

## 2-N-Formilaminotiyofenol Bileşiğinin Spektroskopik Karakterizasyonu, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri

Onur AKYILDIRIM<sup>1</sup>, Murat BEYTUR<sup>2</sup>, Faruk KARDAŞ<sup>3</sup>, Özlem GÜRSOY KOL<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, 2-N-formilaminotiyofenol bileşiğinin teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Bu amaçla, öncelikle çalışılan bileşik B3LYP, HF yöntemleri ve 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Elde edilen optimize yapı yardımıyla GIAO metoduna göre <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri Gaussian G09W programı vasıtasıyla gaz fazında hesaplanmıştır.  $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$  eşitliğine göre teorik değerler ile deneysel veriler SigmaPlot programı kullanılarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre teorik verilerin deneysel verilerle uyumlu oldukları görülmüştür. Çalışmanın teorik kısmında ayrıca, aynı metodlar ve temel set kullanılarak sentezlenen bileşiğin IR frekans değerleri hesaplanmış, bulunan değerler belirli uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Teorik infrared spektrumları HF ve B3LYP yöntemlerine göre elde edilmiştir. UV-vis değerleri de etanollü ortamda teorik olarak hesaplanmıştır. İlaveten, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatifliği aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmıştır. Son olarak, ilgili bileşiğin, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebiliteleri, hiperpolarizebiliteler değeri hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** B3LYP, GIAO, HF, tiyofenol polarizebiliteler, hiperpolarizebiliteler

## Spectroscopic Characterization, Electronic and NonLinear Optical Properties of 2-N-Formylaminothiophenol Compound

**ABSTRACT:** In this study, the characterization 2-N-formylaminothiophenol has been carried out by quantum chemical method and vibrational spectral techniques. For this purpose, firstly studied compound has been optimized using B3LYP and HF method 6-311G++(d,p) the basic set). The values calculated IR frequencies using the same methods and the basic set of 2-formylaminothiophenol were calculated using Gaussian 09W computer program in gas phase. The founded values are multiplied by appropriate adjustment factors. Theoretical infrared spectrums were obtained according to HF and B3LYP methods. Ved4f program was used for theoretically identification of calculated IR data. Also, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained optimized structure were calculated in DMSO solvent. Theoretically and experimentally obtained values according to  $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$  Eq. were plotted by the SigmaPlot program. In the theoretical part of the study, UV-vis values in ethanol were theoretically calculated using Time Dependent-Density Functional Theory (TD-DFT). Additionally, the title compound was found bond angles, bond lengths, the dipole moments, mulliken charges, HOMO-LUMO energy, total energy of the molecule, ionization potential, electron affinity, molecular softness, molecular hardness and electronegativity. Finally, non-linear optical properties of the relevant compound; polarity calculations were made in single point energy calculation, and the polarizability, hyperpolarizability values were calculated.

**Keywords:** HF, B3LYP, GIAO, thiophenol, polarizability, hyperpolarizability

<sup>1</sup> Onur AKYILDIRIM (0000-0003-1090-695X), Kafkas Üniversitesi , Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>2</sup> Murat BEYTUR (0000-0002-7098-5592), Özlem Gürsoy KOL (0000-0003-2637-9023, Kafkas Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>3</sup> Faruk KARDAŞ (0000-0002-0900-7503), Erzincan Üniversitesi , Eğitim Fakültesi , Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Erzincan, Türkiye

Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat BEYTUR, muratbeytur83@gmail.com

## GİRİŞ

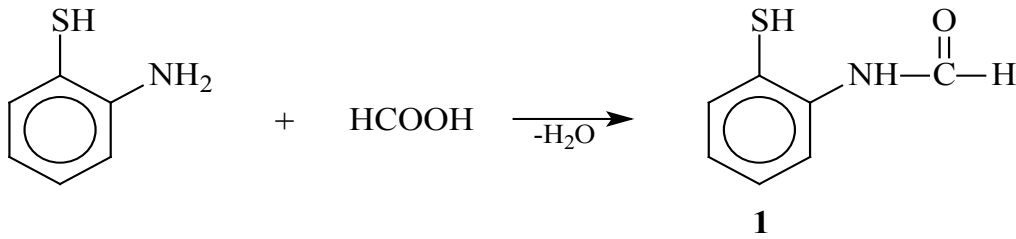
Organik bileşiklerin yapısının biyolojik aktivite ile açıklanması, etkinliklerinin rasyonelize edilmesi, moleküler yerleştirme çalışmalarının etkinleştirilmesi ve yapı aktivitesi ilişkisi analizi için önemlidir. Organik bileşiklerin yapısal, spektroskopik ve elektronik yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO), natural bağ orbital (NBO) moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) gibi özellikleri literatürde birçok araştırmacı tarafından kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır (Yüksek et al., 2005a; Yüksek et al., 2005b; Atalay and Avcı, 2007; Uğurlu et al., 2007; Pitucga et al., 2011; Gökçe et al., 2013; Gökçe et al., 2014; Kaczor et al., 2013; Kaczor et al., 2014; Tamer et al., 2015a; Tamer et al., 2015b) Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri son yıllarda giderek yaygın olmasının nedenlerinden biri de deneysel verilere ihtiyaç duyulmamasıdır (Apaydın, 1991).

Bu çalışmada, 2-*N*-formilaminotiyofenol (**1**), formik asitle 2-aminotiyofenolün reaksiyonundan elde edilmiştir (Rostom et al., 2003) (Şema 1). 2-*N*-formilaminotiyofenol (**1**) molekülünün HF/6-311G++(d,p) ve B3LYP/6-311G++(d,p) temel setleri kullanılarak teorik olarak spektroskopik özellikleri incelenmiş ve bazı deneysel parametrelerle mukayese edilmiştir.

