

1-Metil-3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Bileşiğinin Bazı Teorik Özelliklerinin İncelenmesi

Hilal MEDETALİBEYOĞLU*, Özlem GÜR SOY KOL, Murat BEYTUR, Haydar YÜKSEK

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

(İlk Gönderim / Received: 02.10.2017, Kabul / Accepted: 15.10.2017, Online Yayın / Published Online: 23.10.2017)

Anahtar Kelimeler

1,2,4-Triazol-5-on,
GIAO,
B3LYP,
HF,
6-31G(d)

Özet: Bu çalışmada, 1-metil-3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiği B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri GIAO metoduyla Gaussian G09W paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik olarak bulunan değerler $\delta_{exp} = a + b$. δ_{calc} eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir. SigmaPlot programı kullanılarak a ve b sabitleri regresyon katsayısı ile standart hata değerleri bulunmuştur. Bu bileşiğin IR frekans değerleri de aynı metotla hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan IR verilerinin tanımlanmasında Veda4f programı kullanılmıştır. İlave olarak, 1-metil-3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin bağ açıları, bağ uzunlukları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri incelenmiştir.

Investigation of Some Theoretical Properties of 1-Methyl-3-phenyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)benzylideneamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one

Keywords:

1,2,4-Triazol-5-one,
GIAO,
B3LYP,
HF,
6-31G(d)

Abstract: In this study, 1-methyl-3-phenyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)benzylideneamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one was optimized by using the B3LYP/6-31G(d) and HF/6-31G(d) basis sets. ¹H-NMR and ¹³C-NMR isotropic shift values were calculated by the method of GIAO using the program package Gaussian G09W. Experimental and theoretical values were inserted into the graphic according to equation of $\delta_{exp} = a + b$. δ_{calc} . The standard error values were found via SigmaPlot program with regression coefficient of a and b constants. IR absorption frequencies of this compound were also

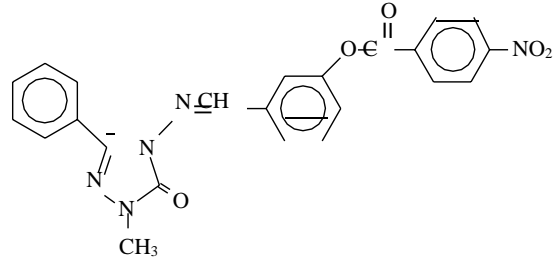
calculated by two methods. The Veda4f program was used in defining IR data which were calculated theoretically. Furthermore, bond angles, bond lengths, Mulliken atomic charges, HOMO-LUMO energies, dipole moments, total energies of 1-methyl-3-phenyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one have been investigated.

1. GİRİŞ

Deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek veya deneysel çalışmaları desteklemek amacıyla bilgisayar destekli kuantum kimyasal hesaplamalar, moleküler modelleme programları kullanılarak yapılmaktadır. Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur. Kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Bu programlar moleküllerin moleküler yapısı, toplam enerji, dipol moment, optimize geometrisi, spektroskopik parametreler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV ve IR titreşim frekansları) gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktır. Nitekim, 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik (IR ve NMR) ve elektronik özellikleri Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (B3LYP) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır (Yüksek et al., 2005a; Yüksek et al., 2005b; Gökçe et al., 2013; Gökçe et al., 2014).

Bu çalışmada, 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevi olan 1-metil-3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-

1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d) temel setleri kullanılarak teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel parametrelerle (Gürsoy Kol and Yüksek, 2010) mukayese edilmiştir.



2. MATERYAL VE METOT

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 ve GaussView paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009; Foresman and Frisch, 1996). Tüm yapıları geometrik optimizasyonları MM2 metodu ve ondan sonra yarı-ampirik PM3 metodu yoluyla oluşturulabilir (Turhan Irak and Gümüş, 2017). Bu program 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 (Frisch et al., 2009; Gümüş et al., 2015).

