

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

Haydar YÜKSEK¹, Fevzi AYTEMİZ¹, Murat BEYTUR¹, Özlem GÜRSOY KOL¹

ÖZET: Bu çalışmada, 3-metil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on 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 ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri Gaussian G09W bilgisayar programı vasıtasıyla gaz fazında hesaplanmıştır. $\delta_{exp}=a+b$. δ_{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. Teorik olarak oluşturulan titreşim değerlerinin tanımlanması için Veda4f programı kullanılmıştır. 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.

Anahtar Kelimeler: B3LYP, GIAO, HF, 4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on, 6-311G(d,p)

Investigation of Theoretical and Experimental Spectroscopic Properties of 3-Methyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one

ABSTRACT: In this study, 3-methyl-4-[3-(*p*-nitrobenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one has been compared theoretically and experimentally values. For this purpose, firstly studied compound has been optimized using B3LYP, HF method and 6-311G (d, p) the basic set. ¹H-NMR and ¹³C-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained optimized structure were calculated using Gaussian G09W computer program in gas phase. Theoretically and experimentally values according to $\delta_{exp}=a+b$. δ_{calc} Eq. were plotted by the SigmaPlot program. According to obtained conclusions, theoretical and experimental values were seen to be compatible. In the theoretical part of the study, Also, The synthesized compound of values calculated IR frequencies using the same methods and the basic set were calculated in gas phase. Which, 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. UV-vis values in ethanol were theoretically calculated. Additionally, the molecule was found bond lengths, bond angles, the HOMO-LUMO energy, dipole moments, mulliken charges, total energy of the molecule, ionization potential, electron affinity, molecular softness, molecular hardness and electronegativity with from both methods.

Keywords: B3LYP, GIAO, HF, 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one, 6-311G(d,p)

¹ Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat BEYTUR, muratbeytur83@gmail.com

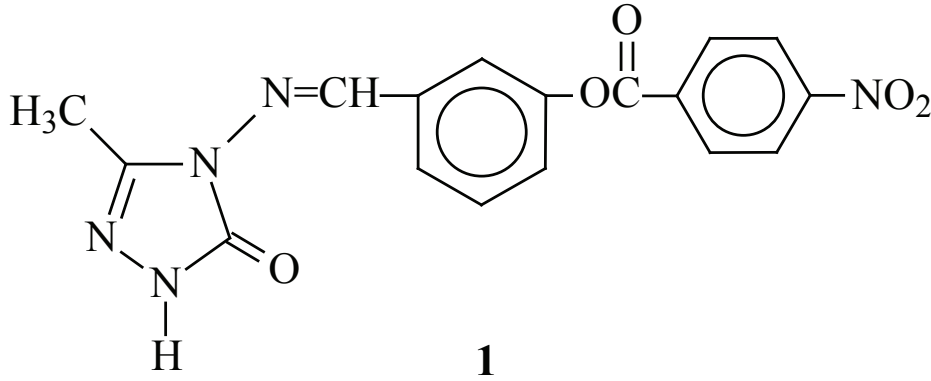
GİRİŞ

Deneysel çalışmaları desteklemek veya çalışma yapmadan önce moleküllerin analiz sonuçlarını tahmin edebilmek için kuantum kimyasal hesaplamaları, moleküler modelleme gibi bilgisayar programları kullanılarak yapılmaktadır.

Bu tür hesaplamaların temelini kuantum mekaniği oluşturur. Bu programlar moleküllerin moleküler yapısı, uzaydaki en kararlı durumu olan optimize edilmiş geometrisi, toplam enerji, dipol moment, spektroskopik parametreler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV ve IR titreşim frekansları) gibi özelliklerinin hesaplanacağı verimli programların oluşturulmasını sağlamaktadır.

Nitekim, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik (IR, NMR ve UV-vis) ve elektronik özellikleri Hartree-Fock (HF) ve density functional theory (B3LYP) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır (Yüksek ve ark., 2005a; Yüksek ve ark., 2005b; Gökçe ve ark., 2013; Gökçe ve ark., 2014).

Bu çalışmada, 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevi olan 3-metil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**1**) molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ve HF/6-311G(d,p) temel setleri kullanılarak teorik spektroskopik özellikleri incelenerek bazı deneysel parametrelerle mukayese edilmiştir (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) (Şekil 1).



Şekil 1. Molekülün (6-311G (d,p)) kimyasal yapısı

MATERYAL VE YÖNTEM

Hesaplama Yöntemleri

Bu çalışmada, *ab-initio*, moleküler mekanik ve yarı-deneysel metotları gibi kapsamlı ve çok sayıda temel set seçeneğine sahip bilgisayar destekli hesaplama programı olan Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır (Frisch et al., 2009). Bu program ile bileşikler için geometrik optimize işlemi yapılabilir, toplam enerjileri, IR frekans değerleri mulliken atomik yükleri ve indüklenmiş dipol momentleri teorik olarak hesaplanabilir. İlaveten, kimyasal reaksiyonlarda oluşan geçiş durumları ve reaksiyon mekanizmaları da bu program ile taranabilir. Ayrıca, moleküllerin teorik infrared ve UV-vis spektrumları NMR kimyasal kayma değerleri ve manyetik titreşim şiddetleri, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, iyonlaşma enerjileri, elektron

ilgisi, elektron yoğunluğu 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).

Ab-initio metodu, deneysel veriler kullanılmadan Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanan bir yöntemdir. Buna karşın, yarı deneysel ve moleküler mekanik metotları, Planck sabiti ve elektron kütlesi sabitleri bu denklemlerle tam bağıntılı değildir (Apaydın, 1991; Jensen, 1999). Schrödinger dalga denklemi tek elektronlu hidrojen atomuyla çözümü mümkündür. Ancak, çok elektronlu sistemlerde çözümü zor olduğundan dolayı Hartree-Fock öz uyumlu alan teorisi (HF-SCF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyonu teorisi

metotları ile IR, NMR gibi spektroskopik özellikler ve elektronik özellikler yardımıyla moleküllerin yapıları tayin edilebilir. Teorik kimyanın son yıllarda giderek yaygın olmasının nedenlerinden biri de deneysel verilere ihtiyaç duyulmamasıdır (Apaydın, 1991).

