzeltme katsayısı değerleri LASN molekülüne aittir. LASN molekülü 22 atom ve 102 elektron ile Asparajin içeren moleküller arasında en küçük moleküler yapıdır. Moleküler yapı küçüldükçe enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibss termal düzeltme katsayısı değerleri de küçülüyor. İncelenen moleküller arasında en büyük enerjiye termal düzeltme katsayısı ve entalpiye termal düzeltme katsayısı LALT molekülüne ait iken, en büyük Gibss termal düzeltme katsayısı ise NTLAS molekülüne aittir. Asparajin içeren moleküllerin yapıları arasında en büyük olan moleküller LALT ve NTLAS'dır. NTLAS molekülü 33 atom ve 150 elektron ile incelenen moleküller arasında en büyük ikinci moleküler yapıya sahiptir. Moleküler yapı büyüdükçe enerjiye termal düzeltme katsayısı, entalpiye termal düzeltme katsayısı ve Gibss termal düzeltme katsayısı değerlerinin de büyüdüğü görülmektedir.

# KAYNAKLAR


[1] R. S. Shallenberger, Tsta Chemistry, New York: Springer Science, 1993.

[2] «Spectral Database for Organic Compounds, SDBS,» Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, [Çevrimiçi]. Available: http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs.. [Erişildi: 24 Ocak 2016].

[3] «Life Science Technologies and Specialty Chemicals,» Sigma-Aldrich, [Çevrimiçi]. Available: www.sigma-aldrich.com.. [Erişildi: 24 Ocak 2016].

[4] A. Dimoglo ve F. Kandemirli, Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları Ders Notu, Gebze/Kocaeli, 2005.

[5] I. Mononen ve P. Ylikangas, «A Fluorometric Assay for L-Asparaginase Activity and Monitoring of L-Asparaginase Therapy,» *Analytical Biochemistry,* cilt 280, no. 1, pp. 42-45, 2000.

[6] L. J. Ettinger, A. G. Ettinger, V. I. Ayramis ve P. S. Gaynon, «Acute lymphoblastic leukaemia: a guide to asparaginase and pegaspargase therapy,» *BioDrugs,* cilt 7, no. 1, pp. 30-39, 1997.

[7] H. J. Müller ve J. Boos, «Use of L-asparaginase in childhood ALL,» *Oncology Hematology,* cilt 28, no. 2, pp. 97-113, 1998.

[8] B. Magasanik, «Reversible phosphorylation of an enhancer binding protein regulates the transcription of bacterial nitrogen utilization genes,» *Trends in Biochemical Sciences,* cilt 13, no. 12, pp. 475-479, 1988.

[9] A. L. Stecher, P. M. de Deus, P. I. J. ve Abrahão-Neto, «Stability of Lasparaginase: an enzyme used in leukemia treatment,» *Pharmaceutica Acta Helvetiae,* cilt 74, no. 1, pp. 1-9, 1999.

[10] S. Natarajan, V. Hema, J. K. Sundar, J. Suresh ve P. L. Nilantha Lakshman, «L-Asparagine-L-tartaric acid (1/1),» *Acta Crystallographica Sectin E,* cilt 66, no. 9, p. o2239, 2010.

[11] K. Moovendaran, B. R. Srinivasan, J. K. Sundar, S. A. Martin Britto Dhas ve S. Natarajan, «Structural, vibrational and thermal studies of new nonlinear optical material: L-Asparagine-L-tartaric acid,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 92, pp. 388-391, 2012.

[12] M. Shkir ve H. Abbas, «Physico chemical properties of l-asparagine l-tartaric acid single crystals: A new nonlinear optical material,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 118, pp. 172-176, 2014.

[13] A. Aarthy, K. Anitha, S. Athimoolam, S. Asath Bahadur ve R. K. Rajaram, «L-Asparaginium nitrate,» *Acta Crystallographica Section E,* cilt 61, pp. o2042-o2044, 2005.

[14] N. M. Slimane, A. Cherouana, L. Bendjeddou, S. Dahaoui ve C. Lecomte, «DL-Asparaginium nitrate,» *Acta Crystallographica Section E,* cilt 65, no. 9, pp. o2180-o2181, 2009.

[15] N. Elleuch, Y. Abid ve H. Feki, «Spectroscopic and theoretical study of the charge transfer interaction effect on the vibrational modes and nonlinear optical properties in L-asparaginium nitrate crystal,» *Journal of Molecular Structure,* no. 1120, pp. 79-85, 2016.

[16] K. Anitha, S. Athimoolam ve R. K. Rajaram, «L-Asparaginium picrate,» *Acta Crystallographica Section E,* cilt 61, pp. o1463-o1465, 2005.

[17] P. Srinivasan, T. Kanagasekaran, R. Gopalakrishnan, G. Bhagavannarayana ve P. Ramasamy, «Studies on the Growth and Characterization of l-Asparaginium Picrate (LASP) A Novel Nonlinear Optical Crystal,» *Crystal Growth & Design,* cilt 6, no. 7, pp. 1663-1670, 2006.

[18] P. Srinivasan, T. Kanagasekaran, P. K. Kulriya, D. Kanji Lal, R. Gopalakrishnan ve P. Ramasamy, «Cognitions on the effects of swift heavy ion irradiation on the dielectric and optical behaviour in l-asparaginium picrate,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* cilt 256, no. 2, pp. 698-704, 2007.

[19] P. Srinivasan, T. Kanagasekaran ve R. Gopalakrishnan, «Factor group analysis and hyperpolarizability studies of nonlinear optical L-asparaginium picrate (LASP) crystals,» *Spectrochimica Acta Part A,* cilt 71, no. 2, pp. 592-596, 2007.

[20] F. Yogam, I. Vetha Potheher, A. Cyrac Peter, S. Tamilselvan, M. Vimalan ve P. Sagayaraj, «Growth and characterization of organic nonlinear optical single crystal of L-Asparaginium Picrate (LASP),» *Scholars Research Library,* cilt 3, no. 1, pp. 267-276, 2011.

[21] K. Russel Raj ve P. Murugakoothan, «Effect of Co+2 on the growth and physical properties of potential nonlinear optical L-Asparaginium picrate crystal,» *Optik,* cilt 124, pp. 2696-2700, 2013.

[22] F. Guenifa, L. Bendjeddou, A. Cherouana, S. Dahaoui ve C. Lecomte, «DL-Asparaginium perchlorate,» *Acta Crystallographica Section E,* cilt 65, no. 9, pp. o2264-o2265, 2009.

[23] C. H. Görbitz ve L. M. Hartviksen, «The monohydrates of the four polar dipeptides L-seryl-L-asparagine, L-seryl-L-tyrosine, L-tryptophanyl-L-serine and L-tyrosyl-L-tryptophan,» *Acta Crystallographica Section C,* cilt 64, no. 3, pp. o171-o176, 2008.

[24] M. Nadeem Arshad, H. Mubashar-ur-Rehman, I. Ullah Khan, M. Shafiqa ve K. Mun Lob, «N-(Phenylsulfonyl)-L-asparagine,» *Acta Crystallographica Section E,* cilt 65, no. 12, p. o3229, 2009.

[25] M. Nadeem Arshad, H. Mubashar-ur-Rehman, I. Ullah Khan, M. Shafiqa ve K. Mun Lob, «N-(p-Tolylsulfonyl)-L-asparagine,» *Acta Crystallographica Section E,* cilt 66, no. 3, p. o541, 2010.

[26] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry Theories and Models, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[27] L. Pauling ve B. E. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics: with Applications to Chemistry, New York: Publisher Dover, 1985.

[28] H. Eyring, Quantum Chemistry, New Jersey: John Wiley and Sons Inc., 1944.

[29] I. B. Bersuker, A. S. Dimoglo ve A. A. Levin, Electronic structure of coordinational compounds Modern problems of quantum chemistry, Moscow, 1986.

[30] A. Dimoglo ve F. Kandemirli, Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları, Kocaeli: GYTE, 2005.

[31] 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 ve J. L. Sonnenberg, *Gaussian 09, Revision A.1,* Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.

[32] D. Avcı, *Heteroatom İçeren Bazı Aromatik Moleküllerin Lineer Olmayan Optik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi,* Sakarya, 2009.

[33] A. Dimoglo ve F. Kandemirli, Kuantum Kimyaya Giriş Cilt 2, Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Basımevi, 2007.

[34] W. Heitler ve L. Fritz, «Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik,» *Z. Phys.,* cilt 44, no. 6-7, pp. 455-472, 1927.

[35] F. Bloch, «Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern,» *Z. Phys.,* cilt 52, no. 7-8, pp. 555-600, 1929.

[36] A. Szabo ve N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, New York: Dover Publications, Inc., 1996.

[37] I. N. Levine, Quantum Chemistry, New Jersey: Prentice Hall Inc., 2000.

[38] J. P. Lowe ve K. A. Peterson, Quantum Chemistry, Burlington: Elsevier Academic Press, 2006.

[39] E. Huckel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin: Verlag Chemie, 1938.

[40] F. Köksal ve H. Gümüş, Atom ve Molekül Fiziği, Samsun: Bilim Kitap Kırtasiye Ltd. Şti., 1999.

[41] E. J. Weniger ve E. O. Steinborn, «Programs for the coupling of spherical harmonics,» *Comp. Phys. Comm.,* cilt 25, no. 2, pp. 149-157, 1982.

[42] H. Haken ve H. C. Wolf, The Physics of Atoms and Quanta, Berlin: Springer, 2005.

[43] J. B. Foresman ve Æ. Frisch, Exploring Chemistry With Electronic Structure, Pittsburg: Gaussian, Inc., 1996.

[44] A. D. Becke, «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,» *J. Chem. Phys.,* cilt 98, no. 7, pp. 5648-5652, 1993.

[45] K. Fukui, «Role of frontier orbitals in chemical reactions,» *Science,* cilt 218, pp. 747-754, 1982.

[46] T. Koopmans, «Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms,» *Physica,* cilt 1, no. 1-6, pp. 104-113, 1934.

[47] R. G. Parr ve R. G. Pearson, «Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity,» *J. Am. Chem. Soc.,* cilt 105, no. 26, pp. 7512-7516, 1983.

[48] R. G. Pearson, «Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory,» *Proc. Natl. Acad. Sci.,* cilt 83, no. 22, pp. 8440-8441, 1986.

[49] R. Dennington, T. Keith ve J. Millam, *GaussView, Version 5,* Shawnee Mission KS: Semichem Inc., 2009.

[50] R. H. Hertwig ve W. Koch, «On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?,» *Chem. Phys. Lett.,* cilt 268, no. 5-6, pp. 345-351, 1997.

[51] W. Koch ve M. C. Holthausen, A chemist's guide to density functional theory, New York: John & Wiley Sons, Inc., 2001

[52] A.-M. S. Al-Tamimi, «Electronic structure, hydrogen bonding and spectroscopic profile of a new 1,2,4-triazole-5(4H)-thione derivative: A combined experimental and theoretical (DFT) analysis,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1120, pp. 215-227, 2016.

[53] D. A. Kleinman, «Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media,» *Physical Review,* cilt 126, no. 6, pp. 1977-1979, 1962.

[54] S. R. Marder, J. E. Sohn ve G. D. Stucky, Materials for Nonlinear Optics, Washington: American Chemical Society, 1990.

[55] S. P. Yalçın, Ü. Ceylan, A. O. Sarıoğlu ve M. Sönmez, «Synthesis, structural, spectral (FT-IR, 1H and 13C NMR and UVeVis), NBO and first order hyperpolarizability analysis of N-(4-nitrophenyl)-2, 2-dibenzoylacetamide by density functional theory,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1098, pp. 400-407, 2015.

