

3-Fenil-4-[3-(4-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'un Teorik ve Deneysel Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Haydar YÜKSEK¹, Özlem GÜRSOY KOL¹, Fevzi AYTEMİZ¹, Murat BEYTUR^{1*},
Özlem AKTAŞ YOKUŞ²

¹ Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars

² Kafkas Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 5-1A

ÖZET: Bu çalışmada, 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Bu amaçla, öncelikle çalışılan bileşik B3LYP, HF yöntemleri ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimize yapı yardımıyla GIAO metoduna göre ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Gaussian G09W bilgisayar programı vasıtasıyla gaz fazında hesaplanmıştır. $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre teorik değerler ile deneysel veriler SigmaPlot programı kullanılarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu oldukları görülmüştür. Çalışmanın teorik kısmında ayrıca, aynı metodlar ve temel set kullanılarak molekülün IR frekans değerleri hesaplanmış, bulunan değerler belirli uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Teorik infrared spektrumları HF ve B3LYP yöntemlerine göre elde edilmiştir. Teorik olarak oluşturulan titreşim değerlerinin tanımlanması için Veda4f programı kullanılmıştır. İlâveten, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatifliği aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: B3LYP, GIAO, HF, 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, 6-311G(d,p)

Investigation of Theoretical and Experimental Spectroscopic Properties of 3-phenyl-4-[3-(4-nitrobenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one

ABSTRACT: In this study, spectroscopic properties of 3-phenyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one has been compared theoretically and experimentally values. For this purpose, firstly studied compound has been optimized using B3LYP, HF method and 6-311G (d, p) the basic set. ¹H-NMR and ¹³C-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained optimized structure were calculated using Gaussian G09W computer program in gas phase. Theoretically and experimentally values according to $\delta_{calc} = a + b \cdot \delta_{exp}$ Eq. were plotted by the SigmaPlot program. According to obtained conclusions, theoretical and experimental values were seen to be compatible. In the theoretical part of the study, Also, The synthesized compound of values calculated IR frequencies using the same methods and the basic set were calculated in gas phase. Which, founded values are multiplied by appropriate adjustment factors. Theoretical infrared spectrums were obtained according to HF and B3LYP methods. Veda4f program was used for theoretically identification of calculated IR data. Additionally, the molecule was found bond lengths, bond angles, the HOMO-LUMO energy, dipole moments, mulliken charges, total energy of the molecule, ionization potential, electron affinity, molecular softness, molecular hardness and electronegativity with from both methods.

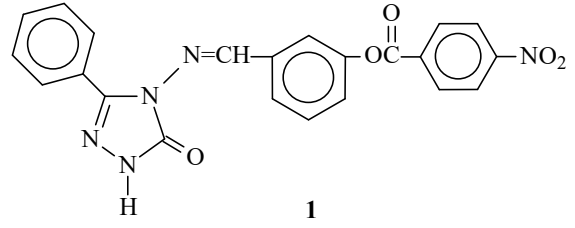
Keywords: B3LYP, GIAO, HF, 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one, 6-311G(d,p)

*(Corresponding author) e-mail: muratbeytur83@gmail.com

GİRİŞ

Deneysel çalışmaları desteklemek veya programları kullanılarak yapılmaktadır. çalışma yapmadan önce moleküllerin Bu tür hesaplamaların temelini kuantum analiz sonuçlarını tahmin edebilmek için mekaniği oluşturur. Bu programlar kuantum kimyasal hesaplamaları moleküllerin moleküler yapısı, uzaydaki moleküler modelleme gibi bilgisayar en kararlı durumu olan

optimize edilmiş geometrisi, toplam enerji, dipol moment, spektroskopik parametreler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve IR titreşim frekansları) gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Nitekim, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik (IR ve NMR) ve elektronik özellikleri Hartree-Fock (HF) ve density functional theory (B3LYP) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır (Yüksek ve ark., 2005a; Yüksek ve ark., 2005b). Bu çalışmada, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi olan 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**1**) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ve HF/6-311G(d,p) temel setleri kullanılarak teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel parametrelerle (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) mukayese edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Molekülün kimyasal yapısı

MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplama Yöntemleri

Bu çalışmada, *ab-initio*, moleküler mekanik ve yarı-deneysel metotları gibi kapsamlı ve çok sayıda temel set seçeneğine sahip bilgisayar destekli hesaplama programı olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009). Bu program ile bileşikler için geometrik optimize işlemi yapılabilir, toplam enerjileri, IR frekans değerleri, mulliken atomik yükleri ve indüklenmiş dipol momentleri teorik olarak hesaplanabilir. İlaveten, kimyasal reaksiyonlarda oluşan geçiş durumları ve reaksiyon mekanizmaları da bu program ile taranabilir. Ayrıca, moleküllerin

teorik infrared ve UV-vis spektrumları, NMR kimyasal kayma değerleri ve manyetik titreşim şiddetleri, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, elektron yoğunluğu ve hiperkutuplanma gibi birçok özelliği hesaplanabilir. Bütün bu teorik hesaplama işlemlerinde moleküllerin veya atomların temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Frisch et al., 2009; (Atalay, Avcı & Başoğlu, 2008).