Bu çalışmada, 3-metil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (**1**) molekülünün yapısını teorik olarak incelendi ve elde edilen teorik veriler bazı deneysel verilerle mukayese edildi, Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington et al., 2009) programında çizilerek GAUSSIAN 09W paket programında (Frisch et al., 2009) giriş verisi olarak kullanılarak gaz fazında optimize edildi. Titreşim frekansları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerleri, etanollü 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 Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) (Becke, 1988; Lee et al., 1998) metotları ve 6-311G(d,p) temel seti yardımıyla hesaplandı.

3 - m e t i l - 4 - [3 - (p - n i t r o b e n z o k s i) - b e n z i l i d e n a m i n o] - 4 , 5 - d i h i d r o - 1 H - 1 , 2 , 4 - t r i a z o l - 5 - o n (1): Yield 2.81 g (96%). M.p. 270 °C. IR (KBr): NH 3178; C=O 1748, 1703; C=N 1607, 1577; NO₂ 1525 and 1347; COO 1261; 1,4-disubstituted benzenoid ring 842; 1,3-disubstituted benzenoid ring 798 and 714 cm⁻¹. ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 2.24 (s, 3H, CH₃), 7.43-7.77 (m, 4H, Ar-H), 8.28-8.38 (m, 4H, Ar-H), 9.72 (s, 1H, N=CH), 11.82 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (DMSO-d₆): δ 10.91 (CH₃), 119.92, 123.77 (2C), 124.58, 126.04, 130.16, 131.16 (2C), 134.11, 135.18, 150.66, 151.04 (aromatic-C), 144.17 (triazole C₃), 150.39 (N=CH), 152.01 (triazole C₂), 162.93 (C=O). UV λ_{max} (ε): 256 (4488), 209 (17049) nm. Anal. Calcd. for C₁₇H₁₃N₅O₅ (367.32): C, 55.59; H, 3.57; N, 19.07. Found: C, 55.65; H, 3.77; N, 19.06 (Gürsoy-Kol ve Yüksek, 2010).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Geometrik Optimizasyon

Molekülün üç boyutlu görsel olarak yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington

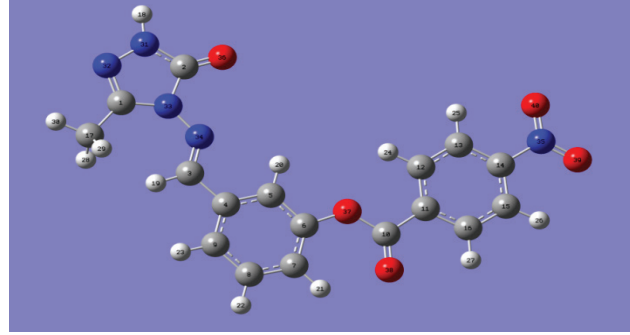
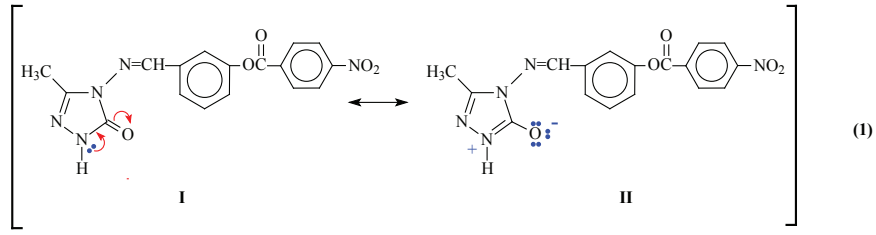
et al., 2009) çizildi. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki her bir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı yerleşimleri ve uzay yapısı belirlendi (Gümüş ve ark., 2015) (Şekil 2). Böylece, bağ uzunlukları (Çizelge 1), ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplandı.

Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) verilerle uyumunu incelemek için **1** bileşiğinin C-3'e bağlı fenil halkalarındaki C-C bağ uzunlukları ile C-H bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapıldı.

Literatürde benzen halkasındaki tüm C-C bağ uzunlukları 1.397 Å⁰, C-H bağ uzunlukları ise 1.084 Å⁰ olarak ölçülmüştür (Gökçe ve ark., 2012). **1** bileşiğinin yapısında bulunan iki fenil grubu C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP 6-311(d,p) 1.395 Å⁰ ve HF 6-311(d,p) 1.383 Å⁰ olarak bulundu. B3LYP temel setine göre bulunan ortalama C-C bağ uzunluğunun deneysel değere yakın, fakat biraz düşük olduğu görülmüştür ki bu sonuç literatürle uyumludur (Beytur, 2014).

Aynı bileşikte aril C-H bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF temel setlerine göre sırasıyla 1.082 Å⁰ ve 1.073 Å⁰ olarak bulundu. Yine B3LYP temel setine göre bulunan ortalama C-H bağ uzunluğu literatürdeki değere yakın olduğu görülmüştür (Fessenden and Fessenden, 1986). Teorik bağ uzunluklarının incelenmesi sırasında ilginç bir diğer sonuca da varılmıştır. C(2)-NH bağ uzunluğu B3LYP ve HF temel setleri ile sırasıyla 1.372 Å⁰ ve 1.346 Å⁰ olarak bulundu.

Literatürde deneysel C-N tek ve C=N çift bağ uzunlukları sırasıyla 1.49 Å⁰ ve 1.27 Å⁰ olarak verilmiştir (İkizler, 1996). B3LYP ve HF metodlarına göre elde edilen ortalama bağ uzunluklarının deneysel C-N tek ve C=N çift bağ uzunluklarının arasında bir değere sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasında C(2)-NH bağının kısmi çifte bağ karakteri taşıdığı söylenebilir. Bu durum aşağıdaki rezonans strüktürleri ile açıklanabilir (Denklem 1).



