



## (E)-5-Fenil-N-(2-tiyenilmetilen)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'in Hirshfeld Yüzey Analizi ve Teorik Hesaplamaları

Gonca Özdemir Tarı<sup>1\*</sup>, Güneş Demirtaş<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Vezirköprü Vocational School, Ondokuz Mayıs University, 55900, Samsun, Turkey, (ORCID: 0000-0001-5919-1778), [gozdemir@omu.edu.tr](mailto:gozdemir@omu.edu.tr)

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Ondokuz Mayıs University, 55139 Samsun, Turkey, (ORCID:0000-0001-9953-4026), [gunesd@omu.edu.tr](mailto:gunesd@omu.edu.tr)

(International Conference on Design, Research and Development (RDCONF) 2021 – 15-18 December 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.1039524)

**ATIF/REFERENCE:** Özdemir Tarı, G., Demirtaş, G. (2021). (E)-5-Fenil-N-(2-tiyenilmetilen)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin'in Hirshfeld Yüzey Analizi ve Teorik Hesaplamaları. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (32), 761-769.

### Öz

(E)-5-Fenil-N-(2-tiyenilmetilen)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin, (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), molekülü daha önce yapılan bir çalışmada sentezlenmiş ve x-ışını kırınımı analizi ile karakterize edilmiştir (Demirtaş vd., 2009). Bu mevcut çalışmada adı geçen bileşiğin geometrik parametreleri YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanmış ve hesaplanan geometrik parametrelerle deneysel değerler (Demirtaş vd., 2009) karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlarla teorik hesaplamalar arasındaki karşılaştırmada, YFK/B3LYP/6-311++G(d,p) ile elde edilen değerlerin deneysel veri ile iyi bir uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, teorik metotlar kullanılarak çözücü ortamda bileşik için Moleküler Elektrotatik Potansiyel, Sınır Orbitaleri (HOMO-LUMO) analizi hesaplanmıştır. Bundan başka moleküller arası etkileşimi tespit etmek için Hirshfeld yüzey analizi gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hirshfeld Yüzey Analizi, Teorik Hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

## Hirshfeld Surface Analysis and Theoretical Calculations of the (E)-5-Phenyl-N-(2-thienylmethylene)-1,3,4-thiadiazole-2-amine

### Abstract

In a previously study, (E)-5-Phenyl-N-(2-thienylmethylene)-1,3,4-thiadiazole-2-amine, (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), molecule had been synthesized and characterized by x-ray diffraction analysis (Demirtaş et al., 2009). In this current study, geometric parameters of the title compound were calculated by using DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) basis set and the experimental (Demirtaş et al., 2009) values with the calculated geometric parameters were compared. The comparison between the theoretical calculations and experimental results revealed that the parameters obtained by DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) were in good agreement with the experimental data. In addition to these studies, molecular electrostatic potential and frontier orbitals (HOMO-LUMO) analysis for the title compound were computed in the solvent media by using theoretical methods. Furthermore, Hirshfeld surface analysis were performed to determine intermolecular interactions.

**Keywords:** Hirshfeld Surface Analysis, Theoretical Calculations, Density Functional Theory

\* Sorumlu Yazar: [gozdemir@omu.edu.tr](mailto:gozdemir@omu.edu.tr)

## 1. Giriş

Heterosiklik bileşikler, kükürt, oksijen veya nitrojen ile birlikte en az bir karbon atomu içeren halkalı bileşikler olup tiyadiazoller ise kükürt ve azot atomu içeren beş üyeli bir halka sistemidir (Shihab, 2021) ve antibakteriyel ve antifungal özelliklere sahip aktif gruplardandır (Çırdaklı, 2018). Bu bileşiklerin endüstriyel uygulamalarından dolayı sentezi çok önemli olmakla birlikte, antiviral ve antiinflamatuvar özelliklerinden dolayı da kükürt ve azot içeren bu bileşikler birçok çalışmanın ve çalışmacının odağı haline gelmiştir (French, 2005; Rossi vd., 2013; Hagar vd., 2020; Cordell, 2008) ki literatüre bakıldığında 1,3,4-tiyadiazol halkasının biyolojik aktivitelerdeki etkin rolünden kaynaklı yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