Ab-initio metodu, deneysel veriler kullanılmadan Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanan bir yöntemdir. Buna karşın, yarı deneysel ve moleküler mekanik metotları, Planck sabiti ve elektron kütlesi sabitleri bu denklemlerle tam bağımlı değildir (Apaydın, 1991; Jensen, 1999). Schrödinger dalga denklemini tek elektronlu hidrojen atomuyla çözümü mümkündür. Ancak, çok elektronlu sistemlerde çözümü zor olduğundan dolayı Hartree-Fock öz uyumlu alan

teorisi (HF-SCF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu teorisi metotları ile IR, NMR gibi spektroskopik özellikler ve elektronik özellikler yardımıyla moleküllerin yapıları tayin edilebilir. Teorik kimyanın son yıllarda giderek yaygın olmasının nedenlerinden biri de deneysel verilere ihtiyaç duyulmamasıdır (Apaydın, 1991).

Bu çalışmada, 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) molekülünün yapısı teorik olarak incelendi ve elde edilen teorik veriler bazı deneysel verilerle mukayese edildi, Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington et al., 2009) programında çizilerek GAUSSIAN 09W paket programında (Frisch et al., 2009) giriş verisi olarak kullanılarak gaz fazında optimize edildi. Titreşim frekansları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR,

kimyasal kayma değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatiflik özellikleri Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) (Becke, 1988; Lee et al., 1998) metotları ve 6-311G(d,p) temel seti yardımıyla hesaplanmıştır.

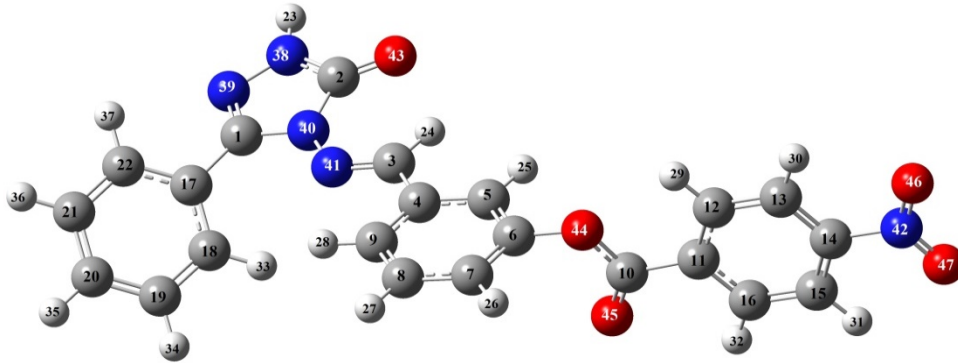
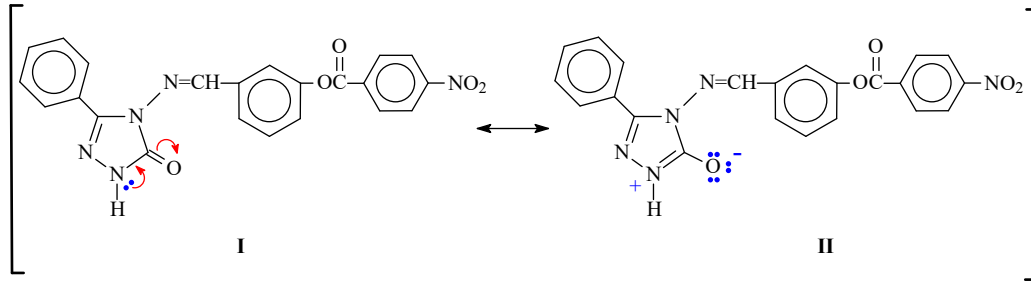
BULGULAR VE TARTIŞMA

Geometrik Optimizasyon

Molekülün üç boyutlu görsel olarak yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington et al., 2009) çizildi. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki herbir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı

yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Atalay, Avcı & Başoğlu, 2008) (Şekil 2). Böylece, bağ uzunlukları (Çizelge 1) ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) verilerle uyumunu incelemek için 1 bileşiğinin C-3'e bağlı fenil halkarındaki C-C bağ uzunlukları ile C-H bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-C bağ uzunlukları 1.397 \AA , C-H bağ uzunlukları ise 1.084 \AA olarak ölçülmüştür (Gökçe ve ark., 2012;). 1 bileşiğinin yapısında bulunan iki fenil grubu C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP 6-311(d,p) 1.392 \AA ve HF 6-311(d,p) 1.381 \AA olarak bulunmuştur. B3LYP temel setine göre bulunan ortalama C-C bağ uzunluğunun deneysel değere yakın, fakat biraz düşük olduğu görülmüştür ki bu sonuç literatürle uyumludur (Avcı ve Ark.,