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

Çizelge 1. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å^0)

Bağ Uzunlukları		B3LYP	HF	Bağ Uzunlukları		B3LYP	HF
1	C(1)-N(32)	1.2952	1.2659	22	C(7)-C(8)	1.3937	1.3790
2	C(1)-N(33)	1.4042	1.3802	23	C(8)-H(22)	1.0837	1.0745
3	C(1)-C(17)	1.4900	1.4875	24	C(8)-C(9)	1.3999	1.3872
4	C(17)-H(28)	1.0933	1.0837	25	C(9)-H(23)	1.0848	1.0754
5	C(17)-H(29)	1.0933	1.0837	26	C(9)-C(4)	1.4009	1.3855
6	C(17)-H(30)	1.0900	1.0808	27	O(37)-C(10)	1.3566	1.3334
7	N(32)-N(31)	1.3735	1.3699	28	C(10)-O(38)	1.2046	1.1773
8	N(31)-H(18)	1.0054	0.9904	29	C(10)-C(11)	1.4958	1.4963
9	N(31)-C(2)	1.3717	1.3457	30	C(11)-C(12)	1.3997	1.3883
10	C(2)-O(36)	1.2045	1.1959	31	C(11)-C(16)	1.3997	1.3876
11	C(2)-N(33)	1.4323	1.3888	32	C(12)-H(24)	1.0809	1.0726
12	N(33)-N(34)	1.3562	1.3618	33	C(12)-C(13)	1.3894	1.3806
13	N(34)-C(3)	1.2788	1.2571	34	C(13)-H(25)	1.0808	1.0708
14	C(3)-H(19)	1.0882	1.0749	35	C(13)-C(14)	1.3899	1.3813
15	C(3)-C(4)	1.4681	1.4768	36	C(14)-N(35)	1.4838	1.4690
16	C(4)-C(5)	1.3987	1.3934	37	N(35)-O(39)	1.2227	1.1857
17	C(5)-H(20)	1.0823	1.0724	38	N(35)-O(40)	1.2224	1.1854
18	C(5)-C(6)	1.3881	1.3709	39	C(14)-C(15)	1.3907	1.3798
19	C(6)-O(37)	1.3960	1.3844	40	C(15)-H(26)	1.0808	1.0708
20	C(6)-C(7)	1.3987	1.3839	41	C(15)-C(16)	1.3875	1.3826
21	C(7)-H(21)	1.0770	1.0744	42	C(16)-H(27)	1.0822	1.0716

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

	Bağ Açılı	B3LYP	HF		Bağ Açılı	B3LYP	HF
1	C(1)-N(32)-N(31)	105.927	107.899	33	C(6)-C(7)-C(8)	118.212	118.839
2	C(1)-N(33)-N(34)	135.297	121.220	34	H(21)-C(7)-C(8)	121.103	121.240
3	C(1)-N(33)-C(2)	107.995	108.084	35	C(7)-C(8)-H(22)	118.848	119.812
4	C(1)-C(17)-H(28)	112.030	110.466	36	C(7)-C(8)-C(9)	121.261	120.204
5	C(1)-C(17)-H(29)	112.029	110.476	37	H(22)-C(8)-C(9)	119.891	119.983
6	C(1)-C(17)-H(30)	107.245	108.416	38	C(8)-C(9)-H(23)	120.085	119.800
7	H(28)-C(17)-H(29)	108.479	108.029	39	C(8)-C(9)-C(4)	119.995	120.394
8	H(28)-C(17)-H(30)	108.470	109.723	40	H(23)-C(9)-C(4)	119.919	119.807
9	H(29)-C(17)-H(30)	108.469	109.732	41	C(9)-C(4)-C(5)	119.259	119.480
10	N(32)-C(1)-N(33)	110.590	111.225	42	C(6)-O(37)-C(10)	125.998	119.585
11	N(32)-N(31)-H(18)	120.320	120.960	43	O(37)-C(10)-C(11)	110.753	111.942
12	N(32)-N(31)-C(2)	114.360	113.718	44	O(37)-C(10)-O(38)	125.513	124.135
13	N(32)-C(1)-C(17)	121.830	125.416	45	O(38)-C(10)-C(11)	123.734	123.922
14	H(18)-N(31)-C(2)	125.320	125.321	46	C(10)-C(11)-C(12)	117.195	117.545
15	N(31)-C(2)-N(33)	101.128	101.857	47	C(10)-C(11)-C(16)	122.732	122.058
16	N(31)-C(2)-O(36)	130.523	129.660	48	C(11)-C(12)-H(24)	118.823	119.299
17	O(36)-C(2)-N(33)	128.349	128.483	49	C(11)-C(12)-C(13)	120.324	120.168
18	C(2)-N(33)-N(34)	116.708	130.695	50	H(24)-C(12)-C(13)	120.853	120.533
19	N(33)-C(1)-C(17)	127.580	123.359	51	C(12)-C(13)-C(14)	118.501	118.373
20	N(33)-N(34)-C(3)	123.185	120.006	52	C(12)-C(13)-H(25)	121.915	121.473
21	N(34)-C(3)-H(19)	124.276	122.513	53	H(25)-C(13)-C(14)	119.584	120.154
22	N(34)-C(3)-C(4)	119.653	120.248	54	C(13)-C(14)-N(35)	118.816	118.737
23	H(19)-C(3)-C(4)	116.071	117.239	55	C(14)-N(35)-O(39)	117.432	117.449
24	C(3)-C(4)-C(5)	121.122	121.967	56	C(14)-N(35)-O(40)	117.480	117.432
25	C(3)-C(4)-C(9)	119.619	118.553	57	O(39)-N(35)-O(40)	125.088	125.120
26	C(4)-C(5)-H(20)	119.804	120.533	58	N(35)-C(14)-C(15)	118.835	118.696
27	C(4)-C(5)-C(6)	119.957	119.223	59	C(14)-C(15)-C(16)	118.700	118.531
28	H(20)-C(5)-C(6)	120.239	120.243	60	C(14)-C(15)-H(26)	119.550	120.104
29	C(5)-C(6)-O(37)	113.049	118.469	61	H(26)-C(15)-C(16)	121.750	121.365
30	C(5)-C(6)-C(7)	121.316	121.860	62	C(15)-C(16)-C(11)	120.053	119.964
31	O(37)-C(6)-C(7)	125.635	119.595	63	H(26)-C(16)-C(11)	119.992	120.098
32	C(6)-C(7)-H(21)	120.685	119.921	64	C(16)-C(11)-C(12)	120.072	120.397