Bir molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini değiştirmek yani arttırmak mümkündür. Molekülün çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın bir

yolu konjuge  $\pi$  bağları ile molekülün uzunluğunu arttırmaktır. Molekülde konjugasyonun artması çizgisel olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Çizgisel olmayan optik özelliklerini artırmanın diğer bir yolu ise molekül uçlarına donör-akseptör grubu bağlamaktır. Böylece molekül üzerindeki  $\pi$ -elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin polarizebilite değeri artar (Zyss, 1994; Aggarwal et al, 2003).

Araştırmacılar, moleküler sistemlerin yapısal, spektroskopik, manyetik, elektronik ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi için çok geniş kapsamlı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanmışlardır. Bu yöntemlerden Hatre-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) literatürdeki birçok çalışmada moleküler özelliklerin etkin ve doğru bir şekilde değerlendirilmesi için kullanılmıştır (Burda et al., 2005; Yüksek et al., 2005a; Yüksek et al., 2005b; Starosta et al., 2010; Shokhmkar et al., 2014; Tamer et al., 2015a; Thanigaimani et al., 2015; Kazici et al., 2016; Preat et al., 2016) . Bu çalışmanın amacı, 2-*N*-formilaminotiyofenol bileşiğinin molekül yapısı, titreşim frekansları,  $^1\text{H}$ ve  $^{13}\text{C}$ NMR kimyasal kaymalarını, UV-Vis absorpsiyon spektrumunu ve HOMO-LUMO enerjilerini, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, elektronegatiflik, polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilite özelliklerini Gaussian 09W programı HF/6-311G++(d,p) ve DFT/B3LYP/6-311G++(d,p) temel setleriyle teorik olarak incelemek elde edilen deneysel verilerle (Rostom et al., 2003) mukayese etmektir.



Şekil 1. 1 Bileşiğinin sentez yöntemi

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Hesaplama Yöntemleri

Yapılan bu çalışmada *ab-initio*, moleküler mekanik ve yarı-deneysel metotları gibi kapsamlı ve çok sayıda temel set seçeneğine sahip olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009).

Bu program ile moleküllerin teorik infrared (IR), ultraviyole görünür (UV-Vis) spektrumları, nükleer manyetik rezonans (NMR) kimyasal kayma değerleri ve manyetik titreşim şiddetleri ayrıca kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, elektronegatiflik ve hiperkutuplanma gibi birçok özellik hesaplanabilir. Bütün bu teorik hesaplama

işlemlerinde moleküllerin veya atomların temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Frisch et al., 2009; Gümüş ve ark., 2015). Yapının negatif frekans göstermediğini görmek için tüm yapıları geometrik optimizasyonları öncelikle MM2 metodu ve ondan sonra yarı-ampirik PM3 metodu yoluyla oluşturulabilir ve takiben ileri hesaplama yöntemleri kullanılarak hesaplama yapılabilir. (Turhan Irak and Gümüş, 2017).

Bu çalışmada, 2-N-formilaminotiyofenol (1) molekülünün yapısını teorik olarak incelenmiş ve elde edilen teorik veriler bazı deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington et al., 2009) programında çizilerek GAUSSIAN 09W programında (Frisch et al., 2009) giriş verisi olarak kullanılmış ve gaz fazında optimize edilmiştir. Titreşim frekansları, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR, kimyasal kayma değerleri, etanolü ortamda UV-vis değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatiflik özellikleri HF ve DFT (Becke, 1988; Lee et al., 1998) metodları ve 6-311G++(d,p) difüze ve polarize temel seti yardımıyla el edilmiştir. Geometri optimizasyonu ilgili bileşiğin son olarak, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebilite, hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmıştır.

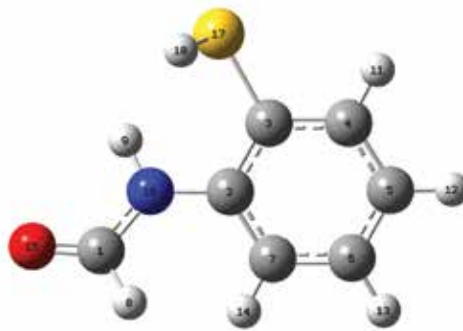
**2-N-Formilaminotiyofenol (1) (Rostom et al., 2003):** 2-Aminotiyofenol (0.01 mol) formik asit ile muamele edildi ve karıştırılıp 6 saat reflux edilip süzülür. Süzüntü etanolle kristallendirildi. Verim: 0.80 g (52%); mp: 155 °C; IR (KBr, u, cm<sup>-1</sup>): 3234 (NH), 2848 ve 2771 (CHO), 2670 (SH), 1739 (C=O), 752 (1,2-disubstitue benzenoid halka); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.26 (s, 1H, SH), 7.06-7.13 (m, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 1H, Ar-H, J=7.67 Hz), 7.41 (d,

1H, Ar-H, J=7.71 Hz), 7.80-7.82 (m, 1H, Ar-H), 8.30 (s, 1H, CHO), 9.90 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 124.36 (Ar-C), 126.18 (Ar-C), 128.06 (Ar-C), 130.27 (Ar-C), 132.66 (Ar-C), 137.37 (Ar-C), 161.14 (CHO).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Geometrik Optimizasyon

2-N-formilaminotiyofenol bileşiğinin üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington et al., 2009) çizilmiştir. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak HF ve DFT metodları, difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G++(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki her bir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Gümüş ve ark., 2015) (Şekil 2). Optimize edilen yapıdan yararlanarak molekülün, bağ uzunlukları (Çizelge 1) ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu incelenerek 2-formilaminotiyofenolün fenil halkasındaki C-H bağ uzunlukları ile C-C bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-H bağ uzunlukları 1.084 Å<sup>0</sup>, C-H bağ uzunlukları ise 1.397 Å<sup>0</sup> olarak ölçülmüştür (Fesenden and Fesenden, 1986; İkizler, 1996). İlgili bileşiğinin yapısında bulunan fenil grubundaki C-H bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP/6-311G++(d,p) 1.102 Å<sup>0</sup> ve HF/6-311G++(d,p) 1.074 Å<sup>0</sup> olarak bulunmuştur. Aril C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF temel setlerine göre sırasıyla 1.402 Å<sup>0</sup> ve 1.387 Å<sup>0</sup> olarak elde edilmiştir. B3LYP temel setine göre bulunan ortalama C-C bağ uzunluğu literatürdeki değere yakın olduğu görülmüştür (Fesenden and Fesenden, 1986; İkizler, 1996).