[56] C. James, A. Amal Raj, R. Reghunathan, V. S. Jayakumar ve I. Hubert Joe, «Structural conformation and vibrational spectroscopicstudies of 2,6-bis(p-N,N-dimethyl benzylidene)cyclohexanone using density functional theory,» *Journal Of Raman Spectroscopy,* cilt 37, pp. 1381-1392, 2006.

[57] R. Mathammal, K. Sangeetha, M. Sangeetha, R. Mekala ve S. Gadheeja, «Molecular structure, vibrational, UV, NMR, HOMO-LUMO, MEP, NLO, NBO analysis of 3,5 di tert butyl 4 hydroxy benzoic acid,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1120, pp. 1-14, 2016.

[58] D. S. Chemla ve J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Orlando: Academic Press. Inc., 1987.

[59] D. Avcı, H. Cömert ve Y. Atalay, «Ab initio Hartree-Fock calculations on linear and second-order nonlinear optical properties of new acridine-benzothiazolylamine chromophores,» *Journal of Molecular Modeling,* cilt 14, no. 2, pp. 161-169, 2008.

[60] D. Avcı, A. Başoğlu ve Y. Atalay, «Ab initio HF and DFT calculations on an organic non-linear optical material,» *Structural Chemistry,* cilt 21, no. 1, pp. 213-219, 2010.

[61] D. Avcı, «Second and third-order nonlinear optical properties and molecular parameters of azo chromophores: Semiempirical analysis,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 82, no. 1, pp. 37-43, 2011.

[62] S. P. Vijayachamundeeswari, B. Yagna Narayana, S. Jone Pradeepa ve N. Sundaraganesan, «Vibrational analysis, NBO analysis, NMR, UV–VIS, hyperpolarizability analysis of Trimethadione by density functional theory,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1099, pp. 633-643, 2015.

[63] K. Govindarasu ve E. Kavitha, «Vibrational spectra, molecular structure, NBO, UV, NMR, first order hyperpolarizability, analysis of 4-Methoxy-4′-Nitrobiphenyl by density functional theory,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 122, pp. 130-141, 2014.

[64] K. Venkata Prasad, K. Samatha, D. Jagadeeswara Rao, C. Santhamma, S. Muthu ve B. M. Heron, «Spectroscopic studies (FT-IR, FT-Raman, UV–Visible), normal co-ordinate analysis, first-order hyperpolarizability and HOMO, LUMO studies of 3,4-dichlorobenzophenone by using Density Functional Methods,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 151, pp. 644-654, 2015.

[65] A. Aditya Prasad, K. Muthu, V. Meenatchi, M. Rajasekar, R. Agilandeshwari, K. Meena, J. Vijila Manonmoni ve S. P. Meenakshisundaram, «Optical, vibrational, NBO, first-order molecular hyperpolarizability and Hirshfeld surface analysis of a nonlinear optical chalcone,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 140, pp. 311-327, 2015.

[66] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle ve D. L. Bryce, Spectrometric Identification of Organic Compounds, New York: John Wiley & Sons, 2014.

[67] F. W. Wehrli ve T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, New York: John Wiley & Sons, 1976.

[68] J. Fleming, Frontier Orbital's and Organic Chemical Reactions, New York: John Wiley & Sons, 1976.

[69] M. Raja, R. Raj Muhamed, S. Muthu ve M. Suresh, «Synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UVeVisible), first order hyperpolarizability, NBO and molecular docking study of (E)-1-(4-bromobenzylidene)semicarbazide,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1128, pp. 481-492, 2017.

[70] Y. Sheena Mary, N. Z. Alzoman, V. V. Menon, E. S. Al-Abdullah, A. A. El-Emam, C. Y. Panicker, Ö. Temiz Arpaci, S. Armakovi, S. J. Armakovi ve C. V. Alsenoy, «Reactive, spectroscopic and antimicrobial assessments of 5-[(4-methylphenyl) acetamido]-2-(4-tert-butylphenyl)benzoxazole:Combined experimental and computational study,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1128, pp. 694-706, 2017.

[71] N. Günay, Ö. Tamer, D. Kuzaliç, D. Avcı ve Y. Atalay, «Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations on N-(Phenylsulfonyl)-l-asparagine (NPLAS): A potential nonlinear optical material,» *Optik - International Journal for Light and Electron Optics,* cilt 127, no. 20, pp. 8782-8794, 2016.

[72] M. K. Rofouei, R. Soleymani, A. Aghaei ve M. Mirzaei, «Synthesis, vibrational, electrostatic potential and NMR studies of (E and Z) 1-(4-chloro-3-nitrophenyl)-3-(2-methoxyphenyl)triazene: Combined experimental and DFT approaches,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1125, pp. 247-259, 2016.

[73] H. Pir, N. Günay, Ö. Tamer, D. Avcı ve Y. Atalay, «Theoretical investigation of 5-(2-Acetoxyethyl)-6-methylpyrimidin-2,4-dione: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and NMR spectra,» *pectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 112, pp. 331-342, 2013.

[74] Ö. Tamer, D. Avcı ve Y. Atalay, «Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 117, pp. 78-86, 2014.

[75] L. Abdelmalek, M. Fatiha, N. Leila, C. Mouna, M. Nora ve K. Djameleddine, «Computational study of inclusion complex formation between carvacrol and β-cyclodextrin in vacuum and in water: Charge transfer, electronic transitions and NBO analysis,» *Journal of Molecular Liquids,* cilt 224, pp. 62-71, 2016.

[76] R. S. Mulliken, «Elektronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions,» *J. Chem. Phys.,* cilt 23, pp. 1833-1840, 1955.

[77] D. Young, Computational Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[78] J. Morcillo, J. Herranz ve J. Fernández Biarge, «The experimental determination of infra-red intensities. Bond polar properties in CHF3 and CHCl3,» *Spectrochimica Acta,* cilt 15, pp. 110-121, 1959.

[79] B. A. Zilles ve W. B. Person, «Interpretation of infrared intensity changes on molecular complex formation. I. Water dimer,» *J. Chem. Phys.,* cilt 79, no. 1, p. 65, 1983.

[80] M. Gussoni, C. Castiglioni, M. N. Ramos, M. Rui ve G. Zerbi, «Infrared intensities: from intensity parameters to an overall understanding of the spectrum,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 224, pp. 445-470, 1990.

[81] A. E. Reed ve F. Weinhold, «Natural localized molecular orbitals,» *J. Chem. Phys.,* cilt 83, p. 1736, 1985.

[82] A. E. Reed, L. A. Curtiss ve F. Weinhold, «Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint,» *Chem. Rev.,* cilt 86, no. 6, pp. 899-926, 1988.

[83] F. L. Hirshfeld, «Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities,» *Theoretica Chimica Acta,* cilt 44, no. 2, pp. 129-138, 1977.

[84] Ö. Tamer, *2-Piridinkarboksilik Asit İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Analizi ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi,* Sakarya, 2016.

[85] N. Günay, *Oksindol İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik, Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi,* Sakarya, 2014.

[86] F. Weinhold ve C. R. Landis, Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective, Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[87] A. Nataraj, V. Balachandran ve T. Karthick, «FT-IR and Raman spectra, DFT and SQMFF calculations for geometrical interpretation and vibrational analysis of 3-nitro-p-toluic acid,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1022, pp. 94-108, 2012.

[88] P. Rawat, R. N. Singh, A. Ranjan, S. Ahmad ve R. Saxena, «Antimycobacterial, antimicrobial activity, experimental (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV-Vis, DSC) and DFT (transition state, chemical reactivity, NBO, NLO) studies on pyrrole-isonicotinyl hydrazine,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 179, pp. 1-10, 2017.

[89] R. J. Xavier ve E. Gobinath, «Density functional theory study on characterization of 3-chloro-1,2-benzisothiazole,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 91, pp. 248-255, 2012.

[90] M. Khajehzadeh ve M. Moghadam, «Molecular structure, FT IR, NMR, UV, NBO and HOMO–LUMO of 1-(3-(dimethylamino)propyl)-1-(4-fluorophenyl)-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carbonitrile by DFT/B3LYP and PBEPBE methods with LanL2DZ and 6-311 ++G(d,2p) basis sets,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* cilt 180, pp. 51-66, 2017.

[91] M. Raja, R. Raj Muhammed, S. Muthu ve M. Suresh, «Synthesis, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV–Visible), NLO, NBO, HOMO-LUMO, Fukui function and molecular docking study of (E)-1-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)semicarbazide,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1141, pp. 284-298, 2017.

[92] B. H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[93] L. J. Bellamy, The IR spectra of complex molecules, London: Chapman and Hall Ltd., 1980.

[94] A. P. Scott ve 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.,* cilt 100, no. 41, pp. 16502-16513, 1996.

[95] R. K. Singh ve A. K. Singh, «DFT calculations on molecular structure, spectral analysis, multiple interactions, reactivity, NLO property and molecular docking study of flavanol-2,4-dinitrophenylhydrazone,» *Journal of Molecular Structure,* cilt 1129, pp. 128-141, 2017.

[96] A. Regti, H. B. El Ayouchia, M. R. Laamari, S. E. Stiriba, H. Anane ve M. El Haddad, «Experimental and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters,» *Applied Surface Science,* cilt 390, pp. 311-319, 2016.

# EKLER

## EK A: Mulliken, APT ve NBO Yük Dağılımları

Mulliken. APT ve NBO yük dağılımları aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo A. 1. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| **Mulliken Atomik Yükleri** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASN** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.11211 | -0.01719 | -0.14209 | -0.12255 | -0.7627 | -0.34913 |
| **C3** | -0.35571 | -0.28302 | -0.26203 | -0.26641 | -0.29475 | -0.15794 |
| **C4** | 0.761373 | 0.597787 | 0.54884 | 0.376457 | 0.235549 | 0.018265 |
| **H(C2)** | 0.258796 | 0.16389 | 0.221424 | 0.186041 | 0.371356 | 0.295836 |
| **H(C3)** | 0.226791 | 0.164106 | 0.196328 | 0.155194 | 0.275882 | 0.226748 |
| **C1** | 0.825629 | 0.607901 | 0.613513 | 0.396313 | 0.255025 | -0.15369 |
| **O2** | -0.56097 | -0.46965 | -0.44443 | -0.32855 | -0.33268 | -0.26901 |
| **O1** | -0.60128 | -0.48952 | -0.41715 | -0.33068 | -0.19705 | -0.14448 |
| **H(O1)** | 0.377439 | 0.331023 | 0.29149 | 0.260558 | 0.337854 | 0.299154 |
| **O3** | -0.63946 | -0.52212 | -0.51853 | -0.37834 | -0.4054 | -0.31459 |
| **N2** | -0.75086 | -0.60714 | -0.5245 | -0.44108 | -0.46396 | -0.32761 |
| **H(N2)** | 0.327118 | 0.280418 | 0.247969 | 0.234032 | 0.288801 | 0.263457 |
| **H(N2)** | 0.334288 | 0.286687 | 0.254015 | 0.237826 | 0.342005 | 0.306918 |
| **N1** | -0.64304 | -0.66228 | -0.32048 | -0.50471 | -0.3382 | -0.55251 |
| **H(N1)** | 0.372854 | 0.28526 | 0.276337 | 0.23291 | 0.341083 | 0.267258 |
| **H(N1)** | 0.379131 | 0.298848 | 0.28422 | 0.242578 | 0.370992 | 0.29897 |
| **H(N1)** | 0.468396 | 0.415627 | 0.363716 | 0.323223 | 0.528142 | 0.525423 |
| **H(C3)** | 0.190162 | 0.143552 | 0.164648 | 0.155127 | 0.262371 | 0.22297 |
| **N3** | 0.941797 | 0.705793 | 0.682116 | 0.405245 | -0.1929 | -0.34029 |