2009). Aynı bileşikte aril C-H bağ deneysel C-N tek ve C=N çift bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF uzunlukları sırasıyla 1.49 Å ve 1.27 Å temel setlerine göre sırasıyla 1.084 Å ve olarak verilmiştir (İkizler, 1996). B3LYP ve HF metodlarına göre elde edilen ortalama bağ uzunluklarının deneysel C-N ortalama C-H bağ uzunluğu literatürdeki tek ve C=N çift bağ uzunluklarının değere yakın olduğu görülmüştür. Teorik arasında bir değere sahip olduğu bağ uzunluklarının incelenmesi sırasında görülmektedir. Dolayısıyla 4,5-dihidro- ilginç bir diğer sonuca da varılmıştır. 1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasında C(2)-NH C(2)-NH bağ uzunluğu B3LYP ve HF bağının kısmi çifte bağ karakteri taşıdığı temel setleri ile sırasıyla 1.369 Å ve söylenebilir. Bu durum aşağıdaki rezonans 1.345 Å olarak bulunmuştur. Literatürde strüktürleri ile açıklanabilir.



Şekil 2. Molekülün (6-311G (d,p)) gausview görünümü

Çizelge 1. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å^0)

	Bağ Tipi	B3LYP (Å^0)	HF (Å^0)		Bağ Tipi	B3LYP (Å^0)	HF (Å^0)
1	C(1)-N(39)	1.3064	1.2715	25	C(5)-H(25)	1.0829	1.0752
2	C(1)-N(40)	1.3973	1.3885	26	C(5)-C(6)	1.3922	1.3800
3	C(1)-C(17)	1.4699	1.4771	27	C(6)-O(44)	1.3984	1.3850
4	C(17)-C(18)	1.4040	1.3907	28	C(6)-C(7)	1.3915	1.3762
5	C(17)-C(22)	1.4055	1.3905	29	C(7)-H(26)	1.0846	1.0744
6	C(18)-H(33)	1.0822	1.0726	30	C(7)-C(8)	1.3976	1.3883
7	C(18)-C(19)	1.3941	1.3837	31	C(8)-H(27)	1.0855	1.0750
8	C(19)-H(34)	1.0860	1.0754	32	C(8)-C(9)	1.3897	1.3800
9	C(19)-C(20)	1.3953	1.3855	33	C(9)-H(28)	1.0840	1.0733
10	C(20)-H(35)	1.0860	1.0756	34	O(44)-C(10)	1.3656	1.3351
11	C(21)-C(22)	1.3968	1.3851	35	C(10)-O(45)	1.2092	1.1837
12	C(21)-H(36)	1.0859	1.0753	36	C(10)-C(11)	1.4940	1.4955
13	C(22)-H(37)	1.0844	1.0739	37	C(11)-C(12)	1.4021	1.3894
14	N(39)-N(38)	1.3741	1.3665	38	C(11)-C(16)	1.4022	1.3888
15	N(38)-H(23)	1.0072	0.9908	39	C(12)-H(29)	1.0840	1.0728
16	N(38)-C(2)	1.3692	1.3448	40	C(12)-C(13)	1.3900	1.3812
17	C(2)-O(43)	1.2222	1.2018	41	C(13)-H(30)	1.0824	1.0710
18	N(40)-C(2)	1.4198	1.3885	42	C(13)-N(42)	1.4761	1.3826
19	N(40)-N(41)	1.3710	1.3648	43	N(42)-O(46)	1.2296	1.1926
20	N(41)-C(3)	1.2888	1.2593	44	N(42)-O(47)	1.2299	1.1928
21	C(3)-H(24)	1.0876	1.0747	45	C(14)-C(15)	1.3931	1.3814
22	C(3)-C(4)	1.4677	1.4771	46	C(15)-H(31)	1.0824	1.0710
23	C(4)-C(5)	1.4028	1.3878	47	C(15)-C(16)	1.3914	1.3830
24	C(4)-C(9)	1.4063	1.3938	48	C(16)-H(32)	1.0829	1.0720

Çizelge 2. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ açıları (0)