X-ışını kırınımı yöntemiyle yapısı daha önce aydınlatılmış olan (E)-5-Fenil-N-(2-tiyenilmetilen)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin (Demirtaş vd., 2009) moleküler yapısının teorik çalışmaları Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı (YFK) ile belirlenmiş ve sonuçları x-ışınları ile karşılaştırılmıştır. X-ışını kırınımından elde edilen atomik koordinatlar teorik hesaplamalar için başlangıç verisi olarak kullanılmıştır. Çalışmanın amacı farklı çözücü ortamlarından elde edilen geometrik parametrelerin, moleküle ait elektronik ve kimyasal sonuçların x-ışını verileriyle uyumunu karşılaştırıp tartışmaktır. Molekül içi etkileşimlerin ayrıntılı açıklaması için ise Hirsfeld Yüzey Analizi yapılmış ve sonuçlar paylaşılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Kuantum mekaniği nesnelerin konum ve momentum bilgilerini kullanarak, çeşitli kuvvet alanları altında nasıl hareket etmeleri gerektiğini bulmaya çalışır. Gelişimi ile birlikte bilim insanları sayesinde çok çeşitli bakış açıları geliştirilmiş ve birçok alanda başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Kuantum fikirleri üzerine geliştirilen yapı analizleri bir molekülün sahip olduğu tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bize sunmakla birlikte malzeme biliminden elektroniğe, antropolojiden astrofizığe, moleküler biyolojiden modern tıbbı, uzay araştırmalarından metalurjiye kadar bütün alanlarda önemli buluşlara imza atmıştır ve atmaya devam edecektir (Özdemir Tarı, 2013). Hesaplamaların tümü Gaussian 03W (Frisch vd., 2004) programı, YFK'nın Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma modeli olan B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlarda çözücü etkisini gözlemleyebilmek için gaz faza ilave olarak tüm hesaplamaları üç farklı çözücü (etanol, dimetilsülfoksit, su) ortamında da gerçekleştirerek, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Moleküler yapıya ait görselleştirmeler GaussView (Dennigton, 2007) arayüz programı ile yapılmıştır. Öncelikli olarak moleküler yapının hem gaz hem de farklı çözücü ortamlarında optimizasyonu sonucu en kararlı yapıları elde edilmiş ve diğer tüm çalışmalar bu optimize yapılar üzerinden ilerlemiştir. Molekülün sınır orbitalleri, HOMO-LUMO değerleri, Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları ve yük analizleri yine farklı çözücü ortamlar için belirlenip karşılaştırmaları yapılmıştır.

**Tablo 1.** Moleküle ait bazı geometrik parametrelerin deneysel ve teorik olarak elde edilen değerleri.

Bağ uzunluğu	<i>X-ışını</i>		<i>B3LYP</i>		
	<i>(Demirtaş vd., 2009)</i>		<i>gaz/ε=1</i>	<i>etanol/ε=24.55</i>	<i>dmsol/ε=46.7</i>
C1-C2	1.381(2)	1.39137	1.39237	1.39248	1.39253
C1-C6	1.3875(19)	1.40186	1.40336	1.40342	1.40344
C6-C7	1.4684(19)	1.46680	1.46711	1.46769	1.46784
C7-N1	1.3039(17)	1.30711	1.30880	1.30871	1.30891
C7-S1	1.7234(13)	1.75806	1.75485	1.75526	1.75534
C8-N2	1.2987(18)	1.30832	1.31258	1.31271	1.31299
C8-N3	1.3787(18)	1.36446	1.36612	1.36573	1.36590
C8-S1	1.7411(13)	1.79011	1.77693	1.77701	1.77595
C9-N3	1.2770(18)	1.28565	1.29271	1.29297	1.29316
C9-C10	1.4335(19)	1.43601	1.43040	1.43038	1.43045
C10-C13	1.3697(19)	1.38208	1.38443	1.38451	1.38448
C10-S2	1.7229(13)	1.74802	1.75182	1.75203	1.75234

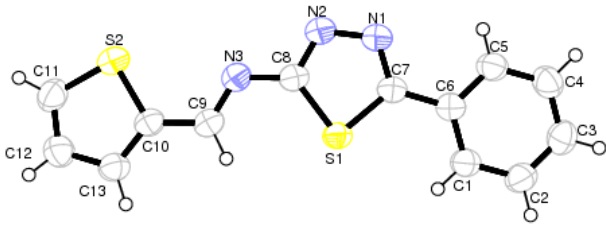
C11-S2	1.6993(17)	1.72577	1.72602	1.72616	1.72622
N1-N2	1.3696(19)	1.34940	1.35696	1.35658	1.35660
<b>Maks. Fark</b>		<b>0.04901</b>	<b>0.06742</b>	<b>0.03186</b>	<b>0.03485</b>
<b>KOK</b>		<b>0.0210</b>	<b>0.0261</b>	<b>0.0316</b>	<b>0.0193</b>
<b>Bağ açısı</b>					
C2-C1-C6	120.44(14)	120.51110	120.43243	120.44386	120.43935
N2-C8-S1	113.44(11)	112.22983	112.25699	112.23612	112.27138
N3-C8-S1	127.22(10)	126.11855	126.63566	126.78295	126.89467
N3-C9-C10	120.78(12)	122.43145	122.82105	122.70732	122.60830
C13-C10-C9	128.09(12)	126.77338	126.08531	126.13154	126.17085
C13-C10-S2	110.88(10)	111.01616	110.91561	110.90704	110.89614
C12-C11-S2	112.30(12)	112.68716	112.64129	112.62384	112.62153
C9-C10-S2	120.94(10)	122.21046	122.99903	122.96141	122.93301
C11-C12-C13	112.73(14)	112.22202	112.36704	112.38021	112.38403
C1-C6-C7	121.70(12)	121.89573	121.53080	121.42317	121.40050
N1-C7-C6	122.79(12)	123.30280	123.84375	123.82242	123.80324
N1-C7-S1	113.62(11)	112.96601	112.91465	112.86535	112.86590
C6-C7-S1	123.58(9)	123.73119	123.24139	123.31197	123.33074
N2-C8-N3	119.33(12)	121.65163	121.10734	120.98053	120.83332
C9-N3-C8	120.94(12)	122.16600	121.41682	121.52970	121.58589
C7-S1-C8	87.01(6)	86.22929	86.73176	86.74941	86.75280
<b>Maks. Fark</b>		<b>2.32163</b>	<b>2.05903</b>	<b>2.02141</b>	<b>1.99301</b>
<b>KOK</b>		<b>1.0439</b>	<b>1.1076</b>	<b>1.0732</b>	<b>1.0363</b>
<b>Burulma açısı</b>					
C2-C1-C6-C7	-179.40(13)	179.99763	-179.99564	-179.98909	179.98351
C1-C6-C7-N1	-175.17(14)	-179.90953	-173.91102	-173.60215	-173.80991
C5-C6-C7-N1	5.7(2)	0.08802	6.04744	6.36805	6.12999
N3-C9-C10-C13	175.89(14)	179.98897	179.74150	179.79255	179.95481
N3-C9-C10-S2	-0.24(19)	-0.01965	-0.16597	-0.18883	-0.07930
C6-C7-N1-N2	-179.04(13)	179.99695	-179.87819	-179.82424	-179.89967
N3-C8-N2-N1	-178.89(13)	179.99959	-179.74558	-179.96352	179.99487

