



# Caucasian Journal of Science

Open Access Journal



ISSN: 2148-6840

[www.cjoscience.com](http://www.cjoscience.com)



*DECEMBER-2019*

*Volume:6/Issue:2*



## Amaç ve Kapsam

Caucasian Journal of Science Dergisi 2014 yılından bu yana yayınlanan bir dergidir. Dergide İngilizce veya Türkçe olarak yazılmış Biyoloji, Fen Eğitimi, Fizik, Kimya, Matematik, Mühendislik ve Sağlık alanında, araştırma makaleleri, kısa bildirimler, olgu sunumları, derleme yazıları ve editöre mektuplar yayınlanmak için kabul edilmektedir. Derginin yayın prensipleri, bağımsız, ön yargısız ve çift-kör hakemlik ilkelerine dayanmaktadır. Caucasian Journal of Science Dergisi yılda 2 defa yayınlanmaktadır. Gönderilen tüm yazılar ilgili editör ve en az iki hakem tarafından değerlendirilmektedir. Yazıların değerlendirilmesinde ICMJE standartları gözetilir. Yayınlanan yazıların tam metinlerine erişim ücretsizdir.

Asağıdaki linkten dergimizin EndNote stiline ulaşabilirsiniz.

<https://researchsoftware.com/>

Dergimizin etik politikası gereği, intihal tolere edilemez. Dergimize yayımlanmak üzere gönderilen tüm makalelerin içeriği, intihal denetimi yazılımı ile, mevcut akademik yayınların geniş veri tabanı ile karşılaştırılarak kontrol edilmektedir.

## Purpose and Scope

The Caucasian Journal of Science is a journal published since 2014. It is accepted to publish research articles, short papers, case reports, review articles and letters to the editor in Biology, Science Education, Physics, Chemistry, Mathematics, Engineering and Health which are written in English or Turkish. The publication principles of the journal are based on the principles of independent, prejudicial and double-blinded arbitration. The Caucasian Journal of Science is published twice a year. All submissions are evaluated by the relevant editor and at least two referees. ICMJE standards are taken into consideration when evaluating the manuscripts. Access to full texts of published articles is free. You can reach the EndNote style of our journal from the link below;

<https://researchsoftware.com/>

Due to the ethical policy of our journal, plagiarism cannot be tolerated. The content of all articles submitted for publication in our journal is checked by using the plagiarism audit software and a large database of current academic publications.



<b>Editör Yardımcısı/Assistant Editor</b> Dr. Öğr. Üyesi Tufan İnaltekin (Kafkas Üniv.)	<b>Editör/Editor</b> Prof. Dr. Muzaffer Alkan <b>Alan Editörleri/Field Editors</b> Doç. Dr. Faik Özgür Karataş (Karadeniz Teknik Üniv.) Doç. Dr. Özlem Gürsoy Kol (Kafkas Üniv.) Doç. Dr. Yaşar Akkan (Gümüşhane Üniv.) Doç. Dr. Nigar Yıldırım Aksoy (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Özlem Karabulutlu (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Perihan Akbaş (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Volkan Göksu (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Turhan Irak (İğdır Üniv.)	<b>Editör Yardımcısı/Assistant Editor</b> Dr. Öğr. Üyesi Murat Beytur (Kafkas Üniv.)
<b>Dil Editörü/Language Editor</b> Catherine Akca (Kafkas Univ)		

## Hakem Kurulu/ Arbitration

Prof. Dr. Ahmet Çolak (KTÜ) Prof. Dr. Ahmet Zeki Saka (KTÜ) Prof. Dr. Anahit Coçkun (Haliç Üniv.) Prof. Dr. Ayda Çelebioğlu (Mersin Üniv.) Prof. Dr. Ayfer Tezel (Ankara Üniv.) Prof. Dr. Ayşe Okanlı (İstanbul Medeniyet Üniv.) Prof. Dr. Bayram Coştü (Yıldız Teknik Üniv.) Prof. Dr. Behice Erci (İnönü Üniv.) Prof. Dr. Bekir Batı (Ondokuz Mayıs Üniv.) Prof. Dr. Bülent Şahin (KTÜ) Prof. Dr. Duygu Arıkan (Atatürk Üniv.) Prof. Dr. Emel Ege (Necmettin Erbakan Üniv.) Prof. Dr. Fatma G. Tüfekçi (Atatürk Üniv.) Prof. Dr. Fatma Şahin (Marmara Üniv.) Prof. Dr. Gabil Yagup (Kafkas Üniv.) Prof. Dr. Gökhan Demircioğlu (KTÜ) Prof. Dr. Haluk Özmen (KTÜ) Prof. Dr. Haydar Yüksek (Kafkas Üniv.) Prof. Dr. Hümeýra Batı (Ondokuz	Doç. Dr. F. Deniz Sayiner (Osmangazi Üniv.) Doç. Dr. Funda Özdemir (Ankara Üniv.) Doç. Dr. Gülay İ. Çoban (Atatürk Üniv.) Doç. Dr. Lale C. Özsevgeç (KTÜ) Doç. Dr. Mehtap Kavurmacı (Atatürk Üniv.) Doç. Dr. Muhittin Yılmaz (Sinop Üniv.) Doç. Dr. Murat Kurt (Amasya Üniv.) Doç. Dr. Nejla Yürük (Gazi Üniv.) Doç. Dr. Papatya Karakurt (Erzincan Üniv.) Doç. Dr. Serap Altuntaş (Atatürk Üniv.) Doç. Dr. Serkan Sevim (Pamukale Üniv.) Doç. Dr. Sevban Arslan (Çukurova Üniv.) Doç. Dr. Sibel A. Karakaş (Atatürk Üniv.) Doç. Dr. Sibel Küçüköğlü (Atatürk Üniv.) Doç. Dr. Taha Yasin Öztürk (Kafkas Üniv.) Doç. Dr. Yaşar Akkan (Gümüşhane Üniv.) Doç. Dr. Zeynep Güngörmüş (Gaziantep Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Aydın (Atatürk Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Arzu Önel (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül Yayla (Atatürk Üniv.)	Dr. Öğr. Üyesi Hatice Durmaz (Atatürk Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Hava Özkan (Atatürk Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Ertap (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Julian Anne A. Wenner (Boise St. Un.) Dr. Öğr. Üyesi Kerime D. Beydağ (Okan Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Kezban Y. Dalgınlı (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Kıymet Y. Çalık (KTÜ) Dr. Öğr. Üyesi Mine Ekinci ((Atatürk Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Nazlı Hacıhalioğlu (Atatürk Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Nur Akcanca (18 Mart Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Nuray Dayapoğlu (Atatürk Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Özlem D. Bozkurt (Ege Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Özlem Aktaş Yokuş (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Rabia Ç. Akpınar (Kafkas Üniv.) Dr. Öğr. Üyesi Ryan Nixon (Brigham Young Un.) Dr. Öğr. Üyesi Sara P. Raven (Texas A&M Un.) Dr. Öğr. Üyesi Serap Sökmen
--	---	--



Mayıs Ünv.) Prof. Dr. Mağfiredet Kaçıkçı (Atatürk Ünv.) Prof. Dr. Mehmet Küçük (RTE Ünv.) Prof. Dr. Melek Nihal Esin (İstanbul Ünv.) Prof. Dr. Mevlüt Karabulut (Gebze Y. T. Ünv.) Prof. Dr. Miraç Ocak (KTÜ) Prof. Dr. Mustafa Erol (Dokuz Eylül Ünv.) Prof. Dr. Mustafa Kandemir (Amasya Ünv.) Prof. Dr. Nadiye Özer (Atatürk Ünv.) Prof. Dr. Nevin H. Şahin (İstanbul Ünv.) Prof. Dr. Neziha Karabulut (Atatürk Ünv.) Prof. Dr. Onur Atakişi (Kafkas Ünv.) Prof. Dr. Orhan Karamustafaoğlu (Amasya Ünv.) Prof. Dr. Öznur E. Akçin (Ordu Ünv.) Prof. Dr. Reva B. Akpınar (Atatürk Ünv.) Prof. Dr. Sevilay Karamustafaoğlu (Amasya Ünv.) Prof. Dr. Tülay Yavan (İzmir Ekonomi Ünv.) Prof. Dr. Türkan Pasinlioğlu (Sanko Ünv.) Doç. Dr. Elanur Y. Karabulutlu (Atatürk Ünv.) Doç. Dr. Emine Kiyak (Atatürk Ünv.) Doç. Dr. Ergül Aslan (İstanbul Ünv.) Doç. Dr. Evşen Nazik (Çukurova Ünv.)	Dr. Öğr. Üyesi Aslı S. Çelik (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Aysel Güven (Başkent Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Betül Aktaş (Sanko Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Bülent Güvendi (RTE Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem Koçkar (Hasan K. Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Dilek Gürçayır (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Elif Dirimeşe (Bülent E. Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Emine H. Diken (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Eray Atalay (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Fatma Genç (Giresun Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Fatma Toyoğlu (Erzincan Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Funda Çetinkaya (Aksaray Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Gökhan Bilir (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Gülçin Avşar (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Gülçin Bilgici (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Gülname Güvendi (RTE Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Güventürk Uğurlu (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Hakan Yetişkin (Mustafa K. Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Hamit Uslu (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Hasan Asker (Uşak Ünv.)	(Erzincan Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Serdar Sarıtaş (İnönü Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Seyhan Ç. Sarıtaş (İnönü Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Shannon Sung (Spelman College) Dr. Öğr. Üyesi Sibel Öztürk (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Sonay Bilgin (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Şeyda Gül (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Uğur Akbaba (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Wanessa Klein (Montclair State Un.) Dr. Öğr. Üyesi Yalçın Kanbay (Çoruh Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Yeşim Y. Aktaş (Giresun Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Zafer Ocak (Kafkas Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Zehra D. Üs (Atatürk Ünv.) Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Yüce (Kafkas Ünv.)
---	--	--