İnfrared Spektrum Analizi

3-Metil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin (1) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplandı. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmadı. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiştir (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G(d,p) için 0,9516 ve HF/6-311G(d,p) metodu için 0,9905 katsayıları ile çarpıldı (Merrick et al., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel IR spektral değerleri (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) mukayese edildi. Bu karşılaştırma sonucu teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görüldü (Lee, 1998; Akyıldırım ve ark., 2012a; Gökçe ve ark., 2012; Kayalar, 2012; Beytur, 2014). Teorik

olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde veda4f yazılım programından yararlanıldı (Jamroz, 2004). Sentezlenen moleküllerin düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 3N-6 adet serbest titreşimi vardır (Gans, 1971). İlgili bileşik 40 atom içerir ve 114 titreşimi vardır. 1 bileşiği gibi heterosiklik bileşiklerde N-H gerilme titreşimi görülür. Bu gerilme titreşimi deneysel olarak 3178 cm⁻¹ de ortaya çıkarken teorik olarak B3LYP metodunda 3652 cm⁻¹, HF metodunda 3758 cm⁻¹ olarak gözlemlendi. Karbonil piki 1748 ve 1703 cm⁻¹'de görülürken teorik olarak karbonil (C=O) grubuna ait frekanslar B3LYP metodunda 1841, 1772 ve HF metodunda ise 1910, 1864 cm⁻¹ de bulundu. Çizelge 3'den görüleceği üzere, Her iki yöntemle göre hesaplanan titreşim verilerinin karşılaştırılmasında B3LYP'ye göre hesaplanan değerler deneysel değerlere (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) daha yakındır. B3LYP ve HF metodlarıyla hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında genelde elde edilen değerlerin uyumlu olduğu gözlemlendi (Çizelge 3).

Çizelge 3. Molekülün deneysel ve seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

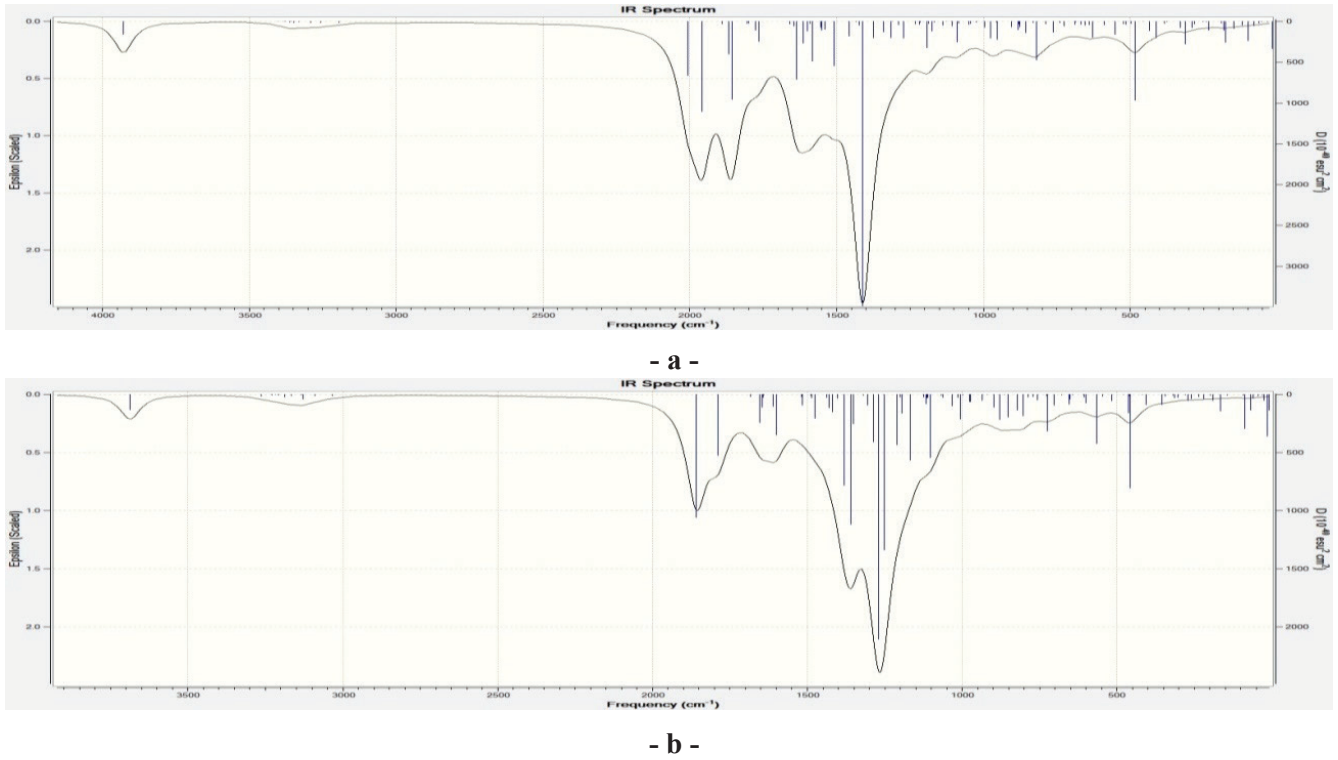
Titreşim türleri	Deneysel	skalalı dft	skalalı hf
τ HCCC (19), τ OCON (54), τ OCOC (19)	714	722	779
τ HCCC (49),	798	797	839
τ HCCC (94)	842	855	909
ν OC (34), ν CC (13), δ OCO (12)	1261	1292	1343
ν ON (76), δ ONO (10)	1347	1475	1558
ν ON (18), ν CC (47)	1525	1585	1678
ν NC (48)	1577	1639	1777
ν NC (54)	1607	1669	1799
ν OC (67), ν NC (14)	1703	1772	1864
ν OC (88)	1748	1841	1910
ν NH (100)	3178	3652	3738

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

NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 3-metil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on (1) bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en minimum

enerjili optimize edilmiş yapılar elde edildi. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metodlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990) ile 6-311G(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturuldu (Çizelge 4).