S1-C8-N2-N1	0.45(19)	-0.01247	-1.74461	0.25010	0.26387
N2-C8-N3-C9	176.50(15)	-179.83269	178.29885	179.10568	178.64125
S1-C8-N3-C9	-2.7(2)	0.18113	-1.74461	-1.14121	-1.67002
N3-C8-S1-C7	178.84(13)	179.99706	179.78369	-179.97700	-179.93522

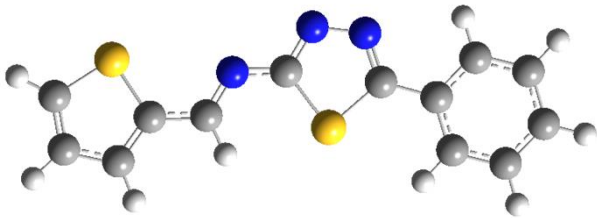
### 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

#### 3.1. Optimize Yapı

Şekil 1. a'da x-ışını kırınımından elde edilen (Demirtaş vd., 2009) yapıya ait Ortep-3 şekli ve moleküle ait optimize görünümü Şekil.1. b'de verilmiştir. Farklı çözücü ortamına ait hesaplamalarından elde edilen geometrik veriler Tablo 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



(a)

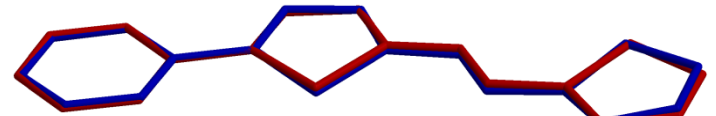


(b)

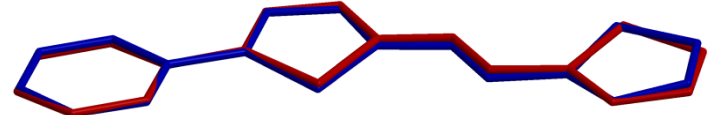
**Şekil 1.** (a) Molekülün %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş ORTEP-3 diyagramı (Demirtaş vd., 2009), (b) B3LYP/6-311G++(d,p) gaz faz için optimize şekli.

N3=C9 bağ uzunluğu 1.2770 (18) Å olup tipik çift bağ karakteri, N3-C8 bağ uzunluğu ise 1.3787 Å değeriyle tek bağ karakter taşımaktadır (Demirtaş vd., 2009). Bu bağ uzunluklarını 1.2856 Å (gaz), 1.2929 Å (dmsö), 1.2927 Å (etanol) ve 1.2931 Å (su); N3-C8 tekli bağına bakıldığında ise 1.3644 (gaz), 1.3657 (dmsö), 1.3661 (etanol) ve 1.3659 (su) değerleri elde edilmiştir. Tablo 1'e bakıldığında geometrik verilerin birbirleri ile uyumlu olduğu gözükmektedir. Ortamdaki çözücünün dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ) arttıkça bağ uzunluğu ve bağ açılarının genel olarak arttığı söylenilebilir. Optimize yapı (gaz) ile x-ışını kırınımından elde edilen değerler arasındaki farklılıklar ise teorik hesaplamalarda