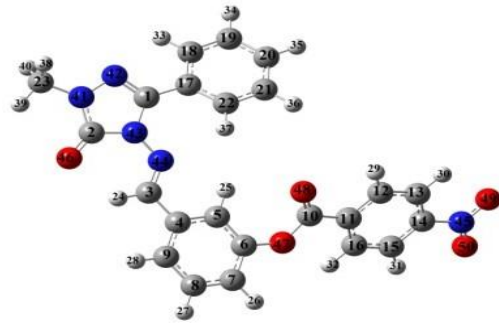
Ab-initio metotlar moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler haricinde deneysel değerler kullanmadan Schrödinger dalga denkleminin yaklaşık bir çözümüne dayanır (Apaydın, 1991; Jensen, 1999). Ab-initio metotları olan Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi metotları moleküllerin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik, elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların

son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilirleridir (Apaydın, 1991).

3. BULGULAR

3.1. Geometrik Optimizasyon

Molekülün gaz fazında ve taban durumunda üç boyutta yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 moleküler görüntüleme programında (Dennington et al., 2009) çizilerek, Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu kullanılarak, kutuplanma etkisini gidermek için eklenen polarize fonksiyonları içeren 6-31G(d) temel seti ile her elektron çiftinin tek bir yörüngede yer almaya zorlandığı sınırlandırılmış kapalı kabuk hesaplamaları ile geometri optimizasyonu yapılarak moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Gümüş et al., 2015) (Şekil 1). Böylece, bağ açıları ve bağ uzunlukları (Tablo 1) ve Mulliken atomik yükleri (Tablo 2) teorik olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1. Molekülün (6-31G (d)) gausview görünümü

Tablo 1. Bileşiğin hesaplanan bağ açıları (A^0) ve bağ uzunlukları

Bağ Açılı	B3LYP	HF	Bağ Uzunluğu	B3LYP	HF
C1-N42-N41	105.878	105.993	C1-N43	1.39	1.38
C1-N43-N44	122.572	122.174	C1-N42	1.31	1.27
C1-N43-C2	108.192	107.780	C1-C17	1.47	1.48
C1-C17-C18	117.801	118.300	C17-C18	1.41	1.39
C1-C17-C22	123.131	122.104	C17-C22	1.40	1.39
C17-C18-H33	118.970	119.386	C18-H33	1.08	1.08
C17-C18-C19	120.437	120.243	C18-C19	1.39	1.38
C18-C19-H34	119.595	119.745	C19-H34	1.09	1.07
H33-C18-C19	120.592	120.371	C19-C20	1.40	1.39
C18-C19-C20	120.237	120.053	C20-H35	1.09	1.08
H34-C19-C20	120.167	120.202	C20-C21	1.40	1.39
C19-C20-C21	119.652	119.903	C21-H36	1.09	1.07
C19-C20-H35	120.118	120.059	C21-C22	1.40	1.38
H35-C20-C21	120.230	120.038	C22-H37	1.08	1.07
C20-C21-C22	120.457	120.244	N42-N41	1.38	1.38
C20-C21-H36	120.537	120.205	N41-C23	1.46	1.44
H36-C21-C22	119.006	119.552	C23-H38	1.09	1.08
C21-C22-H37	119.659	119.706	C23-H39	1.09	1.08
H37-C22-C17	120.171	120.276	C23-H40	1.09	1.08
C22-C17-C18	119.042	119.538	N41-C2	1.37	1.34
N42-C1-N43	110.334	110.628	C2-O46	1.22	1.21
N42-N41-C23	121.094	120.765	C2-N43	1.42	1.39
N41-C23-H38	110.400	110.216	N43-N44	1.37	1.36
N41-C23-H39	107.233	107.812	N44-C3	1.29	1.26
N41-C23-H40	110.295	110.066	C3-H24	1.09	1.07
H38-C23-H39	109.848	109.751	C3-C4	1.47	1.48
H38-C23-H40	109.227	109.272	C4-C5	1.41	1.39
H39-C23-H40	109.818	109.707	C5-H25	1.08	1.07
N42-N41-C2	113.463	112.769	C5-C6	1.39	1.38
N41-C2-N43	102.126	102.817	C6-O47	1.40	1.39
N41-C2-O46	129.418	129.166	C6-C7	1.40	1.38
O46-C2-N43	128.455	128.017	C7-H26	1.09	1.07
C2-N43-N44	128.912	129.250	C7-C8	1.39	1.38
N43-N44-C3	120.100	120.250	C8-H27	1.08	1.07
N44-C3-H24	122.726	122.839	C8-C9	1.39	1.39
N44-C3-C4	118.832	119.649	C9-H28	1.09	1.08
H24-C3-C4	118.440	117.511	C4-C9	1.40	1.39
C3-C4-C5	121.135	121.697	O47-C10	1.36	1.33
C3-C4-C9	119.172	118.730	C10-O48	1.21	1.18
C4-C5-H25	119.628	120.406	C10-C11	1.50	1.50
C4-C5-C6	119.032	119.075	C11-C12	1.40	1.39
C5-C6-O47	119.585	119.868	C12-H29	1.08	1.07
C6-O47-C10	121.428	119.643	C12-C13	1.39	1.38
C5-C6-C7	121.710	121.921	C13-H30	1.08	1.07
O47-C6-C7	115.584	118.116	C13-C14	1.39	1.38
C6-C7-H26	119.385	119.688	C14-N45	1.48	1.46
C6-C7-C8	119.047	118.900	N45-O49	1.23	1.19
H26-C7-C8	121.567	121.410	N45-O50	1.23	1.19
C7-C8-C9	120.215	120.101	C14-C15	1.39	1.38
H27-C8-C9	120.090	120.055	C15-H31	1.08	1.07
C8-C9-C4	120.293	120.426	C15-C16	1.39	1.38
H28-C9-C4	120.543	119.770	C16-H32	1.08	1.07
C9-C4-C5	119.689	119.573	C16-C11	1.40	1.39
O47-C10-O48	124.800	124.165			
O47-C10-C11	111.095	112.045			
C10-C11-C12	117.371	117.565			
C11-C12-H29	118.824	119.313			
C11-C12-C13	120.348	120.190			
H29-C12-C13	120.828	120.497			
C12-C13-C14	118.474	118.383			
C12-C13-H30	121.849	121.401			