## BU SAYININ HAKEM LİSTESİ/REFEREE LIST IN THIS NUMBER

Prof. Dr. Mustafa Büyükkata (Yozgat Bozok University) Prof. Dr. Hacali Necefoğlu (Kafkas University) Prof. Dr. Muhittin Yılmaz (Sinop University) Prof. Dr. Mustafa Yüksek (Kafkas University) Prof. Dr. Ertan Şahin (Atatürk University) Prof. Dr. Selçuk Gümüş (Van Yüzüncü Yıl University) Doç. Dr. Kerime Derya Beydağ (Atatürk University) Doç. Dr. Aslı Sis Çelik (Atatürk University) Doç. Dr. Mehmet Sait İzgi (Siirt University)	Dr. Öğr. Üyesi Murat CANAYAZ (Van Yüzüncü Yıl University) Doç. Dr. Erol KILIÇKAP (Dicle University) Dr. Öğr. Üyesi Gül Kotan (Kafkas University) Doç. Dr. Emre Erez (Van Yüzüncü Yıl University) Doç. Dr. Musa Kavas (Ondokuz Mayıs University) Doç. Dr. Tayfun Uzunoğlu (Balıkesir University) Doç. Dr. Fethi Ahmet Özdemir (Van Yüzüncü Yıl University) Dr. Öğr. Üyesi Hilal Medetalibeyoğlu (Kafkas University) Dr. Öğr. Üyesi Sibel Öztürk (Atatürk University) Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU (Kafkas University)	Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Turan Tekeş (Kafkas University) Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Turhan Irak (İğdır University) Dr. Öğr. Üyesi Özkan ATAN (Van Yüzüncü Yıl University) Dr. Öğr. Üyesi Onur Akyıldırım (Kafkas University) Dr. Öğr. Üyesi Perihan Akbaş (Kafkas University) Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Sertçelik (Kafkas University) Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Harmankaya (Kafkas University) Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Karatay (Ankara University) Dr. Öğr. Üyesi Murat Beytur (Kafkas University)
--	--	---



<b>Yazışma Adresi/Adress:</b> Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi 36040-KARS	<b>Tel / Phone</b> 0. 474. 225 12 59/1350 <b>web:</b> www.cjoscience.com	<b>Yazı İşleri Müdürü/Manager</b> Öğr. Gör. Önder Albayrak <b>Dijital Tasarım/Digital Design</b> Dr. Öğr. Üyesi Hasan Asker
---	--	--

## İLETİŞİM /CONTACT

### Teknik İletişim / Technical Contact

**Assist. Prof. Dr. Murat BEYTUR**

**E-mail:** muratbeytur83@gmail.com

**Telefon / Phone:** 05062790686

## EDİTÖR / EDITOR

**Ad:** Muzaffer ALKAN

**E-mail:** muzafferalkan61@gmail.com

**Telefon:** 05053454561



## CONTENTS

No	Article	Article Type	Field	Pages
1	Spectroscopic Aspects (Experimental/Theoretical (FT-IR, NMR)) and Electronic Properties of 3- <i>p</i> -Chlorobenzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-one <b>Hilal MEDETALİBEYOĞLU, Haydar YÜKSEK</b>	Research Article	Chemistry	76-98
2	2,3,4-Trihidroksibenzoik Asit Molekülünün Konformasyon, Titreşim, Geometrik ve Eletronik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplanması Quantum Chemical Calculation of Conformation, Vibration, Geometric and Electronic Properties of 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid Molecule <b>Güventürk UĞURLU</b>	Research Article	Physics	99-110
3	The Investigation of In Vitro Callus Formation, Regeneration and Micropropagation of Devegülü Hollyhock, a Medicinal Plant <b>Gül GÖRMEZ, Abdulhamit BATTAL, Musa TÜRKER</b>	Research Article	Molecular Biology and Genetics	111-123
4	Cu(II) <i>p</i> -Floro-, <i>p</i> -Kloro- ve <i>p</i> -Bromobenzoatların N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri Synthesis and Spectroscopic and Thermal Properties of N,N'-Diethylnicotinamide Complexes of Cu(II) <i>p</i> -Fluoro-, <i>p</i> -Chloro- and <i>p</i> -Bromobenzoates <b>Füreya Elif ÖZBEK</b>	Research Article	Chemistry	124-136
5	Modeling and Optimal Trajectory Tracking Control of Wheeled a Mobile Robot <b>Tayfun ABUT, Mesut HÜSEYİNOĞLU</b>	Research Article	Mechanical Engineering	137-146
6	Doğu Anadolu'da Kullanılan Bazı Gübrelerin Doğal Radyoaktivite Konsantrasyonlarının Belirlenmesi Determination of Natural Radioactivity Concentrations of Some Fertilizers Used in Eastern Anatolia of Turkey <b>Gülçin BİLGİCİ CENGİZ, İlyas ÇAĞLAR</b>	Research Article	Physics	147-155
7	3-( <i>n</i> -Propil)-4-(4-izopropilbenzilidenamino)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-on Molekülünün Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik (DFT/HF) Çalışması Experimental (FT-IR, NMR) and Theoretical (DFT/HF) Study of 3-( <i>n</i> -Propyl)-4-(4-isopropylbenzylidenamino)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-one Molecule <b>Gül KOTAN, Haydar YÜKSEK</b>	Research Article	Chemistry	156-169
8	Co(II), Cu(II) ve Ni(II) 4-karboksibenzaldehit'in Pirazin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Antibakteriyel Özellikleri Synthesis, Spectroscopic and Antibacterial Properties of Pyrazine Complexes of Co (II), Cu (II) and Ni (II) 4-carboxybenzaldehyde <b>Mustafa SERTÇELİK, Füreya Elif ÖZBEK, Fatih ÇELİK</b>	Research Article	Chemistry	170-181



9	Annelerin Doğum Sonu Dönemde Aldıkları Ebelik/Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeylerinin Değerlendirilmesi	Research Article	Health	182-199
	Evaluation of Satisfaction Levels of Mothers' Midwifery/Nursing Care Given in The Postpartum Period			
	<b>Özlem KARABULUTLU, Canan YAVUZ</b>			
10	The Investigation of Molecular and Spectroscopic Properties of 3-Ethyl-4-(4-cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Compound Using B3LYP and HF Basis Sets	Research Article	Chemistry	200-215
	<b>Murat BEYTUR, Haydar YÜKSEK</b>			

## Spectroscopic Aspects (Experimental/Theoretical (FT-IR, NMR)) and Electronic Properties of 3-*p*-Chlorobenzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one

Hilal MEDETALİBEYOĞLU\*, Haydar YÜKSEK

Kafkas University Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 36100, Kars, Turkey

Araştırma Makalesi Research Article	Kimya Chemistry	Geliş Tarihi/Received 22.05.2019	Kabul Tarihi/Accepted 25.11.2019
--	--------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

**Abstract:** 3-*p*-Chlorobenzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one were optimized using DFT(B3LYP)/HF methods and 6-311G(d) and 3-21G levels. The <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR (in gas phase/DMSO solvent with GIAO method), FT-IR and UV-vis spectral values were performed using Gaussian09W program package. Theoretical spectral values of the molecule were calculated and compared with experimental data. The FT-IR spectrums were drawn the same methods and levels. Furthermore, the molecular potential surfaces such as the molecular electrostatic potential (MEP), electron density, electron spin potential (ESP), total density and contour maps of titled molecule have been drawn. The electron affinity (A), electronegativity ( $\chi$ ), global hardness ( $\eta$ )/softness ( $\sigma$ ), ionization potential (I),  $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$  energies, energy gap ( $\Delta E$ ), thermal capacity (CV), mulliken atomic charges, entropy (S), total energy, thermal energies (E), bond angles, dipole moments and bond lengths of the molecule were performed with Gaussian09W program.