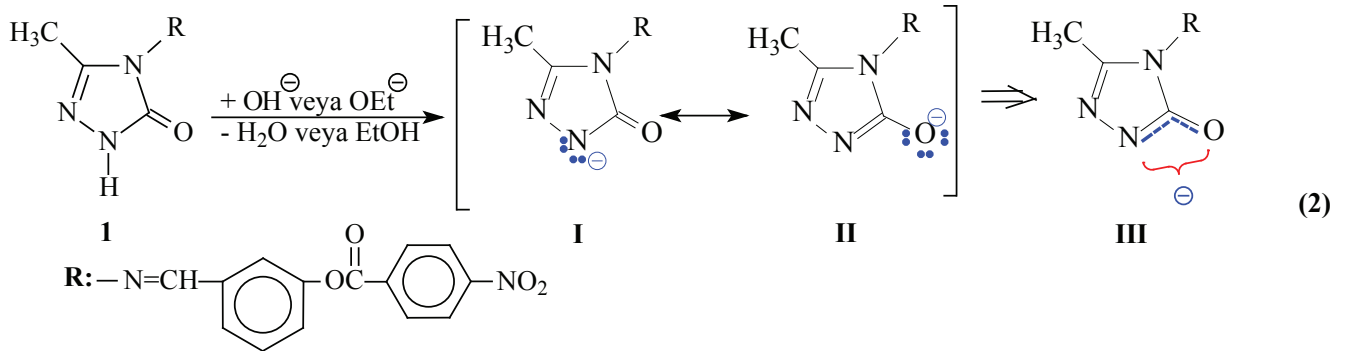


Şekil 3. Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) IR spektrumları

Deneysel (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) ve teorik ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR değerleri regresyon analizi en küçük kareler yöntemine göre yapılarak bulunan R^2 değerlerinin son derece uyumlu olduğu görüldü. (Şekil 3). Elde edilen molekülün elde edilen R^2 değerleri; B3LYP/6-311G(d,p) (DMSO) için; ^{13}C : 0.99, ^1H : 0.89 ve HF/6-311G(d,p) için; ^{13}C : 0.99, ^1H : 0.86 olarak hesaplandı. $\delta \text{ calc} = a \delta \text{ exp} + b$ formülü ile ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR verilerinin standart hata oranları her iki yönetime göre hesaplandı. ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve bu oranlar arasında **a**, **b** ve **R**

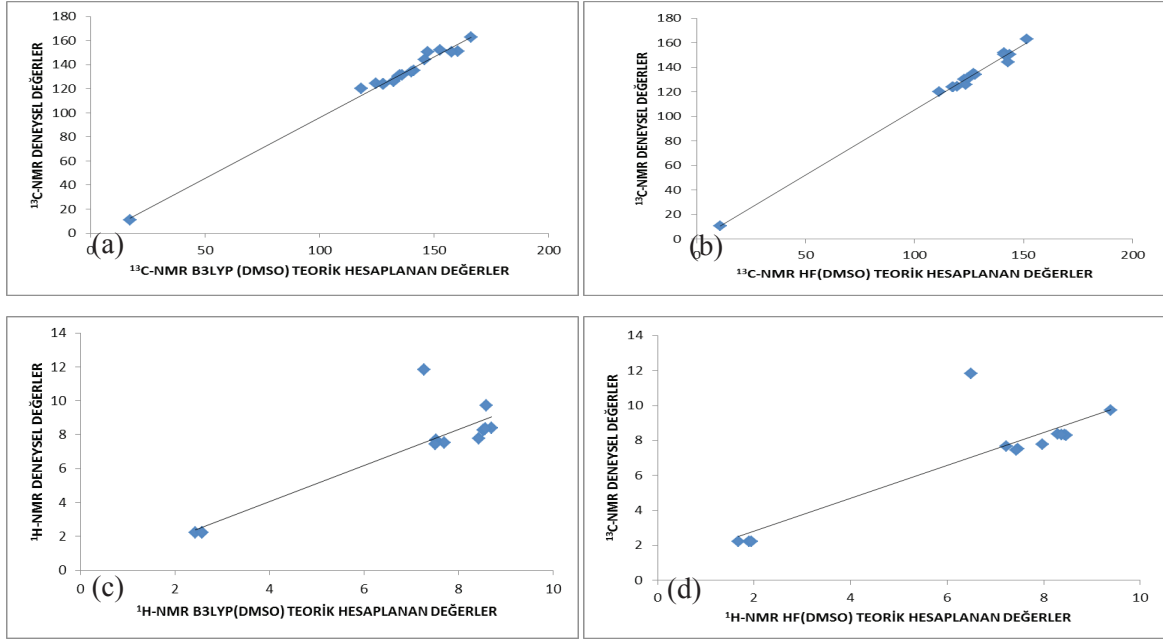
değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir (Şekil 4). Aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen (Gürsoy Kol ve Yüksek, 2010) ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görüldü. Ancak, 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H protonunun asidik özellik taşıdığı (Yüksek, 1992;

Yüksek ve ark., 1997; Bahceci ve ark., 2002). Bu yüzden, N-H protonu için elde edilen deneysel değer, hesaplanan teorik değer daha düşük alanda ortaya çıkmıştır (Denklem 2).