C13-C14-N45	118.838	118.752
C13-C14-C15	122.353	122.525
H30-C13-C14	119.677	120.216
C14-N45-O49	117.537	117.566
C14-N45-O50	117.562	117.541
O49-N45-O50	124.901	124.893
N45-C14-C15	118.809	118.723
C14-C15-H31	119.596	120.174
H31-C15-C16	121.729	121.275
C14-C15-C16	118.675	118.551
C15-C16-C11	120.082	119.976
H32-C16-C11	119.827	120.168
C16-C11-C12	120.068	120.375

Tablo 2. Bileşiğin hesaplanan Mulliken atomik yükleri

	DFT	HF		DFT	HF
C1	0.49	0.62	H26	0.15	0.23
C2	0.84	1.08	H27	0.15	0.22
C3	0.03	0.09	H28	0.15	0.22
C4	0.11	-0.37	H29	0.18	0.27
C5	-0.18	-0.21	H30	0.19	0.28
C6	0.35	0.41	H31	0.19	0.28
C7	-0.16	-0.22	H32	0.18	0.26
C8	-0.14	-0.21	H33	0.16	0.24
C9	-0.18	-0.22	H34	0.14	0.21
C10	0.61	0.85	H35	0.13	0.21
C11	0.06	-0.14	H36	0.14	0.21
C12	-0.17	-0.19	H37	0.17	0.24
C13	-0.16	-0.18	H38	0.18	0.19
C14	0.29	0.17	H39	0.18	0.19
C15	-0.16	-0.18	H40	0.19	0.22
C16	-0.17	-0.19	N41	-0.35	-0.34
C17	-0.12	-0.02	N42	-0.36	-0.55
C18	-0.16	-0.19	N43	-0.46	-0.66
C19	-0.14	-0.21	N44	-0.30	-0.31
C20	-0.12	-0.19	N45	0.38	0.52
C21	-0.15	-0.22	O46	-0.55	-0.68
C22	-0.16	-0.18	O47	-0.54	-0.71
C23	-0.31	-0.28	O48	-0.46	-0.54
H24	0.21	0.29	O49	-0.39	-0.46
H25	0.18	0.26	O50	-0.39	-0.46

3.2. İnfared Spektrum Analizi

1-Metil-3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on B3LYP ve HF yöntemlerine 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 titreşim frekansları B3LYP/6-31G(d) için 0.9613 ve HF/6-31G(d) metodu için 0,8929 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick et al., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri (Gürsoy Kol and Yüksek, 2010) mukayese edilmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Bileşiğinin deneysel ve teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

