



Atıf/Citation: Z. DEMİRCİOĞLU, C. C. ERSANLI, “(±)-(1SR,8RS,10RS)-9,9,10-Tribromtrisiklo [6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeka-2,4,6-trien Molekülünün Hesaplamalı Kimya Yöntemiyle Lokal ve Global Kimyasal Aktivite ve DNA Bazları ile Yük Transferinin Tayini”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 14, 165-178, 2019.

## (±)-(1SR,8RS,10RS)-9,9,10-Tribromtrisiklo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeka-2,4,6-trien Molekülünün Hesaplamalı Kimya Yöntemiyle Lokal ve Global Kimyasal Aktivite ve DNA Bazları ile Yük Transferinin Tayini

Zeynep DEMİRCİOĞLU\*<sup>1</sup>, Cem Cüneyt ERSANLI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Sinop Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 5700, Sinop, Türkiye*

\*yazışılan yazar e-posta: [zdemircioglu@sinop.edu.tr](mailto:zdemircioglu@sinop.edu.tr)

(Alınış: 20.03.2019, Kabul: 15.05.2019, Yayınlanma: 31.05.2019)

**Özet:** Moleküler yapıya ait tüm kuramsal hesaplamalar Gaussian 09 program kullanılarak B3LYP yoğunluk fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) baz seti ile hesaplanmıştır. Bu çalışmanın amacı lokal ve global kimyasal aktivite parametrelerini inceleyerek yapının elektrofilik ve nükleofilik doğasını anlamaktır. Elektrofilik ve nükleofilik doğa, sertlik ve yumuşaklık parametreleri, MEP, net yükler (MPA ve NPA) ve Fukui fonksiyonları ile belirlenmektedir. Kuantum kimyasına ait moleküler sistemlerde NBO analizi, stabilizasyon enerjisi  $E^{(2)}$ , konjüge etkileşimler veya yük transferini incelemek için etkin bir yöntemdir. ECT (elektrofilik-bazlı yük transferi) yönteminde DNA bazları ve çalışılan molecule ait yük geçişleri  $\Delta N$  yük transfer parametresi hesaplanarak belirlenmektedir. Bunların yanısıra, yapıya ait lineer olmayan optik, (Non Linear Optical, NLO), özellikler dipol moment, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik parametreleri ile belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** YFK, Hirshfeld yüzey analizi, Elektrofilik ve nükleofilik doğa, DNA ve ECT

### Calculations of Charge Transfer with DNA bases and Local and Global Chemical Activity by Computational Chemistry Method of (±)-(1SR,8RS,10RS)-9,9,10-Tribromotricyclo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene

**Abstract:** All the theoretical calculations of molecular structure were calculated by Gaussian 09 program with B3LYP density functional model with 6-311G(d,p) basis set. The aim of this paper is survey the local and global chemical activity parameters to identify the electrophilic and nucleophilic nature of title compound. Electrophilic and nucleophilic nature is determined by hardness and softness parameters, MEP, net charges (MPA and NPA), Fukui functions. In the molecular systems of quantum chemistry, NBO analysis is used to examine the stabilization energy of  $E^{(2)}$ , conjugate interactions and charge transfer. ECT (electrophilicity-based charge transfer) method examines the electrophilic and nucleophilic nature of the molecule and DNA bases, taking into account their interactions with  $\Delta N$ , (charge transfer), parameter. Also, the nonlinear optical properties (NLO) were determined by dipol moment, polarizability and first order hyperpolarizability parameters.

**Keywords:** DFT, Hirshfeld surface analysis, Electrophilic and nucleophilic nature, DNA and ECT

## 1. Giriş

Polimerik malzemeler ve sentetik lifler yoğun olarak birçok alanda kullanılır. Yanmayan veya alev geciktiren polimerlere olan talep endüstride oldukça fazladır. Bu alev geciktirici ürünlerden bazıları, polibrominedifenileterler, heksabromosiklododekan, tetrabromobisfenol gibi bromlu organik bileşikler içerir. Böcek ilaçları, plastikler, yangın geciktiriciler ve farmasötik kimyasallar gibi yüksek oranda brom içeren benzonorbordien türevi bileşiklerin sayısız endüstriyel uygulama alanı bulunmaktadır.  $(\pm)$ -(1*SR*,8*RS*,10*RS*)-9,9,10-Tribromtrisiklo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeka-2,4,6-trien kristali sentezlenerek X-ışını kırınım yöntemi ile yapının geometrik parametreleri, hidrojen bağı ve kristal yapıyı meydana getiren etkileşimleri Ercan ve ark. incelemiştir, [1]. Son yıllarda hesaplamalı yöntemler moleküler seviyedeki davranışların aydınlatılmasında ve tahmin edilmesinde sıkça kullanılmaktadır. Bu sayede moleküllerin davranışları deney yapılmadan tahmin edilebilmektedir. YFK moleküllerin enerji, dipol moment, geometrik parametreler, sertlik ve yumuşaklık parametresi ve kimyasal aktivite hesaplamalarında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. YFK modelinde ise tam dalga fonksiyonlarının bilinmesi ideal çok elektronlu sisteme uyan bir hamiltoniyen ile başlar. Çözüm moleküler sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilerek bulunur. Optimizasyon ile yapının en kararlı haline ulaşılır. Optimizasyon sonucunda yapıya ait seçilen yöntemin ve baz setinin uygunluğu X-ışını kırınım deneyi ile elde edilen geometrik parametrelerin kuramsal veriler ile uyumu sonucunda tayin edilir. Bu kapsamda literatürde teorik hesaplamaları henüz mevcut olmayan  $(\pm)$ -(1*SR*,8*RS*,10*RS*)-9,9,10-tribromtrisiklo[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]undeka-2,4,6-trien bileşiğinin literatüre kazandırılması için kuramsal hesaplamalı kimya yöntemi kullanılarak ayrıntılı bir kimyasal aktivite tayini çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada daha önceden X-ışını kırınım deneyi çalışması yapılan yapıya ait kuramsal hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Kuramının, (YFK), Lee-Yang-Parr, (LYP), korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli olan B3LYP ve 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Optimizasyon sonucunda çalışılan yapıya ait YFK/B3LYP/6-311G(d,p) sonuçları X-ışını kırınımı deneyi geometrik parametre verilerini başarılı bir şekilde temsil etmiştir. Yapının en kararlı hali elde edildikten sonra enerjiden elde edilen özellikler olan elektrofilik ve nükleofilik doğa lokal ve global kimyasal aktivite hesaplamaları ile belirlenmiştir. Hirshfeld yüzey analizi yöntemiyle moleküller arası etkileşimler, atomların birbiriyle olan etkileşimlerinin % katkısı parmak izi tayini ve toplam yüzey haritalarının gösterimi yapılmaktadır. Öncü moleküler orbitaller olan HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanan sertlik ve yumuşaklık parametreleri ile global kimyasal aktivite verileri elde edilirken Fukui fonksiyon analizi, Mulliken popülasyon ve doğal popülasyon net yük değerleri ve moleküler elektrostatik potansiyel harita analizi ile de lokal kimyasal aktivite verilerine ulaşılmaktadır. Böylece yapının elektrofilik ve nükleofilik yatkınlığı belirlenmektedir. DNA bazlarının (adenin, guanin, sitozin ve timin) molekül ile etkileşimi ECT (elektrofilik-bazlı yük transferi) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve yapılara ait yük geçiş durumları incelenmiştir. Bunlara ile olarak doğal bağ orbital, (Natural Bonding Orbital, NBO), analizi ile hiperkonjugatif etkileşim enerjileri  $E^{(2)}$ , (stabilizasyon enerjisi), donör ve akseptör doluluk oranları ve geniş durumları belirlenmiştir. İkinci dereceden lineer olmayan optik, (Non Linear Optical, NLO), özellikler yapının kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik parametrelerini hesaplayarak optik bir materyal olma eğilimini incelemek amacıyla yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Method

