
Araştırma Makalesi / Research Article

3-Metil-4-(3-benzensulfoniloksi-4-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün DFT(B3LYP/mPW1PW91) ve HF Yöntemleriyle Yapısının İncelenmesi

Hilal MEDETALİBEYOĞLU^{1*}, Özlem AKTAŞ-YOKUŞ², Haydar YÜKSEK¹

¹Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kars

²Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Bölümü, Kars

(ORCID: 0000-0002-1310-6811) (ORCID: 0000-0003-3725-6731) (ORCID: 0000-0002-7910-3461)

Öz

3-Metil-4-(3-benzensulfoniloksi-4-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülü gaz fazında DFT(B3LYP/mPW1PW91)/HF metotları ve 6-311G(d) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Bileşiğin, kuantum kimyasal ve spektroskopik özellikleri optimize edilmiş yapı kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca HOMO-LUMO enerjileri (moleküler sınır orbital enerjileri) hesaplanmış ve bu enerjiler kullanılarak molekülün elektronik özellikleri (elektron ilgisi, elektronegativitesi, dipol momenti, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık vb.), mulliken atomik yükler popülasyon analizi ve termodinamik parametreleri (gibbs serbest enerjileri, entalpi ve entropi) hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d), HOMO-LUMO enerjileri.

Investigation of Structure of 3-Methyl-4-(3-benzenesulfonyloxy-4-methoxybenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one by DFT (B3LYP/mPW1PW91) and HF Methods

Abstract

3-Methyl-4-(3-benzenesulfonyloxy-4-methoxybenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one molecule is optimized by using DFT (B3LYP/mPW1PW91)/HF levels in the gas phase and 6 311G(d) the basic set. The quantum chemical and spectroscopic properties of the compound were obtained by the optimized structure. In addition, HOMO-LUMO energies (the molecular frontier orbital) are calculated by using these energies and the electronic properties of the molecule (electron affinity, electronegativity, dipole moment, chemical hardness and chemical softness etc.), mulliken atomic charges population analysis and thermodynamic parameters (gibbs free energies, enthalpy and entropy) were calculated.

Keywords: 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one, B3LYP/mPW1PW91 and HF 6-311G(d), HOMO-LUMO energies.

1. Giriş

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevli Schiff bazları, potansiyel biyoaktiviteye sahip olan ve yapısında üç azot atomu bulduran heterosiklik bileşiklerdir. 1,2,4-Triazol türevli bileşikler geniş spektrumlu aktivitelerinden dolayı tıp ve ilaç alanında yaygın şekilde kullanılmaktadır [1, 2]. 1,2,4-Triazol türevli bileşikler, antifungal [3], antibakteriyel [4], antitümör [5], antitripanozomal [6], antiproliferatif [7] ve antibiyotik [8] özelliklere sahip olduğu için klinik tedavide tercih edilmektedir. Ayrıca, 1,2,4-triazol türevli tebukonazol, epoksikonazol, siprokonazol ve triadimefon gibi antifungal ajanlar tarımsal mantar enfeksiyonlarının tedavisinde önemli bir rol oynamaktadır [9,10]. Son

*Sorumlu yazar: hilalmedet@gmail.com

Geliş Tarihi: 27.03.2019, Kabul Tarihi: 13.01.2020

zamanlarda, 1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevli bileşikler yüksek optik seçici, elektrokimyasal olarak aktif kemosenör ve kolorimetrik sensör olarak da kullanılmıştır [11,12].

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama metotları ile bir molekülün karakterizasyonu, kinetik ve kimyasal mekanizması üzerine birçok araştırma yürütülmektedir [13,14]. Bu çalışmada, 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevli Schiff bazının geometrik optimizasyonu, IR ve NMR spektroskopik özellikleri, termodinamik ve elektronik özellikleri DFT (B3LYP/mPW1PW91) ve HF yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma için molekülün 3D boyutlu yaklaşık geometrisini GaussView 5.0 [15] ile görselleştirildikten sonra molekülün teorik hesaplamaları Gaussian09W paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [16]. Molekülün bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve mulliken atomi kanalı gibi önemli parametreleri teorik olarak incelenmiştir. Bununla birlikte moleküle ait titreşim frekansları, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak kaydedilmiştir. Bileşiğinin gaz ortamında HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmış ve bu parametrelerden faydalanılarak her bir yöntem için olan Δ*E* enerji farkları ve elektronik parametreleri tayin edilmiştir. Molekülün gibbs serbest enerjileri, entalpi ve entropi gibi termodinamik özellikleride hesaplanmıştır. Tüm bu teorik hesaplar yapılırken B3LYP/mPW1PW91 ve HF metotları ve 6-311G(d) temel seti kullanılmıştır [17-21].

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Moleküler Geometrisi

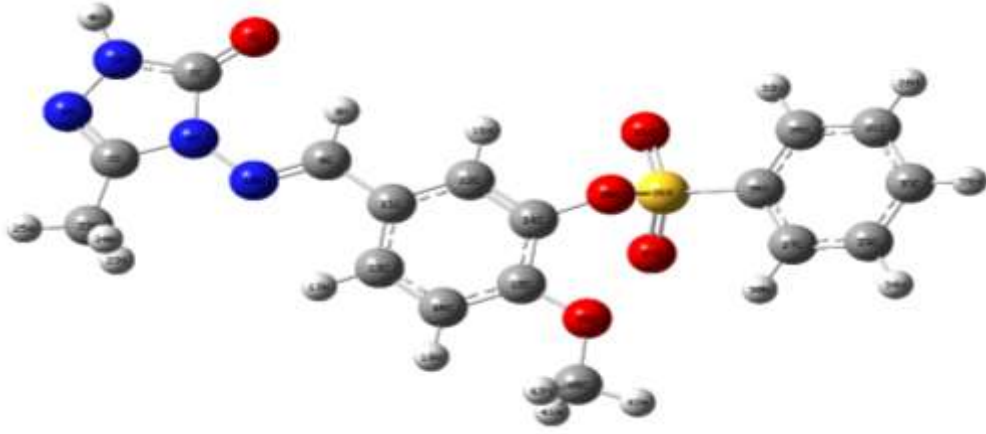
Molekülün geometri hesaplamaları gaz fazında gerçekleştirilmiştir. Molekülün yapısal parametreleri, atomlar arasındaki bağ açısı, dihedral açı, bağ uzunluğu ve mulliken atomik yükleri belirlenmiştir. 1,2,4-Triazol halkasındaki C2-O7 bağ uzunluğu sırasıyla 1.22 Å (B3LYP), 1.20 Å (HF) ve 1.21 Å (mPW1PW91) olarak gözlenmiştir ve bu bağ triazol halkasındaki N-H ile konjuge durumdadır. Literatürde kayıtlı benzen halkası için C-C bağ uzunlukları 1.40 Å ve C-H bağ uzunlukları 1.08 Å olduğu belirlenmiştir [22]. Bileşik için aromatik halkadaki C-C ve C-H bağ uzunluklarının ortalama değerleri alındığında ise 1.40 Å (B3LYP), 1.38 Å (HF) ve 1.40 Å (mPW1PW91) değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Molekülün B3LYP/6-311G(d) metoduyla elde edilen geometrik optimizasyonu Şekil 1’de verilirken bileşiğe ait yapısal parametrelerde Tablo 1’de gösterilmektedir. Literatüre kayıtlı deneysel değerlerle [22] teorik değerler arasında az da olsa farklılıkların olduğu gözlenirken en iyi değerlerin B3LYP ve mPW1PW91 baz setleri ile elde edilen değerler olduğu gözlenmiştir. Mulliken atomik yük populasyon analizi, bileşiğin elektronik yapısı, polarlığı, atomlar üzerindeki yük dağılımını, atomik yapıların dipol momentini, bileşikteki yük transferini sağlayan donör ve akseptör çiftleri ve ayrıca moleküler yapı hakkında geniş bir bilgi sağladığı için çok kullanılan populasyon analizidir [23]. Molekülde C1 ve C2 karbon atomlarının yük değeri diğer karbon atomlarına oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir bunun nedeni ise C1 karbon atomu iki elektronegatif komşu atom (N3 ve N6) ve C2 karbon atomu ise üç elektronegatif komşu atom (N5, N6 ve O7) tarafından çevrenmesidir. S36 ise en büyük pozitif değere sahiptir çünkü S36 üç elektronegatif atom (O20, O21 ve O37) tarafından çevrenmiştir. Bileşiğin, B3LYP/mPW1PW91 ve HF metotları ve 6-311G(d) baz setide hesaplanan Mulliken atomik yük değerleri Tablo 2 ve Şekil 2’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Moleküle ait parametreler (Bağ uzunluğu (Å), Bağ Açısı (⁰) ve Dihedral Açısı (⁰))

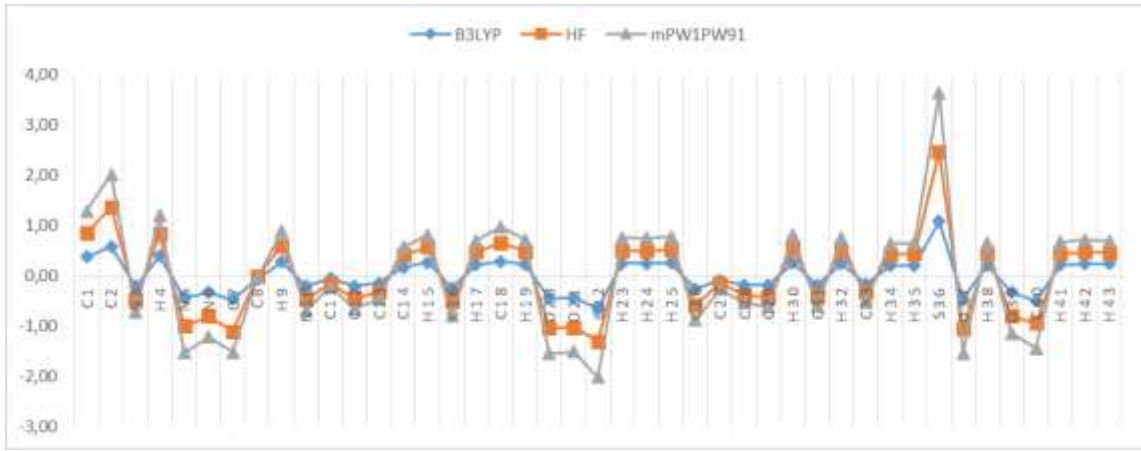
Bağ Uzunluğu (Å)	Bağ Uzunluğu (Å)			Bağ Açısı (⁰)	Bağ Açısı (⁰)			Dihedral Açısı (⁰)	Dihedral Açısı (⁰)		
	B3LYP	HF	mPW1PW91		B3LYP	HF	mPW1PW91		B3LYP	HF	mPW1PW91
C1-N3	1.30	1.27	1.29	N3-C1-N6	111.45	111.35	111.33	N6-C1-N3-N5	-0.11	-0.21	-0.10
C1-N6	1.39	1.38	1.38	N3-C1-C22	125.09	125.36	125.34	C22-C1-N3-N5	180.00	179.94	180.00
C1-C22	1.49	1.49	1.48	N6-C1-C22	123.46	123.28	123.32	N3-C1-N6-C2	0.14	0.37	0.12
C2-N5	1.37	1.35	1.36	N5-C2-N6	101.12	101.83	101.11	N3-C1-N6-C10	179.58	178.82	179.63
C2-N6	1.42	1.39	1.41	N5-C2-O7	130.05	129.55	130.04	C22-C1-N6-C2	-179.96	-179.78	-179.97