Titreşim türleri	Deneysel	Skalah Dft	Skalah Hf
τ COCC(15), τ CCNN(10)		9	5
τ NCCC(10)		14	8
τ CCCC(15)		21	10
τ COCC(37)		33	30
τ CCCC(17), τ CCNN(15)		35	36
δ COC(29), τ COCC(11)		48	42
τ CNNC(10), τ ONCC(12)		54	51
τ ONCC(48)		59	52
τ ONCC(13), τ CCCC(12), τ COCC(22)		71	60
τ CCCC(12), τ NNCC(23)		78	75
τ COCC(16), τ CCCC(15)		84	83
τ HCNC(44)		99	88
δ CCC(17)		104	102
τ CNNC(26), τ HCNC(12)		114	110
δ CCN(21), δ NNC(10)		124	119
τ CCNN(52), τ CNNC(11)		161	151
δ CCC(15), δ NCC(11)		180	168
δ NCC(21)		205	202
τ CNNC(17)		209	208
τ CCCC(15)		224	218
τ CNNC(18)		240	237
τ CCCC(17)		243	249
δ NCC(11), τ CCCC(16)		263	260
δ CNN(41), δ OCN(11)		274	272
δ COC(13), δ OCO(12)		296	295
ν CC(15)		316	311
τ CNNC(14), τ NNCC(13), τ CCCC(12)		333	341
τ CCNN(14), τ NNCN(26)		343	345
δ CCO(26)		359	379
δ CCC(12), δ OCN(15), δ CNN(14)		383	386
δ CNN(15)		384	391
τ HCCC(16), τ CCCC(72)		400	406
τ CCCC(13), τ HCCC(23)		405	411
τ CCCC(11), τ NCCC(13)		447	449
τ HCCC(11), τ CCOC(11)		449	459
τ NCCC(10), τ CCCC(13)		460	470
τ CCCC(33), τ HCCC(11)		488	494
ν NC(11), δ ONC(33)		496	496
δ ONC(27), δ NCC(10)		523	525
δ NCN(10), δ CCC(12)		554	552
δ COC(11), δ CCC(10)		571	570
τ CCCC(14), τ CCOC(14)		585	593
δ CCC(66)		607	604
δ CCC(36)		617	615
ν NC(14), δ NNC(13), δ CCC(16)		644	642
τ CCCC(15), τ OCOC(15)		650	656
δ OCN(12), δ NCC(12), δ CNN(10)		655	662
δ CCC(13), τ CCCC(11)		657	662
τ NNCC(12), τ ONNC(24)		664	681
τ CCOC(13), τ HCCC(20)		672	689
τ CCCC(29), τ HCCC(26)		681	698
τ NNCN(14), τ ONNC(51)		692	708
τ HCCC(18), τ OCON(44), τ OCOC(27)	713	696	734
δ OCO(11), δ CCC(25), δ ONO(19)		702	749
τ OCON(14), τ OCOC(16)		752	761
τ OCOC(11), τ HCCC(12), τ CCCC(15)		755	780
τ CCCC(11)		758	788
τ HCCC(50)	780	773	793
ν NN(16), ν NC(12), δ CNN(13)		797	806
δ OCO(15), δ ONO(29)		818	850
τ HCCC(57)		830	857
τ HCCC(57)	841	830	859