Hesaplamalı kimya alanında en çok tercih edilen ve kullanılan yöntem yoğunluk fonksiyonel kuramıdır, (YFK). YFK çok büyük moleküllerin enerji değerlerinin ve moleküllerin geometrik parametrelerinin hesaplanmasında kullanışlı bir yöntemdir. YFK modelinde tam dalga fonksiyonlarının bilinmesi ideal çok elektronlu sisteme uyan bir hamiltoniyenle başlar. YFK'ya ait tüm hesaplamalar Gaussian09 programı kullanılarak elde edilmiştir, [2]. Çözüm moleküler sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilerek bulunur. Optimizasyon ile yapının en kararlı haline ulaşılır. Optimizasyon sonucunda yapıya ait seçilen yöntemin ve baz setinin uygunluğu X-ışını kırınım deneyi ile elde edilen geometrik parametrelerin kuramsal veriler ile uyumu sonucunda tayin edilir. Bu anlamda optimizasyon sonucunda çalışılan yapıya ait YFK/B3LYP/6-311G(d,p) sonuçları X-ışını kırınımı geometrik parametre verilerini başarılı bir şekilde temsil etmiştir. Optimize edilen yapının enerjisi üzerinden yapılan hesaplamalar ile lokal ve kimyasal aktivite verileri hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra Hirshfeld yüzey analizi ile elde edilen  $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$  haritalarının görsel olarak gösterimi, atomların % etkileşimleri ve 2-boyutlu parmak izi tayini *Crystal Explorer 3.1* programı kullanılarak elde edilmiştir, [3].

### 3. Sonuçlar

#### 3.1. Optimize Yapı

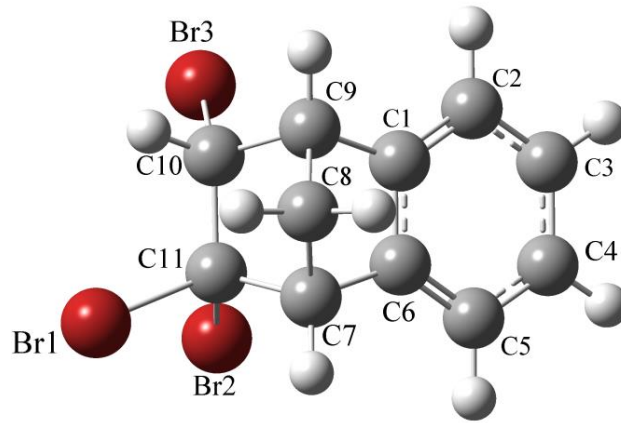
Moleküler yapıya ait kristalografik veriler Ersanlı ve ark. yapmış olduğu çalışmada ayrıntılı olarak verilmiştir, [1]. Bazı seçilen bağ uzunluğu, bağ açısı ve burulma açısına ait X-ışını kırınımı ve YFK/B3LYP/6-311G(d,p) verileri karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Çalışılan yapıya ait deneysel ve kuramsal geometrik parametre verileri

<b>Bağ Uzunluğu (Å), Bağ açısı (°) ve Burulma açısı (°)</b>	<b>X-ışını kırınımı<sup>[1]</sup></b>	<b>YFK/B3LYP/6-311G(d,p)</b>
Br1-C11	1.940(4)	1.9695
Br2-C11	1.934(4)	1.9346
Br3-C10	1.935(4)	1.9343
C1-C6	1.389(5)	1.3893
C6-C7	1.502(5)	1.5025
C7-C8	1.550(6)	1.5496
C8-C9	1.524(6)	1.5242
C7-C11	1.552(6)	1.5517
C10-C11	1.576(6)	1.5765
C7-C8-C9	94.6(3)	94.5730
Br1-C11-Br2	106.16(19)	106.1548
Br3-C10-C9	113.5(3)	113.4778
Br2-C11-C10	116.9(3)	116.8350
C5-C6-C7	131.8(7)	131.8582
C6-C1-C9-C8	32.8(4)	32.8006
C1-C9-C8-C7	-50.7(4)	-50.6640
C7-C11-C10-C9	3.0(4)	2.9556

YFK'ya ait geometrik parametrelerin X-ışını kırınımı verileri ile oldukça iyi bir uyuma sahip olması optimizasyonda kullanılan yöntemin ve baz setinin güvenilirliğini ortaya koymuştur. Beklendiği üzere deneysel ve kuramsal sonuçlarda gözlenen ufak farklılıklar

kuramsal hesaplamaların yapıyı gaz fazında yalıtılmış ortamda ve hiçbir etkileşimi dikkate almayan bir formda hesaplamasından kaynaklanmaktadır.



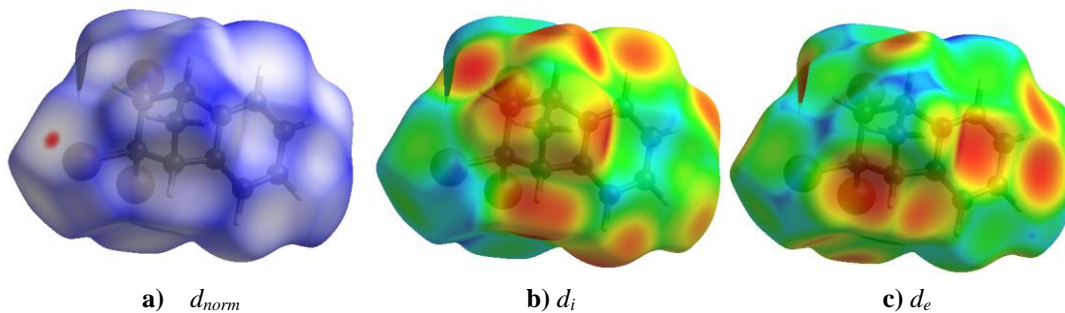
Şekil 1. Çalışılan yapıya ait optimize yapı görünümü