C2-O7	1.22	1.20	1.21	N6-C2-O7	128.83	128.62	128.85	C22-C1-N6-N10	-0.52	-1.33	-0.46
N3-N5	1.38	1.37	1.37	C1-N3-N5	104.69	104.97	104.69	N3-C1-C22-H23	120.31	120.48	120.33
H4-N5	1.01	0.99	1.00	C2-N5-N3	114.48	113.76	114.58	N3-C1-C22-H24	-120.33	-120.08	-120.34
N6-N10	1.37	1.36	1.36	C2-N5-H4	125.18	125.37	125.05	N3-C1-C22-H25	0.00	0.19	0.00
C8-H9	1.09	1.07	1.09	N3-N5-H4	120.34	120.86	120.37	N6-C1-C22-H23	-59.57	-59.35	-59.57
C8-N10	1.29	1.26	1.28	C1-N6-C2	108.26	108.08	108.28	N6-C1-C22-H24	59.79	60.08	59.77
C8-C11	1.46	1.47	1.46	C1-N6-N10	121.26	121.07	121.27	N6-C1-C22-H25	-179.89	-179.64	-179.89
C11-C12	1.40	1.39	1.40	C2-N6-N10	130.48	130.82	130.45	N6-C2-N5-N3	0.04	0.24	0.03
C11-C13	1.40	1.39	1.40	H9-C8-N10	121.97	122.34	122.01	N6-C2-N5-H4	-179.78	-179.82	-179.81
C12-C14	1.38	1.37	1.38	H9-C8-C11	117.70	117.20	117.89	O7-C2-N5-N3	-179.85	-179.64	-179.83
C12-H15	1.08	1.07	1.08	N10-C8-C11	120.34	120.46	120.10	O7-C2-N5-H4	0.34	0.30	0.32
C13-C16	1.39	1.38	1.38	N6-N10-C8	119.10	119.90	119.06	N5-C2-N6-C1	-0.10	-0.35	-0.09
C13-H17	1.08	1.07	1.08	C8-C11-C12	118.80	118.73	118.82	N5-C2-N6-N10	-179.48	-178.59	-179.53
C14-C18	1.41	1.39	1.40	C8-C11-C13	122.95	122.93	122.81	O7-C2-N6-C1	179.79	179.53	179.78
C14-O20	1.39	1.38	1.39	C12-C11-C13	118.26	118.35	118.36	O7-C2-N6-N10	0.41	1.29	0.33
C16-C18	1.40	1.39	1.40	C11-C12-C14	120.64	120.36	120.51	C1-N3-N5-C2	0.04	-0.03	0.04
C16-H19	1.08	1.07	1.08	C11-C12-H15	120.96	121.16	121.05	C1-N3-N5-H4	179.87	-179.97	179.89
C18-O39	1.35	1.33	1.34	C14-C12-H15	118.40	118.48	118.44	C1-N6-NC10-C8	178.71	176.90	178.67
O20-S36	1.68	1.59	1.65	C11-C13-C16	121.20	121.20	121.17	C2-N6-N10-C8	-1.98	-5.05	-1.95
O21-S36	1.45	1.42	1.44	C11-C13-H17	119.00	119.37	118.93	H9-C8-N10-N6	-0.08	-0.06	-0.08
C22-H23	1.09	1.08	1.09	C16-C13-H17	119.81	119.43	119.90	C11-C8-N10-N6	179.89	179.84	179.90
C22-H24	1.09	1.08	1.09	C12-C14-C18	121.22	121.67	121.30	H9-C8-C11-C12	-0.35	-1.26	-0.40
C22-H25	1.09	1.08	1.09	C12-C14-O20	120.05	119.78	120.18	H9-C8-C11-C13	179.44	178.55	179.37
C26-C27	1.39	1.39	1.39	C18-C14-O20	118.65	118.49	118.45	N10-C8-C11-C12	179.68	178.83	179.62
C26-C28	1.39	1.38	1.39	C13-C16-C18	120.58	120.52	120.55	N10-C8-C11-C13	-0.53	-1.36	-0.61
C26-S36	1.79	1.76	1.77	C13-C16-H19	119.15	119.10	119.20	C8-C11-C12-C14	179.82	-179.91	179.87
C27-C29	1.39	1.38	1.39	C18-C16-H19	120.26	120.38	120.24	C8-C11-C12-H15	-0.16	-0.35	-0.20
C27-H30	1.08	1.07	1.08	C14-C18-C16	118.11	117.90	118.10	C13-C11-C12-C14	0.02	0.27	0.09
C28-H31	1.39	1.38	1.39	C14-C18-O39	116.76	117.04	116.76	C13-C11-C12-H15	-179.96	179.83	-179.98
C28-H32	1.08	1.07	1.08	C16-C18-O39	125.13	125.05	125.14	C8-C11-C13-C16	-179.76	-179.74	-179.77
C29-C33	1.40	1.39	1.39	C14-O20-S36	117.77	119.91	117.07	C8-C11-C13-H17	0.15	0.07	0.15
C29-H34	1.08	1.07	1.08	C14-O20-O37	92.66	96.46	111.04	C12-C11-C13-C16	0.03	0.07	0.00
H31-C33	1.39	1.38	1.39	C1-C22-H23	111.13	110.65	111.03	C12-C11-C13-H17	179.94	179.88	179.92
H31-H38	1.08	1.07	1.08	C1-C22-H24	111.13	110.64	108.71	C11-C12-C14-C18	0.01	-0.53	-0.08
C33-H35	1.09	1.08	1.08	C1-C22-H25	108.74	108.63	107.33	C11-C12-C14-O20	-176.78	-177.86	-177.08
S36-O37	1.45	1.42	1.44	H23-C22-H24	107.26	107.82	109.34	H15-C12-C14-C18	179.98	179.90	179.99
O39-C40	1.42	1.40	1.41	H23-C22-H25	109.27	109.54	109.35	H15-C12-C14-O20	3.20	2.56	2.98
C40-H41	1.09	1.08	1.09	H24-C22-H25	109.28	109.54	122.22	C11-C13-C16-C18	-0.11	-0.16	-0.11
C40-H42	1.09	1.08	1.09	C27-C26-C28	122.18	121.73	118.77	C11-C13-C16-H19	-179.98	179.79	-179.97
C40-H43	1.09	1.08	1.09	C27-C26-S36	118.79	118.97	119.02	H17-C13-C16-C18	179.98	-179.96	179.97
				C28-C26-S36	119.03	119.30	118.54	H17-C13-C16-H19	0.11	-0.02	0.11
				C26-C27-C29	118.55	118.91	119.97	C12-C14-C18-C16	-0.08	0.44	-0.03
				C26-C27-H30	120.07	120.05	121.49	C12-C14-C18-O39	-179.57	-178.82	-179.53
				C29-C27-H30	121.38	121.04	118.55	O20-C14-C18-C16	176.75	177.80	177.02
				C26-28-H31	118.56	118.87	119.86	O20-C14-C18-O39	-2.74	-1.46	-2.48
				C26-C28-H32	119.96	120.05	121.59	C12-C14-O20-S36	-85.44	-83.51	-84.18

H31-C28-H32	121.48	121.07	120.11	C18-C14-O20-S36	97.69	99.08	98.73
C27-C29-C33	120.15	119.95	119.76	C18-C14-O20-O37	75.51	73.82	0.12
C27-C29-H34	119.72	119.85	120.13	C13-C16-C18-C14	0.13	-0.09	179.58
C33-C29-H34	120.13	120.19	120.07	C13-C16-C18-O39	179.57	179.10	179.98
C28-H31-C33	120.11	119.96	119.70	H19-C16-C18-C14	-180.00	179.96	-0.56
C28-H31-H38	119.66	119.76	120.22	H19-C16-C18-O39	-0.55	-0.84	-177.63
C33-H31-H38	120.23	120.28	120.51	C14-C18-O39-C40	-177.51	-173.01	2.90
C29-C33-H31	120.45	120.58	119.73	C16-C18-O39-C40	3.04	7.79	86.40
C29-C33-H35	119.75	119.69	119.76	C14-O20-S36-O21	88.18	80.60	-160.23
H31-C33-H35	119.80	119.73	107.96	C14-O20-S36-C26	-158.48	-165.37	-45.81
O20-S36-O21	107.93	107.88	97.19	C28-C26-C27-C29	-0.06	0.03	-0.03
O20-S36-C26	96.98	98.73	108.25	C28-C26-C27-H30	-179.95	-179.49	-179.70
O21-S36-C26	109.68	109.67	109.62	S36-C26-C27-C29	179.44	179.90	179.61
O21-S36-O37	120.66	119.69	120.68	S36-C26-C27-H30	-0.45	0.39	-0.06
C26-S36-O37	110.57	110.34	110.51	C27-C26-C28-H31	0.17	0.04	0.11
C18-O39-C40	118.50	119.93	118.11	C27-C26-C28-H32	179.73	179.37	179.57
O39-C40-H41	111.28	111.16	111.30	S36-C26-C28-H31	-179.34	-179.83	-179.53
O39-C40-H42	105.68	106.02	105.82	S36-C26-C28-H32	0.23	-0.50	-0.07
O39-C40-H43	111.40	111.34	111.43	C27-C26-S36-O20	76.59	81.15	78.75
H41-C40-H42	109.38	109.30	109.30	C27-C26-S36-O21	-171.50	-166.22	-169.23
H41-C40-H43	109.75	109.80	109.73	C27-C26-S36-O37	-36.05	-32.33	-33.85
H42-C40-H43	109.24	109.11	109.16	C28-C26-S36-O20	-103.89	-98.98	-101.60
				C28-C26-S36-O21	8.01	13.65	10.42
				C28-C26-S36-O37	143.46	147.55	145.80
				C26-C27-C29-C33	-0.01	-0.02	0.00
				C26-C27-C29-H34	-179.92	-179.79	-179.85
				H30-C27-C29-C33	179.88	179.49	179.67
				H30-C27-C29-H34	-0.03	-0.28	-0.18
				C26-C28-H31-C33	-0.20	-0.12	-0.17
				C26-C28-H31-H38	179.74	179.70	179.73
				H32-C28-H31-C33	-179.76	-179.45	-179.62
				H32-C28-H31-H38	0.18	0.37	0.27
				C27-C29-C33-H31	-0.02	-0.07	-0.07
				C27-C29-C33-H35	-179.90	-179.83	-179.89
				H34-C29-C33-H31	179.89	179.71	179.78
				H34-C29-C33-H35	0.01	-0.06	-0.04
				C28-H31-C33-C29	0.13	0.14	0.15
				C28-H31-C33-H35	-180.00	179.90	179.97
				H38-H31-C33-C29	-179.81	-179.68	-179.74
				H38-H31-C33-H35	0.06	0.08	0.08
				C18-O39-C40-H41	60.26	57.58	60.24
				C18-O39-C40-H42	178.89	176.26	178.87
				C18-O39-C40-H43	-62.58	-65.19	-62.59