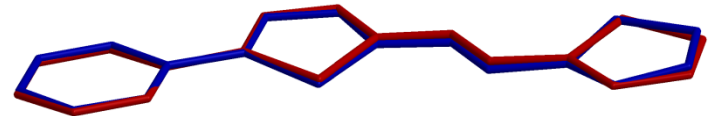
moleküler yapının gaz fazında olması ile açıklanabilir ve tüm etkileşimlerin ihmal üzerine yapılan bir hesaplama türüdür. Diğer taraftan geometrik parametrelerin deneysel parametrelerle uyumunu göstermek için kullanılan bir başka yöntem ise optimize ve deneysel yapıların hata paylarını belirlemektir. Bağ uzunluğu ve bağ açılarında bulunan deneysel değer ile teorik değer farkının maksimum olduğu değer maksimum farktır, RMSE değerleri ise molekülün tamamının hata değerleridir. Elde edilen hata değerleri sırasıyla; B3LYP/6-311G++(d,p) gaz faz için ise 0.089, dmsö için 0.103, etanol için 0.101 ve su için 0.099 olarak bulunmuştur. Hata değerleri incelendiğinde deneysel parametrelerle en iyi uyumu sağlayan optimize yapının gaz faz ile hesaplatılan yapı olduğu ortamın polaritesi arttıkça hata değerinin arttığı gözlenmektedir. Bu değerlerde üst üste bindirme sonucunda elde edilen şekilleri (bkz Şekil 2) ve Tablo 1'de verilen hata değerlerini destekler niteliktedir.



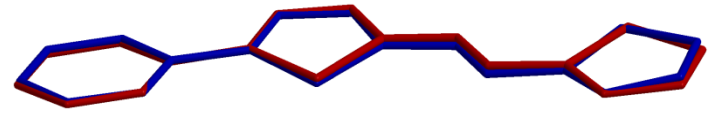
(gaz)



(dmsö)



(etanol)

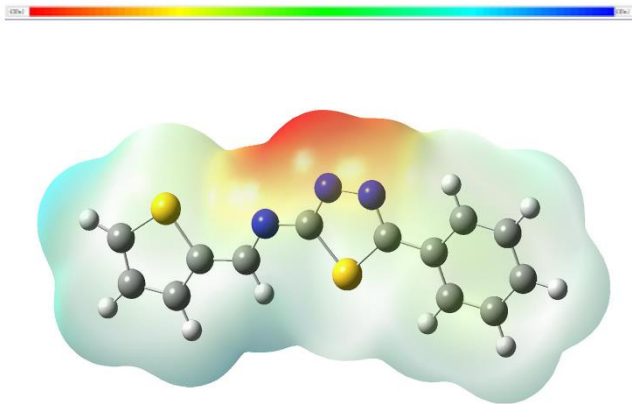


(su)

**Şekil 2.** Moleküle ait x-ışını kırınımından elde edilen optimize geometrisi (mavi) ile sırasıyla gaz, dmsö, etanol ve su çözücü ortamlarında elde edilen optimize geometrilerin üst üste örtüşmeleri.

### 3.2. Moleküler Elektrostatik Potansiyel

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları, atomların elektronegatifliğini ve molekül içi etkileşimlerin açıklanmasında kullanılan tanımlayıcı yöntemlerden birisi olup molekül üzerindeki atomik konumlar ve bu konumlara ait elektronik yoğunluklardan faydalanır. Elde edilen yüzey haritalarında elektronca zengin olan kısımlar kırmızı ile, elektronca zayıf olan kısımlar ise mavi olacak şekilde bu aralıkta renklendirilir. Bu renklendirmeler yardımıyla moleküler yüzeydeki yük dağılımları, olası elektrostatik etkileşim bölgeleri, elektrofilik ve nükleofilik bölgeler görselleştirilmiş olur ve böylelikle moleküler yapının aktif olduğu bölgeler belirlenerek gelecekte yapılması planlanan çalışmalar için yeni sentez çalışmalarının önü açılmış olacaktır. Moleküle ait MEP haritası en kararlı yapıya ait olan 6-311G++(d,p) optimize geometri kullanılarak şekil 3'de verilmiştir. MEP hesaplamaları B3LYP/YFK ve 6-311++(d,p) temel baz seti kullanılarak yapılmıştır. Diğer hesaplamalarda olduğu gibi etkileşimlerde çözücü etkisini gözlemleyebilmek için gaz faza ilave olarak üç farklı çözücü ile MEP haritaları belirlenmiş ve  $V(r)$  değerleri karşılaştırılmıştır. Gaz faza ait MEP haritası incelendiğinde en negatif bölgeler N1, N2 ve N3 atomları üzerine konumlanmış olup MEP değerleri sırasıyla -0.05287, -0.06244 ve -0.05886 a.b'dir. En pozitif bölgeler ise hidrojenler üzerinde olup en yüksek değer +0.03414 a.b değeriyle C9 atomuna bağlı hidrojen atomuna aittir.



**Şekil 3.** (E)-5-Fenil-N-(2-tiyenillmetilen)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin bileşiğine ait MEP haritası.

Atomların sahip olduğu yük değerlerine bakıldığında sonuçlar tüm yöntemler için aynı atomlar üzerinde negatif olarak konumlandığı görülmekte olup böylelikle molekül için nükleofilik ve elektrofilik bölgeler belirlenmiştir. Bu durumda, sentezi yapılacak yeni moleküllerde tepkimenin nereden yürütülmesi gerektiğini önceden görmemize olanak sağlayacaktır. MEP haritasında ilave olarak ortamın çözücü etkisine bakıldığında ise genel olarak gaz fazının verilerini doğrulamakta yine en negatif bölgelerin nitrojen atomları üzerinde en pozitif bölgelerin ise hidrojenler üzerinde konumlandığı gözükmekte olup  $V(r)$  değerlerinin ise ortamın çözücülüğüne göre arttığı gözlenmektedir.