δ ONO(19)		845	867
τ HCCC(74)		862	879
v NN(11), δ CCC(10), τ HCCC(18)		877	893
τ HCCC(41)		877	921
τ HCCC(32), τ CCOC(23)		890	939
τ HCCC(35)		906	945
τ HCCC(48)		938	950
τ HCCC(82), τ CCCC(11)		942	975
τ HCCC(58)		956	976
τ HCCC(11)		957	990
τ HCCC(42), τ CCCC(23)		963	993
τ HCCC(75)		968	995
τ HCNN(85)		973	1003
v CC(38), δ CCC(44)		979	1005
v CC(21), δ CCO(36)		979	1010
δ CCC(33), δ HCC(16)		995	1011
v CC(10), δ NNC(12)		1002	1021
v CC(25), δ HCC(16), δ CCC(15)		1018	1023
v NN(17), v NC(20)		1022	1045
v OC(15), v CC(12)		1062	1060
v CC(30), δ HCC(17)		1073	1065
v CC(21), δ HCC(19)		1075	1069
v CC(25), v NC(24), δ HCC(10)		1086	1075
δ HCC(60)		1092	1091
v NC(10), δ CNN(10)		1120	1100
τ HCNC(26), δ HCH(20)		1122	1110
v OC(23), δ HCC(21)		1136	1131
δ HCC(39)		1148	1133
v CC(12), δ HCC(50)		1153	1152
δ HCC(71)		1159	1163
v CC(23), δ HCC(75)		1171	1166
v CC(10), v OC(19)		1212	1181
v OC(11), v CC(18)	1263	1232	1188
v NN(14), δ HCH(10), τ HCNC(10)		1238	1195
v NN(17), δ NCN(10)		1262	1230
δ HCC(18)		1274	1266
δ HCC(87)		1279	1278
v CC(20), δ HCC(25)		1291	1288
v CC(16), δ HCC(16)		1315	1295
v CC(19), δ HCC(27)		1316	1304
v CC(33)		1326	1319
v NC(18), δ HCN(33)		1342	1359
v ON(77), δ ONO(12)	1350	1345	1397
v NC(30)		1376	1410
v CC(12), δ HCC(29)		1394	1419
δ HCH(73)		1397	1428
δ HCH(10)		1411	1439
δ HCC(21)		1429	1443
v CC(11), δ HCC(21)		1437	1458
δ HCH(77), τ HCNC(11)		1454	1470
δ HCC(29)		1475	1484
δ HCC(37)		1477	1486
δ HCH(57), τ HCNC(11)		1480	1497
δ HCC(47), δ CCC(11)		1485	1497
v NC(31), v CC(10)	1576	1539	1586
v CC(13), v ON(48)	1525	1558	1587
v CC(13), δ HCC(12)		1572	1600
v CC(20)		1579	1615
v CC(20), δ HCC(10)		1593	1619
v CC(29), δ HCC(19)		1594	1622
v CC(51), δ HCC(20)		1599	1648
v ON(44), v CC(14)		1608	1672
v NC(34), v CC(12)	1607	1614	1703
v OC(75), v NC(11)	1707	1733	1741

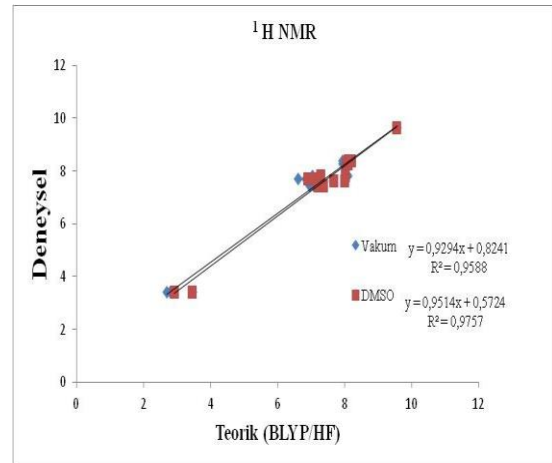
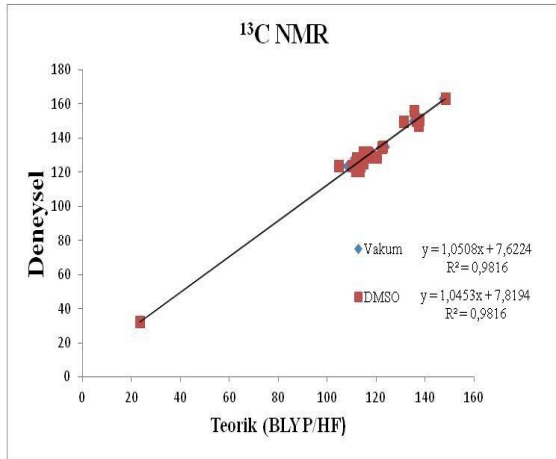
v OC(87)	1733	1741	1804
v CH(92)		2949	2890
v CH(51)		3010	2948
v CH(47)		3055	2993
v CH(51)		3063	3002
v CH(61)		3069	3007
v CH(71)		3072	3014
v CH(64)		3075	3022
v CH(41)		3085	3024
v CH(37)		3085	3036
v CH(37)		3099	3039
v CH(41)		3100	3043
v CH(59)		3110	3050
v CH(41)		3118	3051
v CH(52)		3131	3053
v CH(71)		3131	3058
v CH(38)		3132	3075
v CH(25)		3143	3076

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

3.3. ^{13}C - ve ^1H -NMR Kimyasal Kayma Değerleri, Regresyon Analizleri, UV-Vis. Spektroskopisi, HOMO-LUMO Analizleri

Bileşiğin ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri grafiklere geçirilmiştir (Şekil 2) ve R^2 değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4).