Şekil 1. Molekülün optimize edilmiş moleküler yapısı



Şekil 2. Molekülün Mulliken yük grafiği

Tablo 2. Moleküle ait Mulliken atomik yük değerleri

Atom	B3LYP	HF	mPW1PW91
C1	0.37	0.47	0.45
C2	0.58	0.79	0.64
N3	-0.21	-0.28	-0.22
H4	0.39	0.43	0.38
N5	-0.45	-0.56	-0.53
N6	-0.34	-0.47	-0.41
O7	-0.47	-0.64	-0.41
C8	-0.07	0.05	-0.02
H9	0.28	0.32	0.28
N10	-0.21	-0.26	-0.24
C11	-0.06	-0.10	-0.07
C12	-0.21	-0.25	-0.20
C13	-0.15	-0.17	-0.15
C14	0.17	0.24	0.16
H15	0.26	0.31	0.24
C16	-0.25	-0.27	-0.29
H17	0.21	0.26	0.22
C18	0.29	0.37	0.31
H19	0.22	0.25	0.23
O20	-0.46	-0.59	-0.51
O21	-0.44	-0.59	-0.48
C22	-0.66	-0.65	-0.71
H23	0.25	0.25	0.25

H24	0.24	0.25	0.25
H25	0.25	0.27	0.26
C26	-0.26	-0.33	-0.29
C27	-0.09	-0.06	-0.13
C28	-0.19	-0.19	-0.16
C29	-0.19	-0.24	-0.21
H30	0.25	0.30	0.25
C31	-0.19	-0.23	-0.20
H32	0.23	0.27	0.25
C33	-0.17	-0.17	-0.18
H34	0.20	0.22	0.22
H35	0.20	0.23	0.22
S36	1.08	1.38	1.18
O37	-0.47	-0.59	-0.48
H38	0.21	0.23	0.22
O39	-0.34	-0.47	-0.34
C40	-0.50	-0.44	-0.50
H41	0.22	0.21	0.24
H42	0.23	0.24	0.24
H43	0.23	0.23	0.23

3.2. İnfrared Spektroskopisi

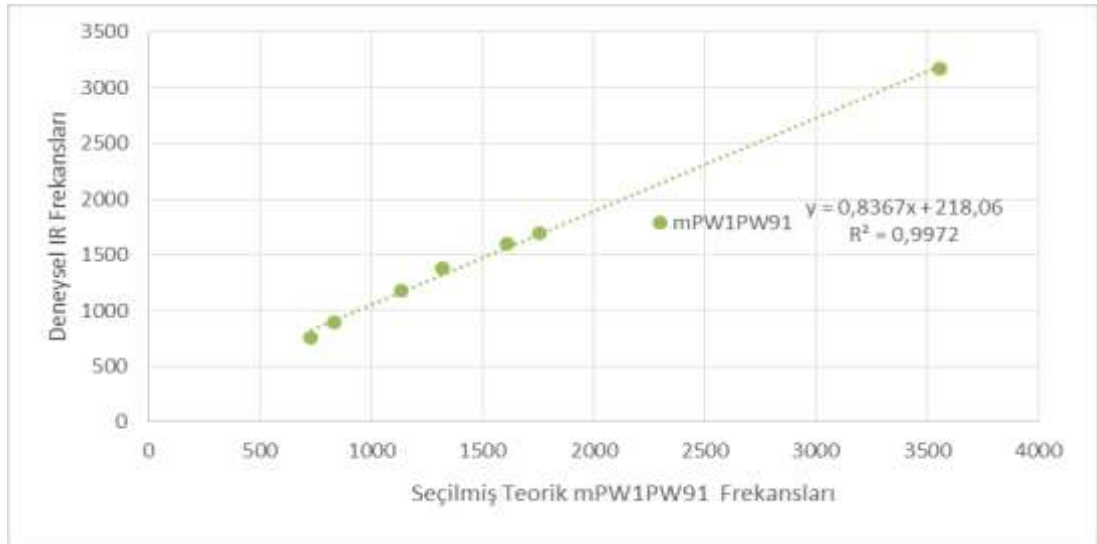
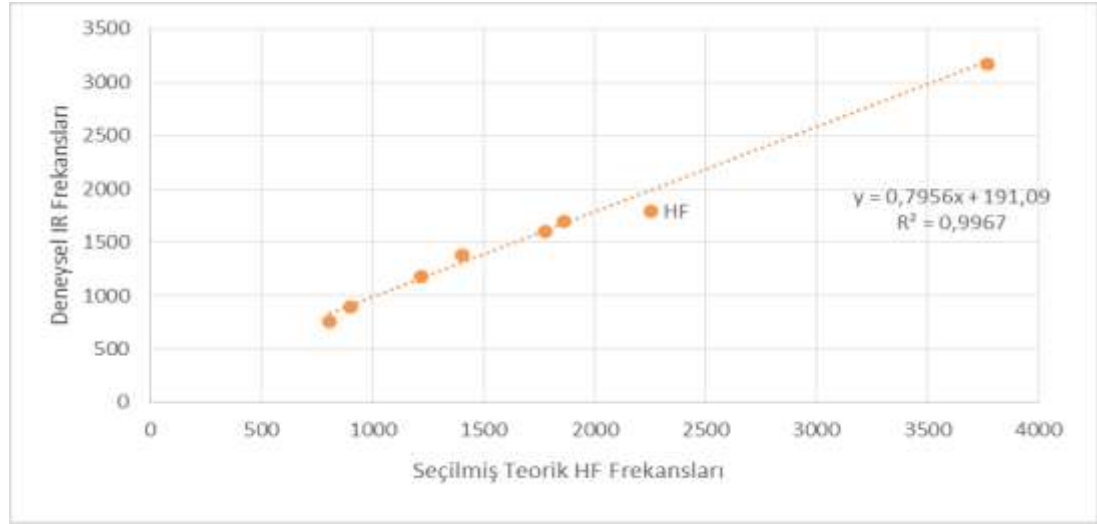
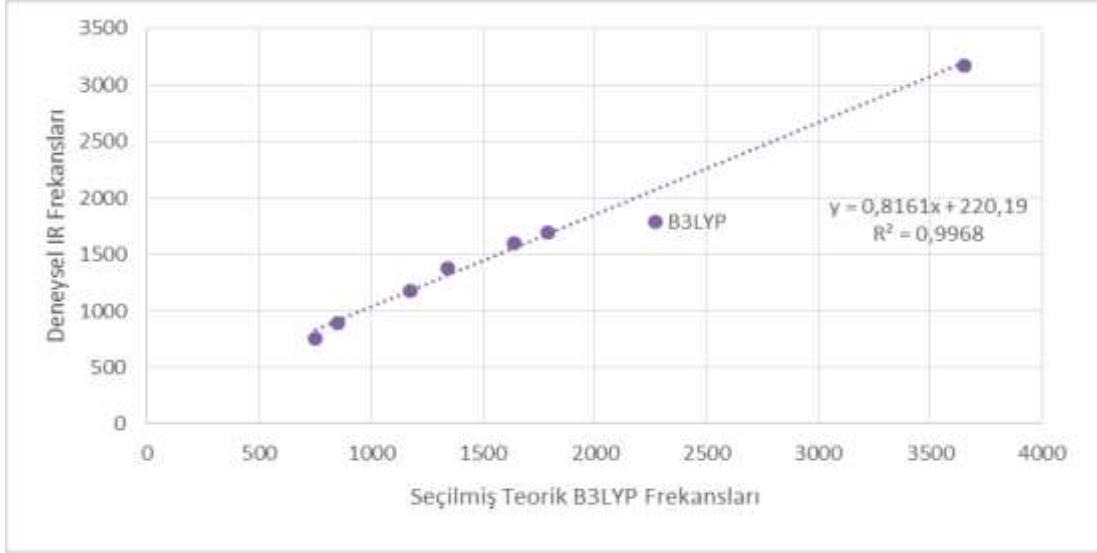
Molekülün titreşim frekanslarının hesaplanmasında B3LYP/mPW1PW91 ve HF metotları ve 6-311G(d) temel setleriyle çalışılmıştır. Teorik olarak elde edilen değerlerle deneysel sonuçlar [24] karşılaştırılmıştır. Moleküldeki N-H, C=O, C=N, S=O, aromatik CH gerilme, simetrik ve asimetrik CH gerilme, düzlem içi ve düzlem dışı CH eğilme titreşimleri tespit edilmiştir. Molekülün N-H gerilme titreşimleri; 3656 (B3LYP), 3771 (HF) ve 3558 cm^{-1} 'de (mPW1PW91), C=O gerilme titreşimleri; 1791 (B3LYP), 1864 (HF) ve 1759 cm^{-1} 'de (mPW1PW91), aromatik CH gerilme titreşimleri; 3000-3110 cm^{-1} aralığında gözlenirken CH düzlem içi eğilme titreşimleri; 1100 ve 1280 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait düzlem dışı eğilme titreşimleri; 800 ve 990 cm^{-1} aralığında, C=N gerilme titreşimleri; 1639 (B3LYP), 1778 (HF) ve 1610 cm^{-1} 'de (mPW1PW91), S=O gerilme titreşimleri; 1344 (B3LYP), 1402 (HF) ve 1318 cm^{-1} 'de (mPW1PW91) teorik olarak hesaplanmıştır. Molekülün deneysel olarak N-H titreşimi; 3168 cm^{-1} , aromatik C-H gerilme titreşimi; 3033 cm^{-1} , C=O gerilme titreşimi; 1696 cm^{-1} 'de, C=N gerilme titreşimi; 1600 cm^{-1} , S=O gerilme titreşimleri; 1381 cm^{-1} ve 1184 cm^{-1} ve düzlem dışı eğilme titreşimleri ise 900-750 cm^{-1} bölgesinde görülmüştür [24]. Ayrıca deneysel olarak C=N gerilme titreşimlerinin varlığı hedeflenen bileşiğin sentezlendiğinin ispatıdır. Bileşiğin deneysel ve teorik IR spektrumları incelendiğinde, deneysel IR spektrumundaki desenin benzer olduğu fakat piklerde çok az şiddet değişimlerinin ve kaymaların olduğu görülmüştür. Bu sonuç deneysel sonucun teorik sonuçla uyumlu olduğunu göstermiştir. Deneysel olarak [24] elde edilen verilerle teorik hesaplamalar arasındaki ilişkinin incelenmesi amacıyla korelasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 3). Hesaplanan metotlar ile deneysel sonuçlar [24] arasında kıyaslama yapıldığında sırasıyla Pearson korelasyon katsayıları 0.9968 (B3LYP), 0.9967 (HF) ve 0.9972 (mPW1PW91) olarak gözlenmiştir. Teorik olarak hesaplanan sonuçlar deneysel verilerle [24] oldukça iyi bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada molekülün titreşim spektroskopisi moleküler yapının analizinde başarılı bir metot olduğu gözlenmiştir. Deneysel olarak bileşikte NH_2 'ye ve aldehite ait olan fermi dubletinin kaybolması ve C=N gerilme titreşimlerinin görülmesi amaçlanan bileşiğin oluştuğunu ispatlamıştır [23]. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında farklılıklar bulunmaktadır bunun nedenleri arasında deneysel sonuçların katı fazda, teorik sonuçların ise gaz fazında alınmasından, teorik IR hesaplamalarının harmonik frekanslara ait olması aslında moleküllerin anharmonik katkılarına olmasındandır, ancak genel olarak deneysel [24] ve teorik sonuçların büyük bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda Pearson korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde en iyi katsayının mPW1PW91 yöntemiyle elde edilen sonuç olduğu gözlenmiştir ve mPW1PW91 ile elde edilen katsayı ise 0.9972 olarak kaydedilmiştir ve diğer yöntemlerle elde edilen bu sonuçların deneysel verilerle [24] büyük bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bileşiğin hesaplanan tüm titreşim değerleri Tablo 3'te ve teorik/deneysel infrared spektrumları (IR) Şekil 4'te verilmiştir.