Tablo A.1. (Devamı)

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASN** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **O5** | -0.62725 | -0.42834 | -0.5348 | -0.30266 | -0.24187 | -0.04316 |
| **O4** | -0.67312 | -0.43525 | -0.57588 | -0.28418 | -0.26609 | -0.08619 |
| **O6** | -0.49997 | -0.36637 | -0.40472 | -0.24634 | -0.11346 | 0.013606 |

Tablo A. 2. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASN** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.248904 | 0.225195 | 0.251685 | 0.20857 | 0.250029 | 0.224269 |
| **C3** | -0.02366 | -0.04226 | -0.01727 | -0.03586 | -0.00825 | -0.04184 |
| **C4** | 1.265296 | 1.024255 | 1.266824 | 1.042618 | 1.279806 | 1.071335 |
| **H(C2)** | 0.085172 | 0.020479 | 0.077306 | 0.041613 | 0.079307 | 0.022008 |
| **H(C3)** | 0.061522 | 0.040811 | 0.051837 | 0.012547 | 0.043886 | 0.033639 |
| **C1** | 1.299029 | 1.040105 | 1.313673 | 1.078088 | 1.327945 | 1.10391 |
| **O2** | -0.86207 | -0.70926 | -0.87366 | -0.72764 | -0.88864 | -0.75394 |
| **O1** | -0.81666 | -0.68446 | -0.81111 | -0.6967 | -0.81615 | -0.71642 |
| **H(O1)** | 0.364142 | 0.286457 | 0.356025 | 0.286591 | 0.356693 | 0.291157 |
| **O3** | -0.9448 | -0.76921 | -0.95125 | -0.78294 | -0.95714 | -0.79892 |
| **N2** | -0.85279 | -0.70446 | -0.82249 | -0.69263 | -0.83093 | -0.71616 |
| **H(N2)** | 0.266371 | 0.22703 | 0.255865 | 0.223929 | 0.256657 | 0.227057 |
| **H(N2)** | 0.262459 | 0.22402 | 0.24885 | 0.218302 | 0.249448 | 0.220567 |
| **N1** | -0.55859 | -0.59613 | -0.51914 | -0.5739 | -0.50621 | -0.58393 |
| **H(N1)** | 0.279202 | 0.195866 | 0.263611 | 0.191514 | 0.256232 | 0.190747 |
| **H(N1)** | 0.304993 | 0.242201 | 0.288199 | 0.227077 | 0.284819 | 0.229762 |
| **H(N1)** | 0.590351 | 0.706562 | 0.585705 | 0.664705 | 0.591363 | 0.709244 |
| **H(C3)** | 0.029802 | 0.017662 | 0.028796 | 0.019825 | 0.029709 | 0.02204 |
| **N3** | 1.820295 | 1.432693 | 1.901744 | 1.503092 | 1.911718 | 1.537452 |
| **O5** | -0.90605 | -0.68179 | -0.92846 | -0.67643 | -0.93639 | -0.70726 |
| **O4** | -1.01699 | -0.8336 | -1.04226 | -0.85674 | -1.03907 | -0.8631 |
| **O6** | -0.89592 | -0.66218 | -0.9245 | -0.67565 | -0.93483 | -0.70162 |

Tablo A. 3. LASN molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASN** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.13836 | -0.1636 | -0.06488 | -0.10538 | -0.07604 | -0.11052 |
| **C3** | -0.56446 | -0.57527 | -0.46059 | -0.49162 | -0.45649 | -0.48725 |
| **C4** | 0.8522 | 0.69547 | 0.84887 | 0.70229 | 0.82568 | 0.67629 |
| **H(C2)** | 0.31228 | 0.29161 | 0.24994 | 0.24475 | 0.26013 | 0.24304 |
| **H(C3)** | 0.29174 | 0.28653 | 0.237 | 0.23268 | 0.24109 | 0.24896 |
| **C1** | 0.99187 | 0.8268 | 0.97282 | 0.82761 | 0.95079 | 0.8038 |
| **O2** | -0.69763 | -0.60126 | -0.68147 | -0.59598 | -0.67952 | -0.59787 |
| **O1** | -0.78065 | -0.7164 | -0.7441 | -0.6968 | -0.73545 | -0.69009 |
| **H(O1)** | 0.53176 | 0.51086 | 0.49873 | 0.48435 | 0.49976 | 0.48936 |
| **O3** | -0.76017 | -0.64424 | -0.75286 | -0.64679 | -0.74729 | -0.64715 |
| **N2** | -0.91305 | -0.85595 | -0.83426 | -0.7885 | -0.83725 | -0.79408 |
| **H(N2)** | 0.42827 | 0.42237 | 0.38601 | 0.38526 | 0.39202 | 0.39237 |
| **H(N2)** | 0.43869 | 0.4301 | 0.39845 | 0.39634 | 0.40361 | 0.40253 |
| **N1** | -0.83336 | -0.91654 | -0.70176 | -0.84763 | -0.71169 | -0.84854 |
| **H(N1)** | 0.47123 | 0.4248 | 0.42064 | 0.3849 | 0.42199 | 0.39121 |
| **H(N1)** | 0.47366 | 0.43414 | 0.429 | 0.39713 | 0.43534 | 0.4062 |
| **H(N1)** | 0.51664 | 0.50266 | 0.48083 | 0.48189 | 0.48781 | 0.48766 |
| **H(C3)** | 0.27135 | 0.27376 | 0.21702 | 0.2315 | 0.22554 | 0.23922 |
| **N3** | 0.93062 | 0.74754 | 0.93042 | 0.75267 | 0.88116 | 0.71034 |
| **O5** | -0.64407 | -0.45015 | -0.64894 | -0.4419 | -0.63298 | -0.43487 |
| **O4** | -0.68614 | -0.55942 | -0.69733 | -0.55028 | -0.67354 | -0.53599 |
| **O6** | -0.49241 | -0.36381 | -0.48354 | -0.35648 | -0.47468 | -0.34462 |

Tablo A. 4. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C9** | -0.002532 | -0.067716 | 0.088526 | 0.049688 | -0.605185 | -0.378765 |
| **C8** | 0.027446 | 0.212189 | 0.000355 | 0.082968 | -0.47813 | -0.437903 |
| **C7** | 0.000052 | -0.084591 | 0.091321 | 0.017633 | -0.612784 | -0.182695 |

Tablo A.4. (Devamı)

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C6** | -0.017136 | 0.15644 | -0.026417 | 0.031039 | -0.266664 | 0.095121 |
| **C5** | 0.636107 | 0.428307 | 0.466873 | 0.323453 | 0.869194 | 0.106617 |
| **C10** | -0.025985 | 0.158382 | -0.03455 | 0.034875 | 0.611552 | 0.446702 |
| **H(C9)** | 0.261909 | 0.164514 | 0.181899 | 0.149003 | 0.356921 | 0.271898 |
| **H(C7)** | 0.264738 | 0.174542 | 0.18465 | 0.163399 | 0.34589 | 0.299655 |
| **O4** | -0.714243 | -0.626087 | -0.593137 | -0.483753 | -0.487326 | -0.389576 |
| **N3** | 0.52656 | 0.385412 | 0.365619 | 0.191073 | -0.161025 | -0.255002 |
| **N5** | 0.516697 | 0.354465 | 0.359708 | 0.179024 | -0.23477 | -0.443209 |
| **N4** | 0.526848 | 0.377569 | 0.381267 | 0.168042 | -0.166901 | -0.253332 |
| **O6** | -0.474154 | -0.389465 | -0.38135 | -0.262503 | -0.044787 | 0.019822 |
| **O5** | -0.487352 | -0.435654 | -0.393101 | -0.318611 | -0.047184 | -0.013767 |
| **O9** | -0.495854 | -0.437592 | -0.401868 | -0.324051 | -0.020396 | 0.052111 |
| **O10** | -0.48968 | -0.338375 | -0.399395 | -0.217656 | 0.039088 | 0.182366 |
| **O8** | -0.494309 | -0.408763 | -0.406798 | -0.281466 | -0.060512 | -0.006188 |
| **O7** | -0.488768 | -0.406897 | -0.401311 | -0.278021 | -0.05364 | 0.003359 |
| **C2** | -0.134249 | -0.019925 | -0.16726 | -0.115383 | -0.678992 | -0.532885 |
| **C3** | -0.356271 | -0.29574 | -0.255362 | -0.275993 | -0.31178 | -0.058714 |
| **C4** | 0.762356 | 0.592601 | 0.540554 | 0.398205 | 0.140079 | -0.060034 |
| **H(C2)** | 0.246777 | 0.156554 | 0.207114 | 0.180174 | 0.332949 | 0.287912 |
| **H(C3)** | 0.16994 | 0.169268 | 0.145197 | 0.174638 | 0.240076 | 0.228759 |
| **C1** | 0.834054 | 0.593528 | 0.624718 | 0.384141 | 0.301662 | -0.074007 |
| **O2** | -0.57045 | -0.458366 | -0.462008 | -0.327312 | -0.355031 | -0.221758 |
| **O1** | -0.565896 | -0.478521 | -0.377777 | -0.312453 | -0.22419 | -0.054681 |
| **H(O1)** | 0.390479 | 0.357921 | 0.302877 | 0.2808 | 0.364554 | 0.321392 |
| **O3** | -0.714168 | -0.499402 | -0.602735 | -0.303774 | -0.452838 | -0.343267 |
| **N2** | -0.750432 | -0.577885 | -0.493968 | -0.363495 | -0.597156 | -0.447546 |
| **H(N2)** | 0.42687 | 0.405155 | 0.329919 | 0.329148 | 0.509551 | 0.478395 |
| **H(N2)** | 0.3291 | 0.307547 | 0.248203 | 0.2569 | 0.347062 | 0.32264 |
| **N1** | -0.639323 | -0.67628 | -0.324085 | -0.525379 | -0.168861 | -0.322769 |
| **H(N1)** | 0.390776 | 0.30977 | 0.300224 | 0.256357 | 0.349383 | 0.302917 |
| **H(N1)** | 0.436531 | 0.40011 | 0.336227 | 0.288932 | 0.421627 | 0.453739 |

Tablo A.4. (Devamı)

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H(N1)** | 0.366503 | 0.288914 | 0.276595 | 0.245845 | 0.325048 | 0.310296 |
| **H(C3)** | 0.307062 | 0.208072 | 0.289276 | 0.204512 | 0.473514 | 0.292402 |