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

**Çizelge 1.** Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å<sup>0</sup>)

Bağ Uzunlukları		HF (Å <sup>0</sup> )	B3LYP(Å <sup>0</sup> )	Bağ Uzunlukları		HF (Å <sup>0</sup> )	B3LYP(Å <sup>0</sup> )
1	C(1)-O(15)	1.1876	1.2121	10	C(3)-C(4)	1.3872	1.4021
2	C(1)-H(8)	1.0892	1.1017	11	C(4)-H(11)	1.0741	1.1017
3	C(1)-N(16)	1.3594	1.3718	12	C(4)-C(5)	1.3836	1.3958
4	N(16)-H(9)	0.9969	1.0151	13	C(5)-H(12)	1.0744	1.1051
5	N(16)-C(2)	1.4020	1.4042	14	C(5)-C(6)	1.3828	1.4042
6	C(2)-C(3)	1.3988	1.4108	15	C(6)-H(13)	1.0752	1.1008
7	C(2)-C(7)	1.3902	1.4010	16	C(6)-C(7)	1.3831	1.4010
8	C(3)-S(17)	1.7903	1.8009	17	C(7)-H(14)	1.0739	1.1009
9	S(17)-H(10)	1.3332	1.3521				

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

Bağ Açıları		HF (°)	B3LYP(°)	Bağ Açıları		HF (°)	B3LYP(°)
1	H(8)-C(1)-O(15)	122.32	122.81	14	C(3)-C(4)-C(5)	121.12	120.86
2	H(8)-C(1)-N(16)	113.85	113.50	15	H(11)-C(4)-C(5)	120.13	120.39
3	O(15)-C(1)-N(16)	123.82	123.68	16	C(4)-C(5)-H(12)	120.14	120.03
4	C(1)-N(16)-C(2)	125.95	127.28	17	C(4)-C(5)-C(6)	119.18	119.38
5	C(1)-N(16)-H(9)	115.68	115.73	18	H(12)-C(5)-C(6)	120.68	120.59
6	H(9)-N(16)-C(2)	117.81	116.77	19	C(5)-C(6)-H(13)	120.25	120.23
7	N(16)-C(2)-C(3)	120.32	119.60	20	C(5)-C(6)-C(7)	120.43	120.48
8	N(16)-C(2)-C(7)	120.62	121.49	21	H(13)-C(6)-C(7)	119.30	119.28
9	C(2)-C(3)-C(4)	119.54	119.78	22	C(6)-C(7)-H(14)	119.55	119.57
10	C(2)-C(3)-S(17)	121.74	121.40	23	C(6)-C(7)-C(2)	120.65	120.59
11	C(3)-S(17)-H(10)	98.17	97.33	24	H(14)-C(7)-C(2)	119.78	119.81
12	S(17)-C(3)-C(4)	118.64	118.70	25	C(7)-C(2)-C(3)	119.06	118.90
13	C(3)-C(4)-H(11)	118.75	118.75				

### İnfrared Spektrum Analizi

2-*N*-formilaminotiyofenol (1) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G++(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiş (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G++(d,p) için 0,9607 ve HF/6-311G++(d,p) metodu için 0,9917 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick et al., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri mukayese edilip literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili

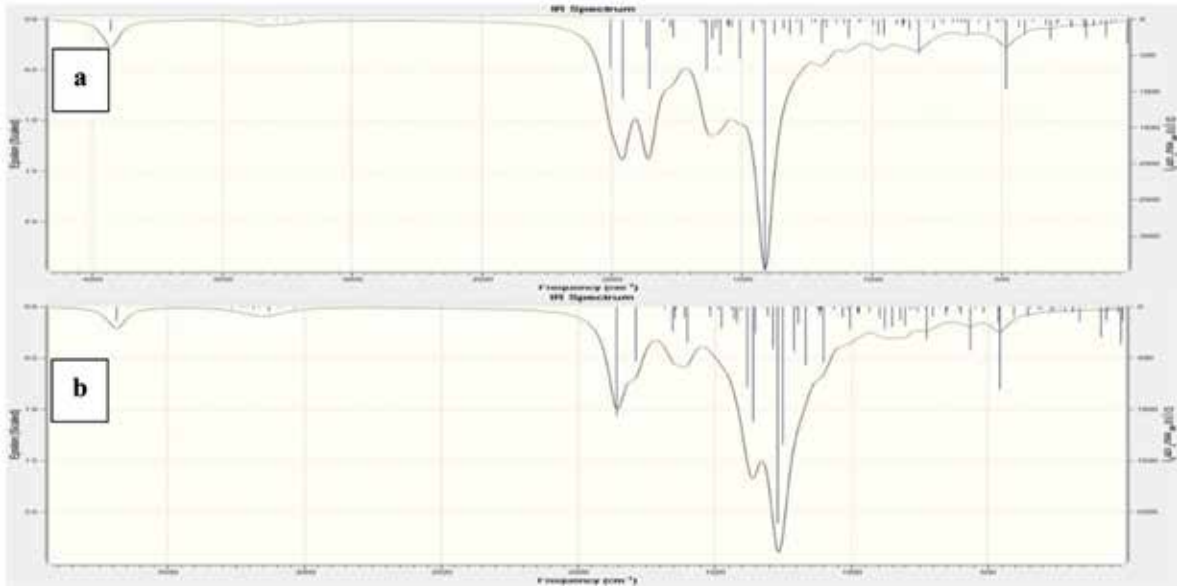
yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Lee, 1998; Beytur, 2014). Teorik olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde Veda4f programından yararlanılmıştır (Jamroz, 2004). 2-*N*-formilaminotiyofenol bileşiğinin düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 45 titreşimi vardır (Gans, 1971). İlgili bileşikte karbonil piki deneysel olarak 1740 cm<sup>-1</sup>'de görülürken teorik olarak karbonil (C=O) grubuna ait frekanslar B3LYP metodunda 1781 ve HF metodunda ise 1792 cm<sup>-1</sup> de olduğu bulunmuştur. Çizelge 3'den görüleceği üzere, her iki yönteme göre hesaplanan titreşim verilerinin karşılaştırılması yapılmış olup B3LYP'ye göre hesaplanan değerler deneysel değerlere daha yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 3. Molekülün seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