Tablo 3. Bileşiğin titreşim frekansları

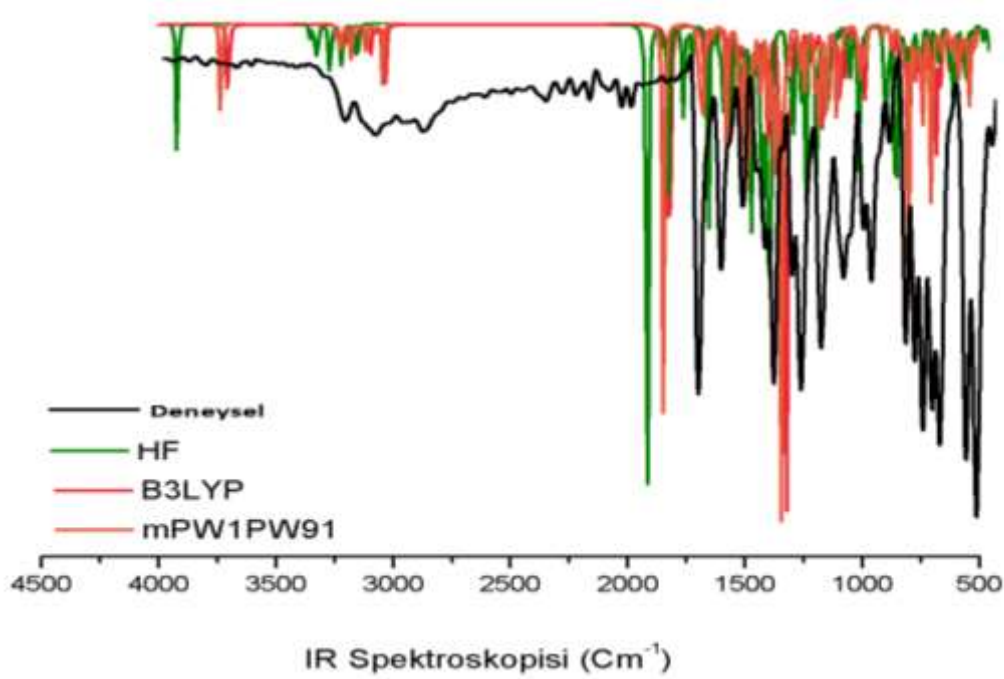
Titreşim Frekansları (cm ⁻¹)	Deneysel	B3LYP	HF	mPW1PW91
τ COSC(87), τ NCCC(49), τ CNNC(23)		8	12	14
τ NCCC(49), τ CNNC(23)		15	13	15
τ OSCC(54), τ CCOS(28)		16	20	18
τ OSCC(24), τ CCOS(12)		24	30	24
τ C COS(18), τ CCCC(11), τ COCC(28)		43	41	41
τ δ COSC(87), τ NCCC(49), τ CNNC(23)		53	55	51
δ COS(11), δ NCC(20), δ CCC(14), τ COCC(15)		63	63	59
τ SCCC(11), τ NCNN(19), τ COCC(22), τ CCOS(19)		84	84	82
δ COS(20), τ COCC(15), τ CCCC(14), τ SCCC(15)		93	97	90
τ CNNC(34), τ COCC(22), τ NCCC(10)		118	112	115
τ CCCC(17), τ CNNC(34)		157	160	153
δ OCC(10), τ CCCC(16), τ CNNC(16)		162	167	158
δ SCC(21), τ OCOS(11), τ CNNC(18)		167	169	164
δ SCC(11), τ HCCN(58), τ CNNC(20)		170	182	166
δ SCC(33), τ CNNC(18), τ OCOS(13)		174	184	169
δ SCC(24), δ CCO(10), τ OCOS(11)		193	201	186
δ OCC(15), δ CCO(14)		202	211	196
τ NCNN(22), τ CCCC(13), τ HCOC(10), τ NCNN(22)		237	238	230
δ OSO(12), δ CCN(10), τ HCOC(46), τ NCNN(14), τ CCCC(13)		246	252	242
τ NCCC(11), τ HCOC(38), τ CCCC(11)		253	261	248
τ CNNC(32), τ HNNC(25), τ NNCN(18), τ CNNC(26)		289	291	285
δ OCC(10), δ COC(26)		293	304	293
ν SC(39)		302	326	298
ν SC(13), τ CCCC(10), τ NCNN(13)		312	330	307
δ CCN(36), δ OCN(11), δ CCN(36)		339	352	329
δ SCC(11), δ CCO(15), δ OSO(16), τ OCOS(12)		357	388	349
τ CCCC(35), τ HCCC(11)		406	427	391
τ CCCC(18), τ NNCN(14), τ CCCC(24), τ HCCC(11)		409	427	398
δ CCC(12), δ NNC(15), δ OCN(13), δ CNN(11), τ NCNN(10)		413	434	401
δ OSO(21), τ CCCC(10), τ HNNC(50)		434	464	428
τ CCCC(12), τ CCCC(12)		448	476	437
δ OSO(18), τ OCOS(27), τ HCCC(11), τ CCCC(12)		455	480	445
δ OSO(15), τ OCOS(14), τ ONNC(10), τ HNNC(54)		456	503	454
δ OSO(20), τ CCCC(13), τ HCCC(11), τ OCC(14)		507	543	495
δ COC(13), τ OCOS(23)		533	572	518
δ OCN(16), δ OCC(11)	538	555	583	540
δ OSO(22), δ OCN(18), δ CNN(10)		575	610	561
δ CCC(11)		584	621	569
δ OCN(16), δ OCC(13)	584	607	635	590
δ CCC(38)		623	640	598
ν CC(23), δ CCC(11)		630	650	614
δ CCC(10), δ OSO(12)		646	677	625
τ HNNC(10), τ NNCN(24), τ CNNC(14)		658	693	643
ν SO(32), τ CCCC(13), τ HCCC(17)		666	717	664
ν SO(13), τ CCCC(33), τ HCCC(19)		690	752	672
ν SC(13), δ CCC(11)	692	724	764	707
ν OC(16), τ OCC(12), τ ONNC(33)		737	786	718
τ OCC(13), τ HCCC(13)	723	740	796	724
τ HCCC(98)		750	808	730
ν NN(11), τ ONNC(86)		756	814	740
δ CCC(22), ν CC(12), ν OC(18)	762	780	834	766
ν SO(31), ν CC(10), δ CNN(27), ν NC(19)	795	800	856	781
τ HCCC(67), τ OCC(15)		823	884	797
τ HCCC(98), ν SO(13), δ NNC(13), δ NCC(15)	831	841	898	817
δ NNC(17), δ NCC(20), τ HCCC(98)		851	903	832
τ CCCC(17), τ HCCC(38)		895	978	867
τ HCCC(45)		923	1002	897
τ HCCC(39)		950	1007	923
τ HCCC(77), δ CCC(30), ν CC(24)		964	1032	938
ν CC(21), ν OC(12), τ HCCC(48)		966	1034	942
δ NNC(14), δ HCH(15), τ HCCN(39)		991	1043	962
τ HCCC(83)	974	993	1048	965