	Bağ Açılı (0)		HF		Bağ Açılı (0)		HF
1	C(1)-N(39)-N(38)	105,11	105,35	38	H(25)-C(5)-C(6)	120,42	119,49
2	C(1)-N(40)-N(41)	122,53	122,08	39	C(5)-C(6)-O(44)	122,40	118,90
3	C(1)-N(40)-C(2)	108,26	107,94	40	C(5)-C(6)-C(7)	121,42	121,53
4	C(1)-C(17)-C(18)	122,84	122,03	41	O(44)-C(6)-C(7)	116,04	119,49
5	C(1)-C(17)-C(22)	117,90	118,30	42	C(6)-C(7)-H(26)	119,37	119,92
6	C(17)-C(18)-H(33)	119,85	120,19	43	C(6)-C(7)-C(8)	119,07	118,82
7	C(17)-C(18)-C(19)	120,04	119,97	44	H(26)-C(7)-C(8)	121,56	121,26
8	H(33)-C(18)-C(19)	120,11	119,83	45	C(7)-C(8)-H(27)	119,46	119,50
9	C(18)-C(19)-H(34)	119,45	119,62	46	C(7)-C(8)-C(9)	120,53	120,60
10	C(18)-C(19)-C(20)	120,48	120,25	47	H(27)-C(8)-C(9)	120,01	119,90
11	H(34)-C(19)-C(20)	120,07	120,13	48	C(8)-C(9)-H(28)	120,93	120,59
12	C(19)-C(20)-C(21)	119,70	119,92	49	C(8)-C(9)-C(4)	120,04	120,01
13	C(19)-C(20)-H(35)	120,15	120,09	50	H(28)-C(9)-C(4)	119,03	119,40
14	H(35)-C(20)-C(21)	120,15	120,06	51	C(9)-C(4)-C(5)	119,67	119,51
15	C(20)-C(21)-C(22)	120,19	120,05	52	C(6)-O(44)-C(10)	120,84	119,20
16	C(20)-C(21)-H(36)	120,17	120,21	53	O(44)-C(10)-O(45)	124,52	123,98

17	H(36)-C(21)-C(22)	120,15	119,75	54	O(44)-C(10)-C(11)	111,23	112,16
18	C(21)-C(22)-C(17)	119,65	120,20	55	O(45)-C(10)-C(11)	124,25	123,90
19	C(21)-C(22)-H(37)	120,66	120,41	56	C(10)-C(11)-C(12)	117,28	122,04
20	H(37)-C(22)-C(17)	118,96	119,39	57	C(10)-C(11)-C(16)	122,56	117,52
21	N(39)-C(1)-N(40)	110,70	110,61	58	C(11)-C(12)-H(29)	118,75	120,14
22	N(39)-N(38)-H(23)	120,39	120,95	59	H(29)-C(12)-C(13)	120,96	119,94
23	N(39)-C(1)-C(17)	122,61	123,40	60	C(12)-C(13)-C(14)	118,45	119,91
24	H(23)-N(38)-C(2)	124,97	125,32	61	C(12)-C(13)-H(30)	121,96	121,37
25	N(38)-C(2)-N(40)	101,42	102,16	62	H(30)-C(13)-C(14)	119,59	120,12
26	N(38)-C(2)-O(43)	129,76	129,37	63	C(13)-C(14)-C(15)	122,43	122,52
27	O(43)-C(2)-N(40)	128,82	128,47	64	C(13)-C(14)-N(42)	118,81	118,68
28	C(2)-N(40)-N(41)	128,70	129,19	65	N(42)-C(14)-C(15)	118,76	118,73
29	N(40)-C(1)-C(17)	126,69	125,75	66	C(14)-N(42)-O(46)	117,54	117,56
30	N(40)-N(41)-C(3)	119,20	120,02	67	C(14)-N(42)-O(47)	117,55	117,54
31	N(41)-C(3)-H(24)	122,45	122,71	68	C(14)-C(15)-C(16)	118,64	118,36
32	N(41)-C(3)-C(4)	119,51	119,73	69	C(14)-C(15)-H(31)	119,50	120,17
33	H(24)-C(3)-C(4)	118,04	117,57	70	H(31)-C(15)-C(16)	121,86	121,48
34	C(3)-C(4)-C(5)	117,93	118,15	71	C(15)-C(16)-C(11)	120,04	120,15
35	C(3)-C(4)-C(9)	122,40	122,34	72	C(15)-C(16)-H(33)	120,17	119,91
36	C(4)-C(5)-H(25)	120,31	120,98	73	H(32)-C(16)-C(11)	119,79	120,14
37	C(4)-C(5)-C(6)	119,27	119,53	74	C(16)-C(11)-C(12)	120,16	120,44