Titreşim türleri	Den.	DFT	HF
$\nu N_{16}C_2$ , $\delta N_{16}C_{15}$ (10), $\tau C_7C_6C_5C_4$ , $\tau C_2C_7C_6C_5$ , $\tau C_3C_4C_5C_6$ (26)	396	425	435
$\nu S_{17}C_3$ (13), $\tau O_{15}C_1N_{16}$ (20)	443	489	496
$\tau N_{16}C_7C_2C_3$ (32), $\tau H_{12}C_5C_4C_3$ , $\tau H_{13}C_6C_5C_4$ , $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$ , $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (15)	461	530	542
$\delta C_4C_5C_6$ , $\delta C_5C_6C_7$ , $\delta C_2C_7C_6$ , $\delta C_3C_4C_5$ (55)	531	626	613
$\tau N_{16}C_7C_2C_3$ (17), $\tau C_7C_6C_5C_4$ , $\tau C_2C_7C_6C_5$ , $\tau C_3C_4C_5C_6$ (26)	669	688	700
$\tau H_{12}C_5C_4C_3$ , $\tau H_{13}C_6C_5C_4$ , $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$ , $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (81)	752	740	771
$\nu C_2C_7$ (14), $\delta O_{15}C_1N_{16}$ (14), $\delta C_4C_5C_6$ , $\delta C_5C_6C_7$ , $\delta C_2C_7C_6$ , $\delta C_3C_4C_5$ (21)	861	861	882
$\delta H_{10}S_{17}C_3$ (75), $\tau H_{12}C_5C_4C_3$ , $\tau H_{13}C_6C_5C_4$ , $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$ , $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (10)	882	895	934
$\delta H_9N_{16}C_1$ (18), $\tau H_{12}C_5C_4C_3$ , $\tau H_{13}C_6C_5C_4$ , $\tau H_{14}C_7C_2N_{16}$ , $\tau H_{11}C_4C_5C_6$ (67)	949	962	1010
$\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (35), $\nu S_{17}C_3$ (10), $\delta C_4C_5C_6$ , $\delta C_5C_6C_7$ , $\delta C_2C_7C_6$ , $\delta C_3C_4C_5$ (35)	1020	1021	1049
$\nu C_3C_4$ , $\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (16), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (20), $\delta C_4C_5C_6$ , $\delta C_5C_6C_7$ , $\delta C_2C_7C_6$ , $\delta C_3C_4C_5$ (14)	1035	1039	1065
$\nu C_3C_4$ , $\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (27), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (20)	1052	1106	1084
$\nu C_3C_4$ , $\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (13), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (27)	1121	1149	1120
$\nu N_{16}C_2$ , $\nu N_{16}C_{15}$ (29), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (17)	1154	1174	1180
$\nu N_{16}C_2$ (42), $\nu N_{16}C_{15}$ (42), $\delta H_9N_{16}C_1$ (24)	1212	1228	1198
$\nu C_3C_4$ , $\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (47), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (18)	1243	1265	1243
$\delta H_9N_{16}C_1$ (17), $\delta H_8C_1O_{15}$ (66)	1293	1351	1383
$\delta H_9N_{16}C_1$ (20), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (18), $\delta H_8C_1O_{15}$ (20)	1393	1406	1440
$\nu C_3C_4$ , $\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (22), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (28)	1434	1430	1450
$\nu N_{16}C_2$ (16), $\nu N_{16}C_{15}$ (11), $\delta H_9N_{16}C_1$ (20), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (13)	1463	1481	1518
$\delta C_4C_5C_6$ , $\delta C_5C_6C_7$ , $\delta C_2C_7C_6$ , $\delta C_3C_4C_5$ (10), $\delta C_4C_5C_6$ , $\delta C_5C_6C_7$ , $\delta C_2C_7C_6$ , $C_3C_4C_5$ (11)	1519	1560	1600
$\nu C_4C_5$ , $\nu C_5C_6$ , $\nu C_6C_7$ (48), $\nu C_2C_7$ (13), $\delta H_{11}C_4C_5$ , $\delta H_{12}C_5C_4$ , $\delta H_{13}C_6C_7$ , $\delta H_{14}C_7C_2$ (10)	1582	1576	1615
$\nu C_1O_{15}$ (80)	1752	1781	1792
$\nu S_{17}H_{10}$ (100)	1361	2550	2582
$\nu C_1H_8$ (100)	2848	2891	2910
$\nu C_4H_{11}$ , $\nu C_5H_{12}$ , $\nu C_6H_{13}$ , $\nu C_7H_{14}$ (83)	3016	3068	3026
$\nu C_4H_{11}$ , $\nu C_5H_{12}$ , $\nu C_6H_{13}$ , $\nu C_7H_{14}$	3062	3080	3040
$\nu C_4H_{11}$ , $\nu C_5H_{12}$ , $\nu C_6H_{13}$ , $\nu C_7H_{14}$ (84)	3062	3089	3049
$\nu C_4H_{11}$ , $\nu C_5H_{12}$ , $\nu C_6H_{13}$ , $\nu C_7H_{14}$ (97)	3089	3095	3056
$\nu N_{16}H_9$ (100)	3234	3418	3477