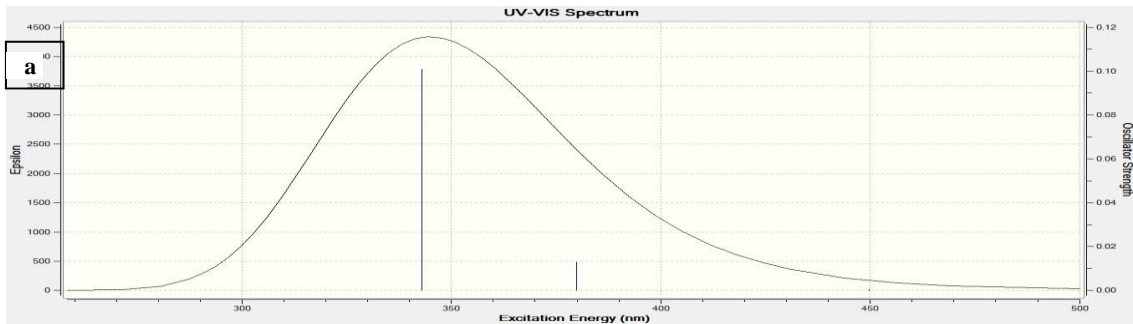
Ayrıca UV-vis değerleri deneysel veriler (Gürsoy Kol and Yüksek, 2010) ile birlikte tabloya geçirilmiştir ve UV-vis spektrumları çizilmiştir (Şekil 3). Bileşiğin E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerjileri (Şekil 4) ve toplam enerjileri verilmiştir (Tablo 5).

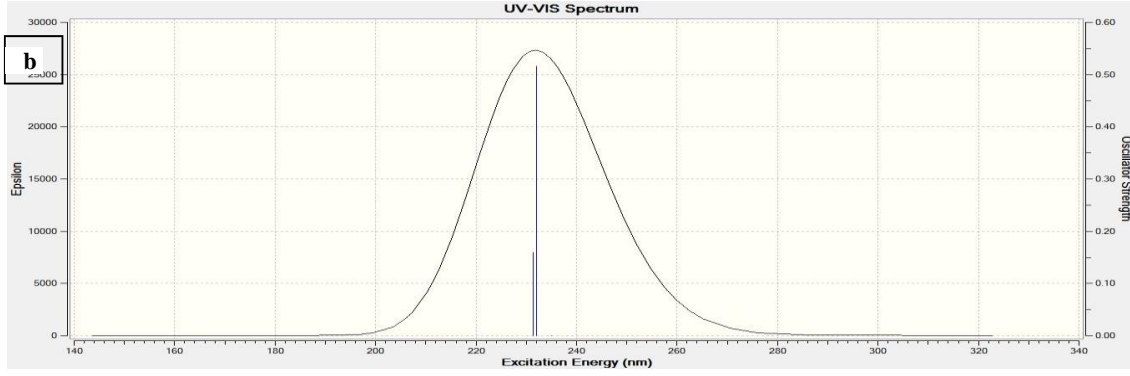


Şekil 2. Bileşiğin 6-31G(d) B3LYP/HF(Vakum, DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^{13}C - ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması ve R^2 değerleri

Tablo 4. Bileşiğin TMS'ye göre ^{13}C - ve ^1H -NMR deneysel ve teorik (6-31G(d) B3LYP/B3LYP (DMSO) ve 6-31G(d) HF/HF (DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ /ppm)