τ HCNN(87), δ CCC(34), δ HCC(10)		1005	1063	973
δ CCC(34), ν CC(17), τ HCCC(30), τ CCCC(16)		1008	1068	974
δ CCC(33), ν CC(11), τ HCNN(85)	1011	1035	1084	1007
ν OC(59), δ CCC(19)		1047	1105	1025
δ NNC(11), ν NC(14), ν CC(21), δ HCC(27)		1063	1113	1034
τ HCCN(58), δ HCH(21), τ CNNC(10)		1067	1117	1046
ν CC(18), δ NNC(15), ν NC(10), ν NN(10), ν SO(27), δ HCC(15)		1075	1127	1058
δ HCC(27), ν CC(27), ν SC(13), ν SO(22)		1095	1137	1062
ν NN(25), δ HNN(10), τ HCCN(18), ν CC(39), δ HCC(25)	1090	1100	1153	1093
ν NN(20), ν OC(17)		1122	1162	1098
ν SO(56), ν CC(12), ν NN(11)		1142	1169	1128
τ HCOC(64), δ HCH(12), ν OC(16), ν CC(11), δ HCC(14)		1171	1179	1134
δ HCC(40), ν SO(51)	1184	1177	1220	1137
δ HCC(35), ν CC(14), τ HCOC(62), δ HCH(14)		1179	1232	1141
δ HCC(71), ν CC(13)		1195	1232	1154
ν NC(19), ν NN(15), ν SO(16), δ HCC(14), τ HCOC(14)		1199	1239	1167
ν NC(20), ν NN(11), τ HCOC(41)		1209	1269	1184
ν CC(13), δ HCC(38)		1238	1275	1206
δ HCC(10), τ HCOC(30), ν NN(19), δ NCN(19)		1280	1279	1257
ν OC(30), δ HCC(20), ν CC(14)	1270	1297	1293	1269
ν CC(13), δ HCC(22)		1307	1357	1281
ν SO(72), ν CC(10), ν OC(41), δ HCC(15)		1316	1370	1283
ν NN(13), δ NCN(24), δ CNN(14), ν SO(13), ν CC(13)		1326	1383	1303
ν CC(27), δ HCC(64), ν SO(10)	1306	1328	1393	1308
ν SO(84), ν CC(21), δ HCC(40)	1381	1344	1402	1318
δ HCN(37), δ HCH(10), ν NC(20)		1373	1441	1333
δ HNN(63), δ HCH(38)		1396	1468	1358
δ HCN(11), δ HCH(44), ν OC(10), δ HNN(47), ν NC(14)		1414	1481	1368
δ HNN(20), δ HCH(26), ν CC(10)		1432	1497	1395
δ HCN(21), ν NC(10), δ HCH(35)	1412	1455	1524	1414
δ HCC(31), ν CC(21)		1473	1525	1420
δ HCH(77), τ HCCN(22)		1475	1530	1426
δ HCH(82)		1480	1546	1428
δ HCH(54), τ HCCN(20), ν NC(11)		1490	1551	1445
δ HCH(65), τ HCOC(24)		1499	1561	1446
δ HCC(71), δ CCC(14), τ HCOC(17), δ HCH(55)		1504	1569	1454
δ HCC(58), δ HCH(46), δ CCC(10), τ HCOC(22)		1507	1569	1456
ν OC(14), δ HCC(38), ν CC(10), ν OC(14)	1511	1540	1615	1502
δ CCC(16), ν CC(37)		1589	1682	1560
ν CC(30), δ HCC(20)		1617	1689	1583
ν CC(17), δ HCC(25)		1619	1699	1584
ν CC(22), δ HCC(16), ν NC(19)		1629	1719	1598
ν NC(43)		1639	1778	1610
ν NC(52)	1600	1655	1800	1624
ν OC(73), ν NC(15)	1696	1791	1864	1759
ν CH(81)	2147	2992	3040	2899
ν CH(93)	2329	3022	3057	2930
ν CH(97)	2362	3055	3102	2966
ν CH(100)	2840	3073	3113	2990
ν CH(93)		3116	3146	3029
ν CH(82)		3119	3155	3030
ν CH(56)		3136	3184	3037
ν CH(72)		3142	3198	3050
ν CH(71)		3155	3208	3062
ν CH(58)		3165	3212	3070
ν CH(60)		3166	3215	3071
ν CH(63)		3168	3218	3072
ν CH(51)		3183	3228	3085
ν CH(51)		3183	3231	3086
ν CH(51)		3185	3233	3087
ν NH(100)	3168	3656	3771	3558

ν, gerilme; δ, düzlem içi eğilme; τ, torsion



Şekil 3. Bileşiğin IR titreşimleri için deneysel ve teorik değerler arasındaki korelasyon grafiği

Şekil 4. Bileşiğin IR spektrumları (cm⁻¹)

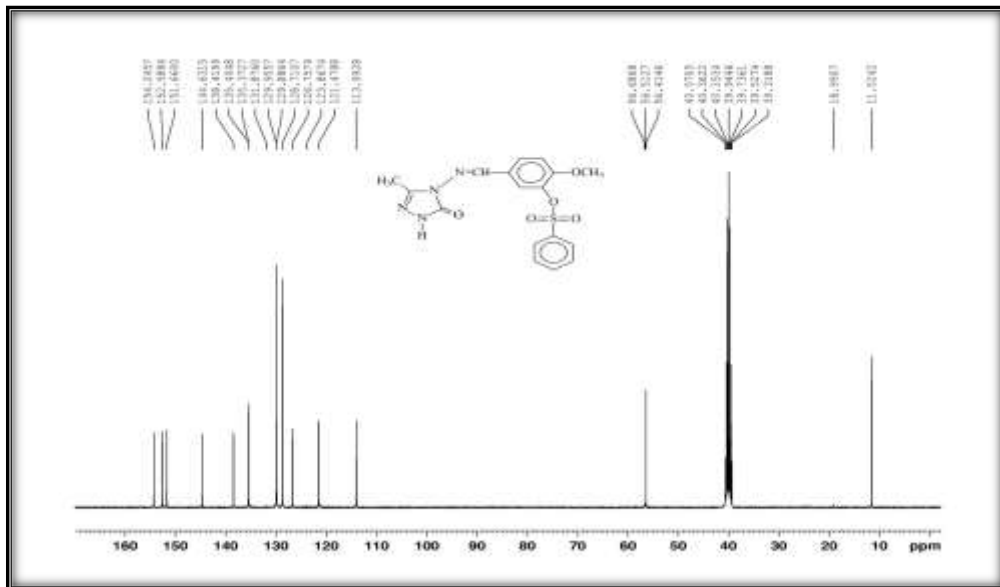
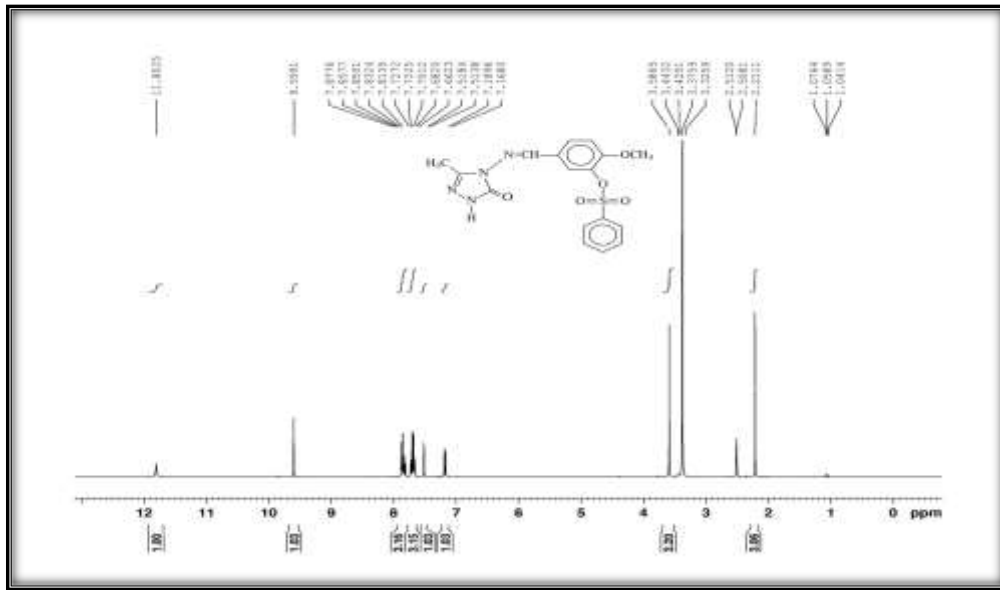
3.3. ¹H ve ¹³C Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H ve ¹³C NMR)

Molekülün ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri optimize yapı üzerinden gaz ve DMSO ortamında teorik olarak elde edilmiş ve deneysel değerlerle [24] birlikte Tablo 4'te mukayeseli olarak verilmiştir. Bileşiğin ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerinin çözücüye bağlı olarak hesaplamaları yapılmıştır. ¹H kimyasal kayma değerleri TMS (Tetrametilsilan) referans alınarak sırasıyla B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) temel setleriyle yaklaşık 1.50-9.70 ppm aralığında hesaplanırken deneysel sonuçlar 2.21-11.80 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir [24]. Bileşikteki NH protonu 1,2,4-triazol halkası için karakteristik protonudur. Halkada ki NH protonu asidik karakter gösterdiğinden 11.80 ppm gözlenmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak 11.52-154.25 ppm aralığında gözlemlenirken [24], karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) temel seviyelerinde yaklaşık olarak 10.50-164.00 ppm aralıklarda olduğu gözlenmiştir. B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) temel setlerine göre gaz fazında ve DMSO içerisinde Pearson korelasyon değerleri hesaplanmış ve her yöntem için grafikler çizilmiştir (Tablo 4, Şekil 5, Şekil 6).