Tablo A. 5. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C9** | 0.591672 | 0.351524 | 0.57876 | 0.315819 | 0.589689 | 0.320362 |
| **C8** | -0.899689 | -0.662586 | -0.881275 | -0.644751 | -0.894633 | -0.689923 |
| **C7** | 0.52577 | 0.322876 | 0.514805 | 0.311439 | 0.525492 | 0.34743 |
| **C6** | -0.498745 | -0.456255 | -0.48529 | -0.46913 | -0.481113 | -0.503925 |
| **C5** | 1.106062 | 0.82624 | 1.127186 | 0.864736 | 1.149857 | 0.908778 |
| **C10** | -0.585234 | -0.397587 | -0.5593 | -0.322894 | -0.574696 | -0.284276 |
| **H(C9)** | 0.14843 | 0.122722 | 0.145539 | 0.123427 | 0.147622 | 0.120795 |
| **H(C7)** | 0.150067 | 0.138074 | 0.147584 | 0.139542 | 0.147657 | 0.139112 |
| **O4** | -1.203249 | -1.055791 | -1.228582 | -1.09733 | -1.249365 | -1.093663 |
| **N3** | 1.545213 | 1.269573 | 1.572541 | 1.313222 | 1.578084 | 1.343592 |
| **N5** | 1.568664 | 1.160415 | 1.590589 | 1.135633 | 1.603789 | 1.115535 |
| **N4** | 1.766426 | 1.379001 | 1.795729 | 1.426722 | 1.832153 | 1.514665 |
| **O6** | -0.87295 | -0.682017 | -0.890127 | -0.700757 | -0.897658 | -0.723596 |
| **O5** | -0.866134 | -0.695281 | -0.879921 | -0.722999 | -0.885885 | -0.727701 |
| **O9** | -0.853485 | -0.775299 | -0.867844 | -0.768992 | -0.874922 | -0.782827 |
| **O10** | -0.893866 | -0.572727 | -0.913993 | -0.58094 | -0.914314 | -0.589321 |
| **O8** | -0.904572 | -0.689131 | -0.922334 | -0.712532 | -0.937217 | -0.753113 |
| **O7** | -0.91403 | -0.69129 | -0.931037 | -0.711645 | -0.946714 | -0.746256 |
| **C2** | 0.308129 | 0.243533 | 0.310703 | 0.238101 | 0.312816 | 0.213549 |
| **C3** | -0.048765 | -0.069081 | -0.039352 | -0.073258 | -0.033228 | -0.044734 |
| **C4** | 1.292799 | 1.04421 | 1.299084 | 1.065183 | 1.320659 | 1.125853 |
| **H(C2)** | 0.045186 | -0.003317 | 0.041285 | 0.0007 | 0.036885 | 0.016523 |
| **H(C3)** | -0.005811 | 0.013863 | -0.005891 | 0.018746 | -0.00329 | 0.010643 |
| **C1** | 1.30254 | 0.986967 | 1.325643 | 1.030221 | 1.337324 | 1.096494 |

Tablo A.5. (Devamı)

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **O2** | -0.880502 | -0.653094 | -0.898948 | -0.675106 | -0.913042 | -0.715056 |
| **O1** | -0.781604 | -0.788328 | -0.775745 | -0.788926 | -0.7709 | -0.809635 |
| **H(O1)** | 0.361603 | 0.516477 | 0.351569 | 0.490478 | 0.348218 | 0.510491 |
| **O3** | -1.090948 | -0.925619 | -1.105873 | -0.926153 | -1.122498 | -1.042897 |
| **N2** | -0.899768 | -0.822635 | -0.86713 | -0.803829 | -0.872741 | -0.81474 |
| **H(N2)** | 0.476723 | 0.696328 | 0.460481 | 0.679933 | 0.458835 | 0.575555 |
| **H(N2)** | 0.26415 | 0.266891 | 0.251145 | 0.268572 | 0.250436 | 0.244745 |
| **N1** | -0.50806 | -0.553388 | -0.459087 | -0.541273 | -0.44715 | -0.510602 |
| **H(N1)** | 0.302287 | 0.234035 | 0.287133 | 0.223552 | 0.281965 | 0.276541 |
| **H(N1)** | 0.461749 | 0.628206 | 0.443281 | 0.607203 | 0.435499 | 0.621282 |
| **H(N1)** | 0.259207 | 0.175111 | 0.247075 | 0.17569 | 0.246062 | 0.209634 |
| **H(C3)** | 0.230733 | 0.11738 | 0.221599 | 0.111589 | 0.216326 | 0.120686 |

Tablo A. 6. LASP molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C9** | -0.06908 | -0.17327 | -0.02833 | -0.15059 | -0.02496 | -0.15201 |
| **C8** | -0.09436 | 0.00845 | -0.0999 | 0.01171 | -0.09048 | 0.01954 |
| **C7** | -0.0722 | -0.16853 | -0.03161 | -0.1414 | -0.03028 | -0.14029 |
| **C6** | -0.10472 | -0.02214 | -0.10247 | -0.01859 | -0.08943 | -0.00723 |
| **C5** | 0.59872 | 0.43574 | 0.58595 | 0.43073 | 0.58029 | 0.42137 |
| **C10** | -0.12113 | -0.00759 | -0.11856 | 0.00225 | -0.10892 | 0.01215 |
| **H(C9)** | 0.29602 | 0.2943 | 0.25094 | 0.25677 | 0.25657 | 0.25882 |
| **H(C7)** | 0.2977 | 0.30145 | 0.25308 | 0.26573 | 0.25729 | 0.27008 |
| **O4** | -0.78626 | -0.68696 | -0.79717 | -0.71944 | -0.79704 | -0.71766 |
| **N3** | 0.66904 | 0.5161 | 0.66225 | 0.52038 | 0.63427 | 0.48884 |
| **N5** | 0.67043 | 0.5167 | 0.66548 | 0.52513 | 0.6371 | 0.50241 |
| **N4** | 0.66715 | 0.5098 | 0.66297 | 0.51369 | 0.63458 | 0.48174 |
| **O6** | -0.47342 | -0.37989 | -0.46788 | -0.37822 | -0.45913 | -0.37962 |
| **O5** | -0.48126 | -0.42647 | -0.47521 | -0.43557 | -0.46593 | -0.41862 |

Tablo A.6. (Devamı)

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASP** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **O9** | -0.4963 | -0.44922 | -0.48658 | -0.44737 | -0.47818 | -0.44188 |
| **O10** | -0.49036 | -0.32839 | -0.48905 | -0.32261 | -0.48255 | -0.31164 |
| **O8** | -0.48724 | -0.39786 | -0.48162 | -0.40009 | -0.47462 | -0.40125 |
| **O7** | -0.48196 | -0.39265 | -0.47609 | -0.39366 | -0.46962 | -0.39183 |
| **C2** | -0.12703 | -0.1658 | -0.04563 | -0.09529 | -0.05526 | -0.10341 |
| **C3** | -0.57212 | -0.57385 | -0.48268 | -0.48764 | -0.48035 | -0.49045 |
| **C4** | 0.84939 | 0.70817 | 0.84826 | 0.71508 | 0.8258 | 0.6797 |
| **H(C2)** | 0.29352 | 0.2797 | 0.22572 | 0.22388 | 0.23176 | 0.2364 |
| **H(C3)** | 0.25584 | 0.28757 | 0.2027 | 0.23996 | 0.20689 | 0.24021 |
| **C1** | 0.99468 | 0.82186 | 0.97103 | 0.81895 | 0.94922 | 0.79987 |
| **O2** | -0.71062 | -0.59892 | -0.69664 | -0.59773 | -0.69223 | -0.59805 |
| **O1** | -0.75276 | -0.7105 | -0.71359 | -0.6877 | -0.70376 | -0.66987 |
| **H(O1)** | 0.54326 | 0.53286 | 0.50953 | 0.51462 | 0.50728 | 0.52195 |
| **O3** | -0.8208 | -0.68177 | -0.81992 | -0.65022 | -0.81466 | -0.69519 |
| **N2** | -0.88503 | -0.75015 | -0.81115 | -0.68142 | -0.81388 | -0.72525 |
| **H(N2)** | 0.48745 | 0.48088 | 0.45933 | 0.46525 | 0.46527 | 0.46448 |
| **H(N2)** | 0.43627 | 0.44652 | 0.39603 | 0.41394 | 0.39916 | 0.40865 |
| **N1** | -0.8356 | -0.93109 | -0.69695 | -0.86836 | -0.7048 | -0.75291 |
| **H(N1)** | 0.48442 | 0.44131 | 0.43669 | 0.40189 | 0.44214 | 0.4386 |
| **H(N1)** | 0.51926 | 0.52119 | 0.4795 | 0.49473 | 0.4876 | 0.45574 |
| **H(N1)** | 0.45856 | 0.42765 | 0.40835 | 0.38588 | 0.41046 | 0.41021 |
| **H(C3)** | 0.34056 | 0.31478 | 0.30321 | 0.27528 | 0.31043 | 0.2864 |

Tablo A. 7. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.10323 | -0.06607 | -0.11731 | -0.14189 | -0.27223 | -0.23318 |
| **C3** | -0.35978 | -0.28789 | -0.26745 | -0.26622 | -0.25183 | -0.1373 |
| **C4** | 0.744092 | 0.562229 | 0.520541 | 0.326253 | 0.020471 | -0.16434 |
| **H(C2)** | 0.244326 | 0.206851 | 0.210094 | 0.221343 | 0.357952 | 0.34354 |

Tablo A.7. (Devamı)

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H(C3)** | 0.228133 | 0.176681 | 0.207019 | 0.186778 | 0.308022 | 0.237853 |
| **C1** | 0.830423 | 0.628182 | 0.621222 | 0.41793 | -0.05604 | -0.18323 |
| **O2** | -0.56667 | -0.46777 | -0.45109 | -0.33342 | -0.32198 | -0.25295 |
| **O1** | -0.59039 | -0.47311 | -0.40402 | -0.30756 | -0.20764 | -0.13511 |
| **H(O1)** | 0.381123 | 0.343418 | 0.295289 | 0.274684 | 0.335567 | 0.310336 |
| **O3** | -0.64907 | -0.54028 | -0.52962 | -0.40692 | -0.41093 | -0.32267 |
| **N2** | -0.73917 | -0.59002 | -0.50344 | -0.40261 | -0.40557 | -0.27644 |
| **H(N2)** | 0.358186 | 0.319957 | 0.27843 | 0.268063 | 0.31956 | 0.323086 |
| **H(N2)** | 0.327201 | 0.285463 | 0.245085 | 0.234182 | 0.32387 | 0.295555 |
| **N1** | -0.64683 | -0.57003 | -0.32746 | -0.34474 | -0.43551 | -0.44213 |
| **H(N1)** | 0.37375 | 0.33013 | 0.277666 | 0.271507 | 0.348397 | 0.319162 |
| **H(N1)** | 0.395545 | 0.345328 | 0.299382 | 0.279675 | 0.378006 | 0.330175 |
| **H(N1)** | 0.460265 | 0.40781 | 0.369832 | 0.347149 | 0.564961 | 0.533297 |
| **H(C3)** | 0.214016 | 0.178724 | 0.182796 | 0.181536 | 0.284182 | 0.25715 |
| **C*l*** | 1.94416 | 1.508631 | 1.518415 | 1.124654 | 0.454259 | -0.01352 |
| **O5** | -0.74091 | -0.58978 | -0.6242 | -0.4915 | -0.34462 | -0.18473 |
| **O4** | -0.77865 | -0.64681 | -0.67308 | -0.55706 | -0.41269 | -0.28474 |
| **O6** | -0.62038 | -0.48751 | -0.53254 | -0.40012 | -0.25214 | -0.11866 |
| **O7** | -0.70615 | -0.57414 | -0.59557 | -0.48172 | -0.32407 | -0.20117 |

Tablo A. 8. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.264863 | 0.184777 | 0.264382 | 0.176477 | 0.263344 | 0.177776 |
| **C3** | -0.0274 | -0.06969 | -0.02189 | -0.0717 | -0.01842 | -0.06792 |
| **C4** | 1.229374 | 0.978351 | 1.230852 | 0.993603 | 1.238503 | 1.015346 |
| **H(C2)** | 0.048783 | 0.064123 | 0.044745 | 0.066361 | 0.046345 | 0.066846 |
| **H(C3)** | 0.072546 | 0.067555 | 0.063917 | 0.063812 | 0.064278 | 0.063631 |
| **C1** | 1.307838 | 1.08824 | 1.322589 | 1.119699 | 1.33409 | 1.153194 |
| **O2** | -0.86726 | -0.70863 | -0.87822 | -0.72911 | -0.89097 | -0.75143 |

