

Received: December 2018

Accepted: December 2018

3-FENİL-4-(3-SİNNAMOİLOKSİBENZİLİDENAMİNO)-4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-TRIAZOL-5-ON MOLEKÜLÜNÜN SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**Murat BEYTUR*, Haydar YÜKSEK**

Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

*muratbeytur83@gmail.com**ÖZET**

Bu çalışmada, sentezlenmiş yeni 3-fenil-4-(3-sinnamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Bu optimize yapıdan yola çıkılarak ¹H-NMR ve ¹³C-NMR değerleri GIAO metoduna göre Gaussian G09W paket programı kullanılarak gaz fazında ve çözücüsünde hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik olarak bulunan değerler $\delta_{exp} = a \cdot \delta_{calc} + b$ eşitliğine göre grafiğe geçirilmiş ve SigmaPlot programı kullanılarak a ve b sabitleri regresyon katsayısı ile standart hata değerleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu oldukları görülmüştür. Çalışmanın teorik kısmında ayrıca, sentezlenmiş yeni bileşiğin IR frekans değerleri B3LYP ve HF metodlarının 6-31G(d) temel seti kullanılarak gaz fazında hesaplanmış, elde edilen değerler uygun uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Hesaplanan IR verilerinin tanımlanmasında veda4f programından yararlanılmıştır. Deneysel ve teorik olarak UV-VİS değerleri etanollü ortamda hesaplanmış ve mukayese edilmiştir. İlaveten, ilgili bileşiğin bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri ve enerjileri aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, Gaussian 09W, GIAO, B3LYP, HF, 6-31G(d) temel seti

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF 3-PHENYL-4-(3-CINNAMOYLOXYBENZYLIDENAMINO)-4,5-DIHYDRO-1H-1,2,4-TRIAZOL-5-ONE MOLECULE**ABSTRACT**

In this paper, synthesized new 3-phenyl-4-(3-cinnamoyloxybenzylideneamino)-4,5-

dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one has been optimized using B3LYP/6-31G(d) and HF/6-31G(d) basis set. Starting from this optimized structure with ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral data values according to GIAO method was calculated using the method of Gaussian G09W program package in gas phase and DMSO solvent. Theoretically and experimentally values were plotted according to $\delta_{exp} = a \cdot \delta_{calc} + b$, Eq. a and b constants regression coefficients with a standard error values were found using the SigmaPlot program. According to obtained conclusions, theoretical and experimental values were seen to be compatible. In the theoretical part of study also, Theoretically calculated IR datas of synthesized new compound was calculated in gas phase by using of 6-31G(d) basis sets of B3LYP and HF methods and are multiplied with appropriate adjustment factors and the data obtained according to B3LYP and HF methods are formed using theoretical infrared spectrum. The identification of calculated IR data was used in veda4f program. Experimentally and theoretically UV-VIS values in ethanol were calculated and compared. Additionally, Titled compounds were found bond angles, bond lengths, dipole moments, the HOMO-LUMO energy and total energy of the molecule with mulliken charges from both methods.

Key Words: 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on, Gaussian 09W, GIAO, B3LYP, HF, 6-31G(d) basic set

GİRİŞ

1,2,4-Triazol ve 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkası içeren heterosiklik moleküllerin antimikrobiyal (Turan-Zitouni ve ark., 2005); Bayrak ve ark., 2010) antifungal (Sancak ve ark., 2010) antitümöral (İkizler ve ark., 1998), antikanserojen (Guzeldemirci ve Kucukbasmaci, 2010), ağrı kesici (Tozkoparan ve ark., 2007), antioksidan (Alkan ve ark., 2007), farmakolojik özelliklere sahip (Küçükgülzel ve ark., 2000), biyolojik özelliklere sahip (Zahid ve ark., 2010), antiastmatik (Naito ve ark., 1996), antitiroid (Takaoka ve ark., 1994), anti-HCV (Rostom ve ark., 2003) özellikleri gösterdiği birçok çalışma ile ortaya konmuştur. Son zamanlarda kullanılan teorik yöntemler sayesinde moleküllerin özelliklerini deney yapmaya ihtiyaç duymadan hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar yardımıyla sentezlenmiş veya sentezlenememiş ve doğada var olamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir (Eydemir, 2010).

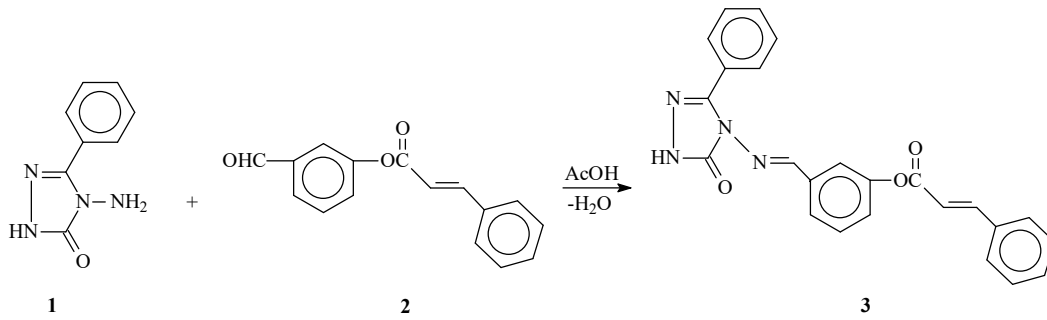
Bu çalışmada moleküler mekanik, yarı-deneysel ve *ab-initio* yöntemlerini içeren, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) paket programı kullanılmıştır. Program kullanılırken öncelikle bir

teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Bir sonraki adım ise bir temel set kümesi belirlemektir. Temel set fonksiyonları ve teori düzeyleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda geniş olarak ele alınmıştır. Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergâhını tarayabilir, molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir.

Hatree-Fock hesaplamalarında molekülün dalga fonksiyonu, temel fonksiyonlarından yaralanarak oluşturulur, Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. Varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir ve en uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptanır. Merkezi alan yaklaşıklığında Coulomb elektron-elektron itmesi ilk başta hesaplara dahil edilmez ve bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Bu metodun ardındaki varsayım şudur; herhangi bir elektronun, kendisinin dışındaki tüm elektronların ve çekirdeğin oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği kabul edilir (Apaydın, 1991; Haken ve Wolf, 2000).