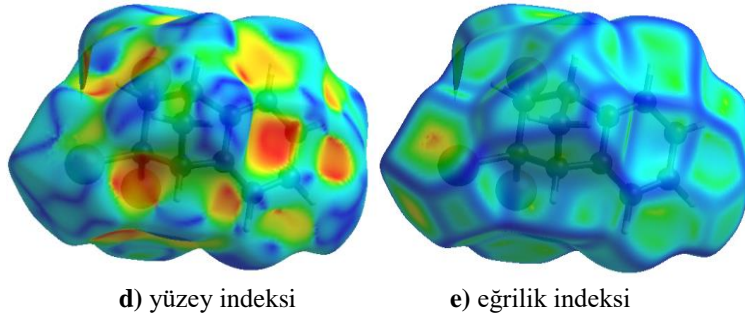
### 3.2. Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld yüzey analizi ile moleküller arası etkileşiminin yüzeye olan etkisi, renk kodları ile görsel hale dönüştürülerek yüzey haritaları oluşturulmaktadır. Bunun yanısıra 2-boyutlu parmak izi gösterimi ile atomların etkileşimlerinin yüzde katkısını hesaplamaktadır.  $d_e$  parametresi Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın çekirdeğe olan uzaklık,  $d_i$  ise yüzeyin içindeki en yakın çekirdeğe karşılık gelen uzaklıktır. Normalize temas mesafesi  $d_{norm}$  aşağıdaki eşitlikte görüldüğü üzere  $d_e$ ,  $d_i$  ve atomun Van der Waals yarıçapına bağlıdır.

$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (1)$$

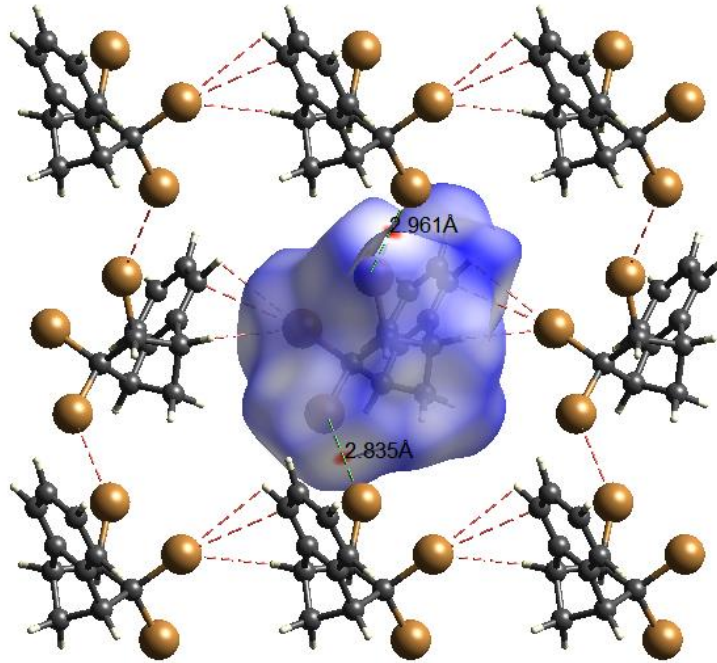
$d_{norm}$  eşitliği moleküller arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlar.  $d_{norm}$  kırmızı, beyaz ve mavirenkten oluşur. Eğer atomlar Van der Waals yarıçaplarının toplamından daha yakın moleküller arası bağ yapıyorlarsa, bu bağlar yüzey üzerinden kırmızı bir nokta ile verilir. Kırmızı ile görülen bölgeler yapıya ait moleküller arası etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Arıca, Van der Waals yarıçaplarının toplamından uzak ise mavi, yakın ise beyaz renk ile gösterilir [4].





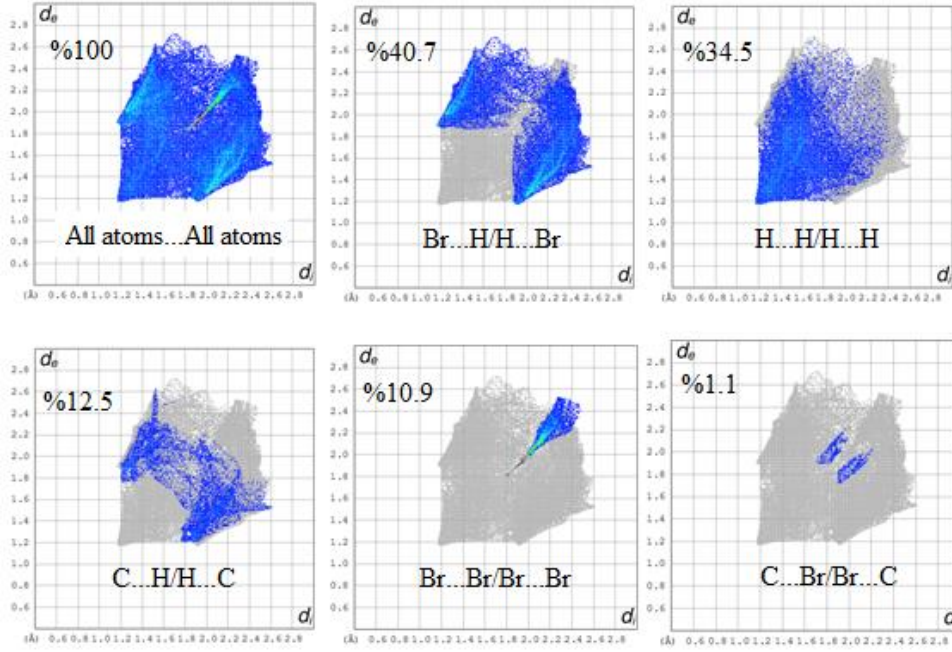
Şekil 2. Hirshfeld yüzeyine ait a)  $d_{norm}$ , b)  $d_i$ , c)  $d_e$ , d) yüzey indeksi ve e) eğrilik indeksi haritası

$d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , yüzey indeksi ve eğrilik indeksine ait haritalar Şekil 2’de verilmiştir.  $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$  yüzeylerine ait indisler sırasıyla -0.0354 ile 1.0672, 1.1792 ile 2.6336 ve 1.1799 ile 2.7386 aralığında elde edilmiştir. Şekil indeksi ve eğrilik indeksi ise sırasıyla -1 ile 1 ve -4 ile 4 aralığında gözlenmiştir (Şekil 2). Molekülün 3 boyutlu paket yapı görünümü  $d_{norm}$  yüzeyi üzerinde moleküller arası etkileşimler ve bağ etkileşim uzunlukları ile Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Moleküle ait  $d_{norm}$  yüzeyi üzerinde 3-boyutlu paket yapı görünümü

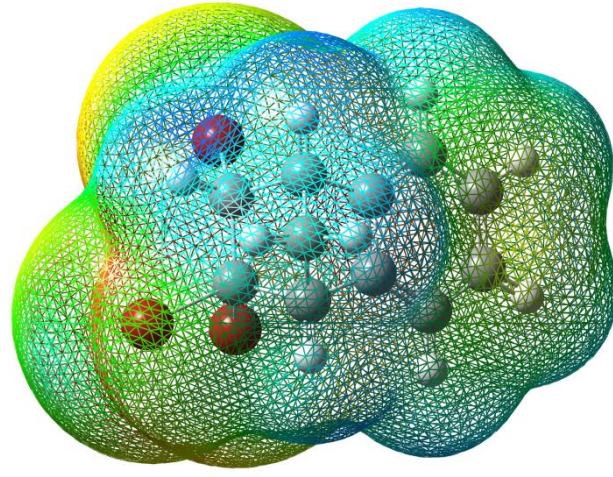
2-boyutlu parmak izine ait gösterim Şekil 4’de verilmiştir. Toplam Hirshfeld yüzeyine ait en büyük katkılar Br...H/H...Br (%40.7), H...H/H...H (%34.5), C...H/H...C (%12.5) ve Br...Br/Br...Br (%10.9) etkileşimlerine aittir.