**Keywords:** 1,2,4-triazol-5-one, 6-311G(d), 3-21G, GIAO, HOMO-LUMO.

### 1. INTRODUCTION

1,2,4-Triazol-5-on derivatived Schiff bases are the most important organic compounds that obtained by condensation between a primary amine and an aldehyde or ketone to form an imine or azomethine group (-HC=N-) (Du et al., 2018; Jiao et al., 2018; Akın et al., 2019; Gao et al., 2019; Irak ve Beytur, 2019; Özil et al., 2019). It is known that many compounds have numerous biological activities. The derivatives of 1,2,4-triazole form a broad family of compounds that exhibit wide range of interesting properties; several of them show biological and pharmacological activities such as anti-depressants, antiparasitic, anticancer, antibacterial, anti-inflammatory and fungicides while these compounds find use in coordination chemistry and material field (non-linear optics properties magnetic and multidentate ligands) (Yüksek et al., 2013; Madeira et al., 2018; Mohameda et al., 2018; Beytur et al., 2019; Kukuljan and Kranjc, 2019) 1,2,4-Triazol-5-on derivatived Schiff bases



are used as fungicides, insecticides, pesticides, bacteriocides as well. (Cui et al., 2002; Saadaoui et al., 2019). Recently, these compounds have also begun to draw attention with quantum chemical calculations. On the other hand, it is known that were intensively studied and numerous of their properties are highlighted by spectroscopic, optical, structural, thermal and theoretical calculations methods. In addition, it is reported in literature that the derivatives of 1,2,4-triazole are playing important role in biochemical processes ranging from anticancer to antioxidants and antiviral agents (Akyıldırım et al., 2016; Özdemir et al., 2018; Kotan and Yüksek, 2018; Boursas et al., 2019; Raouf et al., 2019).

We investigate in the present work, vibrational spectroscopy,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR isotropic shift values, UV-vis. spectroscopy, structural, thermodynamic, electronic properties and theoretical calculations of 3-*p*-chlorobenzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one were investigated by both experimental and DFT(B3LYP) and ab initio HF methods.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Theoretical Details

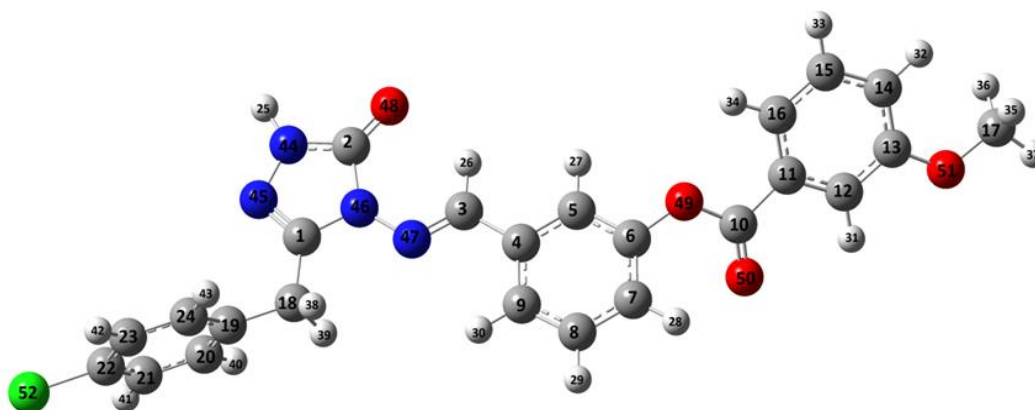
The theoretical calculations have been performed with density functional theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) methods and 6-311G(d)/3-21G levels on the Gaussian09W program package (Frisch et al., 2010). Firstly, the above cited compound was optimized and then calculated  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR isotropic shift values with method of GIAO (Wolinski et al., 1990), vibrational spectroscopy, UV-vis. spectroscopy, structural, thermodynamic, electronic properties. Furthermore, the HOMO-LUMO energy, molecular electrostatic potential (MEP), electron density, electron spin potential (ESP), total density and contour maps of titled molecule have been performed and drawn with the same methods and levels.

## 3. RESULT AND DISCUSSION

### 3.1. The Structural Results

The structural geometric values such as mulliken atomic charges, bond angles, bond lengths have been calculated by HF and B3LYP methods with 6-311G(d)/3-21G levels and The structural values are summarized in Table 1-3. when the results are evaluated the average aromatic bond lengths (C-C) are 1.425 (B3LYP/6-311G(d)), 1.419 (HF/6-311G(d)), 1.424 ((B3LYP/3-21G) and 1.414 (HF/3-21G) Å. Also, the bond lengths of 1,2,4-triazole ring N25-N26, N25-C1, C2-O29, C2-N27, N27-C1 are calculated as 1,380/1.370/1.369; 1,297/1.295/1,268; 1.216/1,214/1.196; 1.420/1.415/1.387 Å, respectively for B3LYP/HF

methods and 6-311G(d) and 3-21G levels (Table 1). In the literature, the N-N, N=C, C=O bond lengths are measured as 1.404 , 1.280, 1.212 Å (Ocak et al., 2003; Ustabaş et al., 2007). The calculated bond length values are consistent with literature values. All atomic charges (Mulliken, 1955) were calculated by the same methods and levels. All electronegative atoms (oxygen (O) nitrogen (N), and chlorine (Cl)) have negative atomic charge values. The carbon atoms that weren't surrounded electronegative atoms have negative atomic charge values. On the other hand, the C1 atom surrounded by two electronegative atoms (N25, N27) and C2 atom which is surrounded by three electronegative atoms (N26, N27, O29) have negative charges values. All hydrogen atoms of titled molecule (H25-H43) have positive atomic charge values (Table 3).



**Figure 1.** The Gaussview structure of the molecule.

**Table 1.** The calculated bond lengths (Å<sup>0</sup>) of the molecule

Bond Lengths (Å <sup>0</sup> )		HF 6-311G(d)	B3LYP 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 3-21G
1	C1-N45	1.2651	1.2948	1.2776	1.3122
2	C1-N46	1.3802	1.3889	1.3817	1.3887
3	C1-C18	1.4987	1.4983	1.4937	1.4953
4	C18-C19	1.5116	1.5120	1.5130	1.5290
5	C18-H38	1.0838	1.0949	1.0835	1.0928
6	C18-H39	1.0837	1.0947	1.0835	1.0930
7	C19-C20	1.3865	1.3964	1.3854	1.3993
8	C19-C24	1.3865	1.3960	1.3854	1.4011
9	C20-H40	1.0757	1.0858	1.0721	1.0842
10	C20-C21	1.3835	1.3917	1.3834	1.3974
11	C21-H41	1.0732	1.0833	1.0695	1.0817
12	C21-C22	1.3804	1.3902	1.3728	1.3861
13	C22-Cl52	1.7456	1.7611	1.8183	1.8345
14	C22-C23	1.3804	1.3899	1.3728	1.3872
15	C23-H42	1.0732	1.0834	1.0695	1.0818
16	C23-C24	1.3835	1.3920	1.3834	1.3958
17	C24-H43	1.0756	1.0858	1.0721	1.0829
18	N44-N45	1.3679	1.3783	1.4263	1.4365
19	N44-H25	0.9886	1.0054	0.9919	1.0088
20	N44-C2	1.3470	1.3696	1.3539	1.3758
21	C2-O48	1.1950	1.2145	1.2196	1.2389
22	C2-N46	1.3885	1.4214	1.3950	1.4327
23	N46-N47	1.3637	1.3698	1.4030	1.4181