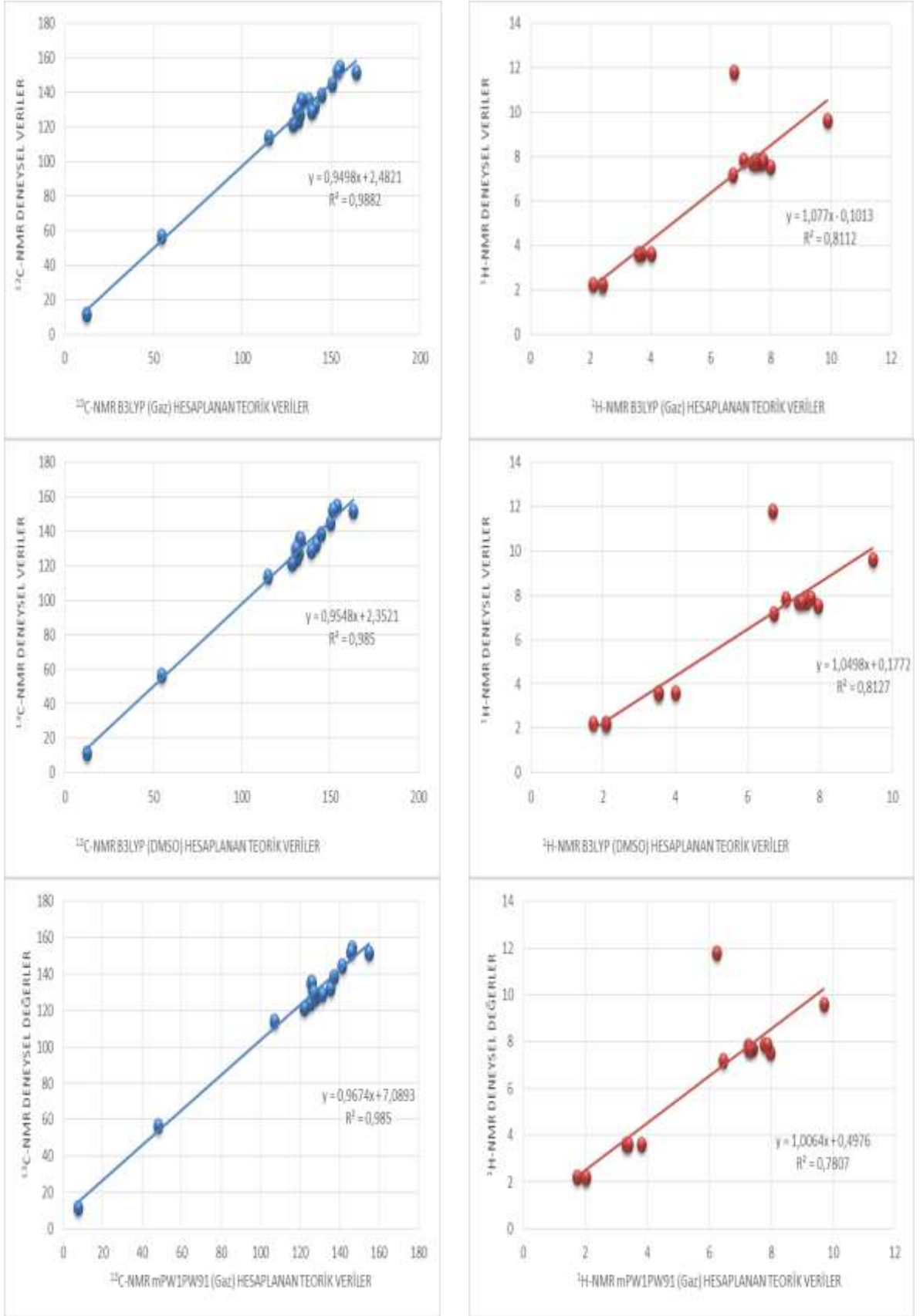
Tablo 4. Molekülün TMS'ye göre deneysel ve teorik olarak ¹³C ve ¹H-NMR (B3LYP/mPW1PW91 ve HF (Gaz ve DMSO ortamında) kimyasal kayma değerleri (d/ppm)

Atomlar	Deneysel	B3LYP	B3LYP (DMSO)	mPW1PW91	mPW1PW91 (DMSO)	HF	HF (DMSO)
C1	144.63	150.41	150.03	141.08	143.10	141.22	141.18
C2	154.25	154.78	153.60	146.20	147.16	142.73	142.71
C8	152.29	153.45	151.46	145.74	146.08	142.68	142.68
C11	123.87	131.28	130.95	125.03	124.07	114.10	114.10
C12	126.76	132.49	132.33	127.68	126.79	123.84	122.85
C14	131.88	140.52	141.69	135.21	133.88	122.44	122.46
C18	151.66	164.02	162.98	154.89	155.67	148.00	148.00
C16	113.99	114.89	114.84	106.78	109.40	101.13	101.09
C13	121.48	128.36	128.33	121.88	123.14	122.19	122.17
C40	56.51	54.53	54.52	47.95	48.57	36.48	36.47
C26	138.42	144.59	144.61	137.07	135.20	123.00	123.03
C28	129.96	130.64	130.61	126.41	125.81	123.65	123.66
C31	135.40	137.42	132.39	125.46	127.00	118.69	118.67
C33	128.71	139.11	139.06	131.08	133.96	131.01	130.97
C29	135.37	133.16	133.13	125.74	129.65	119.25	119.23
C27	129.96	130.69	130.69	126.64	127.65	123.38	123.40
C22	11.52	12.27	12.25	7.48	12.74	1.59	1.58

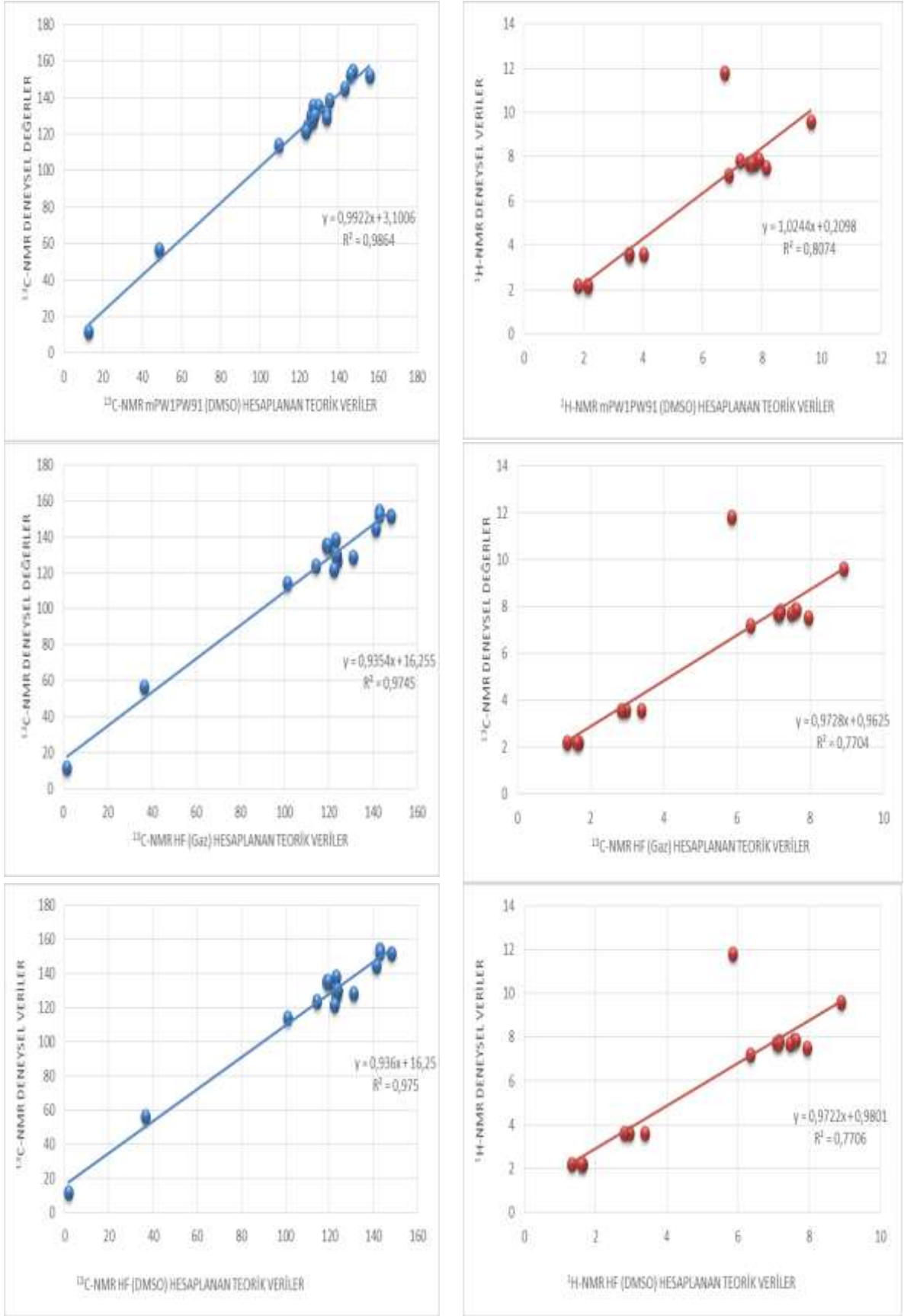
H4	11.80	6.78	6.69	6.25	6.74	5.86	5.85
H9	9.60	9.88	9.46	9.70	9.64	8.92	8.91
H15	7.82	7.09	7.06	7.26	7.25	7.19	7.17
H19	7.18	6.74	6.72	6.46	6.88	6.37	6.36
H17	7.51	7.99	7.95	7.98	8.14	7.95	7.94
H43	3.59	3.71	3.54	3.32	3.54	2.96	2.95
H42	3.59	3.58	3.52	3.39	3.53	2.83	2.81
H41	3.59	4.01	4.00	3.81	4.02	3.39	3.38
H32	7.85	7.75	7.59	7.78	7.78	7.60	7.58
H38	7.71	7.68	7.40	7.27	7.55	7.11	7.08
H35	7.68	7.52	7.61	7.41	7.76	7.48	7.47
H34	7.71	7.38	7.49	7.31	7.63	7.16	7.14
H30	7.85	7.48	7.75	7.87	7.90	7.63	7.63
H24	2.21	2.08	1.73	1.73	1.82	1.67	1.64
H25	2.21	2.39	2.07	2.00	2.13	1.35	1.33
H23	2.21	2.40	2.08	2.02	2.14	1.61	1.60



Şekil 5. Bileşiğin ¹H- ve ¹³C -NMR spektrumları (ppm)



Şekil 6. Bileşiğin gaz ve çözücü ortamındaki Pearson korelasyon grafikleri (GIAO metotuna göre)



Şekil 6. (Devamı)

3.4. HOMO-LUMO Enerjiler, Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritası, Elektronik ve Termodinamik Özellikler