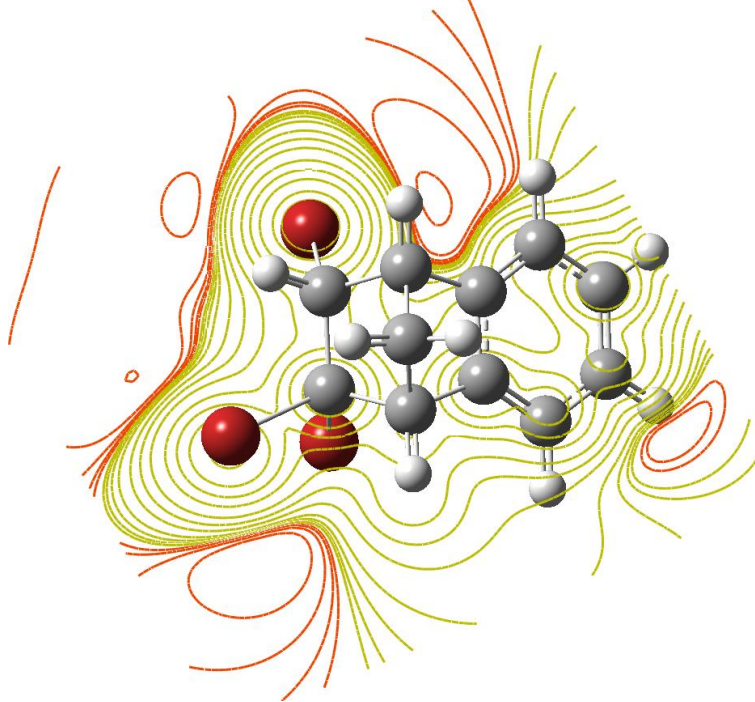
Şekil 4. Hirshfeld yüzeyine ait 2-boyutlu parmak izi gösterimi

### 3.3. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ya da bu elektrostatik potansiyel yüzeyleri üç boyutlu şekillerdir. Bu haritalar moleküllerin yük dağılımlarını gösterir ve değişken yük bölgesini görmemize olanak sağlar. Yük dağılımı bilgisi ise yüke bağlı özellikleri ve moleküllerin birbirleriyle etkileşimlerini belirlemek için kullanılır. MEP haritaları hesaplanmış elektron yoğunluğu yüzeyinin renkli kodlanmış resmidir, Şekil 4. En negatif potansiyel (molekülün tamamı üzerinden çekirdeğe göre elektron yoğunluğunun fazla olduğu bölge) kırmızıyla gösterilirken; en pozitif potansiyeli (kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölge) göstermek için mavi renk kullanılır, [5]. MEP haritaları moleküldeki elektrofil, (elektron seven), ve nükleofil, (çekirdek seven), tepkimelerin gerçekleşeceği bölgelerin tahmin edilebilmesinde ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Pozitif bölgeler nükleofilik tepkinirliği, negatif bölgeler ise elektrofilik tepkinirliği temsil etmektedir. MEP haritalarının yorumlanması molekülün kimyasal bağlanmadaki aktif bölgelerin tayini ve yeni kimyasalların sentezi aşamasında anahtar rol oynamaktadır, [6]. Şekil 4a'da görüldüğü üzere en negatif bölgeler Br atomları üzerinde yerleşirken, en pozitif bölgeler hidrojen atomları üzerinde konumlanmıştır. Br<sub>2</sub> ve Br<sub>3</sub> atomları üzerindeki sarıya kayma diğer en yüksek pozitif yüklü hidrojen atomlarının perdeleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Yapının elektrofilik baskın bölgeleri en negatif bölgeler üzerindeyken, nükleofilik atağa yakın bölgeler ise hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Şekil 4b'de ise MEP kontör dağılım haritasının (1000) bölgesi üzerindeki görünümü verilmiştir. Bu haritada negatif ve pozitif potansiyel çizgileri görülmektedir.



a) MEP



b) MEP kontör

Şekil 4. a) MEP yüzeyi ve b) MEP kontör yüzeyi

### 3.4. Fukui Fonksiyon (FF) Analizi

Fukui Fonsiyon, (FF), analizi moleküle ait lokal bölge aktivitesi belirlerken aynı zamanda kimyasal reaksiyonların anlaşılmasını sağlamaktadır. Fukui fonksiyonları elektron alıp verme eğilimi ve elektron yoğunluğunun değişimi ile açıklanmaktadır. Fukui fonksiyonuna ait hesaplanan değerler molekülde farklı atomlara ait reaktivitenin kalitatif tanımlayıcılarıdır, [7]. Çalışılan yapıya ait FF'ları NPA net yükleri kullanılarak hesaplanmıştır. Fukui fonksiyon analizi ile yapıya ait elektrofilik ve nükleofilik bölgeler çalışılan moleküle ait atomların lokal Fukui fonksiyon değerleri ile belirlenir.  $f_k^+(r)$  nükleofilik atağa,  $f_k^-(r)$  elektrofilik atağa ve  $f_k^0(r)$  serbest radikal atağa yakınlığı belirleyen parametrelerdir. Aşağıdaki bu fonksiyonlara ait eşitlikler verilmiştir.

$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N) \quad (2)$$

$$f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1) \quad (3)$$

$$f_k^0(r) = \frac{1}{2} [q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N - 1)] \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitlikte,  $q_k$  atomik yükleri,  $(N)$  nötr,  $(N+1)$  anyonik,  $(N-1)$  ise katyonik kimyasal bölgeye ait  $k$ 'nci atomik yükleri temsil etmektedir. Yapıya ait atomların elektrofilik ve nükleofilik doğasını belirleyen parametre ise  $\Delta f_k(r)$ 'dir. Nükleofilik ve elektrofilik FF farkı  $\Delta f_k(r) = [f_k^+(r) - f_k^-(r)]$  ile belirlenir. Eğer  $\Delta f_k(r) > 0$  ise nükleofilik yatkinlık,  $\Delta f_k(r) < 0$  ise elektrofilik yatkinlık baskındır. Tablo 2'den görüldüğü üzere elektrofilik bölgeler Br1, Br2, Br3, C1, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10 ve C11 atomları üzerinde, nükleofilik bölgeler ise C2 ve hidrojen atomları üzerinde yoğunlaşmıştır. Tablo 2'de görüldüğü üzere yapıya ait negatif Fukui fonksiyonları moleküle elektron eklendiğinde yoğunluğun azalacağını bunun aksine, elektron alındığında ise yoğunluğun artacağını ifade etmektedir. FF sonuçlarına göre moleküle elektrofilik özellikler nükleofilik ve nötr doğaya karşı daha baskındır. Bu sonuçlar net yük analizi, MEP ve kimyasal aktivite parametreleri ile oldukça iyi uyum içindedir.