24	N47-C3	1.2583	1.2865	1.2678	1.2982
25	C3-H26	1.0713	1.0843	1.0630	1.0780
26	C3-C4	1.4770	1.4645	1.4637	1.4558
27	C4-C5	1.3854	1.4074	1.3915	1.4123
28	C4-C9	1.3959	1.4038	1.3874	1.4028
29	C5-O49	1.3773	1.3781	1.3970	1.4086
30	C5-C6	1.3835	1.3945	1.3833	1.3969
31	C6-H27	1.0733	1.0840	1.0630	1.0758
32	C6-C7	1.3779	1.3898	1.3828	1.3950
33	C7-H28	1.0748	1.0849	1.0716	1.0836
34	C7-C8	1.3898	1.3962	1.3839	1.3984
35	C8-H29	1.0746	1.0845	1.0710	1.0831
36	C8-C9	1.3761	1.3862	1.3786	1.3896
37	C9-H30	1.0726	1.0834	1.0700	1.0827
38	O49-C10	1.3437	1.3964	1.3625	1.3999
39	C10-O50	1.1780	1.1961	1.2053	1.2279
40	C10-C11	1.4900	1.4891	1.4795	1.4803
41	C11-C12	1.3794	1.3925	1.3779	1.3940
42	C11-C16	1.3940	1.4036	1.3928	1.4068
43	C12-H31	1.0710	1.0819	1.0678	1.0805
44	C12-C13	1.3923	1.3992	1.3917	1.4041
45	C13-O51	1.3456	1.3603	1.3681	1.3830
46	C13-C14	1.3833	1.3976	1.3804	1.3986
47	C14-H32	1.0726	1.0826	1.0694	1.0814
48	C14-C15	1.3918	1.3973	1.3879	1.3986
49	C15-H33	1.0749	1.0850	1.0714	1.0835
50	C15-C16	1.3746	1.3854	1.3727	1.3863
51	C16-H34	1.0722	1.0827	1.0691	1.0815
52	O51-C17	1.3975	1.4199	1.4349	1.4589
53	C17-H35	1.0785	1.0952	1.0834	1.0971
54	C17-H36	1.0848	1.0881	1.0722	1.0900
55	C17-H37	1.0851	1.0953	1.0834	1.0971

**Table 2.** The calculated bond angles ( $^{\circ}$ ) of the molecule

	Bond Angles ( $^{\circ}$ )	HF	B3LYP	HF	B3LYP
		6-311G(d)	6-311G(d)	3-21G	3-21G
1	C1-N45-N44	105.059	104.740	104.136	103.281
2	C1-N46-N47	121.157	121.325	120.435	120.701
3	C1-N46-C2	108.028	108.189	109.187	109.217
4	C1-C18-H38	108.025	108.316	108.085	108.272
5	C1-C18-H39	108.029	108.276	108.083	108.272
6	N45-N44-H25	120.716	120.194	119.993	119.350
7	N45-N44-C2	113.825	114.545	112.920	114.045
8	N45-C1-C18	126.725	126.192	127.152	126.275
9	N46-C1-C18	121.974	122.355	121.132	121.141
10	H25-N44-C2	125.459	125.261	127.087	126.605
11	N44-C2-N46	101.787	101.072	102.042	101.143
12	N44-C2-O48	129.599	130.145	130.279	130.933
13	O48-C2-N46	128.614	128.783	127.679	127.923
14	C2-N44-N45	113.825	114.545	112.920	114.045
15	C2-N46-N47	130.812	130.485	130.378	130.082
16	C1-C18-C19	113.582	113.546	112.307	112.379
17	H38-C18-C19	110.609	110.605	110.769	110.683
18	H39-C18-C19	110.610	110.613	110.768	110.682
19	H38-C18-H39	105.630	105.102	106.608	106.323
20	C18-C19-C20	120.748	120.821	120.487	120.508
21	C18-C19-C24	120.744	120.725	120.494	120.507

22	C19-C20-H40	119.886	119.755	119.881	119.725
23	C19-C24-H43	119.889	119.765	119.884	119.725
24	C19-C20-C21	121.131	121.202	120.771	120.864
25	H40-C20-C21	118.983	119.043	119.349	119.411
26	C20-C21-C22	119.166	119.053	118.727	118.484
27	C20-C21-H41	120.652	120.765	120.981	121.136
28	H41-C21-C22	120.182	120.183	120.291	120.380
29	C21-C22-C23	120.901	121.033	121.986	122.319
30	C21-C22-C152	119.547	119.488	119.006	118.841
31	C152-C22-C23	119.552	119.479	119.008	118.841
32	C22-C23-H42	120.185	120.186	120.293	120.380
33	C22-C23-C24	119.167	119.054	118.727	118.484
34	H42-C23-C24	120.648	120.760	120.980	121.136
35	C23-C24-H43	118.983	119.031	119.345	119.411
36	H43-C24-C19	119.889	119.765	119.884	119.725
37	C24-C19-C20	118.507	118.455	119.018	118.985
38	N46-N47-C3	119.992	119.158	119.012	117.196
39	N47-C3-H26	122.295	121.900	122.459	122.349
40	N47-C3-C4	120.468	120.363	120.137	119.776
41	H26-C3-C4	117.237	117.737	117.404	117.875
42	C3-C4-C5	117.988	118.133	117.774	117.947
43	C3-C4-C9	119.879	122.788	121.685	121.685
44	C5-C6-O49	118.002	115.727	124.889	125.421
45	C4-C5-C6	119.879	120.217	119.063	119.186
46	H27-C5-C6	119.127	118.951	119.990	119.753
47	C4-C5-H27	120.993	120.832	120.947	121.061
48	C5-C6-C7	121.105	120.950	120.796	120.612
49	O49-C6-C7	120.812	123.215	114.314	113.967
50	C6-C7-H28	120.025	120.548	118.710	118.552
51	C6-C7-C8	118.976	118.664	119.719	119.832
52	H28-C7-C8	120.998	120.783	121.571	121.616
53	C7-C8-H29	119.438	119.052	119.587	119.508
54	C7-C8-C9	120.690	121.139	120.319	120.347
55	H29-C8-C9	119.872	119.809	120.093	120.146
56	C8-C9-H30	120.474	120.793	121.084	121.518
57	C8-C9-C4	119.936	119.950	119.561	119.655
58	H30-C9-C4	119.590	119.258	119.355	118.827
59	C9-C4-C5	119.414	119.079	120.541	120.368
60	C6-O49-C10	119.934	121.342	128.220	125.475
61	O49-C10-O50	123.339	123.702	123.427	124.123
62	O49-C10-C11	111.914	111.141	111.459	110.215
63	O50-C10-C11	124.747	125.157	125.114	125.662
64	C10-C11-C16	122.175	122.693	122.038	122.595
65	C10-C11-C12	117.234	116.980	116.958	116.565
66	C11-C12-H31	120.470	120.165	120.627	120.143
67	C11-C12-C13	120.283	120.340	120.062	120.241
68	H31-C12-C13	119.247	119.495	119.312	119.616
69	C12-C13-O51	115.787	115.696	116.042	115.821
70	C12-C13-C14	119.424	119.513	119.354	119.182
71	C13-O51-C17	119.951	118.632	120.972	118.220

72	O51-C13-C14	124.789	124.791	124.604	124.997
73	O51-C17-H35	111.461	111.557	111.303	111.601
74	O51-C17-H36	111.456	111.528	111.303	111.600
75	O51-C17-H37	106.187	105.746	105.460	104.860
76	H35-C17-H36	109.435	109.427	109.452	109.316
77	H35-C17-H37	109.102	109.234	109.621	109.686
78	H36-C17-H37	109.107	109.251	109.621	109.686
79	C13-C14-C15	119.790	119.677	120.134	120.139
80	H32-C14-C15	119.097	119.304	119.173	119.231
81	C14-C15-H33	119.033	119.062	119.259	119.180
82	H33-C15-C16	119.836	119.795	119.945	119.916
83	C15-C16-H34	120.741	120.821	121.392	121.675
84	C15-C16-C11	118.780	119.000	118.651	118.694
85	C16-C11-C12	120.592	120.326	121.004	120.840
86	H34-C16-C11	120.480	120.179	119.957	119.631

**Table 3.** The Mulliken atomic charges of the molecule

	HF	HF	B3LYP	B3LYP
	6-311G(d)	3-21G	6-311G(d)	3-21G
C1	0.569	0.818	0.450	0.680
C2	0.782	1.250	0.584	0.942
C3	0.038	0.197	-0.055	0.111
C4	-0.044	-0.165	-0.016	-0.056
C5	-0.270	-0.24	-0.234	-0.211
C6	0.328	0.384	0.231	0.301
C7	-0.211	-0.253	-0.178	-0.191
C8	-0.208	-0.227	-0.205	-0.183
C9	-0.194	-0.204	-0.158	-0.173
C10	0.647	1.008	0.434	0.707
C11	-0.203	-0.246	-0.160	-0.107
C12	-0.241	-0.199	-0.203	-0.165
C13	0.369	0.417	0.272	0.322
C14	-0.300	-0.267	-0.259	-0.207
C15	-0.195	-0.227	-0.193	-0.182
C16	-0.211	-0.209	-0.160	-0.182
C17	-0.416	-0.273	-0.464	-0.336
C18	-0.586	-0.505	-0.589	-0.514
C19	0.064	-0.034	0.081	0.045
C20	-0.216	-0.203	-0.187	-0.166
C21	-0.128	-0.187	-0.115	-0.154
C22	-0.163	-0.318	-0.167	-0.261
C23	-0.128	-0.187	-0.115	-0.154
C24	-0.216	-0.203	-0.186	-0.166
H25	0.400	0.405	0.374	0.356
H26	0.307	0.332	0.260	0.264
H27	0.241	0.325	0.217	0.247
H28	0.238	0.268	0.228	0.207
H29	0.228	0.253	0.203	0.196
H30	0.242	0.270	0.210	0.205