Tablo A.8. (Devamı)

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **O1** | -0.81379 | -0.6778 | -0.80887 | -0.68794 | -0.81471 | -0.70847 |
| **H(O1)** | 0.373722 | 0.314395 | 0.365295 | 0.316541 | 0.364714 | 0.31869 |
| **O3** | -0.93822 | -0.77765 | -0.94596 | -0.79677 | -0.95188 | -0.81025 |
| **N2** | -0.84301 | -0.70694 | -0.80897 | -0.68998 | -0.80699 | -0.69669 |
| **H(N2)** | 0.317415 | 0.332045 | 0.303368 | 0.321613 | 0.296925 | 0.315433 |
| **H(N2)** | 0.258144 | 0.225526 | 0.24519 | 0.222919 | 0.244342 | 0.224244 |
| **N1** | -0.48739 | -0.49649 | -0.44998 | -0.46339 | -0.44225 | -0.45848 |
| **H(N1)** | 0.270473 | 0.242255 | 0.255627 | 0.237589 | 0.254558 | 0.238254 |
| **H(N1)** | 0.318429 | 0.30969 | 0.300344 | 0.300296 | 0.293055 | 0.289814 |
| **H(N1)** | 0.463635 | 0.558428 | 0.471091 | 0.544264 | 0.477347 | 0.557001 |
| **H(C3)** | 0.049723 | 0.05316 | 0.048504 | 0.057596 | 0.047574 | 0.057325 |
| **C*l*** | 2.588587 | 2.24819 | 2.720421 | 2.365722 | 2.702824 | 2.370683 |
| **O5** | -0.88904 | -0.77359 | -0.90939 | -0.80097 | -0.90548 | -0.80129 |
| **O4** | -0.97544 | -0.93635 | -1.02243 | -0.96723 | -1.01202 | -0.96586 |
| **O6** | -0.83889 | -0.71983 | -0.87629 | -0.75094 | -0.87878 | -0.7631 |
| **O7** | -0.88312 | -0.79975 | -0.91431 | -0.82847 | -0.90642 | -0.82475 |

Tablo A. 9. LASPC molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.12934 | -0.16378 | -0.05136 | -0.0974 | -0.06196 | -0.1069 |
| **C3** | -0.56088 | -0.58042 | -0.46218 | -0.50317 | -0.46298 | -0.49933 |
| **C4** | 0.84894 | 0.68692 | 0.84796 | 0.69593 | 0.82382 | 0.66873 |
| **H(C2)** | 0.29695 | 0.3133 | 0.23118 | 0.26204 | 0.23955 | 0.26936 |
| **H(C3)** | 0.28717 | 0.28919 | 0.23658 | 0.25221 | 0.24434 | 0.25823 |
| **C1** | 0.99316 | 0.82681 | 0.9735 | 0.82587 | 0.95125 | 0.80165 |
| **O2** | -0.70468 | -0.6016 | -0.68813 | -0.59917 | -0.68446 | -0.59736 |
| **O1** | -0.77162 | -0.69872 | -0.73511 | -0.67442 | -0.72727 | -0.66847 |
| **H(O1)** | 0.53492 | 0.52086 | 0.50169 | 0.49352 | 0.50198 | 0.49716 |
| **O3** | -0.77425 | -0.67194 | -0.76681 | -0.68159 | -0.76021 | -0.67621 |

Tablo A.9. (Devamı)

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LASPC** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **N2** | -0.90583 | -0.83539 | -0.82896 | -0.77 | -0.83121 | -0.77256 |
| **H(N2)** | 0.451 | 0.44895 | 0.41175 | 0.42135 | 0.41567 | 0.42639 |
| **H(N2)** | 0.43331 | 0.42723 | 0.39256 | 0.39333 | 0.39652 | 0.39822 |
| **N1** | -0.82006 | -0.82459 | -0.68804 | -0.7127 | -0.70056 | -0.72132 |
| **H(N1)** | 0.46986 | 0.46331 | 0.41868 | 0.42274 | 0.42252 | 0.42873 |
| **H(N1)** | 0.49072 | 0.47562 | 0.44401 | 0.44169 | 0.44829 | 0.44764 |
| **H(N1)** | 0.51086 | 0.48444 | 0.47851 | 0.46106 | 0.48398 | 0.46611 |
| **H(C3)** | 0.28587 | 0.29574 | 0.23269 | 0.25454 | 0.23983 | 0.26195 |
| **C*l*** | 2.8758 | 2.50112 | 2.72364 | 2.41284 | 2.69427 | 2.36965 |
| **O5** | -0.97603 | -0.85644 | -0.93717 | -0.84 | -0.92724 | -0.82538 |
| **O4** | -0.98981 | -0.88152 | -0.96587 | -0.88128 | -0.95348 | -0.86824 |
| **O6** | -0.89345 | -0.77043 | -0.85149 | -0.74245 | -0.84467 | -0.73422 |
| **O7** | -0.95261 | -0.84866 | -0.91762 | -0.83493 | -0.90799 | -0.82381 |

Tablo A. 10. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.045547 | 0.045493 | 0.034248 | -0.02346 | 0.550398 | 0.423491 |
| **C3** | -0.34404 | -0.27923 | -0.24583 | -0.2668 | -0.84702 | -0.66625 |
| **C4** | 0.75537 | 0.58556 | 0.53815 | 0.377667 | 0.198284 | 0.04516 |
| **H(C3)** | 0.196255 | 0.172684 | 0.166104 | 0.170128 | 0.248192 | 0.237483 |
| **O3** | -0.63499 | -0.52719 | -0.51468 | -0.39667 | -0.43978 | -0.35609 |
| **N2** | -0.75723 | -0.60426 | -0.53225 | -0.44054 | -0.42632 | -0.30685 |
| **H(N2)** | 0.317158 | 0.277424 | 0.238406 | 0.231742 | 0.269127 | 0.251094 |
| **H(N2)** | 0.32247 | 0.282466 | 0.243272 | 0.233806 | 0.345761 | 0.312975 |
| **N1** | -0.74729 | -0.54067 | -0.53599 | -0.39236 | -0.23864 | -0.11041 |
| **H(N1)** | 0.365827 | 0.308246 | 0.282764 | 0.257593 | 0.427994 | 0.368939 |
| **H(C3)** | 0.145483 | 0.109618 | 0.126918 | 0.123512 | 0.189639 | 0.14049 |
| **C5** | 0.808705 | 0.609327 | 0.601269 | 0.412969 | 0.352457 | -0.03592 |
| **O4** | -0.66299 | -0.55133 | -0.54272 | -0.41498 | -0.3977 | -0.32555 |

Tablo A.10. (Devamı)

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C6** | -0.15495 | -0.09084 | -0.2134 | -0.22655 | -0.82869 | -0.24744 |
| **H(C6)** | 0.243684 | 0.166836 | 0.209587 | 0.167701 | 0.365553 | 0.37117 |
| **N3** | -0.63862 | -0.56817 | -0.34046 | -0.33792 | -0.02517 | -0.29167 |
| **H(N3)** | 0.371046 | 0.320722 | 0.279456 | 0.267286 | 0.380564 | 0.300811 |
| **H(N3)** | 0.381445 | 0.333592 | 0.291724 | 0.271581 | 0.353956 | 0.32596 |
| **H(N3)** | 0.420754 | 0.369633 | 0.323073 | 0.301448 | 0.455157 | 0.486583 |
| **C7** | 0.126183 | 0.069014 | 0.17584 | 0.050772 | -0.41566 | -0.40732 |
| **H(C7)** | 0.132116 | 0.105313 | 0.100664 | 0.111721 | 0.232767 | 0.234382 |
| **H(C7)** | 0.170086 | 0.127985 | 0.132183 | 0.129643 | 0.198873 | 0.194993 |
| **O5** | -0.66758 | -0.5615 | -0.50245 | -0.40769 | -0.25536 | -0.25876 |
| **H(O5)** | 0.378865 | 0.34401 | 0.291251 | 0.267074 | 0.283925 | 0.268212 |
| **O6** | -0.7608 | -0.66019 | -0.61246 | -0.53845 | -0.61618 | -0.5812 |
| **H(O6)** | 0.421562 | 0.376526 | 0.351944 | 0.319083 | 0.334153 | 0.325979 |
| **H(O6)** | 0.348076 | 0.315485 | 0.272348 | 0.260534 | 0.320327 | 0.287557 |
| **H(C2)** | 0.154653 | 0.113909 | 0.134117 | 0.143918 | 0.280634 | 0.258529 |
| **C1** | 0.743953 | 0.55518 | 0.511469 | 0.316414 | -0.5653 | -0.75346 |
| **O1** | -0.76103 | -0.61041 | -0.66718 | -0.50779 | -0.38251 | -0.27394 |
| **O2** | -0.71974 | -0.59525 | -0.59738 | -0.46138 | -0.34943 | -0.21897 |

Tablo A. 11. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.361667 | 0.282227 | 0.359474 | 0.268575 | 0.335686 | 0.251171 |
| **C3** | -0.00897 | -0.0557 | -0.00422 | -0.05492 | 0.005301 | -0.04516 |
| **C4** | 1.307321 | 1.10181 | 1.305657 | 1.110086 | 1.30919 | 1.135482 |
| **H(C3)** | 0.0348 | 0.055954 | 0.031788 | 0.054687 | 0.019703 | 0.043575 |
| **O3** | -0.97545 | -0.83285 | -0.97708 | -0.84462 | -0.97766 | -0.85628 |
| **N2** | -0.88448 | -0.73905 | -0.85372 | -0.72508 | -0.84702 | -0.73796 |
| **H(N2)** | 0.257105 | 0.227023 | 0.245516 | 0.223564 | 0.24906 | 0.225748 |
| **H(N2)** | 0.248819 | 0.221713 | 0.233915 | 0.214211 | 0.240818 | 0.218103 |

Tablo A.11. (Devamı)

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **N1** | -0.92825 | -0.7609 | -0.9146 | -0.75521 | -0.91531 | -0.75444 |
| **H(N1)** | 0.304329 | 0.342944 | 0.282336 | 0.325501 | 0.256307 | 0.292749 |
| **H(C3)** | -0.02268 | -0.02449 | -0.01903 | -0.01762 | -0.00796 | -0.00967 |
| **C5** | 1.33573 | 1.053717 | 1.353748 | 1.086495 | 1.361176 | 1.130573 |
| **O4** | -1.02778 | -0.86036 | -1.04301 | -0.88405 | -1.01638 | -0.8971 |
| **C6** | 0.181371 | 0.071154 | 0.185697 | 0.072085 | 0.19733 | 0.082356 |
| **H(C6)** | 0.077327 | 0.094407 | 0.071762 | 0.085183 | 0.018972 | 0.062679 |
| **N3** | -0.48102 | -0.45687 | -0.42816 | -0.41069 | -0.44456 | -0.44816 |
| **H(N3)** | 0.272212 | 0.222212 | 0.25649 | 0.21983 | 0.290209 | 0.246177 |
| **H(N3)** | 0.313 | 0.329873 | 0.300985 | 0.318341 | 0.238724 | 0.278826 |
| **H(N3)** | 0.389818 | 0.420972 | 0.369359 | 0.399688 | 0.458886 | 0.506485 |
| **C7** | 0.548142 | 0.488617 | 0.541674 | 0.474679 | 0.555845 | 0.473251 |
| **H(C7)** | -0.03888 | -0.03645 | -0.03654 | -0.029 | 0.007155 | 0.006395 |
| **H(C7)** | -0.00317 | -0.02673 | -0.00587 | -0.01974 | -0.0359 | -0.01008 |
| **O5** | -0.72491 | -0.64612 | -0.71713 | -0.64468 | -0.71523 | -0.63793 |
| **H(O5)** | 0.35906 | 0.363568 | 0.350059 | 0.354385 | 0.312131 | 0.271101 |
| **O6** | -0.78965 | -0.73665 | -0.7825 | -0.73607 | -0.72329 | -0.85447 |
| **H(O6)** | 0.495369 | 0.515504 | 0.488594 | 0.505723 | 0.434027 | 0.594168 |
| **H(O6)** | 0.313287 | 0.255763 | 0.313868 | 0.266378 | 0.308416 | 0.268133 |
| **H(C2)** | -0.07186 | -0.06934 | -0.06842 | -0.0616 | -0.05438 | -0.0565 |
| **C1** | 1.328073 | 1.045925 | 1.354179 | 1.082362 | 1.347364 | 1.11087 |
| **O1** | -1.12531 | -0.96364 | -1.14028 | -0.97765 | -1.12094 | -1.0283 |
| **O2** | -1.04503 | -0.88424 | -1.05455 | -0.90087 | -1.0877 | -0.86179 |