İnfrared Spektrum Analizi

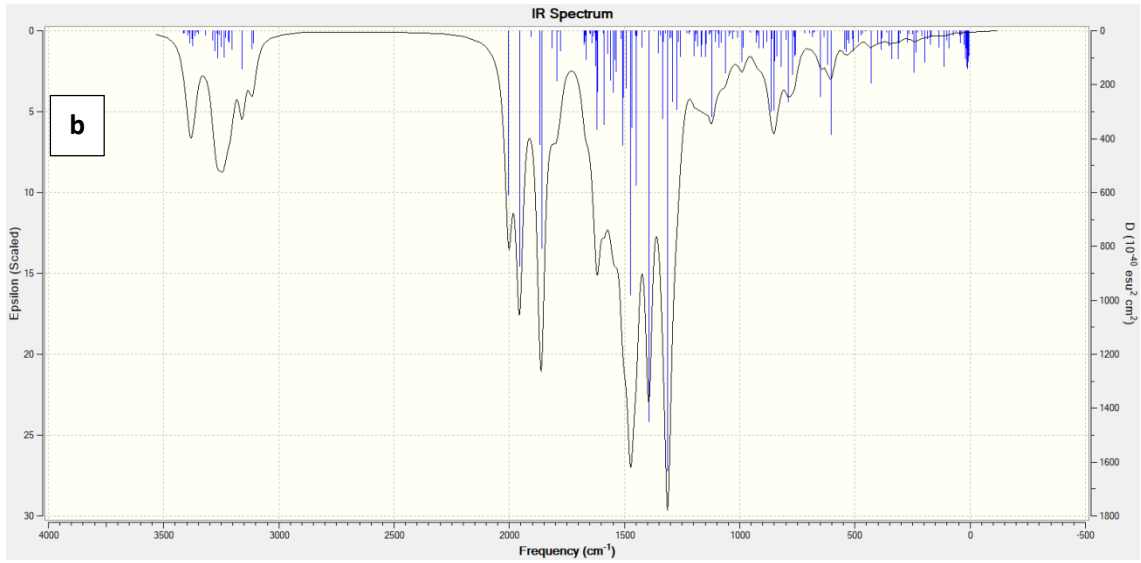
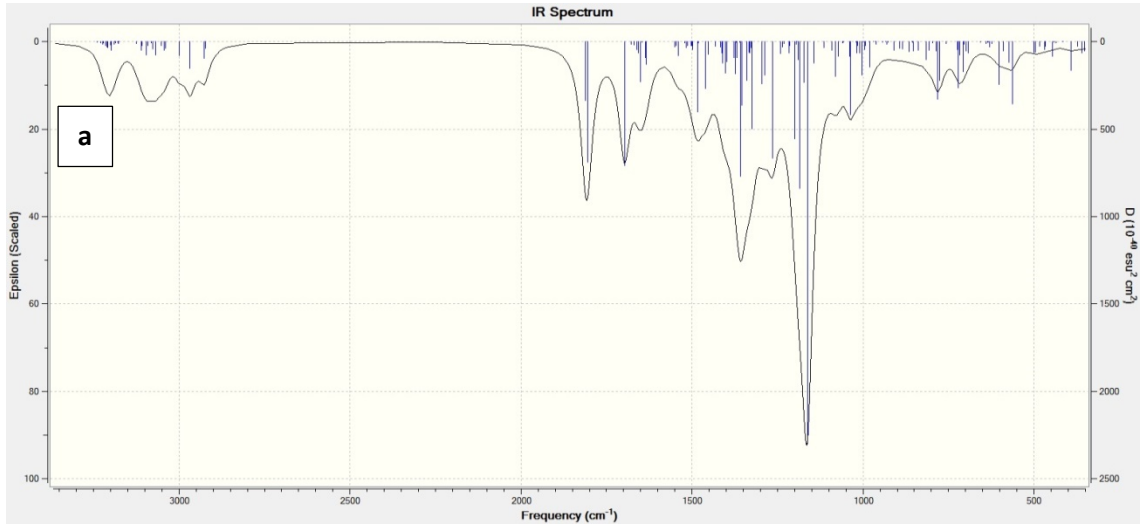
Molekülün (1) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiştir (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G(d,p) için 0,9516 ve HF/6-311G(d,p) metodu için 0,9905 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick et al.,

2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) mukayese edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Lee, 1998; Akyıldırım ve ark., 2012; Gökçe ve ark., 2012; Kayalar, 2012). Teorik olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde veda4f yazılım programından yararlanılmıştır.

Çizelge 3. Molekülün deneysel ve seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

Titreşim türleri	Deneysel	Skalalı DFT	Skalalı HF
τ HCCC (49),	803	829	839
τ HCCC (94)	841	857	909
ν OC (34), ν CC (13), δ OCO (12)	1264	1306	1343
ν ON (76), δ ONO (10)	1351	1393	1558
ν ON (18), ν CC (47)	1526	1587	1678
ν NC (48)	1577	1608	1777
ν NC (54)	1607	1641	1799
ν OC (67), ν NC (14)	1707	1726	1864
ν OC (88)	1736	1785	1910
ν NH (100)	3159	3452	3738

ν , gerilme; δ , bükülme; δ_s , makaslama; ρ , sallanma; γ , düzlem dışı bükülme τ , dönme