### 3.3. Yük Analiz Bulguları

Yük analiz metotları moleküler sisteme ait elektron yoğunluğunun atomlar arasında paylaşımını ve her bir atom üzerindeki yük miktarlarını bulmayı amaçlamaktadır. Mulliken yük analizinde (Mulliken, 1955), molekül üzerindeki toplam yük atomlar üzerine dağıtılmaktadır. Moleküle ait net yükler Mulliken ve Doğal yük analizi ile aynı yöntemler ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2'de karşılaştırılmıştır. Tablo 2 incelendiğinde her iki yöntemden de edilen net yük değerlerinin birbirleri ile uyum içinde oldukları görülmektedir. Doğal yük analizine göre en negatif yükler sırasıyla  $N3 > N1 > N2 > C11 > C10 > C12 > C4 > C2 > C3 > C1 > C13 > C5 > C6$  olarak belirlenirken; Mulliken yüklerine göre sıralama  $C1 > C10 > C8 > C1 > C12 > C10 > C8 > C4 > S2 > C3 > S1$  olarak değişiklik göstermektedir. Bu değişikliğin temel sebebinin atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı olarak değerlendirilebileceği yönünde görüş belirtilebilir. Yük miktarlarındaki değişikliğe çözücü ortamının etkisi ilave edildiğinde; ortamın çözücülüğü arttıkça genel olarak yük miktarlarındaki artışın göze çarptığı gözükmektedir. Sonuçların genel olarak MEP haritasındaki verileri desteklediği görülmesine rağmen diğer taraftan ilgili yöntemlerin yük miktarlarının dağılımında kullandıkları teoremler incelendiğinde sonuçların tahmini nitel değerleri verdiği de unutulmamalıdır. Diğer taraftan aynı çözücü ortamları ile moleküle ait Fukui fonksiyon analizleri yapılmış ve Tablo 3'te verilmiştir. Yük analizi sonucunda moleküle ait nükleofilik ve elektrofilik bölgeler belirlenmiştir. Tablo 3 incelendiğinde molekülde genel olarak nükleofilik yatkınlığın nitrojen atomları üzerinde olduğu, elektrofilik bölgenin sadece S atomları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir ve bu durum hem MEP haritalarından hem de yük analizlerinden elde ettiğimiz verileri destekler niteliktedir.

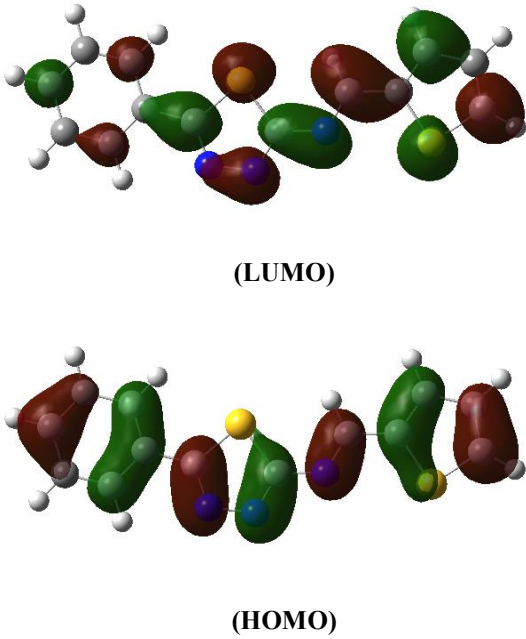
İlgili bölgeler belirlenirken molekülün nötr, anyonik ve katyonik durumlarına ait doğal yük analizleri yapılmaktadır. Eşitliklerde;  $f_k^+(r)$  nükleofilik atağa yatkınlığı,  $f_k^-(r)$  ise elektrofilik atağa yatkınlığı göstermektedir. Eşitliklerde kullanılan  $q_k(r)$  atomik yükleri temsil ederken N (nötr), N+1 (anyonik) ve N-1 ise (katyonik) kimyasal bölgelerdeki yükleri göstermektedir. Eğer  $\Delta f(r) > 0$  ise molekülde nükleofilik yatkınlık,  $\Delta f(r) < 0$  ise elektrofilik yatkınlık gözlenmektedir. Tablo 3 incelendiğinde molekülde genel olarak nükleofilik yatkınlığın baskın olduğu görülmektedir.