**Tablo 2.** NPA net yükünden elde edilmiş Fukui fonksiyon analiz değerleri

Atom	$q_k^0$	$q_k^+$	$q_k^-$	$f_k^-$	$f_k^+$
C1	-0.02904	0.07318	-0.13228	0.10324	0.10222
C2	-0.19227	-0.20477	-0.18667	-0.00560	-0.00554
C3	-0.18422	-0.03735	-0.33222	0.14800	0.14687
C4	-0.18836	-0.09379	-0.28490	0.09654	0.09457
C5	-0.18863	-0.19704	-0.18083	-0.00780	-0.00841
C6	-0.03324	0.11085	-0.16724	0.13400	0.14325
C7	-0.26125	-0.27864	-0.27903	0.01778	0.01739
C8	-0.35749	-0.35342	-0.36338	0.00589	0.00407
C9	-0.23544	-0.24660	-0.22541	0.01003	-0.01116
C10	-0.27713	-0.29082	-0.26557	-0.01156	-0.01369
C11	-0.18922	-0.21558	-0.15922	-0.02300	-0.02636
Br1	-0.03853	-0.18937	0.11040	-0.14900	-0.15084
Br2	-0.10507	-0.22862	0.00948	-0.11455	-0.12355
Br3	-0.03614	-0.11628	0.00729	-0.07654	-0.08014

### 3.5. Lokal Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Net Yükler (MPA ve NPA)

Çalışılan yapıya ait net yükler Mulliken popülasyon, (MPA), ve doğal popülasyon, (NPA), analizi ile hesaplanmıştır. Her iki net yük analizi sonucunda elektrofilik ve nükleofilik bölge tayini yapılmıştır. Popülasyon analizi, bir dalga fonksiyonunu ya da elektron yoğunluğunu çekirdekdeki yüklere, bağ mertebelerine veya deneysel olarak elde edilemeyen başka bilgilere uygulayabilmek için matematiksel olarak bölüşüm yaparak ortaya koyan bir yöntemdir, [8, 9]. Atomik yükler, herhangi bir fiziksel niceliğe karşılık gelmediğinden deneysel olarak elde edilemezler. Verilen bir atomdaki yerleşmiş bütün atomik orbitallerden gelen katıklar o atomdaki elektron sayısını verecek biçimde toplanır. Burada farklı atomlar üzerindeki baz fonksiyonlarının katıklarının nasıl bölüşürüleceği önemli bir hal almaktadır. Mulliken, katkının iki atom arasında eşit olarak paylaşılmasını önermektedir, [10, 11]. Toplam yükün iki atom arasında eşit paylaşımı düşüncesi bazı elementlerin daha elektronegatif olmasını göz ardı etmektedir. Bu durumda Mulliken popülasyon analizi, bir orbitale ikiden daha çok elektron popülasyonunu atayabilir ve bir atoma iyonik olarak bağlı sistemlerde yük dağılımının eksik tahminine yol açar. Yapay ve tam doğru sonuçlar vermemesine rağmen nükleofilik, (elektronca zengin), ya da



elektrofilik, (elektronca fakir), atağa ve diğer moleküler etkileşimlere duyarlı bölgelerin tespitinde oldukça etkilidir. MPA ve NPA analizi, kimyasal tepkimedeki öncü bölgeleri, elektron yoğunluk dağılımı ve MEP hakkında ön bilgi sağlamaktadır. Yapıya ait en negatif yükler Br1, Br2, Br3, C1, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10 ve C11 atomları üzerinde, en pozitif yükler ise C2 ve hidrojen atomları üzerinde yerleşmiştir (Tablo 3).

**Tablo 3.** Çalışılan yapıya ait MPA ve NPA net yükleri

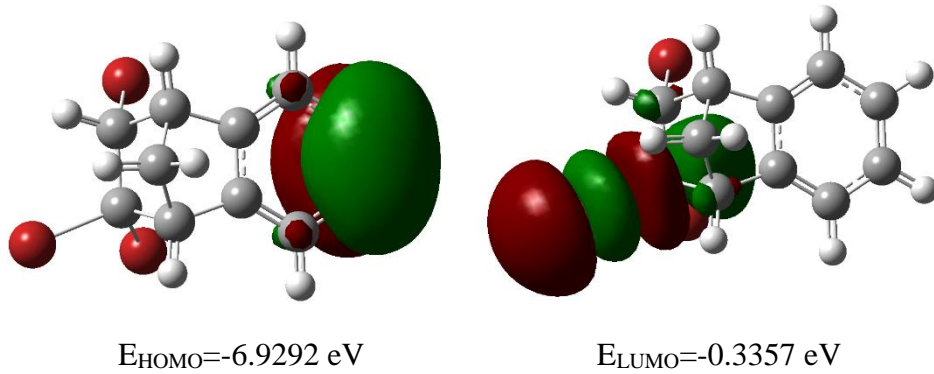
Atom	MPA	NPA	Atom	MPA	NPA
C1	-0.015511	-0.00464	C8	-0.159123	-0.31766
C2	0.012159	0.13516	C9	-0.117708	-0.16981
C3	-0.088205	-0.15634	C10	-0.128448	-0.21658
C4	-0.041114	-0.12348	C11	-0.354612	-0.19820
C5	-0.042060	-0.16346	Br1	0.011653	0.04800
C6	-0.051878	-0.02073	Br2	0.069528	0.10466
C7	-0.050431	-0.20476	Br3	-0.016800	0.03098
H2	0.089822	0.13572	H8A	0.142134	0.19414
H3	0.097977	0.17628	H8B	0.136812	0.18621
H4	0.097852	0.13728	H9	0.127370	0.17002
H5	0.090168	0.17580	H10	0.206500	0.17136
H7	0.142844	0.18038	...	...	...