**Şekil 3.** Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) IR spektrumları

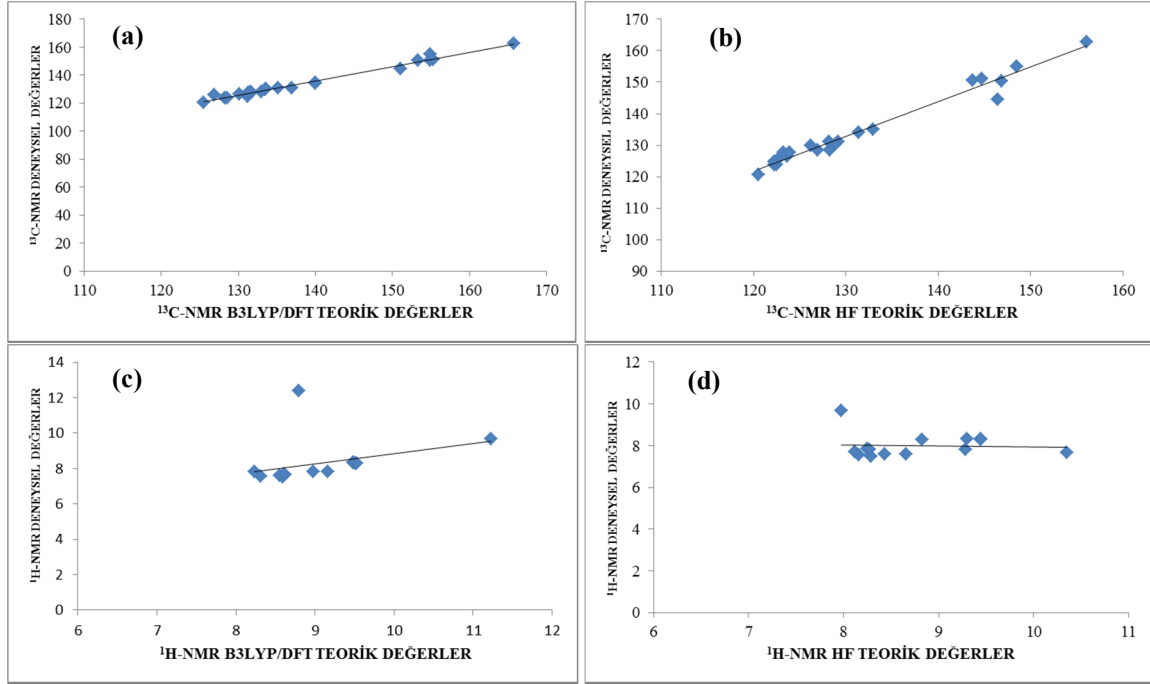
NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en minimum enerjili optimize edilmiş yapılar elde edilmiştir. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metotlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990) ile 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturulmuştur (Çizelge 4). Deneysel (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) ve teorik ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri regresyon analizi en küçük kareler yöntemine göre yapılarak bulunan R² değerlerinin son derece uyumlu olduğu görülmüştür. (Şekil 4). Elde edilen molekülün elde edilen R² değerleri; B3LYP/6-311G(d,p) (DMSO) için; ¹³C: 0.995, ¹H: 0.904 ve HF/6-311G(d,p) için; ¹³C: 0.992, ¹H: 0.876 olarak

hesaplanmıştır. $\delta_{calc} = a \delta_{exp} + b$ formülü ile ¹³C-NMR ve ¹H-NMR verilerinin standart hata oranları her iki yönetime göre hesaplanmıştır. ¹³C-NMR ve ¹H-NMR Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve bu oranlar arasında **a**, **b** ve **R** değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir (Şekil 4). Aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür. Ancak, 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H protonunun asidik özellik taşıdığından dolayı (Yüksek, 1992; Bahçeci ve ark., 2002) N-H protonu için elde edilen deneysel değer, hesaplanan teorik değer daha düşük alanda ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4. Molekülün TMS'ye göre deneysel ve teorik olarak ^{13}C ve ^1H -NMR (B3LYP/(DMSO) ve HF/(DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

No	Deneysel	DFT/6-311G(d,p)/DMSO	Fark/DMSO	HF/6-311G(d,p)/DMSO	Fark/DMSO
C1	144,41	151,07	-6,66	146,48	-2,07
C2	150,37	153,29	-2,92	146,83	3,54
C3	155,02	154,91	0,11	148,53	6,49
C4	134,08	139,97	-5,89	131,36	2,72
C5	126,39	130,15	-3,76	123,70	2,69
C6	150,64	154,94	-4,30	143,69	6,95
C7	125,72	126,92	-1,20	122,74	2,98
C8	129,97	133,51	-3,54	126,19	3,78
C9	120,60	125,53	-4,93	120,57	0,03
C10	162,86	165,77	-2,91	156,05	6,81
C11	134,91	140,00	-5,09	132,93	1,98
C12	131,14	136,92	-5,78	128,20	2,94
C13	123,75	128,26	-4,51	122,50	1,25
C14	151,15	155,31	-4,16	144,72	6,43
C15	123,75	128,59	-4,84	122,27	1,48
C16	131,14	135,18	-4,04	129,19	1,95
C17	124,78	131,23	-6,45	122,22	2,56
C18	128,37	131,58	-3,21	128,27	0,10
C19	127,80	131,72	-3,92	123,25	4,55
C20	130,26	133,55	-3,29	128,94	1,32
C21	127,80	131,35	-3,55	123,94	3,86
C22	128,37	133,01	-4,64	126,97	1,40
H23	12,39	8,80	3,59	7,98	4,41
H24	9,67	11,23	-1,56	10,35	-0,68
H25	7,65	8,62	-0,97	8,16	-0,51
H26	7,55	8,31	-0,76	8,12	-0,57
H27	7,70	8,61	-0,91	8,25	-0,55
H28	7,84	9,16	-1,32	8,83	-0,99
H29	8,28	9,51	-1,23	9,30	-1,02
H30	8,34	9,48	-1,14	9,44	-1,10
H31	8,34	9,49	-1,15	9,44	-1,10
H32	8,28	9,53	-1,25	9,28	-1,00
H33	7,80	8,98	-1,18	8,66	-0,86
H34	7,60	8,55	-0,95	8,29	-0,69
H35	7,50	8,59	-1,09	8,43	-0,93
H36	7,60	8,60	-1,00	8,27	-0,67
H37	7,80	8,24	-0,44	8,67	-0,87