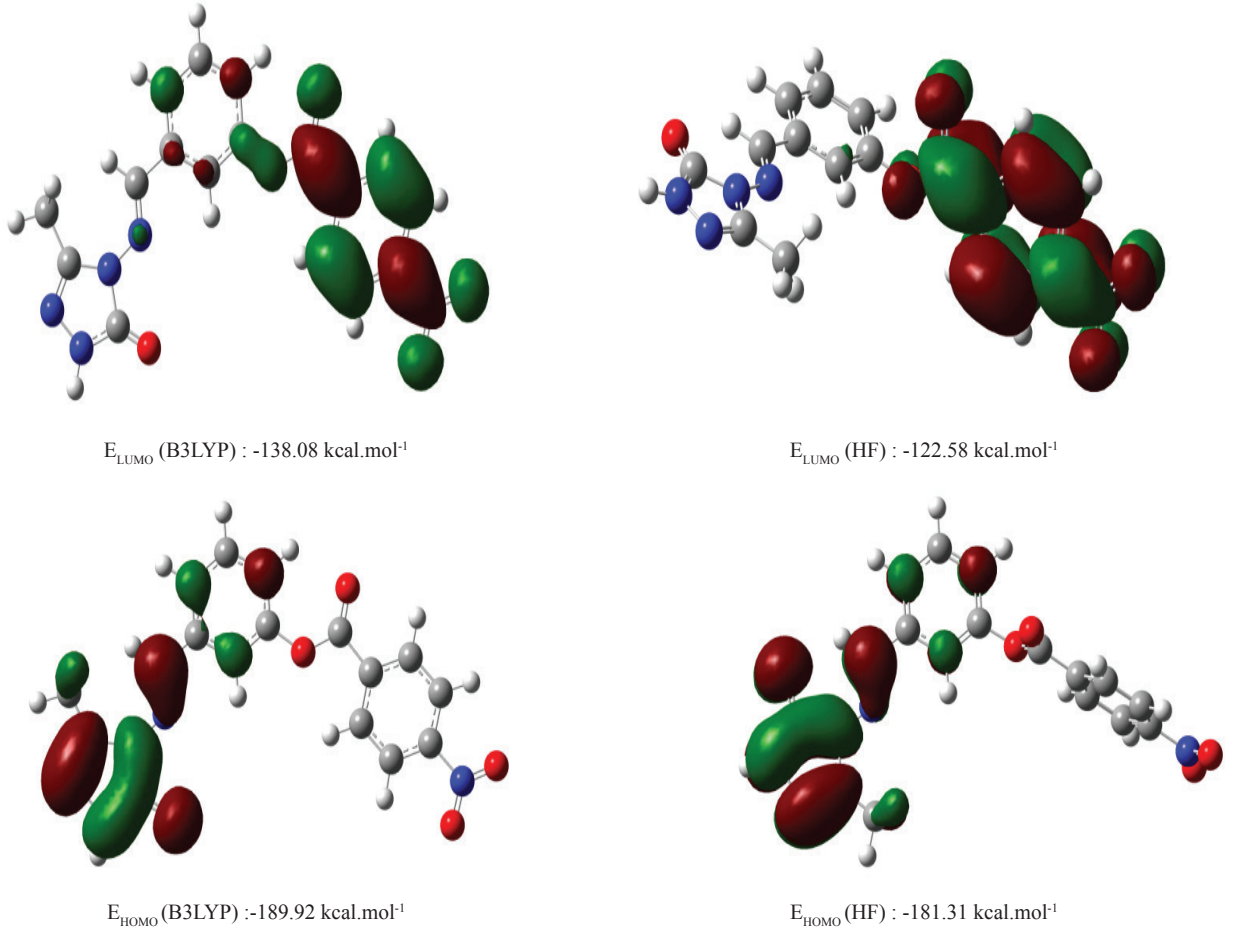


Çizelge 4. Molekülün TMS'ye göre deneysel ve teorik olarak ^{13}C ve ^1H -NMR (B3LYP/(DMSO) ve HF/(DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

No	Deneyssel	DFT/6-311G(d,p)/DMSO	Fark/DMSO	HF/6-311G(d,p)/DMSO	Fark/DMSO
C1	144.17	145.98	-1.81	142.75	1.42
C2	152.01	152.76	-0.75	141.27	10.74
C3	150.39	147.08	3.31	143.60	6.79
C4	135.18	141.27	-6.09	127.16	8.02
C5	119.92	118.00	1.92	111.30	8.62
C6	151.04	160.32	-9.28	141.46	9.58
C7	124.58	124.58	0.00	119.71	4.87
C8	130.16	134.31	-4.15	122.93	7.23
C9	126.04	132.24	-6.20	123.72	2.32
C10	162.93	166.15	-3.22	151.61	11.32
C11	134.11	140.15	-6.04	127.70	6.41
C12	131.16	135.16	-4.00	125.03	6.13
C13	123.77	127.90	-4.13	117.51	6.26
C14	150.66	157.70	-7.04	141.14	9.52
C15	123.77	127.51	-3.74	117.75	6.02
C16	131.16	136.11	-4.95	124.42	6.74
C17	10.91	17.10	-6.19	10.77	0.14
H18	11.82	7.27	4.55	6.49	5.33
H19	9.72	8.60	1.12	9.39	0.33
H20	7.77	8.44	-0.67	7.98	-0.21
H21	7.67	7.53	0.14	7.22	0.45
H22	7.52	7.71	-0.19	7.46	0.06
H23	7.43	7.51	-0.08	7.43	0.00
H24	8.38	8.71	-0.33	8.30	0.08
H25	8.32	8.56	-0.24	8.44	-0.12
H26	8.28	8.53	-0.25	8.47	-0.19
H27	8.34	8.58	-0.24	8.38	-0.04
H28	2.24	2.43	-0.19	1.68	0.56
H29	2.24	2.58	-0.34	1.90	0.34
H30	2.24	2.58	-0.34	1.94	0.30



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



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

Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Dolu olan en yüksek enerjili orbitaller (E_{HOMO}) ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbitaller (E_{LUMO}) reaksiyonların mekanizmasını oluşturan temel orbitallerdir. HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi (π donor), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi (π acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G(d,p) polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle elektronik özellikleri hesaplandı. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler

parametreler (I; İyonlaşma potansiyeli, A; elektron ilgisi, η ; moleküler sertlik, S; moleküler yumuşaklık ve χ ; elektronegatiflik), toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlendi (Çizelge 5-7). Etanol ortamında 1 bileşiğinin deneysel ve teorik absorpsiyon dalga boyları Çizelge 8 de ve UV-vis grafikleri de şekil 6'da verildi. 1 Bileşiğinin UV-vis absorpsiyon spektroskopisinin uyarma enerjileri, osilatör güçlü (f) ve absorpsiyon dalga boyları (λ) TD-SCF/B3LYP ve TD-SCF/HF yöntemleri kullanılarak hesaplandı.