Karşılıklı elektron etkileşimini hesaba katan DFT' nin popülaritesinin artmasının sebeplerinden biri daha az hesaplama gerektirmesidir. Ayrıca, d-bloğu metallerini içeren sistemler için DFT, yapılan HF hesaplamalarından deneysel verilerle daha uyumlu sonuçlar verir. DFT teorisi kuantum mekanik çalışmalardan çıkartılan metotlara dayanır. HF metodunun alternatifi olan DFT, 1964 de Hohenberg ve WalterKohn tarafından ileri sürülen teori (Apaydın, 1991; Hohenberg ve Kohn, 1964) üzerine inşa edilmiştir. Bu teoriye göre temel haldeki elektronik enerji, tamamen elektron yoğunluğu ile belirlenebilir. Diğer bir ifadeyle sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir ilişki vardır. DFT metotlarının amacı elektron yoğunluğunu enerji ile ilişkilendirecek fonksiyoneller üretmektir (Apaydın, 1991; Parr G. ve Yang, 1989; Bartolotti ve Flurchick, 1996). Burada terim olarak fonksiyon ve fonksiyonelin arasındaki farka dikkat etmek gerekir. Böylece dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu fonksiyon iken enerji dalga fonksiyonuna veya elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyoneldir.

3-Fenil-4-(3-sinamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülü (3), 3-fenil-4-amino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) bileşğinin 3-sinamoiloksibenzaldehidin (2) reaksiyonundan sentezlenmiştir (Beytur, 2014). 3 Bileşğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, UV-vis değerleri ve infrared spektral verileri deneysel ve teorik olarak, bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri ve enerjileri ise teorik olarak bilgisayar ortamında Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ve Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi setleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada öncelikle molekül DFT/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) metoduna göre optimize edilmiştir. Optimize işleminden sonra ¹H- NMR ve ¹³C-NMR isotropik kayma değerleri Gaussian G09W paket programı kullanılarak GIAO metoduna göre hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik olarak bulunan değerler $\delta_{exp} = a \cdot \delta_{calc} + b$ eşitliğine göre grafikler oluşturulacak ve regresyon analizi yapılmıştır. IR frekans değerleri yine B3LYP ve HF metodlarının 631G(d) temel seti kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR verilerinin tanımlanmasında veda4f programından yararlanılmıştır.



Şema 1. 3 Bileşğinin sentez yöntemi

MATERYAL VE METOT

Deneyisel

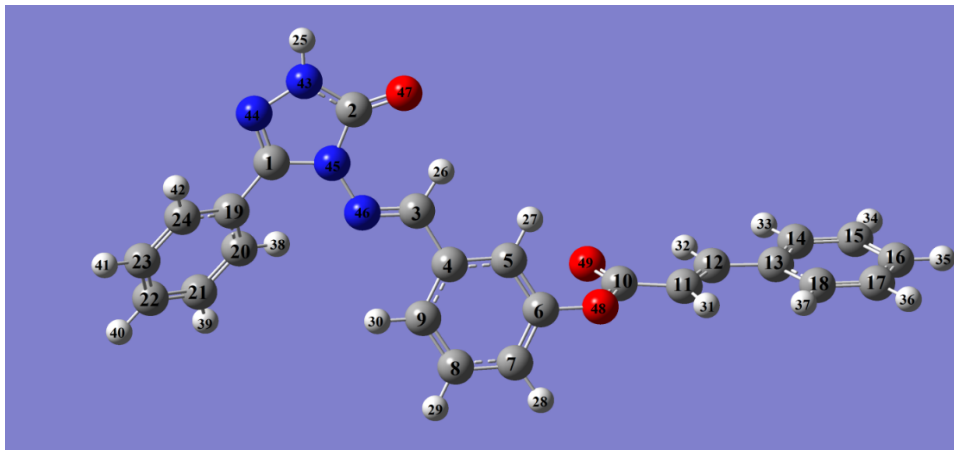
Bu çalışmada, kimyasal reaktifler ve bütün çözücüler Merck AG, Aldrich ve Fluka firma distribüörlerinden satın alınmıştır. Sentezlenen bileşğinin erime noktası Stuart melting point SMP30 marka erime noktası cihazı kullanılarak belirlenmiştir. IR spektrumu ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresinde alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN marka 400 MHz'lik NMR cihazında alınmıştır.

3-Fenil-4-(3-sinamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (3):
2- Yuvarlak dipli bir balonda 3-fenil-4-amino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) bileşğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3-sinamoiloksibenzaldehidin (2) ilave edilerek 1,5 saat reflux edilmiştir. DMSO-su (1:3) karışımından kristallendirilmiştir. Ele geçen kristaller (% 98.48)

aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilmiştir. E.n. 182 °C. IR: 3165 (NH), 3061 (=CH), 1733, 1709 (C=O), 1636 (C=C), 1603 (C=N), 1204 (COO), 863 ve 720 (1,3-disubstitue aromatik halka), 760 ve 680 (monosubstitue aromatik halka) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 6.93 (d, 1H, =CH; $J=16.00$ Hz), 7.41-7.44 (m, 1H, ArH), 7.47-7.49 (m, 3H, ArH), 7.61 (t, 1H, ArH; $J=8.00$ Hz), 7.67 (m, 1H, ArH), 7.76 (d, 1H, ArH; $J=8.00$ Hz), 7.82-7.85 (m, 2H, ArH), 7.90-7.92 (m, 2H, ArH), 7.91 (d, 1H, =CH; $J=16.00$ Hz), 9.72 (s, 1H, N=CH), 12.43 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 116.96 ve 144.62 (CH=CH), 128.71 (2C); 129.00 (2C); 130.96; 133.81 (Monosubstitue Ar-C), 126.57; 127.97 (2C); 128.53 (2C); 130.15 (Triazol C_3 'e bağlı Ar-C), 120.83; 125.10; 125.43; 130.34; 134.95; 151.29 (1,3-Disubstitue Ar-C), 146.76 (Triazol C_3), 150.92 (N=CH), 155.56 (Triazol C_5), δ 164.80 (COO). UV [Etanol, λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 286 (22508), 250 (23375), 228 (21648) (Beytur, 2014).

Hesaplama Yöntemleri

3-fenil-4-(3-sinamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiğinin moleküler modellemesi Gaussian 09W programı (Frisch ve ark., 2009) kullanılarak Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu ve polarize fonksiyonları içeren 6-31G(d) temel seti ile optimize edilerek bileşiğin uzaydaki en kararlı yerleşimleri ve uzay yapısı belirlendi. Çıktı dosyaları GaussView 5 yazılımı ile görselleştirilmiştir (Keith ve Millam, 2009). Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) yöntemleri (Becke, 1993; Lee ve ark., 1988) ile 6-31G(d) temel seti kullanılarak ilgili molekülün optimize edilmiş geometrisi, spektroskopik ve termodinamik özellikleri incelenmiştir. veda4f programı ile detaylı bir titreşim analizi gerçekleştirilmiştir (Jamroz ve Dobrowolski, 2001; Jamroz, 2004). ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, B3LYPve HF yöntemleriyle 6-31G(d,) seviyesinde GIAO'ya (gauge including atomik orbital) göre hesaplanmıştır (Wolinski ve ark., 1990; Cheeseman ve ark., 1996).