$\nu$ , gerilme;  $\delta$ , bükülme;  $\delta_s$ , makaslama;  $\rho$ , sallanma;  $\gamma$ , düzlem dışı bükülme  $\tau$ , dönme





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

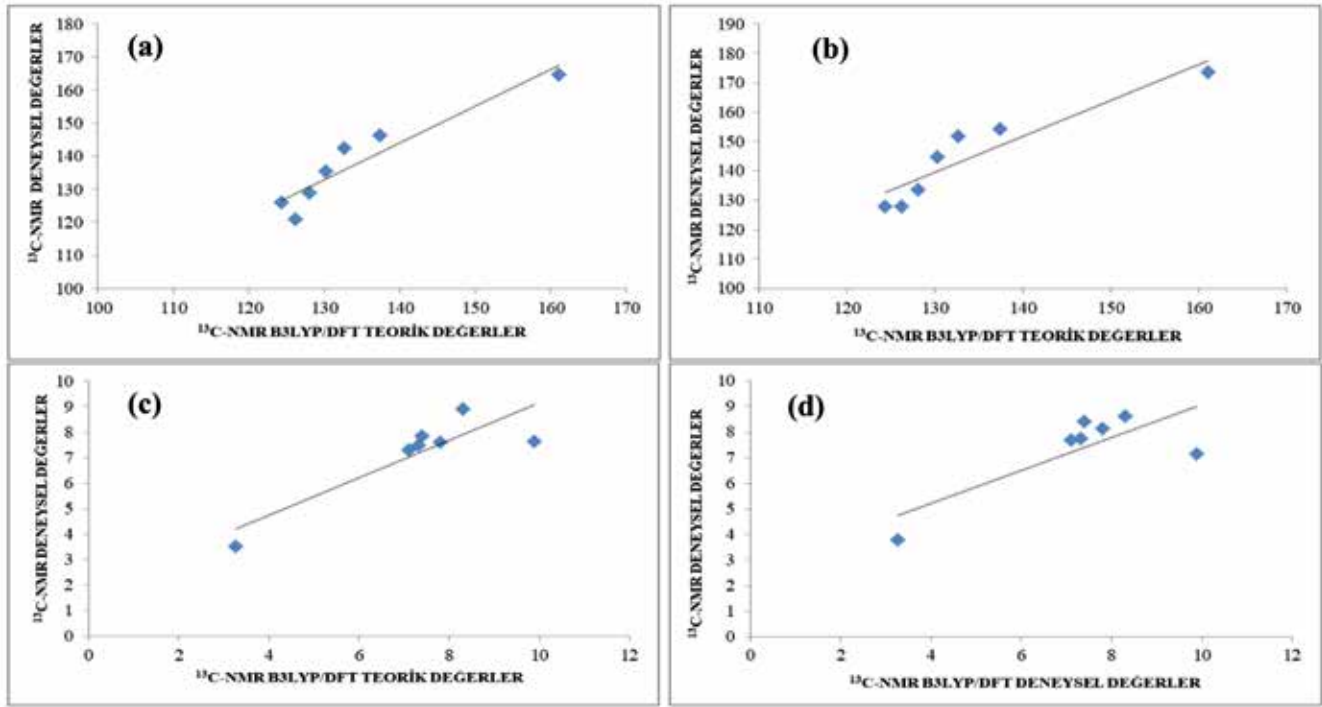
### NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 2-*N*-formilaminotiyofenol (**1**) bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en kararlı optimize edilmiş yapılar elde edilmiştir. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metotlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990) ile 6-311G++(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturulmuştur (Çizelge 4). Deneysel ve teorik  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  değerleri regresyon analizi

en küçük kareler yöntemine göre yapılarak bulunan  $R^2$  değerlerinin son derece uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3).  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve bu oranlar arasında **a**, **b** ve **R** değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir (Şekil 4). Aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen (Rostom et al., 2003) ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür.

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

No	Deney.	DFT/ 6-311G++(d,p)/DMSO	Fark/ DMSO	HF/ 6-311G++(d,p)/DMSO	Fark/ DMSO
C1	161.14	164.62	-3.48	173.48	-12.34
C2	137.37	146.14	-8.77	154.18	-16.81
C3	124.36	125.85	-1.49	127.82	-3.46
C4	132.66	142.45	-9.79	151.66	-19.00
C5	128.06	128.74	-0.68	133.41	-5.35
C6	130.27	135.34	-5.07	144.76	-14.49
C7	126.18	120.71	5.47	127.84	-1.66
H8	8.30	8.90	-0.60	8.62	-0.32
H9	9.90	7.62	2.28	7.15	2.75
H10	3.26	3.51	-0.25	3.77	-0.51
H11	7.41	7.85	-0.44	8.41	-1.00
H12	7.12	7.30	-0.18	7.68	-0.56
H13	7.81	7.58	0.23	8.14	-0.33
H14	7.33	7.48	-0.15	7.74	-0.41



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

### Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi ( $\pi$ -donör), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi ( $\pi$ -acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G++(d,p) difüze ve polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$$\chi = -1/2 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (3)$$

$$\eta = -1/2 (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) \quad (4)$$

$$S = 1/\eta \quad (5)$$

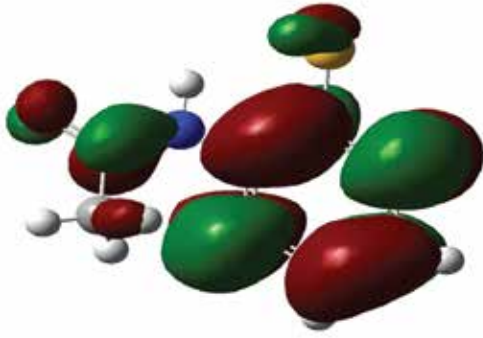
Etanol ortamında **1** bileşiğinin deneysel ve teorik absorpsiyon dalga boyları Çizelge 7 de ve UV-vis grafikleri de şekil 6'da verilmiştir. **1** Bileşiğinin UV-vis absorpsiyon spektroskopisinin uyarma enerjileri, osilatör güçlü (f) ve absorpsiyon dalga boyları ( $\lambda$ ) TD-SCF/B3LYP ve TD-SCF/HF yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, molekülün dipol momentler ve çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar  $\Delta E$  enerjileri değerleri bulunduktan

HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler parametreler (I; İyonlaşma potansiyeli, A; elektron ilgisi,  $\eta$ ; moleküler sertlik, S; moleküler yumuşaklık ve  $\chi$ ; elektronegatiflik) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır (Işın and Karakuş, 2015) ayrıca toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5 ve 6).