### 3.6. Global Kimyasal Aktivite Hesaplamaları: Sertlik ve Yumuşaklık Parametreleri

Moleküler orbitaller sınır orbitalleri olarak adlandırılan molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali, (HOMO), ve en düşük enerjili boş moleküler orbitali, (LUMO), olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır. HOMO-LUMO aralığı yapının kararlılığının bir ölçüsüdür. Bu enerji aralığı birbirine ne kadar yakın olursa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Böylece enerji ne kadar küçükse reaktantların etkileşimi ve reaksiyona girmesi o kadar kolay olacaktır. Gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olan iyonizasyon enerjisi  $I = -E_{HOMO}$  ve gaz fazında moleküle bir elektron eklendiğinde yükselen enerji miktarı olan elektron ilgisi ise  $A = -E_{LUMO}$  olarak tanımlanır. Çalışılan moleküle ait HOMO ve LOMO yüzeyleri Şekil 6'da verilmiştir. Molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan sertlik değeri ise  $\eta = (I - A)/2$  ile verilir. Sertliğin tersi yumuşaklık parametresi ise  $S = I/(2\eta)$  ile temsil edilmektedir. Kimyasal sertliği yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşmemektedir, [12]. Sertlik ve yumuşaklık parametrelerine ek olarak moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden  $\chi = (I + A)/2$  ise Mulliken elektronegatiflik parametresi olarak tanımlanır. Bunlara ek olarak elektrofilik indeks  $w = \mu^2/(2\eta)$ , kimyasal potansiyel  $\mu = -(I + A)/2$  ve maksimum yük transfer parametresi ise  $\Delta N_{max} = (I + A)/2(I - A)$  ile hesaplanmıştır. Yapıya ait  $E_{HOMO} = -6.9292$  eV,  $E_{LUMO} = -0.3357$  eV ve  $\Delta E = 6.5935$  eV olarak bulunmuştur. Yapının oldukça yüksek enerji aralığına, yüksek sertlik ( $\eta = 3.2967$  eV) ve düşük yumuşaklık parametresine ( $S = 0.1516$  eV) sahip olması düşük kimyasal aktivite ve yüksek kinetik stabilite ile oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Yapıya ait diğer sertlik ve yumuşaklık parametreleri Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Çalışılan yapıya ait global kimyasal aktivite, sertlik ve yumuşaklık parametre değerleri  
YFK/B3LYP/6-311G(d,p) (eV)

$E_{HOMO}$	-6.9292
$E_{LUMO}$	-0.3357
İyonizasyon enerjisi ( $I$ )	6.9292
Elektron ilgisi ( $A$ )	0.3357
Enerji aralığı ( $\Delta E$ )	6.5935
Elektronegatiflik ( $\chi$ )	3.6324
Kimyasal potansiyel ( $\mu$ )	-3.6324
Kimyasal sertlik ( $\eta$ )	3.2967
Kimyasal yumuşaklık ( $s$ )	0.1516
Elektrofilik indeks ( $w$ )	2.000
Maksimum yük transfer ( $\Delta N_{max}$ )	0.550



Şekil 6. Çalışılan moleküle ait HOMO ve LUMO yüzey şekil görünümü

### 3.7. DNA Bazları ile Elektrofilik-Merkezli Yük Transferi Methodu (ECT)

Elektrofilik-merkezli yük transfer, (Electrophilic Charge Transfer, ECT) methodu incelenen molekül ve DNA bazlarının, (adenin, guanin, sitozin ve timin), elektrofilik ve nükleofilik davranışlarını ortaya koyan önemli fiziksel ve kimyasal bir fonksiyondur, [13]. Hesaplanan ECT değeri sıfırdan büyükse, yükler bazdan fonksiyonel gruba akmaktadır. Bunun aksine, ECT değeri sıfırdan küçük ise, yükler fonksiyonel gruptan baz yapısına hareket etme eğilimindedir.  $N$  elektronlu nötr gruba ait geometriler nötr, anyonik ve kationik durum için iyonizasyon potansiyel enerjisi  $IP = [E(N-1) - E(N)]$  ve elektron çekim enerjisi  $EA = [E(N) - E(N+1)]$  ile hesaplanmaktadır. ECT değerini etkileşen sistemlerin  $\Delta N_{max}$  farkları belirlemektedir. İncelenen molekülü A, DNA bazlarını B olarak ele alırsak,  $ECT > 0$  olduğunda yük geçişi B'den A'ya;  $ECT < 0$  olduğunda ise A' dan B' ye olmaktadır. Yük transferi ile ilgili eşitlikler:

$$ECT = (\Delta N_{max})_A - (\Delta N_{max})_B \quad (5)$$

$$(\Delta N_{max})_A = \mu_A / \eta_A \text{ ve } (\Delta N_{max})_B = \mu_B / \eta_B \quad (6)$$

olarak verilir. Hesaplanan ECT değerleri adenin, sitozin, guanin ve timin için sırasıyla 0.2644, 0.2244, 0.3564 ve -0.4060 olarak bulunmuştur, (Tablo 5). Bu sonuçlar  $ECT > 0$  değerlerinde adenin, sitozin ve guanin DNA bazlarından çalışılan yapıya yük geçişi olduğunu ifade etmektedir. Bunun aksine  $ECT < 0$  olan timin DNA bazına ise molekülden yük transferi olmaktadır. Bu sebeple, adenin, sitozin ve guanin DNA bazlarında elektron verici, (elektrofilik), incelenen molekül ise elektron alıcı, (nükleofilik), bir doğaya sahip olduğu öngörülmüştür. Hesaplanan sonuçlara göre molekül guanin DNA bazı ile en çok etkileşime sahiptir.

Tablo 5. Molekül ve DNA bazlarına ait hesaplanan DNA/ECT değerleri

Molekül ve	$IP$	$EA$	$\mu$	$\eta$	$\Delta N_{max}$
------------	------	------	-------	--------	------------------

DNA Bazları	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
Molekül	-0.001036	0.3145	-0.15673	-0.157768	0.9934
Adenin	-1.271	8.144	-3.436	-4.708	0.729
<b>ECT=0.2644</b>					
Sitozin	-1.115	8.568	-3.726	-4.841	0.769
<b>ECT=0.2244</b>					
Guanin	-1.709	7.719	-3.004	-4.714	0.637
<b>ECT=0.3564</b>					
Timin	1.627	9.745	-5.686	-4.059	1.400
<b>ECT=-0.4060</b>					

### 3.8. Doğal Bağ Orbital (NBO) Analizi

Moleküler etkileşimleri daha iyi anlamak, yapıya ait stabilizasyon enerjisi, konjüge etkileşimler, yük transferleri ve etkileşimde bulunan atomlar arasındaki hibritleşme yüzdelerini tayin etmek için doğal bağ analizi, (NBO), etkin bir kullanıma sahiptir. Lewis tipi dolu orbitaller ile Lewis tipi olmayan boş orbitaller arasındaki etkileşimler, hiperkonjugasyon veya moleküler içi ve moleküler arası delokalizasyon, NBO, yöntemiyle ayrıntılı olarak incelenmektedir, [14-16]. Lewis tipi dolu orbitaller, (bağ yapmış), ile Lewis tipi olmayan boş orbitaller, (bağ yapmamış veya Rydberg), arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir verici-alıcı etkileşmesine karşılık gelir. NBO metodunda kararlılık enerji değeri, alıcı elektron ile verici elektron arasındaki yoğun etkileşmeyi belirtir.  $E^{(2)}$  stabilizasyon enerji değeri, değişken bir alıcı yörünge doluluk oranına, alıcı-verici yörünge enerjisine ve NBO Fock-Matris elemanına bağlıdır. Stabilizasyon enerji  $E^{(2)}$ ,  $i(\text{verici}) \rightarrow j(\text{alıcı})$  dekolarizasyonu kullanılarak