Şekil 1. Molekülün numaralandırılmış optimizasyon görüntüsü

BULGULAR VE TARTIŞMA

Moleküler yapı

3 Bileşiğinin optimize edilmiş moleküler yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Bu bileşiğin, B3LYP/6–31G (d) ve HF/6–31G (d) temel setlerinde optimize edilmiş yapıdan faydalanarak moleküler geometrik parametreleri (bağ açıları ve bağ uzunlukları) sırasıyla Tablo 1 ve 2'de listelenmiştir.

Tablo 1. 3 Bileşiğinin B3LYP ve HF yöntemlerine göre hesaplanan bağ açıları (A^0)

Bağ Açıları	B3LYP	HF	Bağ Açıları	B3LYP	HF
C(1)-N(46)-N(45)	104.46	104.91	N(45)-C(2)-N(47)	101.04	101.81
C(1)-N(47)-N(48)	121.11	121.05	N(45)-C(2)-O(49)	130.04	129.50
C(1)-N(47)-C(2)	108.32	108.11	O(49)-C(2)-N(47)	128.92	128.70
C(1)-C(19)-C(20)	113.47	113.45	C(2)-N(47)-N(48)	130.57	130.83
C(1)-C(19)-H(39)	108.28	108.04	N(47)-C(1)-C(19)	122.21	121.96
C(1)-C(19)-H(40)	108.29	108.04	N(47)-N(48)-C(3)	118.86	119.84
H(39)-C(19)-H(40)	105.39	105.90	N(48)-C(3)-H(27)	122.07	122.37
H(39)-C(19)-C(20)	110.44	110.48	N(48)-C(3)-C(4)	120.06	120.31
H(40)-C(19)-C(20)	110.61	110.60	H(27)-C(3)-C(4)	117.87	117.32
C(19)-C(20)-C(21)	120.14	120.16	C(3)-C(4)-C(5)	117.85	117.93
C(19)-C(20)-C(25)	120.72	120.71	C(5)-C(6)-O(50)	122.94	120.68
C(20)-C(21)-H(41)	120.50	120.54	C(5)-C(6)-C(7)	120.95	121.06
N(46)-C(1)-N(47)	111.53	111.32	O(50)-C(6)-C(7)	115.99	118.15
N(46)-N(45)-H(26)	120.15	120.66	C(6)-O(50)-C(10)	121.04	120.01
N(46)-N(45)-C(2)	114.65	113.86	O(50)-C(10)-O(51)	121.01	123.43
N(46)-C(1)-C(19)	126.26	126.73	O(50)-C(10)-C(11)	109.30	110.27
H(26)-N(45)-C(2)	125.20	125.47	O(51)-C(10)-C(11)	126.69	126.30

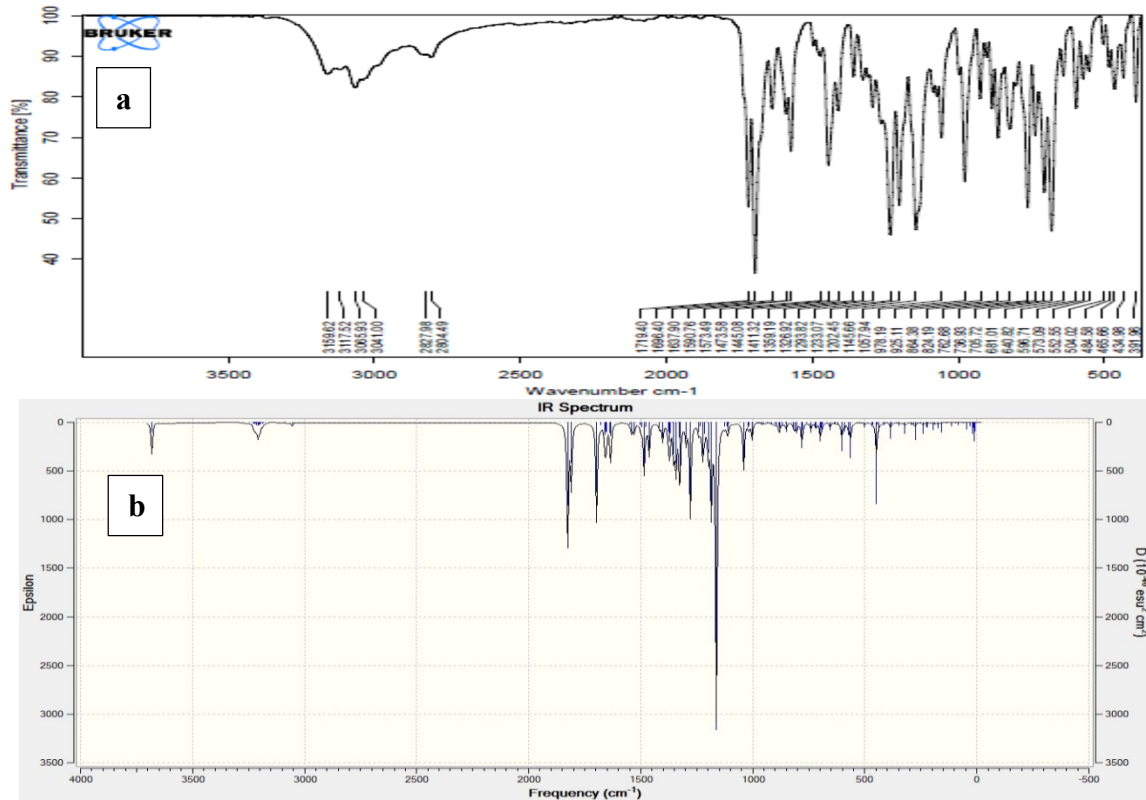
Tablo 2. 3 Bileşiğinin B3LYP ve HF yöntemlerine göre hesaplanan bağ uzunlukları (A^0)