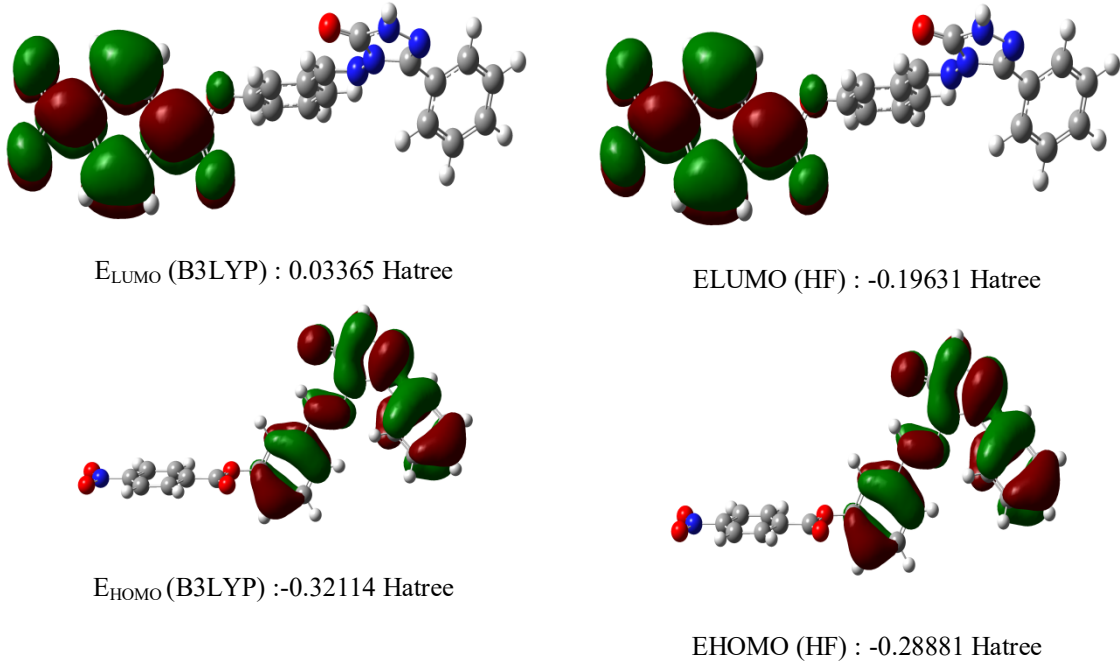


Şekil 4. Molekülün B3LYP(DMSO) ve HF(DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması

Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Dolu olan en yüksek enerjili orbitaller (E_{HOMO}) ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbitaller (E_{LUMO}) reaksiyonların mekanizmasını oluşturan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi (π donor), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi (π acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G(d,p) polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle

elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi, η ; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve χ ; elektronegatiflik), toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5-7).



Şekil 5. Molekülün B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p)'ye göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Çizelge 5. Molekülün atomlarının B3LYP ve HF'ye göre hesaplanan elektronik özellikleri

	B3LYP	HF
I; İyonlaşma Potansiyeli	0.22262 Hatree	0.28881 Hatree
A; Elektron İlgisi	-0.10839 Hatree	0.19631 Hatree
η ; Moleküler Sertlik	0.16550 Hatree	0.04625 Hatree
S; Moleküler Yumuşaklık	3.30000 Hatree	10.8000 Hatree
χ ; elektronegatiflik	0.05712 Hatree	0.24256 Hatree
Toplam Enerji	-1497.1641 a.u.	-1488.2975 a.u.

Çizelge 6. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G(d,p) (a) ve HF/6-311G(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment değerleri

Dipol Moment	B3LYP (debye)	HF (debye)
μ_x	4.2479	4.5465
μ_y	-2.5295	-3.3809
μ_z	-0.9183	-0.9542
μ_{Toplam}	5.0286	5.7455

Çizelge 7. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G(d,p) (a) ve HF/6-311G(d,p) (b)) hesaplanan mulliken atomik yük değerleri