### 3.4. Sınır Orbitaleri ve bunlardan türetilen kuantum kimyasal nicelikler

Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), dolu olan en yüksek enerjili orbitalede HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) denilmektedir ki moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında bu orbitaller kullanılmaktadır. HOMO ve LUMO aralığı küçüldükçe orbitallerin elektronları arasındaki etkileşim çok daha kolay olacaktır. Sınır orbitaleri adı da verilen bu orbitallerin enerjileri

ve elektron yoğunluklarına bakılarak molekülün girebileceği reaksiyonlar hakkında da tahminler yapılabilir. Çünkü tüm reaksiyonlar bu iki orbital arasında gerçekleşmektedir. Hesaplamalar B3LYP Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) 6-311++(d,p) temel baz seti kullanılarak yapılmış olup böylelikle molekülün en düşük enerjili durumuna ait mevcut elektron dağılımları çıkartılmış ve HOMO-LUMO şekillenimleri elde edilmiştir (Şekil 4). Elde edilen HOMO elektronlarının dağılımına bakıldığında elektron yoğunluğunun tüm molekül üzerinde dağıldığı, LUMO elektronlarında ise daha çok tiyofen ve tiyadiazol halkaları üzerinde toplandığı gözlenmektedir ve yük akışının da bu halkalara doğru olduğu açıkça görülmektedir. Tablo 4’ de ise molekülün sahip olduğu sınır orbitalleri ve bunlardan türetilmiş kuantum kimyasal nicelikler farklı çözücü ortamlarında hesaplanmıştır.

Tabloya göre ortamın çözücülüğü arttıkça HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki fark artmaktadır ve bu da kimyasal sertliğin artmasına yol açmaktadır. Kimyasal olarak sert atomlar yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olup elektron ilgileri oldukça düşüktür. Yani enerji aralığı ne kadar küçükse birbirleri ile etkileşimleri o kadar kolay olacaktır. Kimyasal sertlik yük yoğunluğunun fazla olması, yumuşaklık ise az olmasıdır. Molekülün oldukça yüksek enerji aralığına sahip olmasından kaynaklı olarak yüksek kimyasal sertlik değerine sahip olduğu söylenebilir. Bunlara ek olarak elde edilen diğer kuantum kimyasal nicelikler ise Tablo 4’te verilmiştir.

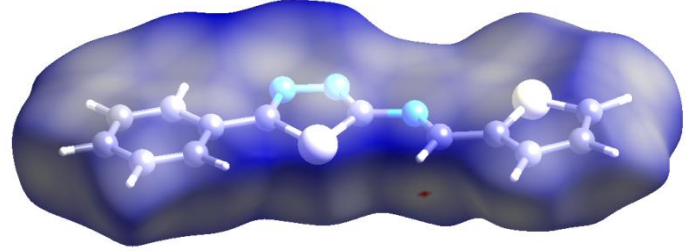


Şekil 4. Molekülün HOMO ve LUMO şekillenimi.

### 3.5. Hirshfeld Yüzey Analizi

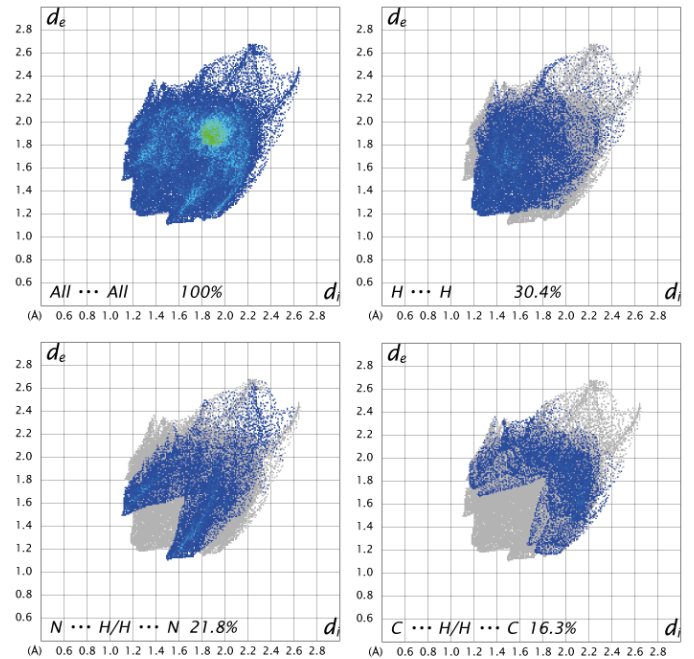
Moleküle ait Hirshfeld yüzey analizi ve 2D parmak izi haritası çalışmaları Crystal Explorer 3.1 programı ile gerçekleştirilmiştir (Wolff vd., 2012). Hirshfeld analizi moleküller arası etkileşimleri araştırmak için kullanılır ve bunu Van der Waals mesafelerini görselleştirerek yapar. Diğer taraftan molekülde bulunan atomların birbirleri ile olan etkileşimlerini de 2D parmak izi analizi ile belirlemektedir. Bu analizde  $d_{norm}$  en temel

yüzey haritası olup beyaz, mavi ve kırmızı bölgelerden oluşur. Bu bölgelerden mavi olanlar Van der Waals yarıçapından daha büyük olan etkileşimleri gösterirken, kırmızı olanlar Van der Waals yarıçapına yakın olanları gösterir. Molekül için  $d_{norm}$  şekil 5’de verilmiş olup değerleri  $-0,015\text{Å}$  ile  $1,302\text{Å}$  aralığındadır.