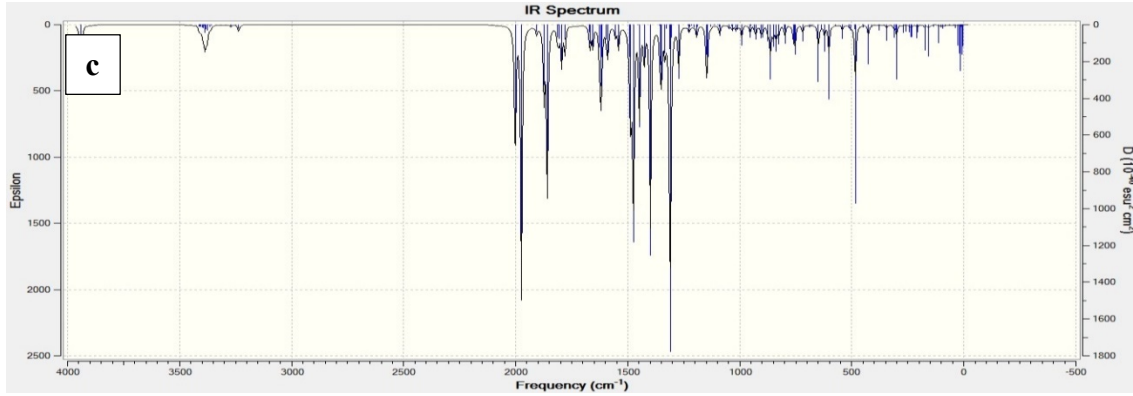
Bağ Uzunlukları	B3LYP	HF	Bağ Uzunlukları	B3LYP	HF
C(1)-N(46)	1.299	1.268	C(2)-O(49)	1.222	1.202
C(1)-N(47)	1.389	1.380	N(47)-C(2)	1.419	1.387
C(1)-C(19)	1.500	1.499	N(47)-N(48)	1.372	1.366
C(19)-H(39)	1.097	1.084	N(48)-C(3)	1.289	1.260
C(19)-H(40)	1.097	1.084	C(5)-H(28)	1.083	1.074
C(19)-C(20)	1.515	1.513	C(5)-C(6)	1.394	1.383
C(20)-C(21)	1.399	1.387	C(6)-O(50)	1.391	1.378
C(20)-C(25)	1.399	1.388	C(6)-C(7)	1.393	1.376
C(21)-H(41)	1.086	1.074	C(7)-H(29)	1.085	1.074
N(45)-N(46)	1.380	1.370	C(7)-C(8)	1.398	1.390
N(45)-H(26)	1.008	0.992	O(50)-C(10)	1.379	1.344
N(45)-C(2)	1.371	1.347	C(10)-O(51)	1.212	1.187

İnfrared Spektrum Analizi

3-Fenil-4-(3-sinnamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (3) molekülünün teorik titreşim frekansları B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-31G(d) temel setine göre gaz fazında hesaplanmıştır. Düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olan moleküllerin 3N–6 adet serbest titreşimi vardır (Gans, 1971). Sentezlenen 49 atom içerir ve 150 titreşimi vardır.

B3LYP ve HF verilerine göre teorik IR spektrumları çizilmiş (Şekil 2) ve titreşim frekansları B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) metodu için uygun katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri (Beytur, 2014) karşılaştırılmıştır. 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., 2014; Turhan Irak ve Gümüş, 2017). Veda4f yazılım programı kullanılarak teorik titreşim verileri belirlenmiştir (Jamroz, 2004). Sentezlenen molekülün yapısında N-H grubu bulunduğundan deneysel olarak 3165 cm^{-1} de ortaya çıkarken teorik olarak B3LYP metodunda 3535 cm^{-1} , HF metodunda 3518 cm^{-1} olarak gerilme titreşiminin olduğu gözlemlenmiştir. Karbonil piki 1733 ve 1708 cm^{-1} 'de görülürken teorik olarak karbonil (C=O) grubuna ait frekanslar B3LYP metodunda 1755 , 1740 ve HF metodunda ise 1792 , 1762 cm^{-1} de bulunmuştur. Her iki yönteme göre hesaplanan titreşim verilerinin karşılaştırılmasında B3LYP'ye göre hesaplanan değerler deneysel değerlere (Beytur, 2014) daha yakındır.





Şekil 2. 3 Bileşiğinin deneysel (a) ve teorik (B3LYP (b) ve HF (c)) IR spektrumları

Tablo 3. 3 Bileşiğinin seçilmiş deneysel ve teorik (B3LYP ve HF) IR değerleri

Titreşim Türleri	Titreşim Frekansları (Deneysel) (cm ⁻¹)	(631G(d))(DFT/HF) (cm ⁻¹)
v CH(Ar(C)-(H))	3061	3074/3011
v OC (91)	1733-1708	1740-1755/1762-1792
v NC (86)	1636	1612/1661
v NH (100)	3165	3535/3518

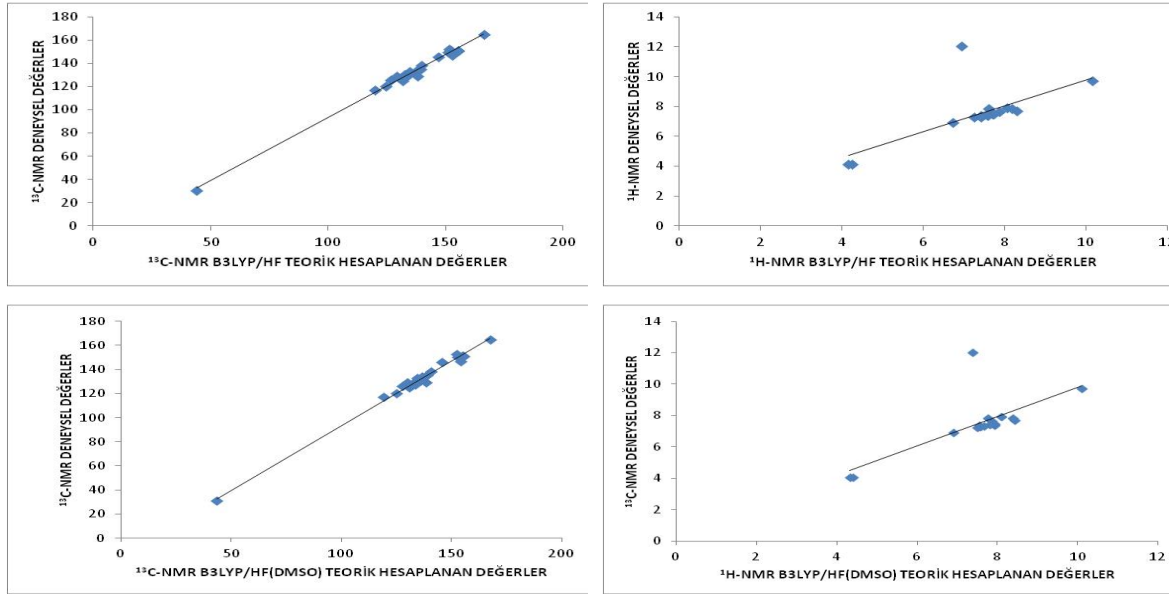
NMR Spektral Analizi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisinde, izotropik kimyasal kayma analizi, göreceli iyonik türleri tanımlamamızı ve moleküler geometrilerin doğru tahminlerini sağlayan güvenilir manyetik özellikleri hesaplamamızı sağlar. (Rani ve ark., 2010; Subramanian ve ark., 2010; Wade, 2006). Bu çerçevede, 3 bileşiğinin optimize edilmiş moleküler geometrisi, DMSO çözücüsünde 6-31G (d) temel seviyesinde B3LYP ve HF yöntemleri kullanılarak elde edilmiştir. İlgili bileşiğin optimize edilmiş moleküler geometrisi göz önüne alınarak, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri, Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) yöntemi kullanılarak aynı temel set ile hesaplanmıştır (Tablo 4). ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri regresyon analizi en küçük kareler yöntemine göre yapılarak bulunan R² değerlerinin son derece uyumlu olduğu görülmüştür (Tablo 5). Çalışmamızda, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H protonunun asidik özellik taşıyor (Yüksek, 1992; Yüksek ve ark., 1997; Bahceci ve ark., 2002). Bu yüzden, N-H protonu için elde edilen deneysel değer Beytur, 2014), hesaplanan teorik değer daha düşük alanda ortaya çıkmıştır (Yüksek, 1992; Yüksek ve ark., 2005). Sentezlenen molekülün en büyük ¹³C kimyasal kayma değeri, karbonil grubundaki oksijene çift bağlı C10 karbon atomunda 164.65 ppm'de gözlemlenmiştir. İlgili molekülün yapısında bulunan trans alkenik grubu (Balcı, 2011) C11 ve C12 karbon atomları için NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 117.02 ve 146.72 ppm'de gözlenirken, teorik olarak (DFT/HF) vakumda C11: 119.84/108.12, C12: 152.84/147.83 ve DMSO'da C11:

119.19/107.37, C12: 152.14/149.22 ppm olarak bulunmuştur. Elde edilen teorik değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Fessenden ve Fessenden, 1986; İkizler, 1996).

Tablo 4. 3 Bileşiğinin TMS'ye göre ^{13}C - ve ^1H -NMR deneysel ve teorik (B3LYP, HF, B3LYP (DMSO) ve HF (DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ /ppm)

No	Deney.	DFT/ 631d	DFT/631d /DMSO	Fark	Fark/ DMSO	HF/631d	HF/631d/ DMSO	Fark	Fark/ DMSO
C1	149,91	151,29	152,97	-1,38	-3,06	145,13	147,45	4,78	2,46
C2	152,34	151,58	152,33	0,76	0,01	145,23	145,97	7,11	6,37
C3	150,92	155,38	155,70	-4,46	-4,78	149,13	149,58	1,79	1,34
C4	135,12	139,27	138,81	-4,15	-3,69	130,16	129,77	4,96	5,35
C5	124,96	131,75	130,97	-6,79	-6,01	125,91	125,29	-0,95	-0,33
C6	151,14	155,35	155,05	-4,21	-3,91	144,26	143,51	6,88	7,63
C7	125,88	126,69	127,66	-0,81	-1,78	121,38	122,20	4,50	3,68
C8	130,23	132,65	133,83	-2,42	-3,60	125,42	126,38	4,81	3,85
C9	120,10	124,57	124,94	-4,47	-4,84	119,15	119,76	0,95	0,34
C10	164,81	166,17	167,57	-1,36	-2,76	156,84	158,66	7,97	6,15
C11	117,01	119,84	119,19	-2,83	-2,18	108,12	107,37	8,89	9,64
C12	146,72	152,84	154,14	-6,12	-7,42	147,83	149,22	-1,11	-2,50
C13	133,83	137,64	136,87	-3,81	-3,04	128,08	127,05	5,75	6,78
C14	129,09	137,94	138,44	-8,85	-9,35	130,19	130,78	-1,10	-1,69
C15	128,70	132,52	132,85	-3,82	-4,15	124,55	124,55	4,15	4,15
C16	130,97	134,68	136,03	-3,71	-5,06	128,14	129,37	2,83	1,60
C17	128,70	132,27	132,75	-3,57	-4,05	124,32	124,43	4,38	4,27
C18	129,02	129,30	129,90	-0,28	-0,88	123,05	123,62	5,97	5,40
C19	30,74	44,05	43,55	-13,31	-12,81	28,60	28,16	2,14	2,58
C20	138,14	139,77	140,54	-1,63	-2,40	131,26	131,84	6,88	6,30
C21	132,93	134,84	134,54	-1,91	-1,61	127,66	127,42	5,27	5,51
C22	145,74	146,84	145,47	-1,10	0,27	134,24	132,53	11,50	13,21
C23	127,11	131,34	131,53	-4,23	-4,42	124,51	124,74	2,60	2,37
C24	128,07	132,58	133,48	-4,51	-5,41	125,80	126,47	2,27	1,60
C25	127,57	132,41	133,35	-4,84	-5,78	125,85	127,00	1,72	0,57
H26	12,06	6,94	7,38	5,12	4,68	6,15	6,54	5,91	5,52
H27	9,75	10,15	10,09	-0,40	-0,34	9,63	9,59	0,12	0,16
H28	7,66	7,87	7,86	-0,21	-0,20	7,31	7,43	0,35	0,23
H29	7,28	7,26	7,49	0,02	-0,21	7,15	7,41	0,13	-0,13
H30	7,41	7,58	7,93	-0,17	-0,52	7,39	7,68	0,02	-0,27
H31	7,73	8,30	8,42	-0,57	-0,69	8,13	8,29	-0,40	-0,56
H32	6,94	6,73	6,89	0,21	0,05	6,20	6,38	0,74	0,56
H33	7,93	8,07	8,10	-0,14	-0,17	7,97	8,02	-0,04	-0,09
H34	7,84	7,60	7,76	0,24	0,08	7,36	7,56	0,48	0,28
H35	7,50	7,73	7,90	-0,23	-0,40	7,36	7,54	0,14	-0,04
H36	7,49	7,71	7,92	-0,22	-0,43	7,42	7,66	0,07	-0,17
H37	7,50	7,72	7,91	-0,22	-0,41	7,40	7,60	0,10	-0,10
H38	7,86	8,19	8,37	-0,33	-0,51	7,95	8,16	-0,09	-0,30
H39	4,11	4,24	4,40	-0,13	-0,29	3,45	3,66	0,66	0,45
H40	4,11	4,16	4,32	-0,05	-0,21	3,43	3,63	0,68	0,48
H41	7,41	7,41	7,55	0,00	-0,14	7,17	7,34	0,24	0,07
H42	7,32	7,42	7,57	-0,10	-0,25	7,18	7,35	0,14	-0,03
H43	7,46	7,56	7,80	-0,10	-0,34	7,38	7,54	0,08	-0,08
H44	7,36	7,42	7,67	-0,06	-0,31	7,16	7,45	0,20	-0,09