H31	0.264	0.305	0.229	0.230
H32	0.242	0.255	0.229	0.197
H33	0.225	0.251	0.216	0.196
H34	0.244	0.274	0.200	0.205
H35	0.208	0.200	0.211	0.200
H36	0.208	0.200	0.212	0.200
H37	0.234	0.239	0.233	0.227
H38	0.268	0.274	0.251	0.243
H39	0.268	0.274	0.252	0.243
H40	0.222	0.253	0.197	0.197
H41	0.252	0.277	0.223	0.218
H42	0.252	0.277	0.223	0.218
H43	0.223	0.253	0.197	0.197
N44	-0.592	-0.759	-0.497	-0.592
N45	-0.247	-0.384	-0.185	-0.335
N46	-0.478	-0.856	-0.373	-0.629
N47	-0.275	-0.364	-0.206	-0.324
O48	-0.530	-0.668	-0.389	-0.518
O49	-0.510	-0.815	-0.369	-0.600
O50	-0.436	-0.616	-0.319	-0.480
O51	-0.461	-0.735	-0.337	-0.550
Cl52	-0.111	0.093	-0.081	0.082

### 3.2. FT-IR spectral analysis

3-*p*-Chlorobenzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one have 52 atoms. The numbers of all vibrational frequencies of titled compound is 150. The vibrational frequencies have been performed with veda4f program and each vibrational frequencies were multiplied by appropriate scala factors (Merrick et al., 2007). The negative frequency values weren't observed. The unscaled IR spectrums were drawn according to DFT(B3LYP), HF methods and 6-311G(d)/3-21G levels. Between the two values were observed connected and consistent results (Table 4-5 and Figure 2).

**Table 4.** The calculated IR frequencies of titled compound (cm<sup>-1</sup>) (6-311G(d))

	Vibrational Frequencies	HF	B3LYP
1	τ NCCC(35), τ CCCN(23), τ COCC(18)	5	4
2	τ CNNC(25), τ COCC(61), τ CCCC(11), τ NCCC(14)	6	8
3	τ CCCC(12), τ COCC(32), τ CCOC(47)	14	10
4	δ CCN(10), τ CCOC(30), τ NCCC(24), τ CCCC(36)	16	15
5	τ CNNC(15), τ CCOC(16), τ CCCC(13), δ NCC(12)	27	27
6	τ CNNC(12), τ CCOC(11), τ CCCC(33), τ NCCC(27)	29	28
7	τ CCCC(18)	43	48
8	τ CCOC(11), τ CCNN(13)	56	54
9	δ COC(13), τ CCCN(12), τ CCNN(14)	62	62
10	δ CCO(13), δ COC(13)	65	66
11	τ HCOC(11), τ CCCC(13), τ COCC(64)	70	83
12	τ CNNC(29), τ NNCC(20), τ NCCC(14), τ CCCN(11)	106	109
13	δ NCC(19)	124	118
14	δ CCC(15), τ CCCC(24), τ CCCCC(20)	147	139
15	τ CNNC(20), τ NNCC(17), τ NCNC(10), τ NCCC(12)	152	155
16	τ CCCN(12)	163	165
17	τ CCCC(21)	178	172

18	$\tau$ CCCC(20)	195	190
19	$\tau$ HCOC(20), $\tau$ CCCC(27), $\tau$ COCC(12), $\tau$ OCCC(22), $\tau$ CCCN(20)	223	213
20	$\delta$ NCN(12), $\tau$ HCOC(20), $\tau$ CCCC(30), $\tau$ OCCC(11)	225	222
21	$\tau$ CCCN(40), $\tau$ NNCC(21), $\delta$ CNN(11), $\delta$ CCC(10), $\delta$ NNC(11)	228	238
22	$\delta$ CICC(47), $\tau$ CNNC(12), $\delta$ CCC(10)	255	248
23	$\delta$ COC(27), $\tau$ CCCN(17)	267	258
24	$\tau$ HCOC(41), $\tau$ CCCC(26), $\delta$ CICC(11), $\tau$ HNNC(20), $\tau$ NNCC(39)	288	278
25	$\tau$ HNNC(18), $\tau$ HCCC(11), $\tau$ CNNC(22), $\tau$ NNCC(19), $\tau$ CCCC(24), $\tau$ HCOC(40)	292	286
26	$\delta$ COC(20), $\tau$ CCCN(12), $\delta$ OCO(14)	307	292
27	$\delta$ OCO(13), $\delta$ COC(17)	311	300
28	$\tau$ CCCC(19), $\tau$ CCCCC(33)	326	310
29	$\tau$ CCCN(10), $\tau$ CCNN(35)	361	346
30	$\delta$ CCC(22), $\delta$ CICC(29)	379	366
31	$\delta$ NCN(10), $\delta$ NNC(14), $\delta$ OCN(11), $\delta$ COC(12)	401	378
32	$\nu$ CIC(27), $\delta$ OCN(13), $\delta$ CCC(10)	433	414
33	$\tau$ HCCC(17), $\tau$ CCCC(81)	435	415
34	$\delta$ CCC(38), $\tau$ HNNC(26), $\delta$ COC(11)	439	429
35	$\tau$ CCCC(47)	460	440
36	$\tau$ HNNC(55), $\tau$ ONNC(10)	462	454
37	$\tau$ HNNC(26), $\delta$ CCC(38), $\delta$ COC(11), $\tau$ HCCC(11), $\tau$ CCCN(18)	481	457
38	$\tau$ HNNC(12), $\tau$ HCCC(11), $\delta$ COC(10)	487	465
39	$\delta$ CCO(10), $\delta$ CCC(20)	504	491
40	$\tau$ HCCC(23), $\tau$ CCCC(18), $\tau$ CCCCC(22)	527	501
41	$\delta$ COC(13), $\tau$ HCCC(11), $\tau$ CCCC(13), $\tau$ OCOC(10), $\tau$ OCCC(36), $\delta$ CCC(13)	581	551
42	$\delta$ CCC(18), $\delta$ COC(16), $\tau$ OCCC(15)	582	566
43	$\delta$ CCC(12)	596	577
44	$\delta$ OCN(10), $\delta$ CCO(10)	609	590
45	$\tau$ CCCN(18), $\tau$ COCC(11), $\tau$ CCOC(11)	625	598
46	$\delta$ CCC(27), $\delta$ OCN(14)	639	618
47	$\delta$ CCC(46)	662	643
48	$\tau$ HNNC(10), $\tau$ NNCC(11), $\tau$ NCNC(35), $\nu$ CC(12), $\nu$ CIC(21), $\delta$ CCC(15)	687	656
49	$\nu$ CC(11), $\nu$ CIC(22), $\delta$ CCC(19), $\tau$ HNNC(11), $\tau$ HCCC(12)	689	664
50	$\tau$ HCCC(12), $\delta$ CCC(20)	706	683
51	$\tau$ HCCC(28), $\tau$ CCCC(17)	716	683
52	$\tau$ HCCC(20), $\tau$ CCCC(40)	719	691
53	$\tau$ HCCC(29), $\tau$ CCCC(20), $\tau$ CCCN(19)	725	693
54	$\tau$ CCCC(14)	767	738
55	$\tau$ ONNC(76)	802	738
56	$\tau$ HCCC(24), $\tau$ OCOC(45)	808	753
57	$\tau$ HCCC(18), $\tau$ CNNC(10), $\tau$ ONNC(83)	813	770
58	$\tau$ HCCC(34), $\nu$ NC(12), $\nu$ CC(11), $\delta$ CNN(12)	824	786
59	$\nu$ NC(15), $\delta$ CNN(32), $\tau$ HCCC(32)	832	792
60	$\tau$ HCCC(51), $\tau$ OCOC(25), $\nu$ CC(15)	851	802
61	$\nu$ CC(14), $\tau$ HCCC(50), $\tau$ OCOC(28)	861	819
62	$\tau$ HCCC(99)	864	821
63	$\delta$ OCO(17), $\tau$ HCCC(99)	886	822
64	$\delta$ NCN(15), $\delta$ CCN(12)	887	837
65	$\tau$ HCCC(71), $\tau$ CCCC(15)	909	859
66	$\nu$ OC(19), $\tau$ HCCC(18)	926	880
67	$\tau$ HCCC(40), $\tau$ CCCC(10)	966	891
68	$\tau$ HCCC(38), $\tau$ CCOC(10)	967	894
69	$\tau$ HCCC(49), $\nu$ CC(11), $\delta$ HCC(31), $\tau$ CCCC(10)	973	913
70	$\tau$ HCCC(40)	982	918
71	$\delta$ HCC(32), $\tau$ HCCC(30), $\tau$ CCCC(11), $\nu$ OC(10), $\nu$ CC(11)	985	931
72	$\tau$ HCCC(84), $\tau$ CCCC(13)	995	944
73	$\tau$ HCCC(71), $\tau$ CCCC(18)	1019	946
74	$\nu$ CC(29), $\delta$ CCC(24)	1027	960
75	$\tau$ HCCC(84), $\tau$ CCCC(14)	1033	962
76	$\tau$ HCCC(56), $\nu$ CC(19), $\delta$ CCC(39)	1035	969
77	$\nu$ CC(28), $\delta$ CCC(29), $\tau$ HCCC(46)	1044	1002
78	$\tau$ HCNN(88), $\tau$ HCCC(57), $\tau$ CCCC(11)	1049	1005
79	$\nu$ CC(25), $\delta$ CCC(61), $\delta$ HCC(10)	1055	1007
80	$\delta$ CCC(43), $\delta$ NNC(15), $\tau$ HCNN(86)	1083	1025
81	$\delta$ CCC(13), $\delta$ NNC(38), $\delta$ CNN(14)	1089	1026
82	$\nu$ OC(62), $\nu$ CC(59), $\delta$ HCC(20)	1117	1062
83	$\nu$ OC(41), $\delta$ HCC(17), $\delta$ CCC(10)	1126	1087
84	$\nu$ NC(12), $\nu$ NN(35), $\nu$ CC(12), $\delta$ HCC(25)	1129	1089
85	$\nu$ CC(54), $\nu$ CIC(19), $\delta$ HCC(14), $\nu$ OC(11)	1137	1092
86	$\nu$ CC(48), $\delta$ HCC(22), $\nu$ OC(11), $\nu$ CIC(19)	1138	1104
87	$\nu$ CC(30), $\delta$ HCC(34)	1142	1109
88	$\nu$ CC(19), $\delta$ HCC(55)	1151	1124
89	$\delta$ HCC(25), $\nu$ NC(10), $\nu$ NN(30), $\delta$ HNN(10)	1159	1158
90	$\delta$ HCH(25), $\tau$ HCOC(26), $\nu$ CC(36)	1168	1171
91	$\nu$ CC(21), $\delta$ HCC(30), $\tau$ HCCC(12)	1191	1185
92	$\nu$ CC(13), $\delta$ HCC(48)	1211	1187
93	$\nu$ CC(22), $\delta$ HCC(70), $\delta$ HCH(25), $\tau$ HCOC(26)	1232	1197