Tablo A. 12. LSLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.11318 | -0.15051 | -0.04653 | -0.09371 | -0.05275 | -0.09584 |
| **C3** | -0.5458 | -0.5687 | -0.44161 | -0.48426 | -0.42459 | -0.47204 |
| **C4** | 0.8545 | 0.69687 | 0.85336 | 0.70536 | 0.82005 | 0.67399 |

Tablo A.12. (Devamı)

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **LSLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **H(C3)** | 0.27619 | 0.29137 | 0.22129 | 0.24751 | 0.21948 | 0.24982 |
| **O3** | -0.7554 | -0.65043 | -0.74795 | -0.6588 | -0.73388 | -0.6531 |
| **N2** | -0.92344 | -0.85384 | -0.84576 | -0.78624 | -0.84732 | -0.79165 |
| **H(N2)** | 0.42215 | 0.4213 | 0.37983 | 0.38462 | 0.38797 | 0.39217 |
| **H(N2)** | 0.43014 | 0.42661 | 0.38974 | 0.39222 | 0.39612 | 0.39873 |
| **N1** | -0.72774 | -0.63747 | -0.68883 | -0.61042 | -0.69783 | -0.61379 |
| **H(N1)** | 0.47181 | 0.46295 | 0.43217 | 0.43453 | 0.42737 | 0.43386 |
| **H(C3)** | 0.24009 | 0.25203 | 0.18729 | 0.20885 | 0.1957 | 0.21805 |
| **C5** | 0.84073 | 0.679 | 0.83266 | 0.6805 | 0.8209 | 0.67309 |
| **O4** | -0.77635 | -0.6651 | -0.76981 | -0.67439 | -0.7295 | -0.66908 |
| **C6** | -0.14765 | -0.18388 | -0.08089 | -0.13359 | -0.08022 | -0.13282 |
| **H(C6)** | 0.28888 | 0.28955 | 0.23791 | 0.25925 | 0.20635 | 0.25072 |
| **N3** | -0.81903 | -0.82859 | -0.68642 | -0.71369 | -0.69988 | -0.72652 |
| **H(N3)** | 0.46205 | 0.44959 | 0.41365 | 0.4101 | 0.44752 | 0.42303 |
| **H(N3)** | 0.4792 | 0.46858 | 0.43611 | 0.43512 | 0.41143 | 0.43606 |
| **H(N3)** | 0.50731 | 0.4877 | 0.47108 | 0.46322 | 0.4919 | 0.4704 |
| **C7** | -0.04293 | -0.11277 | 0.06652 | -0.018 | 0.05153 | -0.03536 |
| **H(C7)** | 0.20466 | 0.21996 | 0.14436 | 0.17183 | 0.17923 | 0.19436 |
| **H(C7)** | 0.23213 | 0.23148 | 0.1723 | 0.18433 | 0.15416 | 0.19105 |
| **O5** | -0.82265 | -0.77433 | -0.78094 | -0.7469 | -0.76774 | -0.74265 |
| **H(O5)** | 0.52287 | 0.51267 | 0.48915 | 0.48982 | 0.47133 | 0.47349 |
| **O6** | -1.05335 | -1.00875 | -0.99894 | -0.96958 | -0.99798 | -0.98635 |
| **H(O6)** | 0.55392 | 0.52891 | 0.52976 | 0.51033 | 0.51782 | 0.51591 |
| **H(O6)** | 0.50254 | 0.49179 | 0.46861 | 0.46471 | 0.46697 | 0.47694 |
| **H(C2)** | 0.23148 | 0.2485 | 0.16473 | 0.19316 | 0.17239 | 0.19856 |
| **C1** | 0.95837 | 0.78705 | 0.94914 | 0.79663 | 0.93046 | 0.75286 |
| **O1** | -0.90443 | -0.77466 | -0.90935 | -0.79237 | -0.89271 | -0.80063 |
| **O2** | -0.84708 | -0.73685 | -0.84264 | -0.75012 | -0.84428 | -0.70327 |

Tablo A. 13. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| **Mulliken Atomik Yükleri** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NPLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.02679 | -0.01143 | -0.02216 | -0.06307 | -0.60062 | -0.56613 |
| **C3** | -0.33472 | -0.26967 | -0.22217 | -0.2596 | -0.3824 | -0.19902 |
| **C4** | 0.718821 | 0.554378 | 0.482014 | 0.318113 | 0.1702 | 0.014594 |
| **H(C2)** | 0.214532 | 0.168202 | 0.188792 | 0.190516 | 0.276961 | 0.258807 |
| **H(C3)** | 0.174061 | 0.146023 | 0.152876 | 0.16116 | 0.264509 | 0.251307 |
| **C1** | 0.812739 | 0.614067 | 0.601401 | 0.401445 | 0.272961 | 0.053892 |
| **O2** | -0.56183 | -0.46655 | -0.44846 | -0.33155 | -0.29438 | -0.22984 |
| **O1** | -0.59808 | -0.47994 | -0.41241 | -0.31411 | -0.17881 | -0.10556 |
| **H(O1)** | 0.371701 | 0.334605 | 0.28357 | 0.262933 | 0.327004 | 0.29866 |
| **O3** | -0.60808 | -0.51115 | -0.48672 | -0.36752 | -0.38796 | -0.30801 |
| **N2** | -0.76436 | -0.61716 | -0.52396 | -0.43713 | -0.46836 | -0.36803 |
| **H(N2)** | 0.355719 | 0.307272 | 0.276894 | 0.259456 | 0.342895 | 0.324554 |
| **H(N2)** | 0.314887 | 0.272035 | 0.233687 | 0.223401 | 0.323898 | 0.295195 |
| **N1** | -0.82617 | -0.64013 | -0.68017 | -0.56639 | -0.15972 | -0.00367 |
| **H(C3)** | 0.189616 | 0.150806 | 0.160382 | 0.159843 | 0.254293 | 0.241559 |
| **H(N1)** | 0.349493 | 0.299688 | 0.286207 | 0.265579 | 0.361693 | 0.292175 |
| **S** | 1.683946 | 1.236344 | 1.510013 | 1.151569 | 0.201797 | -0.2844 |
| **O5** | -0.69244 | -0.5478 | -0.64428 | -0.49408 | -0.19203 | -0.10264 |
| **O4** | -0.7086 | -0.55627 | -0.67931 | -0.53396 | -0.14756 | -0.06912 |
| **C5** | -0.36589 | -0.18853 | -0.39026 | -0.34888 | -0.85637 | -0.44632 |
| **C10** | -0.07937 | -0.05726 | 0.00358 | 0.010726 | 0.214073 | 0.207765 |
| **C9** | -0.15532 | -0.08651 | -0.08771 | -0.08888 | -0.22431 | -0.2549 |
| **C8** | -0.12418 | -0.07277 | -0.07333 | -0.07312 | -0.37124 | -0.17175 |
| **C7** | -0.1553 | -0.08386 | -0.08287 | -0.08645 | -0.23085 | -0.23802 |
| **C6** | -0.09828 | -0.07796 | -0.04114 | -0.02725 | 0.251842 | 0.079036 |
| **H(C10)** | 0.195871 | 0.129944 | 0.127734 | 0.123202 | 0.279066 | 0.239585 |
| **H(C9)** | 0.16962 | 0.106275 | 0.114882 | 0.111068 | 0.231522 | 0.191388 |
| **H(C7)** | 0.168937 | 0.105705 | 0.11468 | 0.11088 | 0.231373 | 0.19171 |
| **H(C6)** | 0.210366 | 0.137175 | 0.143471 | 0.131819 | 0.287093 | 0.236162 |
| **H(C8)** | 0.169092 | 0.104473 | 0.114756 | 0.110281 | 0.203422 | 0.171021 |

Tablo A. 14. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NPLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.395737 | 0.318985 | 0.395076 | 0.310743 | 0.392402 | 0.307509 |
| **C3** | -0.04603 | -0.08691 | -0.03957 | -0.0913 | -0.03599 | -0.0904 |
| **C4** | 1.190039 | 0.949034 | 1.189674 | 0.966267 | 1.210655 | 1.010843 |
| **H(C2)** | 0.019207 | 0.012721 | 0.018148 | 0.019313 | 0.019076 | 0.021773 |
| **H(C3)** | 0.009746 | 0.013715 | 0.008274 | 0.015877 | 0.008223 | 0.016842 |
| **C1** | 1.280621 | 1.064729 | 1.295927 | 1.092681 | 1.297474 | 1.111857 |
| **O2** | -0.84803 | -0.69069 | -0.85519 | -0.70499 | -0.86059 | -0.71682 |
| **O1** | -0.83539 | -0.7012 | -0.83043 | -0.71019 | -0.83503 | -0.72783 |
| **H(O1)** | 0.359696 | 0.302204 | 0.351576 | 0.30408 | 0.351154 | 0.304596 |
| **O3** | -0.90376 | -0.73677 | -0.91219 | -0.75557 | -0.93182 | -0.79162 |
| **N2** | -0.83258 | -0.69494 | -0.79918 | -0.68061 | -0.80392 | -0.6967 |
| **H(N2)** | 0.322596 | 0.326702 | 0.308301 | 0.315404 | 0.305469 | 0.31457 |
| **H(N2)** | 0.244778 | 0.210115 | 0.231566 | 0.206269 | 0.232799 | 0.209081 |
| **N1** | -0.999 | -0.86457 | -0.98821 | -0.87007 | -0.96283 | -0.84585 |
| **H(C3)** | 0.017663 | 0.016173 | 0.016565 | 0.020977 | 0.01686 | 0.023119 |
| **H(N1)** | 0.232664 | 0.20623 | 0.223967 | 0.203168 | 0.217074 | 0.194777 |
| **S** | 2.506809 | 2.171123 | 2.539191 | 2.214105 | 2.511768 | 2.20985 |
| **O5** | -0.95967 | -0.79282 | -0.98359 | -0.81911 | -0.97032 | -0.81719 |
| **O4** | -1.04486 | -0.90786 | -1.06691 | -0.93111 | -1.05974 | -0.93536 |
| **C5** | -0.27166 | -0.22335 | -0.26735 | -0.21909 | -0.25464 | -0.21107 |
| **C10** | -0.00368 | -0.04336 | -0.00588 | -0.04783 | -0.01204 | -0.05299 |
| **C9** | -0.09372 | -0.03324 | -0.09814 | -0.04269 | -0.10443 | -0.04724 |
| **C8** | 0.091527 | 0.03031 | 0.086404 | 0.019105 | 0.082055 | 0.017849 |
| **C7** | -0.09896 | -0.03877 | -0.10568 | -0.05045 | -0.1079 | -0.05301 |
| **C6** | -0.005 | -0.04405 | -0.00809 | -0.05056 | -0.01607 | -0.0538 |
| **H(C10)** | 0.075047 | 0.070806 | 0.079619 | 0.080368 | 0.080089 | 0.080661 |
| **H(C9)** | 0.034167 | 0.024754 | 0.039649 | 0.035456 | 0.043678 | 0.038736 |
| **H(C7)** | 0.032746 | 0.023806 | 0.038565 | 0.03481 | 0.042698 | 0.038103 |
| **H(C6)** | 0.093631 | 0.088083 | 0.09588 | 0.094233 | 0.097631 | 0.095518 |
| **H(C8)** | 0.035645 | 0.029029 | 0.042038 | 0.040716 | 0.046227 | 0.04419 |