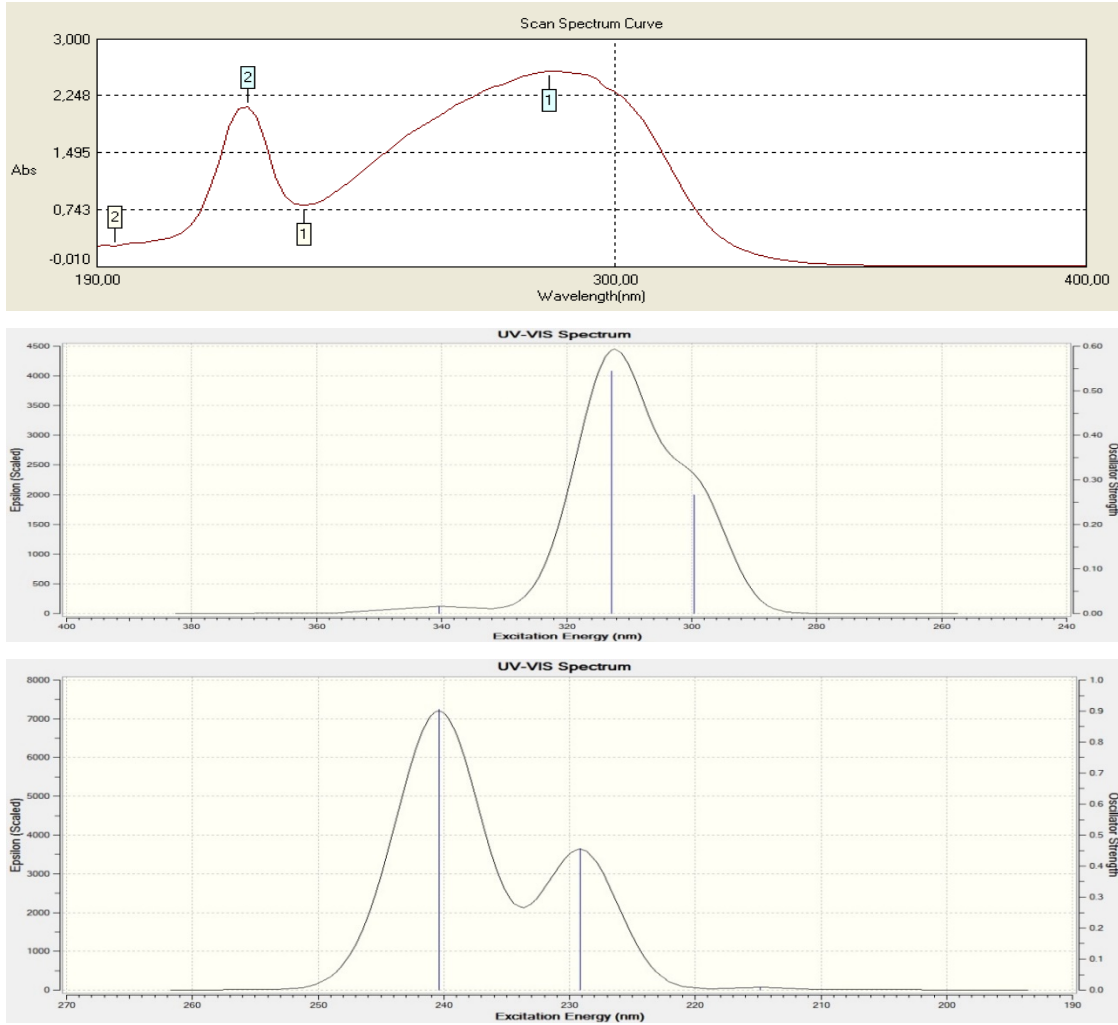
Şekil 3. 3Bileşiğinin B3LYP, HF, B3LYP(DMSO) ve HF (DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 5. 3 bileşiğinin B3LYP ve HF metodlarına göre hesaplanmış ^{13}C - ve ^1H -NMR için bulunan R, standart hata, a ve b değerleri

	^{13}C				^1H				
	R	S. hata	a	b	R	S. hata	a	b	
3	DFT	0,9937	3,6051	1,0556	-10,973	0,8524	1,4125	0,9886	0,2216
	HF	0,7901	19,7104	0,6487	51,6318	0,8271	1,5182	0,9172	1,0749

UV-VİSİBLE Spektral Analizi

İlgili molekülde UV-bölgesinde güçlü $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri görülmektedir (Silverstein ve ark., 1991). Sentezlenen molekülün etanol çözücü içindeki deneysel absorpsiyon dalga boyları 286 ve 222 nm'de gözlenmiştir. Molekülün absorpsiyon spektroskopisinin uyarılma enerjileri, osilatör kuvvetleri (f) ve UV-absorpsiyon dalga boyları (λ), zamana bağlı DFT ve HF (TD-SCF-DFT/B3LYP ve TD-SCF-HF) yöntemi kullanılarak etanol çözücülerde hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan absorpsiyon dalga boyları (DFT/HF), etanol çözücü içerisinde 340/240, 313/229 ve 300/215 nm olarak bulunmuştur.



λ (nm) Den/DFT/HF	Uyarma Enerjisi (eV) DFT/HF	f (osilatör gücü) DFT/HF
340/240	3.6428/5.1572	0.0155/0.9061
286/313/229	3.9645/5.4106	0.5445/0.4561
222/300/215	4.1379/5.7705	0.2662/0.0099

Şekil 4. 3 Bileşiğinin deneysel ve teorik (DFT ve HF) UV-vis spektrum ve değerleri (cm^{-1})

Mulliken Atom Yükleri

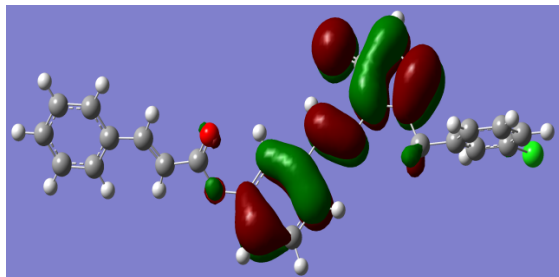
Mulliken yük dağılımı popülasyon analizi yöntemlerinden en yaygındır (Mulliken, 1955). Bu yöntem atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz (Reed ve ark., 1988). Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için de kullanılır. Sentezlenen yeni bileşiğin atomik yüklerini hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 6).