Şekil 5. Molekülün Hirshfeld Yüzey Analizi.

Molekülün Hirshfeld analizi incelendiğinde moleküller arası yüksek değerli bir etkileşimin olmadığı görülmektedir ki bu durum x-ışını kırınımı verilerinde de rapor edilmiştir (Demirtaş vd., 2009). 2D parmak izi analizine bakıldığında Hirshfeld yüzeyine en büyük katkılar %30.4 ile  $H \cdots H$  etkileşiminden, %21.8 ile  $N \cdots H/H \cdots N$  etkileşiminden ve %16.3 ile  $C \cdots H/H \cdots C$  etkileşiminden gelmektedir. Hirshfeld yüzeyine katkısı olan baskın etkileşimlere ait 2D parmak izi haritaları Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Molekülün baskın olan etkileşimlerine ait 2D parmak izi haritası.

**Tablo 2.** Moleküle ait Mulliken ve Doğal popülasyon yük miktarları.

<i>NPA</i>	<i>gaz/ε=1</i>	<i>etanol/ε=24.55</i>	<i>dmsu/ε=46.7</i>	<i>su/ε=78.39</i>
C1	-0.18245	-0.18892	-0.18906	-0.18952
C2	-0.19871	-0.20691	-0.20707	-0.20758
C3	-0.18809	-0.19439	-0.19457	-0.19500
C4	-0.19647	-0.20688	-0.20739	-0.20792
C5	-0.15978	-0.17560	-0.17636	-0.17719
C6	-0.09773	-0.10895	-0.10918	-0.10931
C7	0.06630	0.06923	0.06923	0.06933
C8	0.21460	0.22112	0.22127	0.22107
C9	0.14210	0.14006	0.14125	0.14095
C10	-0.28263	-0.28014	-0.28809	-0.28044
C11	-0.35454	-0.34564	-0.34473	-0.34523
C12	-0.26758	-0.27116	-0.27828	-0.27173
C13	-0.17921	-0.18067	-0.16492	-0.17996
N1	-0.27632	-0.31781	-0.31939	-0.32138
N2	-0.24846	-0.32195	-0.32478	-0.32743
N3	-0.45997	-0.50623	-0.50841	-0.51192
S1	0.28170	0.34015	0.34249	0.34775
S2	0.48846	0.45968	0.45715	0.45639
<b>Mulliken</b>				
C1	-1.093888	-0.974741	-1.074673	-0.963707
C2	0.184006	0.183244	0.184360	0.184782
C3	-0.152639	-0.14861	-0.146378	-0.143726
C4	-0.281160	-0.306848	-0.225807	0.300251
C5	0.504582	0.680662	0.564668	0.679082
C6	0.887354	0.770565	0.741276	0.752087
C7	0.379537	0.307731	0.430327	0.306223
C8	-0.551056	-0.428582	-0.427362	-0.420837
C9	-0.091606	-0.141064	-0.037588	-0.128778
C10	-0.596904	-0.839494	-0.630313	-0.840731
C11	0.569895	0.696247	0.548701	0.694397
C12	-0.851803	-1.089409	-0.833221	-1.087917
C13	1.230015	1.726470	1.281231	1.725185
N1	0.005253	-0.046156	-0.058089	-0.052553
N2	0.030092	-0.099485	-0.104975	-0.108678
N3	0.219026	0.139453	-0.130637	0.130777
S1	-0.117074	-0.102968	-0.060118	-0.095995
S2	-0.273628	-0.329764	-0.282678	-0.329361

**Tablo 3.** NPA yüklerinden elde edilmiş Fukui Fonksiyon Analizi.

	$q^0$	$q^+$	$q^-$	$f_k^+$	$f_k^-$	$\Delta f(r)$
C1	-0.18245	-0.05908	-0.21788	0.12337	0.03543	0.08794
C2	-0.19871	-0.08790	-0.20668	0.11081	0.00797	0.10284
C3	-0.18809	0.01718	-0.25030	0.20527	0.06221	0.14306
C4	-0.19647	-0.11039	-0.21023	0.08608	0.01376	0.07232
C5	-0.15978	-0.02008	-0.19134	0.1397	0.03156	0.10814
C6	-0.09773	-0.00262	-0.07630	0.09511	-0.02143	0.11654
C7	0.06630	0.09013	-0.01437	0.02383	-0.08067	0.10450
C8	0.21460	0.15417	0.20507	-0.06043	0.00953	0.05090
C9	0.14210	0.08296	-0.00715	-0.05914	0.14925	-0.20839
C10	-0.28263	-0.06778	-0.24848	0.21485	0.16526	0.04959
C11	-0.35454	-0.05795	-0.44789	0.29659	0.09335	0.20839
C12	-0.26758	-0.10664	-0.27345	0.16094	0.00587	0.15507
C13	-0.17921	-0.04081	-0.27263	0.1384	0.09342	0.04498
N1	-0.27632	-0.04966	-0.29396	0.22666	0.01764	0.20902
N2	-0.24846	-0.02731	-0.31541	0.22115	0.06695	0.15420
N3	-0.45997	-0.16002	-0.51012	0.29995	0.05015	0.24980
S1	0.28170	0.15744	0.18433	-0.12426	0.09737	0.22163
S2	0.48846	0.26149	0.39821	-0.22697	0.09025	0.31722

$$f_k^+(r) = q_k(r)(N + 1) - q_k(r)(N); f_k^-(r) = q_k(r)(N) - q_k(r)(N - 1); \Delta f_k(r) = [f_k^+(r) - f_k^-(r)]$$