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

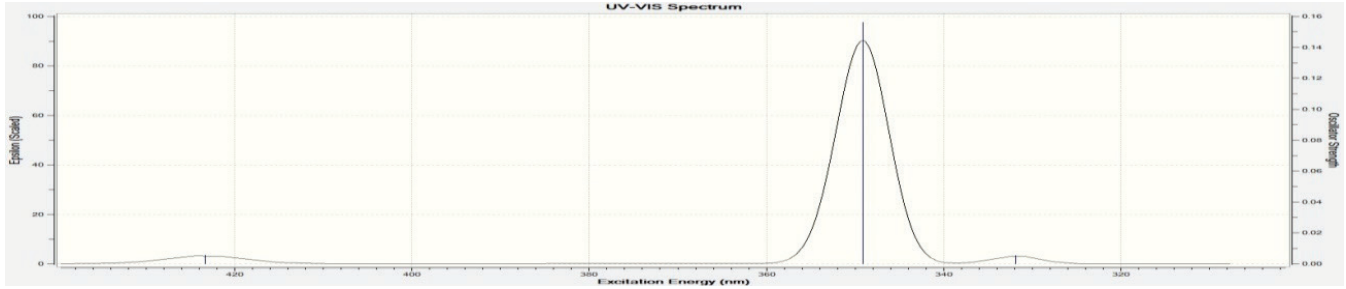
	B3LYP	HF
I; İyonlaşma Potansiyeli	189.92 kcalxmol ⁻¹	181.31 kcalxmol ⁻¹
A; Elektron İlgisi	138.08 kcalxmol ⁻¹	122.58 kcalxmol ⁻¹
η ; Moleküler Sertlik	25.92 kcalxmol ⁻¹	29.36 kcalxmol ⁻¹
S; Moleküler Yumuşaklık	0.019 molxkcal ⁻¹	0.017 molxkcal ⁻¹
χ ; elektronegatiflik	163.55 kcalxmol ⁻¹	151.94 kcalxmol ⁻¹
Toplam Enerji	-1298.06 a.u.	-1305.72 a.u.

Çizelge 6. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G(d,p) (a) ve HF/6-311G(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment değerleri

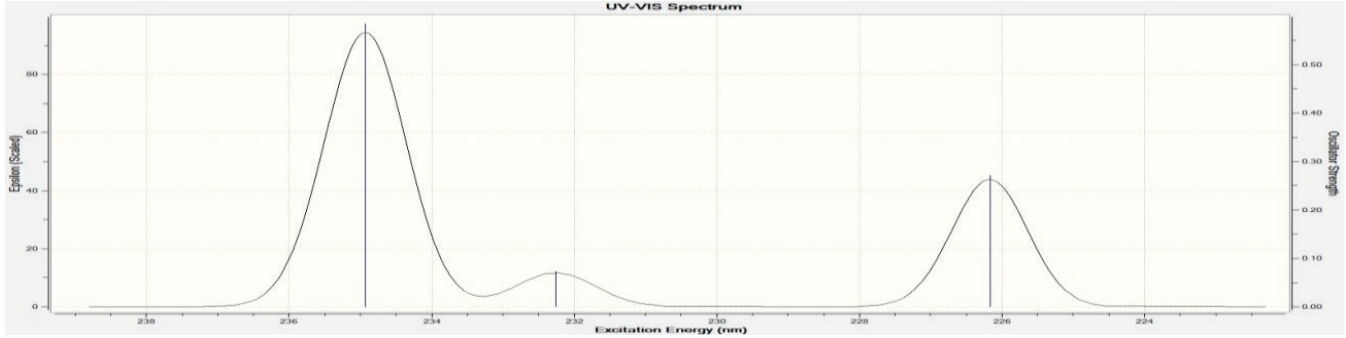
Dipol Moment	B3LYP (debye)	HF (debye)
μ_x	5.6658	-6.8754
μ_y	4.3548	5.6026
μ_z	0.0102	-0.0017
μ_{Toplam}	7.1460	8.8691

Çizelge 7. Molekülün teorik (B3LYP/6-311G(d,p) (a) ve HF/6-311G(d,p) (b)) hesaplanan mulliken atomik yük değerleri

	B3LYP	HF		B3LYP	HF		B3LYP	HF
C1	0.326	0.397	C15	-0.048	-0.021	H28	0.138	0.122
C2	0.501	0.731	C16	-0.024	-0.037	H29	0.138	0.124
C3	0.139	0.238	C17	-0.301	-0.183	H30	0.148	0.130
C4	-0.156	-0.170	H18	0.253	0.261	N31	-0.305	-0.379
C5	-0.030	-0.037	H19	0.101	0.169	N32	-0.210	-0.282
C6	0.148	0.273	H20	0.131	0.117	N33	-0.392	-0.471
C7	-0.062	-0.066	H21	0.147	0.109	N34	-0.165	-0.265
C8	-0.099	-0.074	H22	0.104	0.110	N35	0.173	0.374
C9	-0.059	-0.082	H23	0.089	0.105	O36	-0.345	-0.528
C10	0.484	0.677	H24	0.132	0.139	O37	-0.349	-0.506
C11	-0.233	-0.271	H25	0.144	0.158	O38	-0.330	-0.427
C12	-0.012	-0.038	H26	0.142	0.157	O39	-0.260	-0.376
C13	-0.053	-0.018	H27	0.125	0.132	O40	-0.261	-0.378
C14	0.132	0.088						



-a-



-a-

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

Çizelge 8. Molekülün teorik (B3LYP (a) ve HF (b)) UV-vis değerleri

λ (nm)	uyarılma enerjisi (eV)	f (osilatör gücü)
B3LYP(DFT)/HF	B3LYP(DFT)/HF	B3LYP(DFT)/HF
423.34/234.73	2.9287/5.2774	0.0057/0.5849
349.14/232.26	3.5512/5.3382	0.1563/0.0729
331.84/226.17	3.7362/5.4819	0.0055/0.2719