Tablo 6. 3 Bileşiminin atomlarının DFT ve HF yöntemlerine göre hesaplanan mulliken yük değerleri

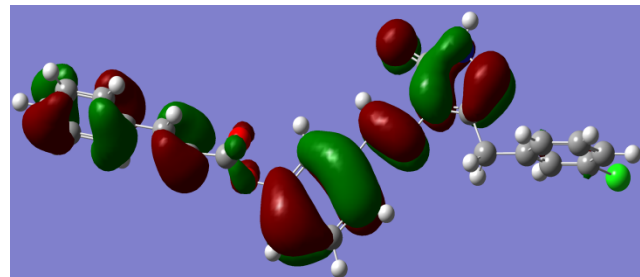
	DFT	HF		DFT	HF		DFT	HF
C1	0.556	0.620	C19	-0.437	-0.406	H36	0.139	0.210
C2	0.825	1.058	C20	0.182	0.055	H37	0.139	0.209
C3	0.038	0.097	C21	-0.168	-0.189	H38	0.137	0.212
C4	0.117	-0.033	C22	-0.065	-0.131	H39	0.186	0.222
C5	-0.199	-0.229	C23	-0.128	-0.184	H40	0.186	0.222
C6	0.350	0.405	C24	-0.128	-0.192	H41	0.152	0.229
C7	-0.159	-0.222	C25	-0.160	-0.205	H42	0.155	0.230
C8	-0.142	-0.204	H26	0.358	0.420	H43	0.141	0.214
C9	-0.154	-0.190	H27	0.214	0.291	H44	0.135	0.210
C10	0.618	0.812	H28	0.168	0.237	N45	-0.519	-0.659
C11	-0.215	-0.348	H29	0.146	0.225	N46	-0.320	-0.327
C12	-0.146	-0.120	H30	0.140	0.214	N47	-0.420	-0.629
C13	0.166	0.016	H31	0.150	0.232	N48	-0.313	-0.319
C14	-0.186	-0.215	H32	0.153	0.222	O49	-0.537	-0.653
C15	-0.131	-0.203	H33	0.171	0.247	O50	-0.548	-0.707
C16	-0.122	-0.192	H34	0.143	0.216	O51	-0.479	-0.569
C17	-0.131	-0.204	H35	0.140	0.211	CI52	-0.027	-0.006
C18	-0.169	-0.202						

HOMO-LUMO Enerjileri

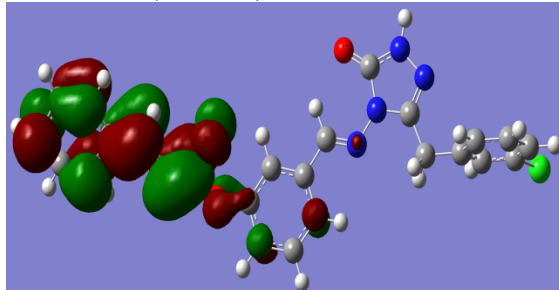
HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük dolu olmayan moleküler), kuantum kimyasal hesaplamalar vasıtasıyla elektronik çalışmalarda çok önemli parametrelerdir. HOMO enerjisi elektron verme yeteneğini, LUMO enerjisi elektron çekme yeteneğini karakterize eder. HOMO ile LUMO arasındaki boşluk, molekülün kimyasal stabilitesini karakterize eder (Tao ve ark., 2015).



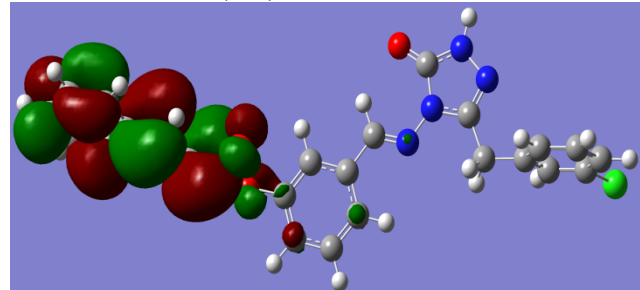
E_{HOMO} (B3LYP) : -0,25096 Hatree



E_{HOMO} (HF) : -0,31875 Hatree



E_{LUMO} (B3LYP) : -0,07405 Hatree



E_{LUMO} (HF) : 0,06901 Hatree

Şekil 5. 3 Bileşiminin B3LYP ve HF yöntemlerine göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Dipol Momenti ve Toplam Enerji

3-Fenil-4-(3-sinamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (3) molekülünün elektronik davranışı gaz fazında incelenmiştir. Dipol momentleri ve toplam enerji değerleri, B3LYP/6-31G (d) ve HF/6-31G (d) seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 7. 3 Bileşiğinin B3LYP ve HF yöntemlerine göre hesaplanan dipol moment değerleri

Dipol Moment	B3LYP	HF
μ_x	3.0562	4.4290
μ_y	1.9774	2.8851
μ_z	4.7484	6.0350
μ_{Toplam}	5.9831	8.0226
Enerji (a.u.)	-1868.951	-1859.621

SONUÇ

3-Fenil-4-(3-sinamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (3), 3-fenil-4-amino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) ile 3-sinamoiloksibenzaldehidin (2) reaksiyonundan elde edilerek yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Teorik olarak IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektral değerleri hesaplanmış ve elde edilen bu değerler deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Teorik ve deneysel değerler asidik N-H protonu hariç uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, molekülün en kararlı yapısından titreşim frekansları hesaplandı. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılarak deneysel veriler ile uyumlu hale getirildi ve her iki yöntemle göre IR spektrumları elde edildi. Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlendi. Son olarak, 3 bileşiğinin moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri her iki metoda göre hesaplandı. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve Mulliken atomik yük değerleri belirlenmiştir.

AÇIKLAMA

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje Numarası: 2014-FEF-24).