94	$\delta$ HCH(13), $\tau$ HCOC(22), $\nu$ CC(25), $\delta$ HCC(64)	1235	1199
95	$\nu$ NC(19), $\nu$ NN(16), $\delta$ OCN(10), $\delta$ HCC(11)	1251	1204
96	$\nu$ CC(11), $\delta$ HCC(39), $\tau$ HCCC(26)	1251	1207
97	$\nu$ CC(20), $\delta$ HCC(14), $\tau$ HCCC(11)	1261	1217
98	$\nu$ OC(10), $\nu$ CC(11), $\delta$ HCC(12)	1267	1223
99	$\nu$ CC(14), $\nu$ NC(25), $\nu$ NN(13), $\delta$ CNN(14)	1276	1254
100	$\nu$ NN(11), $\tau$ HCCC(11), $\nu$ CC(12), $\delta$ HCC(48), $\tau$ HCCC(17)	1288	1275
101	$\nu$ CC(23), $\nu$ OC(16)	1312	1285
102	$\delta$ HCC(24), $\nu$ OC(16), $\nu$ CC(23)	1326	1305
103	$\delta$ HCC(24), $\nu$ NC(10), $\delta$ CNN(16), $\tau$ HCCC(23)	1351	1310
104	$\nu$ CC(51), $\delta$ HCC(31), $\nu$ OC(18)	1368	1311
105	$\delta$ HCC(26), $\tau$ HCCC(21)	1373	1323
106	$\nu$ CC(11), $\delta$ HCC(74)	1377	1335
107	$\nu$ CC(20), $\delta$ HCC(80)	1383	1343
108	$\nu$ CC(62), $\delta$ HCC(17), $\nu$ NC(11), $\nu$ NN(16), $\delta$ CNN(16), $\tau$ HCCC(14)	1410	1349
109	$\delta$ HNN(29), $\delta$ HCN(47), $\tau$ HCCC(15)	1464	1391
110	$\delta$ HNN(43), $\delta$ HCN(19), $\nu$ CC(30), $\delta$ HCC(37)	1484	1401
111	$\nu$ CC(30), $\delta$ HCC(38), $\nu$ OC(12), $\delta$ HNN(64)	1485	1431
112	$\nu$ CC(23), $\nu$ NC(13)	1507	1441
113	$\nu$ CC(28), $\delta$ HCC(14)	1525	1462
114	$\nu$ CC(18), $\delta$ HCN(11), $\delta$ HCH(74)	1535	1467
115	$\delta$ HCH(88), $\delta$ HCN(17), $\tau$ HCCC(15)	1542	1477
116	$\delta$ HCH(60)	1546	1480
117	$\delta$ HCH(74), $\tau$ HCOC(13)	1562	1498
118	$\delta$ HCH(71), $\tau$ HCOC(12)	1570	1509
119	$\delta$ HCC(41), $\delta$ HCH(16), $\delta$ CCC(13)	1574	1511
120	$\delta$ HCC(24), $\delta$ CCC(10)	1577	1514
121	$\nu$ CC(12), $\delta$ HCC(60), $\delta$ CCC(11)	1587	1519
122	$\nu$ CC(29), $\delta$ HCC(11), $\delta$ CCC(12)	1679	1603
123	$\nu$ CC(33), $\delta$ CCC(15)	1691	1607
124	$\delta$ HCH(60), $\nu$ CC(33), $\delta$ HCC(11), $\delta$ CCC(11)	1696	1610
125	$\nu$ NC(28), $\nu$ CC(46), $\delta$ HCC(21)	1713	1628
126	$\nu$ NC(17), $\nu$ CC(21)	1717	1632
127	$\nu$ NC(14), $\nu$ CC(35), $\delta$ HCC(10)	1719	1635
128	$\nu$ CC(63), $\nu$ NC(42)	1772	1638
129	$\nu$ NC(44), $\nu$ CC(11)	1801	1653
130	$\nu$ OC(88), $\nu$ NC(12)	1865	1784
131	$\nu$ OC(88), $\nu$ NC(12)	1903	1792
132	$\nu$ CH(91)	3030	2982
133	$\nu$ CH(99)	3066	3016
134	$\nu$ CH(50)	3086	3040
135	$\nu$ CH(99)	3096	3041
136	$\nu$ CH(46)	3149	3116
137	$\nu$ CH(46)	3182	3137
138	$\nu$ CH(46)	3183	3139
139	$\nu$ CH(70)	3188	3140
140	$\nu$ CH(46)	3191	3146
141	$\nu$ CH(41)	3200	3149
142	$\nu$ CH(66)	3216	3158
143	$\nu$ CH(73)	3216	3172
144	$\nu$ CH(76)	3217	3173
145	$\nu$ CH(41)	3219	3176
146	$\nu$ CH(67)	3220	3178
147	$\nu$ CH(41)	3226	3185
148	$\nu$ CH(56)	3236	3195
149	$\nu$ CH(97)	3239	3203
150	$\nu$ NH(100)	3769	3654

\* $\nu$ , stretching;  $\delta$ , bending;  $\tau$ , torsion**Table 5.** The calculated IR frequencies of titled compound ( $\text{cm}^{-1}$ ) (3-21G)