SONUÇLAR

Teorik çalışmalar Gaussian 09W programı kullanılarak yapılmıştır. 3-Metil-4-[3-(*p*-nitrobenzoksi)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on 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) method ve temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının ve minimum enerjili yapısının bulunabilmesi amacıyla, B3LYP ve HF metodları kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize yapıdan yola çıkarak ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri GIAO metodu kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen teorik veriler deneysel değerler ile mukayese edilerek uyumlu

olduğu görülmüştür. Bulunan standart hata oranı δ calc=a δ xp+b formülüne göre hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında a, b ve R değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir. N-H protonları hariç B3LYP/631G(d) (DMSO) ve HF/631G(d) (DMSO) metodlarına göre incelenen tüm bileşikler için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında bir uyum görülmüştür. Buna karşın, N-H protonları için hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında beklenenden daha yüksek bir fark ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni olarak da 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H protonunun asidik özellik taşıması gösterilebilir (Yüksek, 1992; Yüksek ve ark., 1997; Bahceci ve ark., 2002). İlaveten, molekülün en kararlı

yapısından titreşim frekansları hesaplandı. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Teorik olarak hesaplanan IR frekanslarının titreşim türlerini belirleyebilmek için GaussView programında bulunan titreşim hareketlerinden ve Veda4f programından faydalandı. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılarak deneysel veriler ile uyumlu hale getirildi ve her iki yöntemle göre IR spektrumları elde edildi. Teorik IR spektrumları ile deneysel olarak elde edilen IR spektrumları ile mukayese edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu ortaya konmuştur (Lee, 1998; Akyıldırım ve ark., 2012a; Akyıldırım ve ark., 2012b; Gökçe ve ark., 2012; Kayalar, 2012; Gökçe ve ark., 2013). Optimizasyon sonucu elde edilen minimum enerjili geometrik yapıdan, molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlendi. 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 yapılmıştır. Benzen halkasındaki C-C bağları 1.400 \AA ve C-H bağları 1.084 \AA olarak ölçülmüştür (Fessenden and Fessenden, 1986; İkizler,

1996). Molekülün benzen halkasına ait hesaplanan C-C bağ uzunlukları ortalaması DFT' ye göre 1.395 \AA , HF' ye göre 1.383 \AA ; C-H bağ uzunlukları ise DFT' ye göre 1.082 \AA , HF' ye göre 1.073 \AA olarak bulunmuştur. Sonuçlar irdelendiğinde fenil halkasına ait 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 görülmüştür. Teorik bağ uzunluklarının incelenmesinden ilginç bir diğer sonuca daha varılmıştır. Molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine göre hesaplanan bağ uzunlukları incelendiğinde C(2)-NH bağ uzunluklarının ortalaması B3LYP'ye göre 1.372 \AA , HF'ye göre 1.346 \AA olduğu görülmüştür. Literatürde verilen C-C Tek bağ uzunluğu, C=C çift bağ uzunluğu değerleri arasında olduğunu ortaya koymuştur ve N atomu üzerinde kalan elektron çifti karbonil gurubu ile rezonans sonucu delocalize olduğu göstermiştir (Fessenden and Fessenden, 1986; İkizler, 1996). Ayrıca, **1** tipi bileşiğin moleküler orbital enerjileri ve toplam enerjileri her iki metoda göre hesaplandı. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (**I**; İyonlaşma potansiyeli, **A**; elektron ilgisi, η ; moleküler sertlik, **S**; moleküler yumuşaklık ve χ ; elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlendi.

KAYNAKLAR

- Akyıldırım O, Yüksek H, Gökçe H, Bahçeli S, 2012. "The molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones molecule, 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, 9-11 temmuz, Niğde.
- Akyıldırım O, Yüksek H, Gökçe H, Bahçeli S, 2012b. "1-Asetil-3-benzil-4-[3-metoksi-4-(4-metilbenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiğinin Molekül Yapısı, Spektroskopik Özellikleri ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları", Fizik Günleri, 2012, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 26–28 Nisan.
- Apaydın F, 1991. Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3; 6-8.
- Bahçeci Ş, Yüksek H, Ocak Z, Köksal C, Özdemir M, 2002. "Synthesis and non-aqueous medium titrations of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives", Acta Chimica Slovenica, 49; 783-794.

- Becke AD, 1988. Density-functional exchangeenergy approximation with correct asymptotic behavior, Physical Review A, pp. 3098-3100.
- Beytur M, 2014. Bazı yeni beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 709s.
- 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 D J, 2009. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fessenden R J, Fessenden JS, 1986. "Organic Chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California.
- Fukui K. 1982, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, Science, pp. 747-754.
- Gans P, 1971. Vibrating Molecules. Chapman and Hall, 18-59 .
- Gökçe H, Bahçeli S, Akyıldırım O, Yüksek H, 2012. The molecular structure, spectroscopic properties and quantum chemical calculations of 3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones molecule, 2nd International Conference on Computation for Science and Technology, PP-18, 9-11 temmuz 2012, Niğde.
- Gökçe H, Bahçeli S, Akyıldırım O, Yüksek H, Gürsoy Kol Ö, 2013. The Syntheses, Molecular Structures, Spectroscopic Properties (IR, Micro-Raman, NMR and UV-vis) and DFT Calculations of Antioxidant 3-alkyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Molecules. Letters in Organic Chemistry, 10; 395-441.
- Gökçe H, Akyıldırım O, Bahçeli S, Yüksek H, Gürsoy Kol O, 2014. The 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Molecule Investigated by a Joint Spectroscopic and Quantum Chemical Calculations Journal of Molecular Structure, 1056-1057; 273-284.
- Gümüş 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.
- Gürsoy-Kol Ö, Yüksek H, 2010. Synthesis and In-vitro Antioxidant Evaluation of Some Novel 4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. E-Journal of Chemistry, 7 (1): 123-136.
- İkizler AA, 1996. Organik Kimyaya Giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.
- Jamróz MH, 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- Jensen F, 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 26-38.
- Kayalar MT, 2012, Bazı 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin spektroskopik özelliklerinin deneysel ve bilgisayar destekli teorik incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- 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", Bull. 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.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P, 1990. Journal of the American Chemical Society, 112; 8251.
- Yüksek H, 1992. 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların bazı reaksiyonlarının incelenmesi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Yüksek H, Gürsoy Ö, Çakmak İ, Alkan M, 2005a. Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts. Magnetic Resonance in Chemistry, 43; 585-587.
- Yüksek H, Çakmak İ, Sadi S, Alkan M, 2005b. Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts. International Journal of Molecular Sciences, 6; 219-229.
- Yüksek H, Demirbaş A, İkizler A, Johansson CB, Çelik C, İkizler AA, 1997. "Synthesis and antibacterial activities of some 4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones", Arzneim.-Forsch/Drug Res., 47 (4): 405-409.