	B3LYP	HF		B3LYP	HF		B3LYP	HF
C1	0.492	0.616	C17	0.092	-0.044	H33	0.111	0.183
C2	0.824	1.055	C18	-0.095	0.118	H34	0.093	0.158
C3	0.119	0.181	C19	-0.096	0.159	H35	0.091	0.157
C4	0.062	-0.078	C20	-0.075	0.135	H36	0.091	0.157
C5	-0.110	-0.154	C21	-0.101	0.164	H37	0.109	0.178
C6	0.311	0.374	C22	-0.091	0.108	N38	-0.427	-0.562
C7	-0.098	-0.145	H23	0.291	0.342	N39	-0.345	-0.345
C8	-0.101	-0.156	H24	0.163	0.229	N40	-0.450	-0.648
C9	-0.092	-0.121	H25	0.120	0.181	N41	-0.310	-0.319
C10	0.606	0.850	H26	0.103	0.174	N42	0.391	0.527
C11	0.024	-0.176	H27	0.100	0.165	O43	-0.537	-0.655
C12	-0.106	-0.119	H28	0.117	0.192	O44	-0.542	-0.712
C13	-0.096	-0.115	H29	0.138	0.209	O45	-0.459	-0.540
C14	0.254	0.141	H30	0.147	0.226	O46	-0.389	-0.464
C15	-0.096	-0.114	H31	0.145	0.227	O47	-0.390	-0.466
C16	-0.108	-0.121	H32	0.130	0.215			

SONUÇLAR

3-Fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**1**) molekülünün geometrik, IR ve NMR gibi spektroskopik özellikleri ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311G(d,p) ve HF/6-311G(d,p) method ve temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının ve minimum enerjili yapısının bulunabilmesi amacıyla,

B3LYP ve HF metodları kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiştir. Molekülün elde edilen en kararlı yapısından titreşim frekansları hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR frekanslarının titreşim türlerini belirleyebilmek için GaussView programında bulunan titreşim hareketlerinden ve Veda4f programından

yararlanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılarak deneysel veriler ile uyumlu hale getirildi ve her iki yönüme göre IR spektrumları elde edilmiştir. Yine optimize yapıdan yola çıkarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma dağarleri GIAO metodu kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen teorik veriler deneysel değerler ile mukayese edilerek uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, **1** tipi bileşiğn moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri her iki metoda göre hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi, **η**; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve **χ**; elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlendi.

KAYNAKLAR

- Akyıldırım O, Yüksek H, Gökçe H, Bahçeli S 2012.** The molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones molecule. 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, Niğde.
- Apaydın F 1991.** Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3: 6-8.
- Atalay Y, Avcı D, Başoğlu A 2008.** Molecular structure, vibrational and chemical shift assignments of 8-hydroxy-1-methylquinolinium iodide hydrate by density functional theory (DFT) and ab initio Hartree-Fock (HF) calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (3): 760-765.
- Avcı D, Atalay Y, Şekerci M, Dinçer M 2009.**

- Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 3-(2-Hydroxyphenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,4-triazole-5-(4*H*)-thione by DFT and *ab initio* HF calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73 (1), 212-217.
- Bahçeci Ş, Yüksek H, Ocak Z, Köksal C, Özdemir M 2002.** Synthesis and non-aqueous medium titrations of some new 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *Acta Chimica Slovenica*, 49; 783-794.
- Becke AD 1988.** Density-functional exchangeenergy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, pp. 3098-3100.
- Dennington R, Keith T, Millam J 2009.** GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox D J, 2009.** Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fukui K 1982.** Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Science*, pp. 747-

754.

Gans P 1971. Vibrating Molecules. Chapman and Hall, 18-59 .

Gökçe H, Bahçeli S, Akyıldırım O, Yüksek H 2012. The molecular structure, spectroscopic properties and quantum

chemical calculations of 3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzyliden-amino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones

molecule, 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, PP-18, 9-11 temmuz 2012, Niğde.

Gürsoy-Kol Ö, Yüksek H 2010. Synthesis and In-vitro Antioxidant Evaluation of Some Novel 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. E-Journal of Chemistry, 7 (1): 123-136.

İkizler AA 1996. Organik Kimyaya Giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.

Jamróz MH 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program, Warsaw.

Jensen F 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 26-38.

Kayalar MT 2012. Bazı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve bilgisayar destekli teorik incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Lee C, Yang W, R. Parr G 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B, 785-789.

Lee SY 1998. Molecular Structure and Vibrational Spectra of Biphenyl in the Ground and the lowest Triplet States. Density Functional Theory Study”, Bull. Korean chemical Society, 19 (1); 93-98.

- Merrick JP, Moran D, Radom L 2007.** An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (45); 11683-11700.
- Mulliken RS 1955.** Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. *Journal of Chemical Physics*, 23; 1833–1840.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P 1990.** *Journal of the American Chemical Society*, 112; 8251.
- Yüksek H 1992.** 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların bazı reaksiyonlarının incelenmesi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Yüksek H, Gürsoy Ö, Çakmak İ, Alkan M 2005.** Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ^1H and ^{13}C Chemical Shifts. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43; 585-587.
- Yüksek H, Çakmak İ, Sadi S, Alkan M 2005.** Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ^1H and ^{13}C Chemical Shifts. *International Journal of Molecular Sciences*, 6; 219-229.