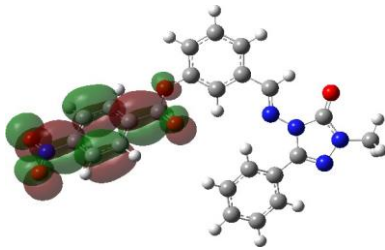
No	Deneysel	B3LYP	B3LYP/ DMSO	Fark	Fark/ DMSO	HF	HF/ DMSO	Fark	Fark/ DMSO
C1	149,50	130,91	131,06	18,59	18,44	126,69	127,66	22,81	21,84
C2	155,80	135,05	135,51	20,75	20,29	128,60	129,11	27,20	26,69
C3	150,37	135,09	136,37	15,28	14,00	129,77	131,15	20,60	19,22
C4	134,72	123,63	122,50	11,09	12,22	114,37	113,25	20,35	21,47
C5	123,84	105,53	104,53	18,31	19,31	108,62	99,72	15,22	24,12
C6	147,20	137,18	137,23	10,02	9,97	126,22	125,73	20,98	21,47
C7	123,84	108,39	110,09	15,45	13,75	104,23	105,51	19,61	18,33
C8	130,35	115,68	116,91	14,67	13,44	108,41	109,41	21,94	20,94
C9	130,70	115,70	116,68	15,00	14,02	109,38	110,58	21,32	20,12
C10	163,05	147,29	148,34	15,76	14,71	136,86	138,3	26,19	24,75
C11	134,20	121,72	122,35	12,48	11,85	114,64	115,21	19,56	18,99
C12	128,49	117,29	120,08	11,20	8,41	112,13	112,21	16,36	16,28
C13	120,85	111,16	111,51	9,69	9,34	104,94	105,30	15,91	15,55
C14	150,40	136,72	137,50	13,68	12,90	126,50	126,79	23,90	23,61
C15	127,85	111,05	111,86	16,80	15,99	104,82	105,49	23,03	22,36
C16	128,49	119,73	118,36	8,76	10,13	110,26	111,14	18,23	17,35
C17	120,92	113,69	113,27	7,23	7,65	105,19	104,25	15,73	16,67
C18	131,24	116,58	114,59	14,66	16,65	110,32	109,87	20,92	21,37
C19	125,81	114,50	114,75	11,31	11,06	106,20	106,65	19,61	19,16
C20	130,15	115,50	116,43	14,65	13,72	110,43	111,59	19,72	18,56
C21	125,10	114,02	114,73	11,08	10,37	105,37	105,98	19,73	19,12
C22	131,24	114,93	116,2	16,31	15,04	111,08	111,19	20,16	20,05
C23	32,20	23,40	23,52	8,80	8,68	9,81	9,88	22,39	22,32
H24	9,64	9,58	9,55	0,06	0,09	9,03	9,03	0,61	0,61
H25	7,84	8,11	8,02	-0,27	-0,18	7,26	7,25	0,58	0,59
H26	7,71	6,62	6,90	1,09	0,81	6,47	6,77	1,24	0,94
H27	7,84	7,05	7,29	0,79	0,55	6,75	7,02	1,09	0,82
H28	7,71	6,85	7,05	0,86	0,66	6,74	6,99	0,97	0,72
H29	8,39	8,15	8,21	0,24	0,18	7,67	7,85	0,72	0,54
H30	8,28	8,02	8,10	0,26	0,18	7,88	8,08	0,40	0,20
H31	8,28	7,95	8,05	0,33	0,23	7,96	8,05	0,32	0,23
H32	8,39	7,94	8,11	0,45	0,28	7,92	7,96	0,47	0,43
H33	7,63	7,65	7,67	-0,02	-0,04	7,25	7,29	0,38	0,34
H34	7,47	7,08	7,20	0,39	0,27	6,62	6,83	0,85	0,64
H35	7,47	6,97	7,20	0,50	0,27	6,67	6,92	0,80	0,55
H36	7,47	7,28	7,38	0,19	0,09	6,60	6,79	0,87	0,68
H37	7,63	8,01	8,01	-0,38	-0,38	7,14	7,25	0,49	0,38
H38	3,43	2,80	2,93	0,63	0,50	2,12	2,23	1,31	1,20
H39	3,43	2,70	2,93	0,73	0,50	2,12	2,26	1,31	1,17
H40	3,43	3,48	3,45	-0,05	-0,02	2,84	2,88	0,59	0,55



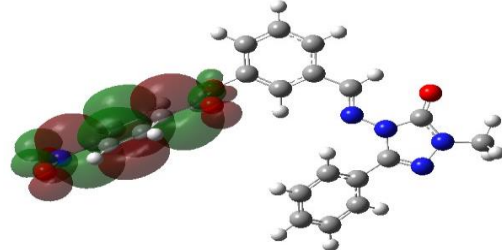


Deneysel λ (nm)/ \square (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ (nm)B3LYP/HF	Uyarma Enerjisi (kcal.mol ⁻¹) B3LYP/HF	f (osilatör gücü) B3LYP/HF
261/28133	449.83/235.08	63.56/121.62	0.0006/0.0000
-	379.93/231.98	75.25/123.25	0.0128/0.5156
217/20933	342.92/231.35	83.38/123.59	0.1009/0.1592