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (7)$$

eşitliği ile verilir.  $q_i$  verici orbitalin doluluğu,  $\epsilon_j$ ,  $\epsilon_i$  diyagonal elemanlar, (yörünge enerjileri),  $F_{(i,j)}$  ise diyagonal olmayan Fock matris elemanlarıdır. NBO analizi sonucunda, yapıya ait toplam Lewis etkileşimi %98.933, (çekirdek, %99.986; Lewisvalans, %97.425), ve toplam Lewis olmayan etkileşim %1.067, (Lewis olmayan Rydberg, %0.118; Lewis olmayan valans, %0.949), olarak elde edilmiştir. En yüksek stabilizasyon enerji değerleri  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4})$ ,  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ ,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2})$ ,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6})$ ,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2})$ ,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4})$  geçişlerinde ve sırasıyla 20.65, 20.92, 19.86, 18.75, 20.40 ve 19.75 kcal/mol değerlerinde gözlenmiştir. Yüksek hiperkonjüge etkileşimi elektron alıcı verici gruplara sahip olan kutuplu aromatik halkalarda gözlenmiştir. Tablo 6'da görüldüğü üzere  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçiş enerjileri 0.6 kcal/mol ile yaklaşık 8 kcal/mol değerleri arasında değişmektedir. Yapıya ait diğer önemli geçişler Tablo 6'da verilmiştir.

**Tablo 6.** NBO analiz değerleri

Donör ( <i>i</i> ) (doluluk)	Tip	ED <sub>A</sub> , % ED <sub>B</sub> , %	Akseptör ( <i>j</i> ) (doluluk)	Tip	ED <sub>A</sub> , % ED <sub>B</sub> , %	$E^{(2)a}$ (kcal/mol)	$E_j - E_i^b$ (a.u.)	$F(ij)^c$ (a.u.)
BDBr1-C11	$\sigma$	50	BD*C6-C7	$\sigma^*$	51.09	2.46	1.08	0.046

(1.97463)		50	(0.03524)		48.91			
BDBr2-C11	$\sigma$	48.29	BD*C7-C11	$\sigma^*$	49.07	1.60	1.01	0.036
(1.98263)		51.71	(0.01958)		50.93			
BDBr3-C10	$\sigma$	51.15	BD* Br1-C11	$\sigma^*$	50	1.23	0.67	0.026
(1.98338)		48.85	(0.07945)		50			
BD C1-C2	$\sigma$	50.15	BD*C1-C6	$\sigma^*$	50.19	5.52	1.29	0.075
(1.97193)		49.85	(0.03048)		49.81			
BD C1-C2	$\sigma$	50.15	BD*C2-H2	$\sigma^*$	43.15	7.58	1.71	0.102
(1.97193)		49.85	(0.01522)		56.85			
BD C1-C2	$\pi$	50.68	BD*C3-C4	$\pi^*$	49.75	20.65	0.29	0.070
(1.6696)		49.32	(0.31763)		50.25			
BD C1-C2	$\pi$	50.68	BD*C5-C6	$\pi^*$	51	20.92	0.30	0.071
(1.6696)		49.32	(0.32833)		49			
BD C1-C6	$\sigma$	49.81	RY*C8	-	-	0.57	1.65	0.028
(1.96844)		50.19	(0.0050)					
BD C1-C9	$\sigma$	49.20	BD*C8-C9	$\sigma^*$	50.69	1.20	0.95	0.030
(1.96626)		50.80	(0.01766)		49.31			
BD C2-C3	$\sigma$	50.76	BD*C1-C9	$\sigma^*$	50.80	6.14	1.08	0.073
(1.97217)		49.24	(0.03175)		49.20			
BD C3-C4	$\pi$	50.25	BD*C1-C2	$\pi^*$	49.32	19.86	0.30	0.069
(1.68334)		49.75	(0.32305)		50.68			
BD C3-C4	$\pi$	50.25	BD*C5-C6	$\pi^*$	51	18.75	0.30	0.067
(1.68334)		49.75	(0.32833)		49			
BD C4-C5	$\sigma$	49.45	BD*C6-C7	$\sigma^*$	51.09	6.61	1.08	0.076
(1.97164)		50.55	(0.03524)		48.91			
BD C5-C6	$\pi$	49	BD*C1-C2	$\pi^*$	49.32	20.40	0.30	0.070
(1.67139)		51	(0.32305)		50.68			
BD C5-C6	$\pi$	49	BD*C3-C4	$\pi^*$	49.75	19.75	0.29	0.068
(1.67139)		51	(0.31763)		50.25			
BD C6-C7	$\sigma$	48.91	BD*Br1-C11	$\sigma^*$	50	4.34	0.65	0.048
(1.95523)		51.09	(0.07945)		50			
BDC7-C8	$\sigma$	50.93	BD* Br2-C11	$\sigma^*$	51.71	6.63	0.62	0.057
(1.95172)		49.07	(0.06733)		48.29			
BD C7-C8	$\sigma$	50.93	BD*C9-H9	$\sigma^*$	41.33	2.50	1.37	0.053
(1.95172)		49.07	(0.01617)		58.67			
BD C8-C9	$\sigma$	49.31	BD*Br3-C10	$\sigma^*$	51.71	5.95	0.65	0.056
(1.95389)		50.69	(0.06733)		48.29			
BD C8-H8a	$\sigma$	59.46	BD*Br2-C11	$\sigma^*$	51.71	0.66	0.62	0.018
(1.98318)		40.54	(0.06733)		48.29			
CR Br1	-	-	RY*C11	-	-	2.48	12.25	0.156
(1.99973)			(0.00905)					
CR Br2	-	-	RY* C11	-	-	2.77	12.13	0.164
(1.99966)			(0.00905)					
CR Br3	-	-	BD*C10	-	-	1.03	12.26	0.101
(1.99982)			(0.00478)					
LP Br1	$n$	-	BD*Br2-C11	$\sigma^*$	51.71	6.16	0.36	0.042
(1.95850)			(0.06733)		48.29			
LP Br2	$n$	-	RY*C11	-	-	4.17	1.63	0.074
(1.98989)			(0.00905)					
LP Br2	$n$	-	BD*Br1-C11	$\sigma^*$	50	8.06	0.33	0.1047
(1.94797)			(0.07945)		50			
LP Br3	$n$	-	BD*C10-H10	$\sigma^*$	41.17	3.85	1.00	0.056
(1.97356)			(0.01933)		58.83			