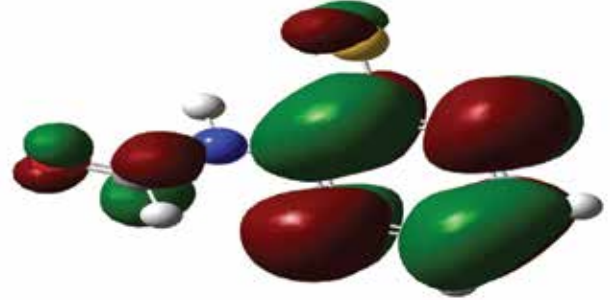
sonra çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebilite, hiperpolarizebilite değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik değerleri atomik biriminden (a.u) elektrostatik birime (esu) ( $\alpha$ : 1 a.u.=  $0.1482 \times 10^{-24}$  esu,  $\beta$ : 1 a.u.=  $8.6393 \times 10^{-33}$  esu) dönüştürülmüştür (Govindarajan et al., 2012) .

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6)$$

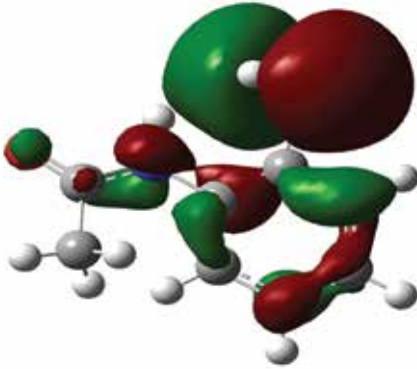
$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (7)$$



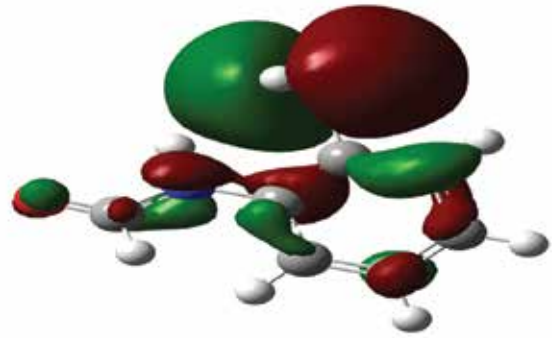
$E_{LUMO}$  (B3LYP) : -5.050 eV



$E_{LUMO}$  (HF) : -5.083 eV



$E_{HOMO}$  (B3LYP) :-7.727 eV



$E_{HOMO}$  (HF) : -7.749 eV

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

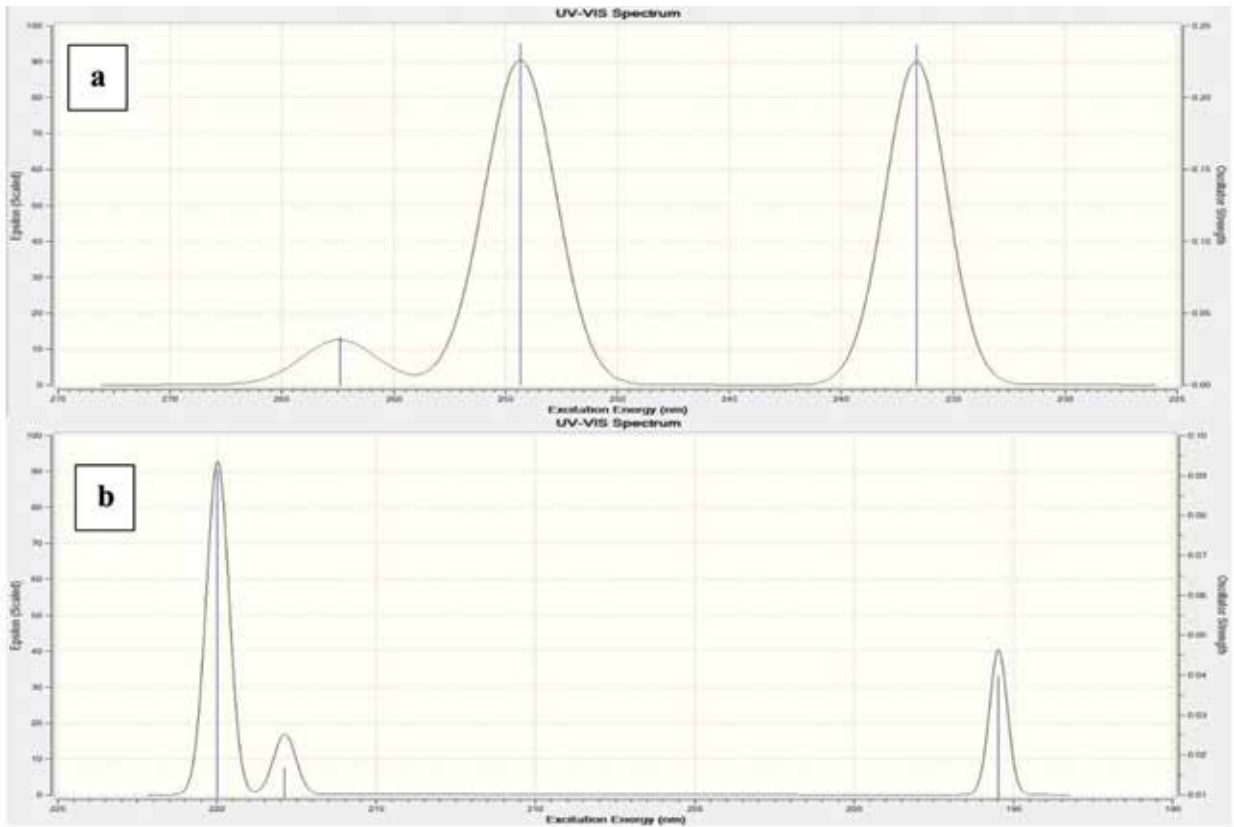
Çizelge 5. Molekülün atomlarının B3LYP ve HF'ye göre hesaplanan elektronik özellikleri