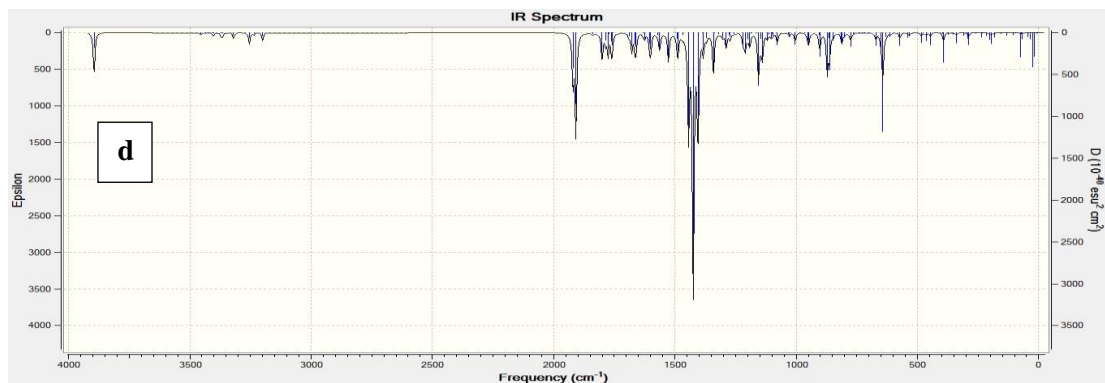
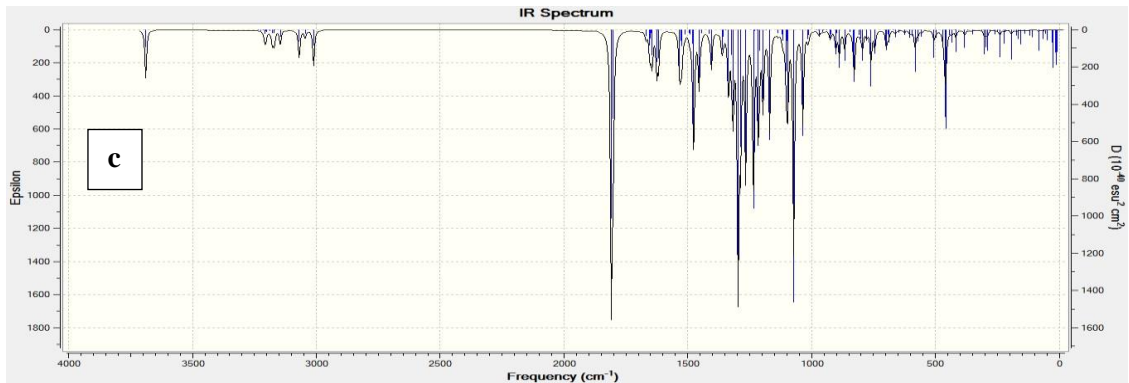
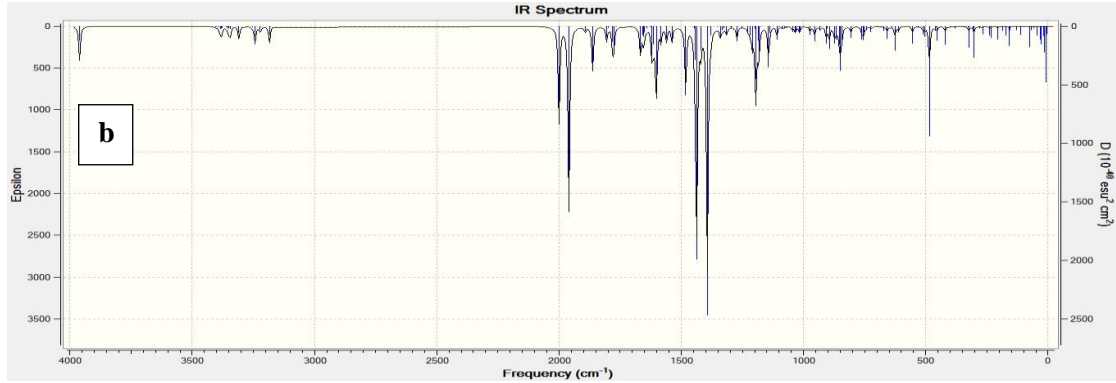
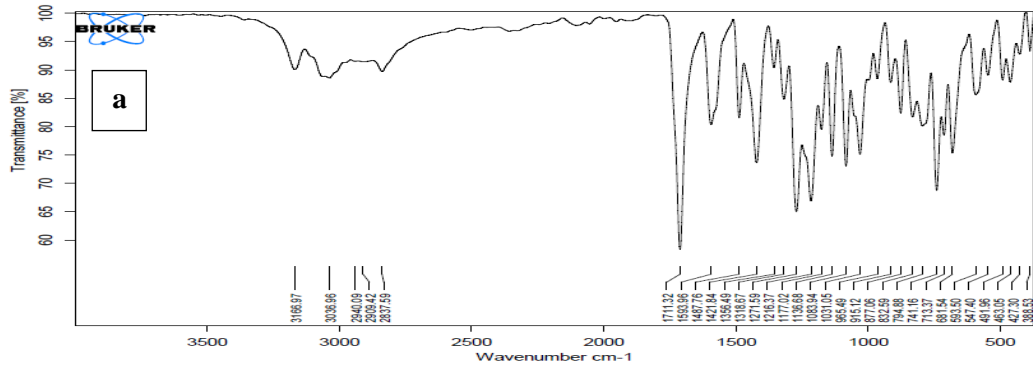
Vibrational Frequencies		HF	B3LYP
1	$\tau$ CNNC(12), $\tau$ NCNC(24), $\tau$ CCCC(26)	5	5
2	$\tau$ CNNC(13), $\tau$ CCCC(37), $\tau$ CCCN(13)	7	14
3	$\delta$ CCC(10), $\delta$ CNN(16), $\delta$ CCN(16), $\tau$ CCCC(13), $\tau$ CCOC(18), $\tau$ COCC(51)	17	17
4	$\tau$ CCOC(28), $\tau$ COCC(51), $\tau$ CCCC(11)	18	18
5	$\tau$ NCNC(25), $\tau$ CCCC(26), $\tau$ CCOC(17)	22	21
6	$\tau$ CNNC(11), $\tau$ CCCC(11), $\tau$ CCOC(24), $\tau$ CCCN(16)	31	34
7	$\delta$ COC(21), $\tau$ CCCC(18)	40	39
8	$\tau$ NCNC(10), $\tau$ CCNN(41), $\tau$ COCC(24)	63	63
9	$\delta$ CNN(11), $\delta$ CCN(12), $\tau$ CCCC(13)	64	64
10	$\tau$ HCOC(11), $\tau$ COCC(56), $\tau$ CCNN(12)	67	78
11	$\tau$ CCCC(22), $\tau$ COCC(27), $\delta$ CCO(20), $\delta$ CCC(13)	87	94