Tablo A. 15. NPLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NPLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.12698 | -0.16618 | -0.05468 | -0.10253 | -0.06165 | -0.1091 |
| **C3** | -0.54497 | -0.56849 | -0.43909 | -0.48254 | -0.43634 | -0.47666 |
| **C4** | 0.83107 | 0.67232 | 0.82878 | 0.67892 | 0.804 | 0.65391 |
| **H(C2)** | 0.28188 | 0.29184 | 0.21578 | 0.23821 | 0.2233 | 0.24641 |
| **H(C3)** | 0.24955 | 0.26232 | 0.19509 | 0.21989 | 0.20123 | 0.226 |
| **C1** | 1.0012 | 0.83786 | 0.98406 | 0.83948 | 0.95947 | 0.8122 |
| **O2** | -0.69778 | -0.59608 | -0.68326 | -0.59525 | -0.67766 | -0.58993 |
| **O1** | -0.77852 | -0.70331 | -0.74221 | -0.68002 | -0.73525 | -0.67551 |
| **H(O1)** | 0.52712 | 0.51354 | 0.49402 | 0.48674 | 0.495 | 0.49086 |
| **O3** | -0.73176 | -0.62787 | -0.72156 | -0.63083 | -0.71831 | -0.63094 |
| **N2** | -0.92945 | -0.86673 | -0.85461 | -0.80362 | -0.85722 | -0.80821 |
| **H(N2)** | 0.44426 | 0.43634 | 0.41005 | 0.41228 | 0.41529 | 0.41827 |
| **H(N2)** | 0.42486 | 0.4199 | 0.38458 | 0.38651 | 0.38924 | 0.39319 |
| **N1** | -1.00475 | -0.9319 | -0.93213 | -0.87947 | -0.93178 | -0.88194 |
| **H(C3)** | 0.27173 | 0.28179 | 0.21567 | 0.23692 | 0.22301 | 0.24493 |
| **H(N1)** | 0.45584 | 0.44568 | 0.41363 | 0.41249 | 0.41284 | 0.4144 |
| **S** | 2.6272 | 2.34826 | 2.46523 | 2.2247 | 2.45756 | 2.20785 |
| **O5** | -1.06437 | -0.94373 | -1.02646 | -0.92143 | -1.01647 | -0.91075 |
| **O4** | -1.08925 | -0.9727 | -1.05634 | -0.95679 | -1.04592 | -0.94475 |
| **C5** | -0.38415 | -0.329 | -0.32456 | -0.26696 | -0.33368 | -0.27573 |
| **C10** | -0.17102 | -0.20261 | -0.13301 | -0.17419 | -0.13221 | -0.17203 |
| **C9** | -0.23959 | -0.23083 | -0.19075 | -0.18797 | -0.19714 | -0.19275 |
| **C8** | -0.18389 | -0.21176 | -0.13417 | -0.17059 | -0.13774 | -0.17253 |
| **C7** | -0.2419 | -0.23101 | -0.19408 | -0.18881 | -0.20063 | -0.19393 |
| **C6** | -0.18021 | -0.21435 | -0.14133 | -0.18684 | -0.14168 | -0.18486 |
| **H(C10)** | 0.25829 | 0.26527 | 0.21345 | 0.22795 | 0.21682 | 0.23159 |
| **H(C9)** | 0.24397 | 0.25097 | 0.19648 | 0.21059 | 0.20083 | 0.21438 |
| **H(C7)** | 0.24358 | 0.25064 | 0.19623 | 0.21034 | 0.20061 | 0.21418 |
| **H(C6)** | 0.2671 | 0.27133 | 0.2227 | 0.2348 | 0.22741 | 0.2395 |
| **H(C8)** | 0.24093 | 0.2485 | 0.19251 | 0.20799 | 0.19703 | 0.21196 |

Tablo A. 16. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde Mulliken atomik yük değerleri

| Mulliken Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NTLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.05963 | -0.03615 | -0.07458 | -0.11123 | -0.29216 | -0.12947 |
| **C3** | -0.32095 | -0.25691 | -0.20143 | -0.23705 | -0.4576 | -0.39299 |
| **C4** | 0.751886 | 0.579567 | 0.521652 | 0.350459 | 0.163478 | 0.053323 |
| **H(C2)** | 0.202197 | 0.162446 | 0.182149 | 0.18896 | 0.279293 | 0.299934 |
| **H(C3)** | 0.177234 | 0.136817 | 0.155238 | 0.154844 | 0.222595 | 0.229964 |
| **C1** | 0.824987 | 0.623645 | 0.604775 | 0.406826 | 0.251534 | -0.16991 |
| **O2** | -0.57529 | -0.47508 | -0.45988 | -0.33992 | -0.33727 | -0.24201 |
| **O1** | -0.5945 | -0.47561 | -0.40734 | -0.30888 | -0.20422 | -0.17032 |
| **H(O1)** | 0.372143 | 0.335122 | 0.284213 | 0.263702 | 0.3366 | 0.306613 |
| **O3** | -0.61158 | -0.51112 | -0.49241 | -0.3701 | -0.40273 | -0.33475 |
| **N2** | -0.75804 | -0.61136 | -0.51772 | -0.42976 | -0.41324 | -0.3344 |
| **H(N2)** | 0.337744 | 0.299064 | 0.260303 | 0.250173 | 0.285012 | 0.255159 |
| **H(N2)** | 0.311222 | 0.267779 | 0.229591 | 0.217116 | 0.325842 | 0.311153 |
| **N1** | -0.81139 | -0.63962 | -0.65729 | -0.55094 | -0.37592 | -0.25432 |
| **H(C3)** | 0.187006 | 0.152413 | 0.159854 | 0.159968 | 0.236668 | 0.198202 |
| **H(N1)** | 0.356147 | 0.300978 | 0.294245 | 0.268631 | 0.386936 | 0.333406 |
| **S** | 1.668134 | 1.228058 | 1.489285 | 1.139515 | 0.648131 | 0.363303 |
| **O5** | -0.67181 | -0.51954 | -0.64369 | -0.49175 | -0.11204 | -0.0916 |
| **O4** | -0.71585 | -0.56654 | -0.67576 | -0.53054 | -0.26069 | -0.13145 |
| **C5** | -0.39738 | -0.21817 | -0.43046 | -0.37858 | -0.56678 | -0.24131 |
| **C11** | -0.08866 | -0.07635 | -0.01179 | -0.02344 | -0.14696 | -0.06688 |
| **C10** | -0.17033 | -0.1179 | -0.08151 | -0.0604 | -0.74186 | -0.54483 |
| **C8** | 0.016401 | 0.130288 | -0.10234 | -0.09452 | 0.437244 | 0.717442 |
| **C7** | -0.15926 | -0.11612 | -0.10054 | -0.07189 | -0.17943 | -0.4296 |
| **C6** | -0.06929 | -0.05589 | 0.039442 | 0.027029 | -0.07132 | -0.39007 |
| **H(C11)** | 0.214915 | 0.141076 | 0.146369 | 0.135208 | 0.298032 | 0.236517 |
| **H(C10)** | 0.163426 | 0.097045 | 0.102344 | 0.099803 | 0.198442 | 0.156629 |
| **H(C7)** | 0.162428 | 0.096695 | 0.100775 | 0.098617 | 0.233969 | 0.195233 |
| **H(C6)** | 0.189798 | 0.122962 | 0.123504 | 0.115539 | 0.240131 | 0.236754 |
| **C9** | -0.3491 | -0.38318 | -0.17494 | -0.25578 | -0.47524 | -0.44211 |
| **H(C9)** | 0.132342 | 0.1209 | 0.101191 | 0.114383 | 0.161457 | 0.148994 |
| **H(C9)** | 0.142579 | 0.126797 | 0.118527 | 0.128822 | 0.167326 | 0.149274 |
| **H(C9)** | 0.142474 | 0.137883 | 0.118213 | 0.135161 | 0.164758 | 0.174111 |

Tablo A. 17. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde APT atomik yük değerleri

| APT Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NTLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | 0.387436 | 0.307072 | 0.387157 | 0.298978 | 0.381013 | 0.286791 |
| **C3** | -0.01514 | -0.05016 | -0.01262 | -0.05686 | -0.00552 | -0.0603 |
| **C4** | 1.203726 | 0.969131 | 1.198572 | 0.982241 | 1.212302 | 1.062862 |
| **H(C2)** | -0.02209 | -0.02405 | -0.02258 | -0.0191 | -0.01766 | 0.000744 |
| **H(C3)** | 0.02248 | 0.022324 | 0.021078 | 0.024084 | 0.019172 | 0.05695 |
| **C1** | 1.299654 | 1.088711 | 1.31523 | 1.117267 | 1.321042 | 1.113139 |
| **O2** | -0.86891 | -0.71461 | -0.87755 | -0.73084 | -0.88549 | -0.73143 |
| **O1** | -0.84259 | -0.71077 | -0.83823 | -0.72082 | -0.84414 | -0.74959 |
| **H(O1)** | 0.360828 | 0.303763 | 0.352782 | 0.306037 | 0.352716 | 0.302015 |
| **O3** | -0.8977 | -0.72839 | -0.90431 | -0.74646 | -0.91946 | -0.80388 |
| **N2** | -0.83844 | -0.70412 | -0.80105 | -0.68804 | -0.79746 | -0.69941 |
| **H(N2)** | 0.293214 | 0.288018 | 0.280383 | 0.281134 | 0.276434 | 0.225094 |
| **H(N2)** | 0.246945 | 0.212017 | 0.233438 | 0.208673 | 0.232629 | 0.210102 |
| **N1** | -0.98346 | -0.84807 | -0.97226 | -0.85367 | -0.95731 | -0.84111 |
| **H(C3)** | 0.023672 | 0.026303 | 0.023446 | 0.031722 | 0.023046 | 0.005709 |
| **H(N1)** | 0.233821 | 0.203317 | 0.226337 | 0.202096 | 0.219587 | 0.20508 |
| **S** | 2.521309 | 2.181875 | 2.560545 | 2.236917 | 2.537758 | 2.254716 |
| **O5** | -0.99233 | -0.82475 | -1.02014 | -0.85682 | -1.01539 | -0.88536 |
| **O4** | -1.01227 | -0.87231 | -1.03667 | -0.89867 | -1.01974 | -0.86977 |
| **C5** | -0.36237 | -0.30433 | -0.35956 | -0.30129 | -0.34687 | -0.26833 |
| **C11** | 0.067691 | 0.006313 | 0.066453 | 0.001855 | 0.057236 | -0.00842 |
| **C10** | -0.1792 | -0.09941 | -0.18482 | -0.11048 | -0.19014 | -0.11895 |
| **C8** | 0.211405 | 0.174261 | 0.209505 | 0.168349 | 0.213473 | 0.162929 |
| **C7** | -0.16443 | -0.09971 | -0.16915 | -0.10775 | -0.17826 | -0.11456 |
| **C6** | 0.045503 | -0.00259 | 0.045299 | -0.00665 | 0.03972 | -0.03628 |
| **H(C11)** | 0.092805 | 0.088851 | 0.094304 | 0.09478 | 0.094969 | 0.089367 |
| **H(C10)** | 0.028255 | 0.017863 | 0.032643 | 0.027213 | 0.036582 | 0.024349 |
| **H(C7)** | 0.029126 | 0.019921 | 0.033302 | 0.029126 | 0.036592 | 0.032414 |
| **H(C6)** | 0.067456 | 0.064724 | 0.071012 | 0.071631 | 0.072862 | 0.144299 |
| **C9** | 0.126696 | 0.056721 | 0.122763 | 0.047071 | 0.118649 | 0.052774 |
| **H(C9)** | -0.02055 | -0.00985 | -0.01872 | -0.0052 | -0.01804 | -0.01075 |
| **H(C9)** | -0.03218 | -0.01391 | -0.02914 | -0.01132 | -0.02592 | -0.00962 |
| **H(C9)** | -0.03036 | -0.02415 | -0.02747 | -0.01521 | -0.0244 | -0.02157 |