Tüm moleküller HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital; Elektron bulunduran en yüksek enerjili Moleküler Orbital) ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; Elektron bulundurmayan en düşük enerjili Moleküler Orbital) orbitallerine sahip olup bu orbitaller bir kimyasal reaksiyon için önemli bir rol üstlenirken öncü orbitaller olarak nitelendirilirler. HOMO-LUMO enerji farkı bileşiğin kimyasal kararlılığının bir tanımıdır [25]. Molekülün etkileşen orbitalleri arasındaki enerji seviyesi birbirine ne kadar yakınsa, diğer bir ifadeyle ΔE enerji farkı değeri ne kadar küçükse reaksiyon ve reaktant etkileşimi o kadar kolay olmaktadır. Bileşiğin gaz fazında HOMO-LUMO enerji değeri her bir yöntemle göre belirlenmiş ve HOMO-LUMO enerji değeri kullanılarak bileşiğin elektronik özellikleri tespit edilmiştir. Her bir yöntemde hesaplanan ΔE değeri arasında çok az farkla değışimler gözlenmiştir (Şekil 7) ve en küçük ΔE değeri B3LYP/mPW1PW91 ve en büyük ΔE değeri HF 6-311G(d) temel setiyle elde edilen sonuçlar olduğu görülmüştür (Tablo 5).

$$\text{Enerji Aralığı } (\Delta E) = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

$$\text{Elektronegativite } (\chi) = (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) / 2$$

$$\text{Elektrofilik } (\omega) = \mu^2 / 2\eta$$

$$\text{Kimyasal Sertlik } (\eta) = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2$$

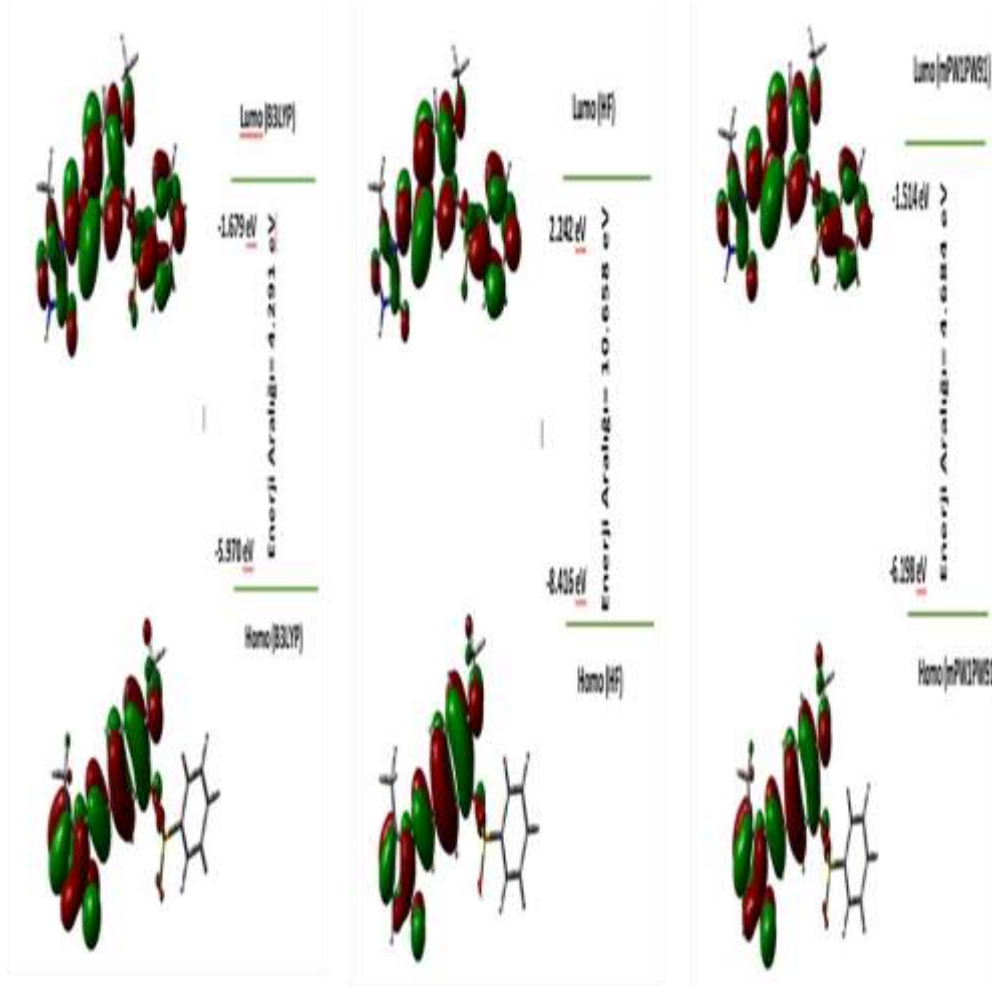
$$\text{Kimyasal Potansiyel } (\mu) = -\chi$$

$$\text{Kimyasal Yumuşaklık } (\sigma) = 1/\eta$$

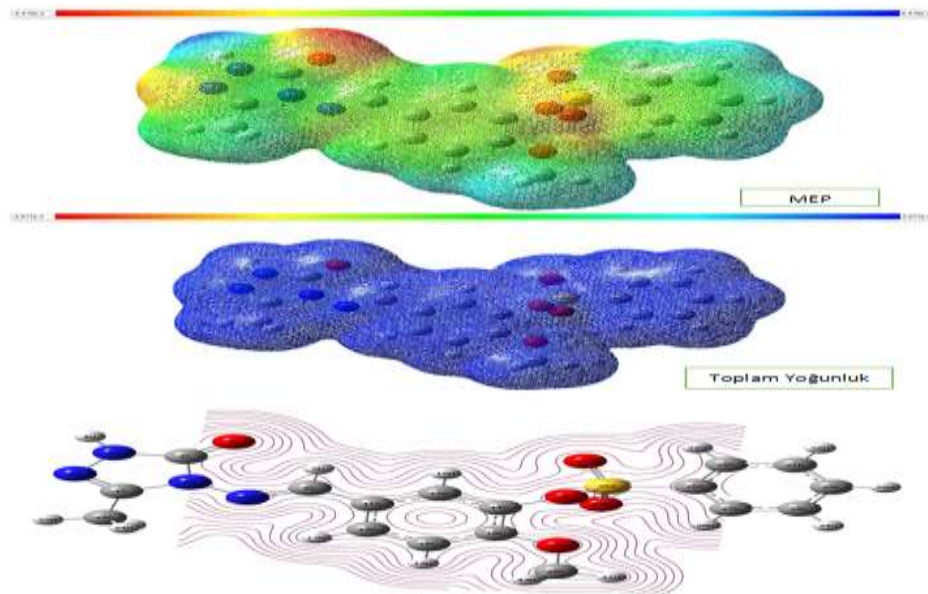
Tablo 5. Bileşiğin elektronik parametreleri

	eV(B3LYP)	eV(HF)	eV(mPW1PW91)
E_{LUMO}	-1.676	2.242	-1.514
E_{HOMO}	-5.996	-8.416	-6.198
A	1.676	-2.242	1.514
I	5.996	8.416	6.198
ΔE	4.320	10.658	4.684
χ	3.836	3.087	3.856
μ	-3.836	-3.087	-3.856
ω	0.021	0.034	0.024
IP	-0.304	-0.605	-0.332
σ	342.790	138.940	316.146
η	2.160	5.329	2,342

Molekülün, moleküler elektrostatik potansiyeli birim pozitif yük ile moleküler sistemin yük dağılımı arasındaki etkileşim enerjisi olarak ifade edilip, bu amaç için renk kodlama sistemi kullanılmaktadır. Bileşiğin üzerinde kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ifade ederken yani molekülün bütününde çekirdeğe göre elektron yoğunluğu fazla olan bölgeyi, mavi renkli bölgeler ise en pozitif potansiyeli yani kısmi pozitif yüklerin bulunduğu bölgeyi göstermektedir [26, 27]. Bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyeline baktığımızda en negatif yani kırmızı olan bölgelerin elektrofilik atağa en yakın bölgeler olduğu gözlenmektedir. Ayrıca bileşiğin en pozitif bölgesi ise mavi ile gösterilen 1,2,4 triazol halkasındaki NH protonunun olduğu bölgedir. Moleküle ait MEP haritası Şekil 8'de verilmiştir. Molekül üzerinde negatif bölgelerin 1,2,4 triazol halkasında bulunan oksijen ve azot atomları üzerinde olduğu ve bu bölgelere bir elektrofilik atağın en uygun olacağı söylenebilir. Bileşik için pozitif bölgenin N-H hidrojenleri üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Moleküle ait HOMO-LUMO enerjileri ve ΔE değerleri



Şekil 8. Molekülün B3LYP/6-311G(d) metoduyla hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, Total Yoğunluğu ve Elektron Yoğunluğu haritaları

Molekülün B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) temel setleri esas alınarak çeşitli termodinamik parametreleri hesaplanmış ve Tablo 6'da verilmiştir. Sıfır nokta titreşim enerjisi (ZPVE)

ve entropi (S) ölçekleme verilerinin tahminini doğrulamaktadır. Toplam enerjileri ve farklı teorik yöntemlerle elde edilen oda sıcaklığındaki bileşiğin toplam entropi değişimleri, gibbs serbest enerjileri ve entalpileri gibi termodinamik parametreler Tablo 6'da sunulmuştur.