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, 9-11 Temmuz, Niğde.
- Alkan, M., Yuksek, H., Islamoglu, F., Bahceci, S., Calapoglu, M., Elmastas, M., Aksit, H., Ozdemir, M. (2007). A study on 4-acylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones, *Molecules*, 12 (8): 1805-1816.
- Apaydin, F. (1991). *Magnetik Rezonans*, Hacettepe Üniversitesi, 3, 6-8.
- 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.
- Balcı, M., (2011). Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, Üçüncü Basım, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Bartolotti, L. J., Flurchick, K. (1996). An Introduction to Density Functional Theory. *Rev. Comp. Chem.*, 7, 187-216,
- Bayrak, H., Demirbas, A., Demirbas, N., Karaoglu, S. A. (2010). Cyclization of some carbothioamide derivatives containing antipyrine and triazole moieties and investigation of their antimicrobial activities, *Eur. J. Med. Chem.*, 45 (11): 4726-4732.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*. 98, 5648.
- Beytur M, (2014). Bazı yeni beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 709s.
- Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., Frisch, M. J. (1996). A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors, *The Journal of Chemical Physics*. 104. 5497-5509.
- Eydemir, H. (2010). Biyolojik aktif bazı maddelerin teorik olarak İncelenmesi, Tüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Fessenden R J, Fessenden JS, (1986). “Organic Chemistry”, Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., 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, T.Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C. J., Ochterski, W., Martin, L. R., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., 2009. *Gaussian Inc.* (Wallingford, CT).
- Gans P, (1971). *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, 18-59 .
- Gökçe H, Akyıldırım O, Bahçeli S, Yüksek H, Gürsoy Kol O, (2014). The 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Molecule Investigated by a Joint Spectroscopic and Quantum Chemical Calculations *Journal of Molecular Structure*, 1056-1057; 273-284.
- Guzeldemirci, N. U, Kucukbasmaci, O. (2010). Synthesis and antimicrobial activity evaluation of new 1,2,4-

- triazoles and 1,3,4-thiadiazoles bearing imidazo[2,1-b]thiazole moiety, *Eur. J. Med. Chem.*, 45 (1): 63-68
- Haken, H., Wolf, H. C. (2000). *Atom ve Kuantum Fiziği*, çeviri: Okur, İ., Değişim yayınları, 345-350.
- Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*, 136, 864.
- İkizler AA, (1996). *Organik Kimyaya Giriş*, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.
- Ikizler, A. A., İkizler, A. Yüksek, H., Serdar, M. (1998). Antitumor activities of some 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones, *Modelling, Measurement & Control C*, AMSE press, 57: 25-33.
- Jamroz, M. H. (2004). *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA4* (Warsaw).
- Jamroz, M. H., Dobrowolski, J. C. (2001). Potential energy distribution (PED) analysis of DFT calculated IR spectra of the most stable Li, Na, and Cu(I) diformate molecules, *Journal of Molecular Structure*. 475, 565-566.
- Keith, T., Millam, J. (2009). *GaussView, Version 5*, R Dennington, Semichem Inc, Shawnee Mission, KS.
- Kucukguzel, S. G., Rollas, S., Erdeniz, H., Kiraz, M., Ekinci, A. C., Vidin, A. (2000). Synthesis, characterization and pharmacological properties of some 4-arylhydrazono-2-pyrazoline-5-one derivatives obtained from heterocyclic amines, *Eur. J. Med. Chem.*, 35 (7-8): 761-771.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B* .37, 785.
- 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.
- Naito, Y., Akahoshi, F., Takeda, S., Okada, T., Kajii, M., Nishimura, H., Sugiura, M., Fukaya, C., Kagitani, Y. (1996). Synthesis and pharmacological activity of triazole derivatives inhibiting eosinophilia, *J. Med. Chem.*, 39 (15): 3019-3029.
- Parr R., G., Yang W. (1989). *Density Functional Theory*, Oxford University Press.
- Rani, A.U.; Sundaraganesan, N.; Kurt, M.; Çınar, M.; Karabacak, M., (2010), *Spectrochim. Acta Part A*, 75, 1523-1529.
- Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*. 899.
- Rostom, S. A. F., Shalaby, M. A., El-Demellawy, M. A. (2003). Polysubstituted pyrazoles, part 5. synthesis of new 1-(4-chlorophenyl)-4-hydroxy-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid hydrazide analogs and some derived ring systems. a novel class of potential antitumor and anti-hcv agents, *Eur. J. Med. Chem.*, 38 (11-12): 959-974.
- Sancak, K., Unver, Y., Kazak, C., Dugdu, E., Arslan, B. (2010). Synthesis and characterisations of some new 2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-one derivatives and X-ray crystal structures of 4-(3-phenylallylideneamino)-5-thiophen-2-yl-methyl-2,4-dihydro-[1,2,4]triazol-3-one, *Turk. J. Chem.*, 34 (5): 771-780.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C. (1991). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Chichester: John Wiley)
- Subramanian, N.; Sundaraganesan, N.; Jayabharathi, J., (2010). *Spectrochim Acta Part A*, 76, 259-269.
- Takaoka, M., Manabe, S., Yamoto, T., Teranishi, M., Matsunuma, N., Masuda, H., Goto, N. (1994). Comparative-

- study of goitrogenic actions of 3-substituted 1,2,4-triazoles in rats”, *J. Vet. Med. Sci.*, 56 (2): 341-346.
- Tao, Y., Han, L., Han, Y., Liu, Z. (2015). Experimental and theoretical studies on the vibrational spectra of trans-3-phenylacryloyl chloride, *Spectrochimica Acta Part A*. 137, 892-898.
- Tozkoparan, B., Kupeli, E., Yesilada, E., Ertan, M. (2007). Preparation of 5-aryl-3-alkylthio-1,2,4-triazoles and corresponding sulfones with anti-inflammatory-analgesic activity, *Bioorgan. Med. Chem.*, 15 (4): 1808-1814.
- Turan-Zitouni, G., Kaplancikli, Z. A., Yildiz, M. T., Chevallet, P., Kaya, D. (2005). Synthesis and antimicrobial activity of 4-phenyl/cyclohexyl-5-(1-phenoxyethyl)-3-[*n*-(2-thiazolyl)acetamido]thio-4H-1,2,4-triazole derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 40 (6): 607-613.
- Turhan Irak Z, Gümüş S, (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7), 80-89.
- Wade, Jr. L.G. (2006). *Organic Chemistry*, 6nd ed.; Pearson Prentice Hall: New Jersey,
- Wolinski, K., Hilton, J. F. Pulay, P. (1990). Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, *Journal of the American Chemical Society*. 112. 8251-8260.
- 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, Demirbaş A, İkizler A, Johansson CB, Çelik C, İkizler AA, (1997). “Synthesis and antibacterial activities of some 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Arzneim.-Forsch/Drug Res.*, 47 (4): 405-409.
- Yüksek H, Gürsoy Ö, Çakmak İ, Alkan M, 2005a. 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 ¹³C Chemical Shifts. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43; 585-587.
- Zahid, H. C., Sajjad, H. S., Moulay, H. Y., Taibi, B. H. (2010). Metal based biologically active compounds: Design, synthesis, and antibacterial/antifungal/cytotoxic properties of triazole-derived schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes, *Eur. J. Med. Chem.*, 45: 2739-2747.