**Tablo 4.** Moleküle ait farklı baz setleri kullanılarak hesaplanmış kuantum kimyasal parametreler.

<b>B3LYP</b>	<b>gaz/<math>\epsilon=1</math></b>	<b>etanol/<math>\epsilon=24.55</math></b>	<b>dms0/<math>\epsilon=46.7</math></b>	<b>su/<math>\epsilon=78.39</math></b>
Toplam enerji	-1461.61001011	-1461.63295673	-1461.63383239	-1461.6349785
İyonizasyon enerjisi, I	6.3237	6.4869	6.3688	6.3634
Elektron ilgisi, A	2.8618	2.8561	2.8607	2.8540
Enerji aralığı, $\Delta E$	3.4618	3.6308	3.5081	3.5114
Elektronegatiflik, $\chi$	4.5927	4.6715	4.6147	4.6077
Kimyasal sertlik, $\eta$	1.7309	1.8154	1.7540	1.7557
Kimyasal yumuşaklık, S	0.5777	0.5508	0.5701	0.5695
Elektrofilik indeks, $\omega$	-12.1860	-12.0209	-12.1410	-12.0925

$$I = -E_{HOMO}, A = -E_{LUMO}, \Delta E = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|, \chi = \frac{I + A}{2}, \eta = \frac{I - A}{2}, S = \frac{1}{2\eta}, \omega = -\frac{\chi^2}{2\eta}$$

#### 4. Sonuç

Sonuç olarak (E)-5-Fenil-N-(2-tiyenillmetilen)-1,3,4-tiyadiazol-2-amin molekülüne ait moleküler yapı, elektronik ve kimyasal özellikler deneysel (Demirtaş vd., 2009) ve kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleriyle araştırılmış ve sonuçlar e-ISSN: 2148-2683

karşılaştırılıp, tartışılmıştır. Deneysel ve teorik değerlerin genel olarak uyum içerisinde olduğu gözlenmiş olup KOK değerleri gaz ve diğer çözücüler için (etanol, dms0 ve su) sırasıyla 0.0210, 0.0316, 0.0261 ve 0.0193 (bağ uzunluğu); 1.0439, 1.0732, 1.1076 ve 1.0363 (bağ açısı) olarak bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında gaz fazdan uzaklaştıkça deneysel değerlerden



uzaklaşıldığı ve ortamın polaritesine bağlı olarak geometrik parametrelerde artışın olduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan moleküllerin MEP haritaları incelendiğinde, en negatif bölgeler N gibi elektronegatifliği yüksek olan atomlar üzerinde, en pozitif bölgeler ise H atomları üzerinde gözlenmiştir. Moleküllerin Mulliken yük dağılımlarına ve Fukui fonksiyon analizlerine bakıldığında MEP haritaları ile oldukça uyum içinde oldukları gözlenmektedir.

## 5. Teşekkür

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir destek ve teşekkür beyanımızın olmadığını bildiririz.

## Kaynakça

- Cordell, G. A. (2008). The alkaloids: chemistry and biology. Academic Press.
- Çırdaklı, D., (2018). Bazı n-(4-süstitübenziliden)-5-fenil 1,3,4-tiyadiazol-2-amin türevleri üzerinde çalışmalar, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- Demirtaş G., Dege N., Şekerci M., Servi S., Dinçer M., Acta Cryst. (2009). E65, o1668.
- Dennigton R. II, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., (2007), Shawnee Mission, KS.
- French, L. (2005). Dysmenorrhea. American family physician, 71(2).
- Frisch M. J. et al., Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., (2004), Wallingford CT.
- Hagar, M., Ahmed, H. A., Aljohani, G., & Alhaddad, O. A. (2020). Investigation of some antiviral N-heterocycles as COVID 19 drug: Molecular docking and DFT calculations. International Journal of Molecular Sciences, 21(11), 3922.
- Mulliken, R. S., Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. (1955) *J. Chem. Phys.*, 23, 1833-1840.
- Özdemir Tarı, G., (2013). Schiff Bazı İçeren Bazı Organik Moleküllerin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Rossi, S. (2013). Adelaide: The Australian Medicines Handbook Unit Trust. Antimycotic imidazoles. part, 4.
- Shihab S.A. B. , (2021). 1,3,4-tiyadiazol bileşiklerinden elde edilen yeni azo boyarmaddelerin sentezi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu.
- Wolff D. S. K., Grimwood D. J., McKinnon J. J., Turner M. J. and Spackman M.A an J., Crystal Explorer (Version 3.1), Univ. West. Aust. (2012). <https://doi.org/10.1039/b704980c>.