Tablo 6. Molekül için hesaplanan termodinamik parametreler

Parametreler	B3LYP/6-311G(d)	mPW1PW91/6-311G(d)	HF/6-311G(d)
Sıfır nokta titreşim enerjisi (Kcal/mol)	201.432	204.003	217.484
Toplam enerji (a.u)	-1650.964	-1650.654	-1642.848
Dönme sabitleri (GHz)			
A	0.68707	0.41961	0.40915
B	0.06271	0.06971	0.07038
C	0.06031	0.06174	0.06212
Entropi: S (cal/molK)			
Dönme	36.462	36.430	36.439
Ötelenme	43.760	43.760	43.760
Titreşim	99.012	96.172	91.038
Toplam	179.235	176.363	171.237
Termal Enerji: E(Kcal/mol)			
Dönme	0.889	0.889	0.889
Ötelenme	0.889	0.889	0.889
Titreşim	216.947	217.548	230.186
Toplam	216.169	219.325	231.964
Termal Kapasite: CV(Cal/Mol-Kelvin)			
Dönme	2.981	2.981	2.981
Ötelenme	2.981	2.981	2.981
Titreşim	86.492	85.367	79.524
Toplam	92.454	91.328	85.485
Gibbs Serbet Enerji	0.26151	0.2667	0.2892
Dipol Moment (Debye)			
X	3.341	3.289	3.031
Y	4.570	4.502	4.712
Z	-2.238	-2.226	-2.728
Toplam	6.087	6.002	6.232

4. Sonuç ve Öneriler

3-Metil-4-(3-benzensulfoniloksi-4-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülü gaz fazında B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. Hesaplanan titreşim frekansı sonuçlarından bileşiğe ait karakteristik piklerin varlığı deneysel [24] ve teorik sonuçların kendi aralarında uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca deneysel sonuçlarla aralarında kıyaslama yapıldığında sırasıyla Pearson korelasyon katsayılarının; 0.9968 (B3LYP), 0.9967 (HF) ve 0.9972 (mPW1PW91) olduğu gözlenirken hem literatür değerleri hem de kendi aralarında oldukça iyi bir uyumun olduğu tespit edilmiştir. Molekülün ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri gaz ve çözücü ortamında hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla [24] aralarında kıyaslama yapılmıştır. B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) temel setlerine göre gaz fazında ve DMSO içerisinde ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri için Pearson korelasyon katsayıları; 0.9882/0.9850 (B3LYP (Gaz/DMSO)), 0.985/0.9864 (mPW1PW91 (Gaz/DMSO)) ve 0.9745/0.945 (HF (Gaz/DMSO)) olduğu gözlemiştir. ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri için Pearson korelasyon katsayıları; 0.8112/0.9850 (B3LYP (Gaz/DMSO)), 0.7867/0.874 (mPW1PW91 (Gaz/DMSO)) ve 0.7704/0.7706 (HF (Gaz/DMSO)) olduğu gözlemiştir. En iyi sonuçların B3LYP ve DMSO çözücüsü ortamında elde edilen değerler olduğu tespit edilmiştir. ¹H NMR kimyasal kayma değerleri incelendiğinde 1,2,4 triazol halkasındaki N-H protonunun

asidik özelliği sebebiyle lineer korelasyondan sapmalar görülmüştür. Molekülün $\nu(\text{N-H})$ gerilimine ait pik 3168 cm^{-1} ve $\nu(\text{C=O})$ (karbonil) gerilimine ait pik 1696 cm^{-1} 'de, $\nu(\text{C=N})$ gerilimine ait pik 1600 cm^{-1} 'de, $\nu(\text{SO})$ gerilim pikleri 1381 ve 1184 cm^{-1} 'de ve aromatik halkaya ait eğilme titreşimleri $762\text{-}892 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Molekülün MEP haritası incelendiğinde elektrofilik reaksiyon bölgeleri kırmızı bölgeler (negatif bölgeler) iken nükleofilik reaksiyon bölgeleri mavi ve yeşil bölgeler (pozitif bölgeler) olduğu tespit edilmiştir. Molekülün MEP haritasında üç tane elektrofilik reaksiyon bölgesi mevcuttur. Molekülde maksimum negatif bölge 1,2,4-triazole halkası üzerinde O7 ve aromatik halkası üzerinde O39, O28, O21, O37 atomları üzerine yoğunlaşırken maksimum pozitif bölge 1,2,4-triazole halkası üzerindeki N5-H4 protonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Molekülün MEP haritası sonuçlarına göre, elektronegatif atomlar üzerindeki bölgeler negatif potansiyeli, N5-H4 hidrojeni ve aromatik halkadaki hidrojen atomlarının etrafındaki bölgeler ise pozitif potansiyeli göstermektedir ve ayrıca MEP haritaları molekülün kovalent olmayan etkileşimlere sahip olabilecek bölgeler konusunda da birçok bilgi sunmaktadır. Bununla birlikte molekülün HOMO-LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkları B3LYP/mPW1PW91 ve HF 6-311G(d) yöntemlerine göre sırasıyla $4.219/10.658$ ve 4.684 eV olarak hesaplanmış elde edilen sonuçlar molekülün kararlı olduğunu göstermiştir. Deneysel spektroskopik sonuçlar referans alınarak karşılaştırıldığında bir yoğunluk fonksiyonu metodu olan mPW1PW91 ile elde edilen sonuçların deneysel doğruluğa yakın olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, bu çalışma 3-metil-4-(3-benzensulfoniloksi-4-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün yapısal, elektronik, spektroskopik ve reaktivite özelliklerinin belirlenmesinde yüksek doğrulukta sonuçlar sağlamıştır.

Yazarların Katkısı

Makale için hipotezin oluşturulmasına ve gerekli düzenlemelerin takip edilmesine Prof. Dr. Haydar Yüksek katkı sağlamıştır. Çalışmada kullanılan “3-metil-4-(3-benzensulfoniloksi-4-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on” bileşiği için yürütülen deneyde veri yönetimine ve rapor hazırlamaya Dr. Öğr. Üyesi Özlem Aktaş-Yokuş katkı sağlamıştır. Yürütülen teorik hesaplamalardaki sonuçların sunumuna, literatürün araştırılmasına ve makalenin yazımına Dr. Öğr. Üyesi Hilal Medetalibeyoğlu katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Azzouni S., Abdelli A., Gaucher A., Youssef Arfaoui Y., Efrif M.L., Prim D. 2018. From imidates to vinyl-1,2,4-triazoles: Synthesis, mechanistic aspects and first issues of their reactivity, *Tetrahedron*, 74: 6972-6978.
- [2] Akin S., Ayaloglu H., Gultekin E., Colak A., Bekircan O., Yildirim Akatin M. 2019. Synthesis of 1,2,4-triazole-5-on derivatives and determination of carbonic anhydrase II isoenzyme inhibition effects, *Bioorganic Chemistry*, 83: 170-179.
- [3] Kucukguzel I., Kucukguzel S.G., Rollas S., Otuk-Sanis G., Ozdemir O. Bayrak I., Altug T., Stables J.P. 2004. Synthesis of some 3-(aryllalkylthio)-4-alkyl/aryl-5-(4-aminophenyl)-4H-1,2,4-triazole derivatives and their anticonvulsant activity. *II Farmaco*, 59 (11): 893-901.
- [4] Ezabadi I.R., Camoutsis C., Zoumpoulakis P., Geronikaki A., Sokovic M., Glamocilija J., Ciric A. 2008. Sulfonamide-1,2,4-triazole derivatives as antifungal and antibacterial agents: synthesis, biological evaluation, lipophilicity and conformational studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16 (3): 1150-1161.

- [5] Xu J., Cao Y., Zhang J., Yu S., Zou Y., Chai X., Wu Q., Zhang D., Jiang Y., Sun Q. 2011. Design, synthesis and antifungal activities of novel 1,2,4-triazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46 (7): 3142-3148.
- [6] Papadopoulou M.V., William D. Bloomer W.D., Rosenzweig H.S., Kaiser M. 2017. The antitrypanosomal and antitubercular activity of some nitro(triazole/imidazole)-based aromatic amines. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 138: 1106-1113.
- [7] Li B.L., Li B., Zhang R.L., Zhao J.J., Wang X.F., Liu Y.M., Shi Y.P., Liu J.B., Chen B.Q.. 2016. Synthesis and antiproliferative evaluation of novel 1,2,4-triazole derivatives incorporating benzoselenazolone scaffold. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26 (4): 1279-1281.
- [8] Zhu H.B., Sun Z.Y. 2018. Aqueous detection of antibiotics with a Cd(II)-based metal-organic framework constructed by a tetra(1,2,4-triazole)-functionalized-bis(triphenylamine) ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 96: 202-205.
- [9] Chu X.M., Wang C., Wang W.L., Liang L.L., Liu W., Gong K.K., Sun K.L. 2019. Triazole derivatives and their antiplasmodial and antimalarial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 166: 206-223.
- [10] Avanzo R.E., Anesini C., Fascio M.L., Errea M.I., D'Accorso N.B. 2012. 1,2,4-Triazole D-ribose derivatives: Design, synthesis and antitumoral evaluation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 47: 104-110.
- [11] Bazzar M., Ghaemy M., Alizadeh R. 2013. Synthesis and characterization of new fluorescent polyimides bearing 1,2,4-triazole and 1,2-diaryl quinoxaline: Study properties and application to the extraction/elimination of metallic ions from aqueous media. *Reactive and Functional Polymers*, 73 (3): 492-498.
- [12] Liu W.Y., Xie Y.S., Zhao B.X., Lian S., Lv H.S., Gong Z.L., Shin D.S. 2010. The synthesis, X-ray crystal structure and optical properties of novel 1-ferrocenyl-2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-ylthio)ethanone derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 76 (5): 531-536.
- [13] Jin R.Y., Zeng C.Y., Liang X.H., Sun X.H., Liu Y.F., Wang Y.Y., Zhou S. 2018. Design, synthesis, biological activities and DFT calculation of novel 1,2,4-triazole Schiff base derivatives. *Bioorganic Chemistry*, 80: 253-260.
- [14] Süleymanoğlu N., Ustabaş R., Direkel Ş., Bingöl Alpaslan Y., Ünver Y. 2017. 1,2,4-triazole derivative with Schiff base; thiol-thione tautomerism, DFT study and antileishmanial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1150: 82-87.
- [15] Dennington R., Keith T., Millam J. 2009. GAUSSVIEW, Version 5 Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [16] 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 Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.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 N.J., 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., Ochterski J.W., Martin R.L., 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 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [17] 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: 785-789.
- [18] Becke A.D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical review A: General physics*, 38 (6): 3098-3100.
- [19] Becke A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98: 372-377.
- [20] Perdew J.P. 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33, 8822.
- [21] Perdew J.P., Wang Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, 45: 13244.

- [22] Sudha N., Abinaya B., Arun Kumar R., Mathammal R. 2018. Synthesis, Structural, Spectral, Optical and Mechanical Study of Benzimidazolium Phthalate crystals for NLO Applications, *Journal of Lasers Optics & Photonics*, 5 (2): 1-6.
- [23] Mulliken R.S. 1955. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions, *The Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-1840.
- [24] Yokuş Ö. A., 2012. Bazı yeni 1,2,4-triazol türevlerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- [25] Fleming I. 1991. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 249.
- [26] Cramer C.J. 2004. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* *Journal Computational Chemistry*, 596.
- [27] Levine I.N. 2000. *Many-Electron Atoms. Quantum chemistry*. Prentice- Hall Inc, New Jersey, 739s.