Tablo A. 18. NTLAS molekülü için HF ve B3LYP metotları ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) temel setlerinde hesaplanan e biriminde NBO atomik yük değerleri

| NBO Atomik Yükleri | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NTLAS** | **6-31 G(DP)** | | **6-311 G(DP)** | | **6-311 ++G(DP)** | |
| **Atom** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** | **HF** | **B3LYP** |
| **C2** | -0.13145 | -0.1688 | -0.06261 | -0.10867 | -0.06783 | -0.11339 |
| **C3** | -0.53839 | -0.56331 | -0.4355 | -0.47991 | -0.43265 | -0.47396 |
| **C4** | 0.85002 | 0.69223 | 0.84862 | 0.69943 | 0.8243 | 0.67295 |
| **H(C2)** | 0.26357 | 0.27681 | 0.20054 | 0.2263 | 0.20838 | 0.24429 |
| **H(C3)** | 0.25497 | 0.26469 | 0.2013 | 0.22255 | 0.20605 | 0.25862 |
| **C1** | 1.01026 | 0.84391 | 0.9935 | 0.84568 | 0.96952 | 0.8088 |
| **O2** | -0.70828 | -0.60456 | -0.69502 | -0.60501 | -0.68899 | -0.587 |
| **O1** | -0.77581 | -0.70071 | -0.7395 | -0.67706 | -0.73236 | -0.69657 |
| **H(O1)** | 0.52747 | 0.51422 | 0.49436 | 0.48736 | 0.49535 | 0.49092 |
| **O3** | -0.73492 | -0.62848 | -0.72439 | -0.63163 | -0.72098 | -0.62499 |
| **N2** | -0.9289 | -0.86746 | -0.85265 | -0.80344 | -0.85157 | -0.80947 |
| **H(N2)** | 0.43635 | 0.43436 | 0.39776 | 0.40667 | 0.40212 | 0.39262 |
| **H(N2)** | 0.422 | 0.41557 | 0.38198 | 0.38273 | 0.38582 | 0.39827 |
| **N1** | -0.99954 | -0.92934 | -0.92476 | -0.87594 | -0.93342 | -0.88801 |
| **H(C3)** | 0.27004 | 0.28105 | 0.21587 | 0.23845 | 0.22322 | 0.22363 |
| **H(N1)** | 0.46053 | 0.44733 | 0.41767 | 0.41406 | 0.42122 | 0.41939 |
| **S** | 2.62317 | 2.34143 | 2.45991 | 2.2171 | 2.45117 | 2.20092 |
| **O5** | -1.06849 | -0.94491 | -1.0315 | -0.92364 | -1.021 | -0.91314 |
| **O4** | -1.08202 | -0.9672 | -1.04686 | -0.94923 | -1.03745 | -0.92251 |
| **C5** | -0.40981 | -0.3495 | -0.35131 | -0.28759 | -0.36135 | -0.28512 |
| **C11** | -0.16143 | -0.2043 | -0.11942 | -0.17391 | -0.12068 | -0.17797 |
| **C10** | -0.25045 | -0.22974 | -0.2148 | -0.19864 | -0.21452 | -0.20205 |
| **C8** | 0.02423 | -0.00166 | 0.04568 | 0.01628 | 0.0347 | -0.00321 |
| **C7** | -0.24511 | -0.2283 | -0.20801 | -0.1957 | -0.20821 | -0.19461 |
| **C6** | -0.16111 | -0.2012 | -0.11902 | -0.16888 | -0.11893 | -0.17439 |
| **H(C11)** | 0.26885 | 0.27364 | 0.22403 | 0.23711 | 0.22814 | 0.23743 |
| **H(C10)** | 0.24003 | 0.24661 | 0.19487 | 0.20766 | 0.19797 | 0.20665 |
| **H(C7)** | 0.23922 | 0.24646 | 0.19404 | 0.20743 | 0.19709 | 0.20926 |
| **H(C6)** | 0.25567 | 0.26311 | 0.21033 | 0.22503 | 0.21452 | 0.25662 |
| **C9** | -0.65993 | -0.70468 | -0.51287 | -0.58752 | -0.5202 | -0.59215 |
| **H(C9)** | 0.23137 | 0.24674 | 0.18077 | 0.20564 | 0.18527 | 0.20876 |
| **H(C9)** | 0.23898 | 0.25019 | 0.18856 | 0.21209 | 0.19268 | 0.21216 |
| **H(C9)** | 0.23892 | 0.25577 | 0.18843 | 0.21521 | 0.19263 | 0.21723 |

Tablo A. 19. Asparajin içeren moleküllerin 6-311++G(d,p) temel setinde B3LYP metodu ile hesaplanan e biriminde Asparajin atomlarının sahip olduğu Mulliken, APT ve NBO atomik yük değerleri

| Atom | Atomik Yük | LALT | LASN | LASP | LASPC | LSLAS | NPLAS | NTLAS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C1 | Mulliken | -0,02898 | -0,15369 | -0,074007 | -0,18323 | -0,75346 | 0,053892 | -0,16991 |
| | APT | 1,273497 | 1,10391 | 1,096494 | 1,153194 | 1,11087 | 1,111857 | 1,113139 |
| | NBO | 0,78716 | 0,8038 | 0,79987 | 0,80165 | 0,75286 | 0,8122 | 0,8088 |
| C2 | Mulliken | 0,060655 | -0,34913 | -0,532885 | -0,23318 | 0,423491 | -0,56613 | -0,12947 |
| | APT | 0,227714 | 0,224269 | 0,213549 | 0,177776 | 0,251171 | 0,307509 | 0,286791 |
| | NBO | -0,10555 | -0,11052 | -0,10341 | -0,1069 | -0,09584 | -0,1091 | -0,11339 |
| C3 | Mulliken | -0,53705 | -0,15794 | -0,058714 | -0,1373 | -0,66625 | -0,19902 | -0,39299 |
| | APT | -0,051014 | -0,04184 | -0,044734 | -0,06792 | -0,04516 | -0,0904 | -0,0603 |
| | NBO | -0,48724 | -0,48725 | -0,49045 | -0,49933 | -0,47204 | -0,47666 | -0,47396 |
| C4 | Mulliken | 0,009007 | 0,018265 | -0,060034 | -0,16434 | 0,04516 | 0,014594 | 0,053323 |
| | APT | 0,998837 | 1,071335 | 1,125853 | 1,015346 | 1,135482 | 1,010843 | 1,062862 |
| | NBO | 0,68194 | 0,67629 | 0,6797 | 0,66873 | 0,67399 | 0,65391 | 0,67295 |
| O1 | Mulliken | -0,54108 | -0,14448 | -0,054681 | -0,13511 | -0,27394 | -0,10556 | -0,17032 |
| | APT | -1,194048 | -0,71642 | -0,809635 | -0,70847 | -1,0283 | -0,72783 | -0,74959 |
| | NBO | -0,80639 | -0,69009 | -0,66987 | -0,66847 | -0,80063 | -0,67551 | -0,69657 |
| O2 | Mulliken | -0,35623 | -0,26901 | -0,221758 | -0,25295 | -0,21897 | -0,22984 | -0,24201 |
| | APT | -0,891027 | -0,75394 | -0,715056 | -0,75143 | -0,86179 | -0,71682 | -0,73143 |
| | NBO | -0,69047 | -0,59787 | -0,59805 | -0,59736 | -0,70327 | -0,58993 | -0,587 |
| O3 | Mulliken | -0,35364 | -0,31459 | -0,343267 | -0,32267 | -0,35609 | -0,30801 | -0,33475 |
| | APT | -0,830211 | -0,79892 | -1,042897 | -0,81025 | -0,85628 | -0,79162 | -0,80388 |
| | NBO | -0,67709 | -0,64715 | -0,69519 | -0,67621 | -0,6531 | -0,63094 | -0,62499 |
| N1 | Mulliken | -0,39318 | -0,55251 | -0,322769 | -0,44213 | -0,11041 | -0,00367 | -0,25432 |
| | APT | -0,447996 | -0,58393 | -0,510602 | -0,45848 | -0,75444 | -0,84585 | -0,84111 |
| | NBO | -0,73517 | -0,84854 | -0,75291 | -0,72132 | -0,61379 | -0,88194 | -0,88801 |
| N2 | Mulliken | -0,20322 | -0,32761 | -0,447546 | -0,27644 | -0,30685 | -0,36803 | -0,3344 |
| | APT | -0,674865 | -0,71616 | -0,81474 | -0,69669 | -0,73796 | -0,6967 | -0,69941 |
| | NBO | -0,76807 | -0,79408 | -0,72525 | -0,77256 | -0,79165 | -0,80821 | -0,80947 |

# ÖZGEÇMİŞ

Dilek KUZALİÇ BÜRÜCÜ 24.01.1979 yılında Eskişehir'in Okçu köyünde doğdu. İlkokulu kendi köyünde –her köy ziyaretinde harabe halini görerek içi burkulan ufacık okulunda- karma sınıf eğitiminde (öğretmen ve mekan eksikliğinden tüm ilkokulun birinci, ikinci, üçüncü sınıfları ve dördüncü, beşinci sınıfların birlikte okuduğu sadece iki derslikten oluşan, sıcacık bir eğitim şekli) tamamladı. Ortaokul yıllarında üzerine uygulanan net kuvvetin büyüklüğü nedeniyle hayli büyük yerdeğiştirme vektörlerine sahip olarak, Sakarya'da başladığı eğitimine doğduğu köyde devam edip, İstanbul'un Çatalca ilçesinde sona erdirerek kısa sürede toplam üç ilde eğitim almış oldu. Lise eğitimini de Çatalca'da 1997 yılında tamamladı. Hayli sancılı olan üniversite başlangıcında sağlık bölümlerinden sanat bölümlerine kadar geniş bir yelpazede savrularak kendine göre bir alana yıllarca karar veremedi. Bu savrulmanın yarattığı hayatın amacını sorgulama döneminde ise evrenin kurallarını ve işleyişini anladığında hayatın da daha anlamlı olacağına inanarak, 2000-2005 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fizik bölümünde lisans eğitiminde devam etti. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi'nde Katıhal Fiziği alanında başladığı yüksek lisans eğitiminden 2009 yılında mezun oldu. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi'nde Atom ve Molekül Fiziği alanında doktora eğitimine başladı.

2008 yılından itibaren Beykent Üniversitesi'nde tüm mühendislik bölümlerine mekanik ve elektrik manyetizma laboratuvarlarını yaptırmaktadır.