Elektronik Özellik	B3LYP	HF
I; İyonlaşma Potansiyeli (kcal.mol <sup>-1</sup> )	178.18	178.70
A; Elektron İlgisi (kcal.mol <sup>-1</sup> )	116.45	117.20
η; Moleküler Sertlik (kcal.mol <sup>-1</sup> )	30.86	30.75
S; Moleküler Yumuşaklık (kcal.mol <sup>-1</sup> )	0.0162	0.0162
χ; elektronegatiflik (kcal.mol <sup>-1</sup> )	147.32	147.95
Toplam Enerji (a.u.)	-799.27	-796.11
ΔE (eV)	2.677	2.666



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

	HF	B3LYP		HF	B3LYP
<b>C1</b>	0.207	0.103	<b>H10</b>	0.056	0.054
<b>C2</b>	-1.108	-0.843	<b>H11</b>	0.238	0.184
<b>C3</b>	1.679	1.118	<b>H12</b>	0.194	0.162
<b>C4</b>	0.093	0.101	<b>H13</b>	0.216	0.176
<b>C5</b>	-0.490	-0.298	<b>H14</b>	0.205	0.161
<b>C6</b>	-0.232	-0.261	<b>O15</b>	-0.394	-0.323
<b>C7</b>	-0.439	-0.258	<b>N16</b>	-0.224	-0.115
<b>H8</b>	0.125	0.097	<b>S17</b>	-0.494	-0.381
<b>H9</b>	0.365	0.323			

**Şekil 6.** Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) UV-vis spektrumları**Çizelge 7.** Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) UV-vis değerleri

$\lambda$ (nm)	uyarılma enerjisi (eV)	$f$ (osilatör gücü)
B3LYP(DFT)/HF	B3LYP(DFT)/HF	B3LYP(DFT)/HF
262.41/219.98	4.7248/5.6363	0.0333/0.0916
254.34/217.87	4.8748/5.6907	0.2378/0.0168
236.65/195.47	5.2391/6.3429	0.2368/0.0398

**Çizelge 8.** Molekülün (B3LYP/6-311G++(d,p) (a) ve HF/6-311G++(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

	B3LYP	HF
$\mu_x$	3.5534 debye	3.8998 debye
$\mu_y$	-1.0711 debye	-1.5505 debye
$\mu_z$	0.5433 debye	0.9118 debye
$\mu_{\text{Toplam}}$	3.7508 debye	4.2946 debye
$\alpha_{xx}$	22.426 a.u.	19.282 a.u.
$\alpha_{yy}$	19.126 a.u.	17.506 a.u.
$\alpha_{zz}$	9.823 a.u.	9.508 a.u.
$\alpha$	$17.125 \times 10^{-30}$ esu	$9.018 \times 10^{-24}$ esu
$\Delta\alpha$	$11.32 \times 10^{-24}$ esu	$15.432 \times 10^{-24}$ esu
$\beta_{xxx}$	1325.00 a.u.	1200.70 a.u.
$\beta_{yyy}$	399.24 a.u.	167.48 a.u.
$\beta_{zzz}$	525.25 a.u.	424.27 a.u.
$\beta_{xyy}$	-918.28 a.u.	-582.94 a.u.
$\beta_{xxy}$	135.94 a.u.	352.74 a.u.
$\beta_{yzz}$	-89.80 a.u.	-174.77 a.u.
$\beta_{zzz}$	264.25 a.u.	240.10 a.u.
$\beta_{xxx}$	211.65 a.u.	96.85 a.u.
$\beta_{yyz}$	111.08 a.u.	100.50 a.u.
$\beta$	$2.483 \times 10^{-23}$ esu	$1.908 \times 10^{-30}$ esu

## SONUÇLAR

2-N-formilaminotiyofenol molekülünün geometrik, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik özellikleri ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311G++(d,p) ve HF/6-311G++(d,p) difüze ve polarize temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, gaz fazı geometri optimizasyonu öncelikle MM2 yöntemi ve onu takip eden yarı ampirik PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra daha ileri geometri optimizasyonu B3LYP/6-311G++(d,p)

düzeyleri kullanılarak elde edilmiştir. Optimize yapıdan yola çıkarak molekülün titreşim frekansları hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamış olması yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermiştir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılıp teorik IR değerleri ile deneysel olarak elde edilen IR değerleri mukayese edilerek teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma dağarleri B3LYP/6-311G++(d,p) (DMSO) ve HF/6-311G++(d,p) (DMSO) metodlarına göre incelenen bileşik için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında bir uyum görölmüştür. İlavaten, optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlenmiştir. Teorik olarak incelenen molekülün bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu görmek için moleküldeki benzen halkalarının C-C bağ uzunlukları ile C-H bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı deneysel verilerle karşılaştırılması yapılmış DFT' ye göre hesaplanan ortalama C-C bağ uzunluklarının literatürdeki ölçülen uzunlukla hemen hemen aynı olduğu, HF' ye göre hesaplanan ortalama uzunlukların ise literatürdeki deneysel değere çok yakın, ancak biraz daha düşük

olduğu görölmüştür. Ayrıca, **1** bileşiğinin moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri her iki metoda göre hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi,  $\eta$ ; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve  $\chi$ ; elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada son olarak, 2-N-formilaminotiyofenol (**1**) bileşiğinin çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizabilite değeri  $0.77 \times 10^{-30}$  esu olarak bilinmektedir. İlgili molekülün üreden daha yüksek hiperpolarizabilite değerine sahip olduğu görölmüştür.