### 3.9. İkinci Dereceden Çizgisel Olmayan Optik Özellikler, (NLO)

Organik materyaller hızlı bilgi erişimi ve optiksel depolama uygulamaları için önemli materyallerdir. Organik materyallerde optik özellikler kutuplanabilirlik değerleri ile belirlenir. Bir atom ya da molekülün kutuplanabilirliği, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür, [17]. Çizgisel olmayan optik özellikler hesaplanırken aşağıdaki eşitlikler kullanılır:

$$\beta_{top}=[(\beta_{xxx}+\beta_{xyy}+\beta_{xzz})^2+(\beta_{yyy}+\beta_{yzz}+\beta_{yxx})^2+(\beta_{zzz}+\beta_{zxx}+\beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (8)$$

$$\alpha=(\alpha_{xx}+ \alpha_{yy}+ \alpha_{zz})/3 \quad (9)$$

$\mu$  elektrik alan bulunmadığı durumdaki molekülün dipol momentini,  $\alpha$  dipol kutuplanabilirliğini,  $\beta$  ikinci derece kutuplanabilirliği veya birinci derece hiperkutuplanabilirliği gösterir.  $\alpha$  kutuplanabilirlik özelliği elektrik alan etkisi altında çizgisel optik özellik olarak düşünülürken,  $\beta$  ise çizgisel olmayan optik özellik olarak düşünülür. Organik moleküllerin ikinci mertebeden çizgisel olmayan optik özellikleri çeşitli moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanır. Elektron alıcı verici gruplara sahip olan kutuplu aromatik moleküller, zıt karakterli bu iki grup arasında yük transferinden dolayı yüksek mertebeden NLO davranış gösterirler, [18]. Çalışılan molekülün birinci dereceden optik olmayan özelliği, (NLO), hesaplandığında dipol moment, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri sırasıyla 3.0695 Debye, 23.74 Å<sup>3</sup>, 2.33×10<sup>-30</sup> esb olarak elde edilmiştir. Çalışılan molekül, referans madde kabul edilen üreden yaklaşık 18 kat fazla hiperkutuplanabilirlik değerlerine sahiptir, [19]. Buna göre incelenen molekül yüksek kutuplanabilirlik değerleri ile çizgisel olmayan optik özellik gösteren bir materyal olmaya adaydır.

#### 4. Sonuç ve Yorum

Çalışılan moleküle ait tüm kuramsal hesaplamalar YFK/B3LYP/6-311G(d,p) kullanılarak yapılmıştır. Kuramsal hesaplamalar deneysel olarak elde edilemeyen sertlik ve yumuşaklık parametrelerini belirlemede kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada yapıya ait elektrofilik ve nükleofilik doğa, lokal ve global kimyasal aktivite parametreleri hesaplanarak yapılmıştır. Moleküler elektrostatik potansiyel haritası elektrofilik bölgelerin Br atomları üzerinde konumlandığını, bu bölgelerin kimyasal bağlanma ve aktivasyonda etkin bölgeler olduğunu öngörmüştür. Net yük analizi ve Fukui fonksiyon analizi yapının elektrofilik atağa daha yatkın olduğunu göstermiştir. Molekülün oldukça yüksek sertlik, düşük yumuşaklık ve geniş enerji bandı aralığı ile düşük kimyasal aktivite, yüksek kinetik kararlılık ile oldukça kararlı bir formda olduğunu göstermiştir. ECT hesaplaması sonucunda DNA bazları olan adenin, guanin ve stozinden çalışılan moleküle yük transferi olduğunu; bu DNA bazlarının elektron verici, (elektrofilik), doğaya sahip; molekülün ise elektron alıcı, (nükleofilik), bir doğaya sahip olduğunu öngörmüştür. Bunlara ilave olarak NLO analizi yüksek kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değeri ile optik bir materyal olmaya aday olduğu ve ilerde yapılacak çalışmalarda optik özelliklerinin incelenebilirliğini öngörmüştür.

#### Referanslar

- [1] C.C. Erganlı, U. Çoruh, T. Hökelek, E.M. Va'zquez-Lo'pez and A. Daştan, "(±)-(1SR,8RS,10RS)-9,9,10-Tribromotricyclo[6.2.1.02,7]undeca-2,4,6-triene," *Acta Cryst.*, E61, o263-o265, 2005.
- [2] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, ve D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [3] D.J.G.S.K. Wolff, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, and M.A. Spackman, *CrystalExplorer*, 2012, Version 3.1.

- [4] T. Samanta, L. Dey, J. Dinda, S.K. Chattopadhyay, and S.K. Seth, "Structural characterization and Hirshfeld surface analysis of a Co<sup>II</sup> complex with imidazo [1,2-a] pyridine," *J. Mol. Struct.*, 1068, 58-70, 2014.
- [5] N.G. Haress, A. El-Emam, O.A. Al-Deab, C.Y. Panicker, A. Al-Saadi, C. Van Alsenols, and J. Ahmad War, "Vibrational spectroscopic and molecular dockings tudy of 2-benzylsulfanyl-4-[(4-methylphenyl)-sulfanyl]-6-pentylpyrimidine-5-carbonitrile, a potential chemo the rapeutic agent," *Spectrochim. Acta A*, 137, 569-580, 2015.
- [6] R.S. Mulliken, "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I.," *J. Chem. Phys.*, 23(10), 1833-1840, 1955.
- [7] W. Yang and R.G. Parr, "Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82, 6723-6726, 1985.
- [8] P.C. Mishra, et al., *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications, Theoretical and Computational Chemistry Book Series*, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [9] A. Volkov, C. Gatti, Y. Abramov, and P. Coppens, "On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities," *Acta Cryst.*, A56, 252-258, 2000.
- [10] R.S.J. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO-MO MolecularWaveFunctions," *Chem. Phys.*, 23, 1833-1840, 1955.
- [11] C.C. Ersanlı, G. Kaya Kantar, and S. Şaşmaz, "Crystallographic, spectroscopic (FTIR and NMR) and quantum computational calculation studies on bis(2-methoxy-4-((E)-prop-1-enyl)phenyl)oxalate," *J. Mol. Struct.*, 1143, 318-327, 2017.
- [12] K. Bahgat and S. Fraihat, "Normal coordinate analysis, molecular structure, vibrational, electronicspectraand NMR investigation of 4-amino-3-phenyl-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione by *ab initio* HF and DFT method," *Spectrochim. Acta A*, 135, 1145-1155, 2015.
- [13] M. Çınarlı, Ç. Yüksektepe Ataoğlu, M. Taş and H. Bati, "Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and DFT studies of [Cu(3-ptp)2(p-TS)2] from decomposition of tosyl hydrazone," *J. Mol. Struct.*, 1169, 59-67, 2018.
- [14] J.P. Foster and F. Weinhold, "Natural hybrid orbitals", *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7211-7218, 1980.
- [15] A.E. Reed and F. Weinhold, "Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer," *J. Chem. Phys.*, 78, 4066-4073, 1983.
- [16] A.E. Reed and F. Weinhold, "Natural localized molecular orbitals," *J. Chem. Phys.*, 83, 1736-1740, 1985.
- [17] C. Basshard, K. Suttur, P. Pretre, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, *Organic nonlinear optical materials*, 5th ed. John Wiley&Sons, 256, Switzerland, 1995.
- [18] H.S. Nalwa and S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules And Polymers*. CRC Press, p. 896, New York, 1997.
- [19] H. Alyar, Z. Kantarci, M. Bahat, and E. Kasap, "Investigation of torsional barriers and nonlinear optical (NLO) properties of phenyltriazines," *J. Mol. Struct.*, 834, 516-520, 2007.