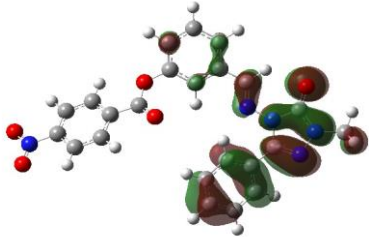
Şekil 3. Bileşiğin deneysel ve teorik (a: 6-31G(d) B3LYP ve b: 6-31G(d) HF) UV-vis spektrumları ve λ , kcal.mol⁻¹, f değerleri



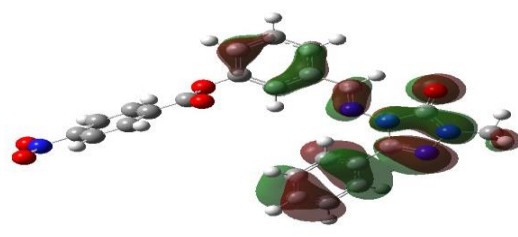
E_{LUMO} (B3LYP) : -68.52 kcal.mol⁻¹



E_{LUMO} (HF) : 20.71 kcal.mol⁻¹



E_{HOMO} (B3LYP) :-135.17 kcal.mol⁻¹



E_{HOMO} (HF) : -197.94 kcal.mol⁻¹

Şekil 4. Bileşiğin B3LYP 6-31G(d) ve HF 6-31G(d) yöntemlerine göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Tablo 4. Bileşiğin toplam enerji değerleri

	B3LYP	HF
Toplam Enerji	-964143.4124 kcal.mol ⁻¹	-958395.4243 kcal.mol ⁻¹

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

1-Metil-3-fenil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi) benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin geometrik, spektroskopik ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-31G(d) ve HF/6-31G(d,p) metot ve temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiştir. Molekülün optimize yapısı kullanılarak titreşim frekansları hesaplanmıştır ve R^2 değerleri arasında bireysel ilişki değerlendirilmiştir ve deneysel verilerle mukayese edilmiştir (Gürsoy Kol and Yüksek, 2010). Yapılan geometri optimizasyonuna ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kaymaları GIAO NMR yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır ve deneysel değerler ile mukayese edilerek iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir ve teorik değerler deneysel değerlerle mukayese edildiğinde B3LYP yöntemi 6-31G(d) temel setinde elde edilen değerlerin deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Daha sonra, molekül için öncü moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

Apaydın F. (1991). Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3; 6-8.

Denningto R., Keith T., Millam J. (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.

Foresman J.B., Frisch Æ. (1996). Exploring Chemistry with electronic structure methods (2nd ed.), Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 266, 278–283.

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., Fox D.J. (2009). Gaussian Inc., (Wallingford, CT).

- Gökçe H., Bahçeli S., Akyıldırım O., Yüksek H., Gürsoy Kol Ö. (2013). The Syntheses, Molecular Structures, Spectroscopic Properties (IR, Micro-Raman, NMR and UV-vis) and DFT Calculations of Antioxidant 3-alkyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Molecules. Letters in Organic Chemistry, 10; 395-441.
- Gökçe H., Akyıldırım O., Bahçeli S., Yüksek H., Gürsoy Kol, O. (2014). The 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzilidenamino]-4,5-dihidro-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.
- Gümüş P.H., Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y. (2015). 4-(Metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3; 303-311.
- Gürsoy Kol Ö., Yüksek H., (2010). Synthesis and In-vitro Antioxidant Evaluation of Some Novel 4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. E-Journal of Chemistry, 7 (1): 123-136.
- Merrick J.P., Moran D., Radom L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. Journal of Physical Chemistry A, 111 (45); 11683-11700.
- Turhan Irak Z., Gümüş S. (2017). Heterotricyclic Compounds via Click Reaction: A Computational Study. Noble International Journal of Scientific Research, 1(7), 80-89.
- Yüksek H., Gürsoy Ö., Çakmak İ., Alkan M. (2005a). Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts. Magnetic Resonance in Chemistry, 43; 585-587.
- Yüksek H., Çakmak İ., Sadi S., Alkan M. (2005b). Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts. International Journal of Molecular Sciences, 6; 219-229.