## KAYNAKLAR

- Aggarwal MD, Stephens J, Batra AK, Lal RB, 2003. Bulk Growth and characterization of semiorganic nonlinear optical materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(3): 555-562.
- Apaydın F, 1991. Magnetik rezonans. Hacettepe Üniversitesi, 3: 6-8.
- Atalay Y, Avcı D, 2007. Theoretical studies of molecular structure and vibrational spectra of melaminium citrate. *Spectrochimica Acta Part A*, 67: 327-333.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 3098-3100.
- Beytur M, 2014. Bazı yeni beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 709s.
- Burda JV, Zeizinger M, Leszczynski J, 2005. Hydration process as an activation of trans and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 26 (9): 907-914.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, 2009. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1986. "Organic chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California. 1226 p.
- Fukui K. 1982, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 747-754.
- Gans P, 1971. Vibrating molecules. Chapman and Hall, 18-59.
- Govindarajan, M., Periandy, S., & Carthigayen, K. (2012). FT-IR and FT-Raman spectra, thermo dynamical behavior, HOMO and LUMO, UV, NLO properties, computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on  $\alpha$ -bromotoluene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 411-422.
- 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-methylbenzoy) benzyldenamino]-4,5-dihydro-1H-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-methylbenzoy) benzyldenamino]-4,5-dihydro-1H-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 PH, 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.
- Isin, D. O., & Karakus, N. (2015). Quantum chemical study on the inhibition efficiencies of some sym-triazines as inhibitors for mild steel in acidic medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 306-313.

- İkizler AA, 1996. Organik kimyaya giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.
- Jamróz MH, 2004. Vibrational energy distribution analysis. VEDA 4 program, Warsaw.
- Kaczor AA, Pitucha M, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Rzymowska J, Matusiuk D, 2013. Structural and molecular docking studies of 4-benzyl-3-[(1-methylpyrrol-2-yl)methyl]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one with anticancer activity. *Medicinal Chemistry*, 9 (3): 313-328.
- Kaczor AA, Tomasz T, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Frzinski A, Brodacka M, Matusiuk D, Monika M, 2014. Structural Studies on N-(1-naphthyl)-3-amino-5-oxo-4-phenyl-1Hpyrazole-1-carboxamide with Antibacterial Activity. *Letters in Organic Chemistry*, 11(1): 40-48.
- Kazici M, Bozar S, Yuksel SA, Ongul F, Gokce H, Gunes S, Goreci CY, 2016. Theoretical and experimental investigations of the 2-(4-chlorophenyl)-3-[[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)]furan-2-yl]acrylonitrile molecule as a potential acceptor in organic solar cells. *Nanotechnology*, 27(23): 234003.
- Lee C, Yang W, R. Parr G, 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 785-789.
- Lee SY, 1998. Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. *Density Functional Theory Study*, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 19(1); 93-98.
- Merrick JP, Moran D, Radom L, 2007. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(45); 11683-11700.
- Mulliken RS, 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-1840.
- Rostom SAF, Shalaby MA, El-Demellawy MA 2003. Polysubstituted pyrazoles, part 5. Synthesis of new 1-(4-chlorophenyl)-4-hydroxy-1H-pyrazole-3-carboxylic acid hydrazide analogs and some derived ring systems. A novel class of potential antitumor and anti-HCV agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38: 959-974.
- Pitucha M, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Kaczor AA, Matusiuk D, 2011. Experimental and theoretical investigations on the keto-enol tautomerism of 4-substituted 3-[1-methylpyrrol-2-yl)methyl]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 994: 313-320.
- Preat J, Jacquemin D, Wathelet V, Andre JM, Parpete EA, 2006. TD-DFT Investigation of the UV spectra of pyranone derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(26): 8144-8150.
- Shokhmkar M, Raissi H, Mollania F, 2014. Molecular structure, conformational stability, energetic and intramolecular hydrogen bonding in ground, and electronic excited state of 3-mercapto propeneselenal. *Structural Chemistry*, 25 (4): 1153-1164.
- Starosta R, Bazanow B, Barszczewski W, 2010. Chalcogenides of the aminomethylphosphines derived from 1-methylpiperazine, 1-ethylpiperazine and morpholine: NMR, DFT and structural studies for determination of electronic and steric properties of the phosphines. *Dalton Transactions*, 39: 7547-7555.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015a. Synthesis, crystal structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Co(II)-picolinate complex. *Materials Chemistry and Physics*, 168: 138-146.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015b. The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136: 644-650.
- Thanigaimani K, Khalib NC, Temel E, Arshad S, Razak IA, 2015. Hydration process as an activation of trans- and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Molecular Structure*, 1099: 246-256.
- Turhan Irak Z, Gümüş S, (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7):80-89.
- Uğurlu G, Kasap E, Kantarci Z, Bahat M, 2007. A theoretical study of the linear, nonlinear optical properties and conformational analysis of 3-phenylthiophene and its fluoro derivatives with torsional dependence. *Journal of Molecular Structure*, 834-836: 508-515.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P, 1990. *Journal of the American Chemical Society*, 112; 8251.
- 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 <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C 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-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: comparison of theoretical and experimental <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts. *International Journal of Molecular Sciences*, 6; 219-229.
- Zyss J, 1994. *Molecular non linear optics: materials, physics and devices*, Academic Press, Boston.