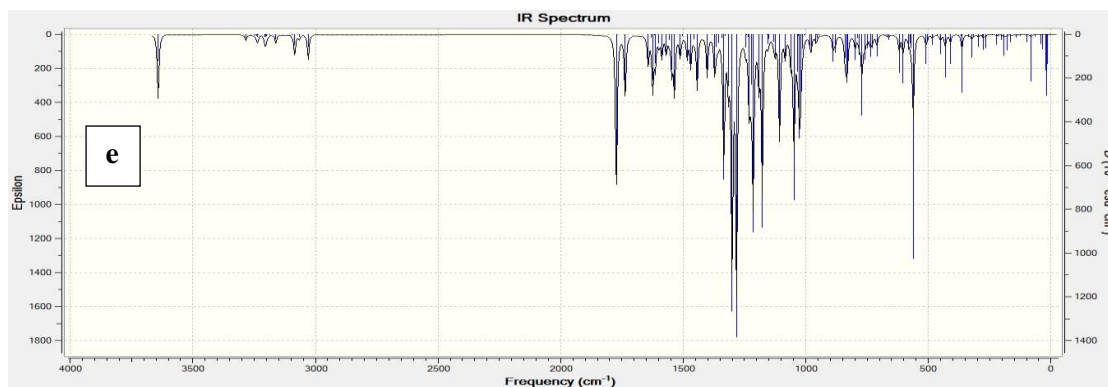


12	$\delta$ CCC(13), $\delta$ CCO(20), $\tau$ CCCC(18), $\tau$ COCC(13)	95	95
13	$\tau$ CNNC(22), $\tau$ NCNC(17), $\tau$ CCCN(12), $\tau$ NNCC(23)	120	120
14	$\delta$ CCC(14), $\tau$ CCCC(30), $\tau$ ClCCC(20)	142	136
15	$\tau$ CNNC(20), $\tau$ CCCC(10), $\tau$ CCNN(13), $\tau$ CCCN(17)	165	160
16	$\tau$ CCCN(31), $\tau$ CCCC(23)	176	174
17	$\nu$ CC(10), $\delta$ CNN(11), $\delta$ COC(11)	183	184
18	$\delta$ NCC(12), $\delta$ CCN(10), $\delta$ COC(30)	196	197
19	$\tau$ HCOC(44), $\tau$ COCC(10), $\tau$ CCCC(13), $\tau$ OCCC(18)	210	208
20	$\delta$ CNN(11), $\delta$ CCO(10)	215	214
21	$\delta$ CICC(60)	236	230
22	$\tau$ CCCN(36), $\tau$ CCCC(13), $\tau$ CCNN(15)	263	257
23	$\delta$ COC(39)	265	266
24	$\tau$ HCOC(18), $\tau$ CCCC(31), $\tau$ OCCC(10)	273	268
25	$\tau$ CNNC(14), $\tau$ CCCN(27), $\tau$ CCNN(25), $\tau$ OCCC(10)	280	286
26	$\tau$ CCCC(16), $\tau$ ClCCC(32), $\delta$ COC(17)	310	304
27	$\delta$ COC(17), $\tau$ ClCCC(30), $\tau$ CCCC(18)	319	311
28	$\tau$ NCNC(31), $\tau$ NNCC(19)	338	323
29	$\delta$ CCC(23), $\delta$ CICC(22), $\tau$ HCCC(11), $\delta$ COC(18), $\delta$ OCO(16)	356	349
30	$\delta$ OCO(19), $\delta$ CCC(22), $\delta$ CICC(19), $\tau$ HCCC(12)	360	350
31	$\tau$ CCCN(10), $\tau$ CCNN(29), $\tau$ NNCC(15)	370	354
32	$\nu$ ClC(37), $\delta$ OCN(14)	405	396
33	$\tau$ HCCC(17), $\tau$ CCCC(80), $\delta$ CCC(17)	422	416
34	$\tau$ HCCC(19), $\tau$ CCCC(80)	433	416
35	$\delta$ CCC(23), $\delta$ COC(10)	438	434
36	$\tau$ CCCC(48)	464	446
37	$\tau$ HCCC(20), $\tau$ CCCN(19), $\tau$ CCOC(16), $\tau$ CCCC(18)	485	467
38	$\delta$ CCC(20)	491	485
39	$\tau$ HCCC(24), $\tau$ CCCC(24), $\tau$ ClCCC(21)	520	492
40	$\tau$ HNNC(89), $\delta$ CCC(17), $\delta$ COC(19)	557	542
41	$\tau$ HCCC(10), $\tau$ CCCC(16), $\tau$ OCOC(11), $\tau$ OCCC(32), $\delta$ OCN(18), $\delta$ CNN(13), $\delta$ NNC(20)	572	551
42	$\delta$ CCC(13), $\delta$ COC(21), $\tau$ OCOC(13), $\tau$ OCCC(21), $\tau$ HCCC(12)	573	553
43	$\delta$ OCN(17), $\delta$ NNC(21), $\tau$ HNNC(95)	584	559
44	$\delta$ CCO(16), $\delta$ COC(12), $\delta$ CCC(22)	591	582
45	$\nu$ NN(13), $\delta$ CCC(25), $\delta$ CNN(10)	610	597
46	$\tau$ CCCN(19), $\tau$ COCC(19), $\tau$ CCOC(17), $\tau$ OCCC(19)	637	608
47	$\nu$ CC(13), $\nu$ ClC(15), $\delta$ CCC(20), $\tau$ NNCC(15), $\tau$ NCNC(42), $\tau$ CCNN(12)	653	638
48	$\nu$ CC(13), $\nu$ ClC(15), $\delta$ CCC(20), $\tau$ NNCC(15), $\tau$ NCNC(42), $\tau$ CCNN(12)	661	644
49	$\delta$ CCC(41), $\tau$ NNCC(12), $\tau$ CCNN(12), $\tau$ NCNC(34)	670	650
50	$\nu$ CC(12), $\delta$ CCC(31)	694	682
51	$\tau$ CCCC(31)	705	685
52	$\tau$ HCCC(31), $\tau$ CCCC(18)	727	702
53	$\tau$ HCCC(44), $\tau$ COCC(10), $\tau$ CCOC(15), $\tau$ CCCN(15)	737	710
54	$\tau$ CCCC(14), $\nu$ NN(11)	739	722
55	$\tau$ ONNC(78), $\nu$ NC(13), $\delta$ CNN(28)	770	733
56	$\tau$ HCCC(13), $\tau$ OCOC(54)	784	744
57	$\nu$ NC(10), $\delta$ CNN(10), $\nu$ CC(12), $\tau$ HCCC(16), $\tau$ CCCC(16)	786	754
58	$\delta$ NCN(13), $\delta$ NCC(12), $\tau$ HCCC(12), $\tau$ CCCC(10), $\delta$ OCO(26), $\tau$ ONNC(74)	792	760
59	$\nu$ CC(10), $\nu$ OC(12), $\delta$ OCO(27), $\tau$ ONNC(74)	793	771
60	$\nu$ NC(10), $\delta$ CCN(16)	820	800
61	$\nu$ CC(11), $\delta$ CCC(11), $\tau$ HCCC(12), $\tau$ CCN(15)	822	805
62	$\tau$ HCCC(33), $\tau$ CCOC(15)	861	809
63	$\tau$ HCCC(63), $\tau$ CCCC(10), $\tau$ OCOC(10)	865	811
64	$\tau$ HCCC(100), $\nu$ OC(20), $\nu$ CC(13)	876	826
65	$\tau$ HCCC(99), $\tau$ CCCC(11)	895	849
66	$\nu$ CC(10), $\nu$ OC(18), $\tau$ HCCC(55), $\tau$ CCCC(12)	912	858
67	HCC(33), $\tau$ HCCC(30), $\nu$ CC(13)	933	913
68	$\tau$ HCCC(30), HCC(33), $\nu$ CC(13)	939	920
69	$\tau$ HCCC(49), $\delta$ NCC(41)	979	924
70	$\nu$ CC(11), $\delta$ CCC(11), $\tau$ HCCC(31)	995	925
71	$\tau$ HCCC(27), $\tau$ CCCC(13)	997	944
72	$\delta$ NCN(15), $\delta$ NCC(39), $\delta$ CCC(13), $\nu$ CC(41)	1002	948
73	$\tau$ HCCC(60), $\tau$ CCCC(10), $\nu$ CC(17), $\delta$ CCC(26)	1011	968
74	$\tau$ HCCC(84), $\tau$ CCCC(14)	1017	970
75	$\tau$ HCCC(26), $\tau$ CCOC(12), $\tau$ NC(31), $\delta$ CNN(12)	1035	978
76	$\nu$ CC(21), $\nu$ OC(21), $\delta$ CCC(53)	1041	985
77	$\nu$ NC(35), $\delta$ CNN(10), $\tau$ HCCC(17), $\tau$ HCNN(13)	1042	990
78	$\tau$ HCCC(57), $\nu$ NC(26), $\nu$ NN(15), $\nu$ OC(56)	1050	994
79	$\tau$ HCCC(82), $\tau$ CCCC(17)	1059	995
80	$\nu$ CC(29), $\delta$ CCC(18), $\tau$ HCCC(82), $\tau$ CCCC(17)	1060	998
81	$\nu$ OC(35), $\delta$ CCC(15), $\tau$ HCCC(62)	1074	1012
82	$\delta$ CCC(63), $\tau$ HCCC(47)	1078	1024
83	$\tau$ HCNN(84), $\tau$ HCOC(28), $\delta$ HCH(16), $\delta$ HCC(12), $\nu$ CC(61), $\nu$ ClC(15)	1082	1046
84	$\nu$ CC(60), $\nu$ ClC(14), $\delta$ HCC(18)	1090	1067
85	$\nu$ OC(12), $\delta$ HCC(17), $\delta$ CCC(12)	1099	1069
86	$\nu$ CC(36), $\delta$ HCC(20)	1100	1086
87	$\nu$ CC(32), $\delta$ HCC(20), $\tau$ HCNN(74)	1107	1092

88	v CC(45), δ HCC(47)	1107	1112
89	v NC(26), v NN(15), v OC(56), v CC(13)	1142	1115
90	δ HCH(24), τ HCOC(26), v CC(19)	1155	1118
91	v OC(13), δ HCC(13), v CC(19), τ HCOC(26)	1156	1136
92	v CC(61), δ HCH(16), τ HCOC(28), δ HCC(16), τ HCCC(13)	1158	1149
93	v CC(27), v OC(12), δ HCC(16), τ HCCC(13)	1158	1172
94	v NC(10), v NN(12), δ NNC(11), δ HCC(21)	1171	1180
95	v CC(10), δ HCC(36), δ HCH(13), τ HCOC(24)	1184	1188
96	v CC(21), δ HCC(14), δ CCC(12)	1198	1191
97	v CC(16), δ HCC(69), τ HCCC(25)	1214	1199
98	v CC(16), δ HCC(60), τ HCCC(25)	1218	1199
99	v CC(14), v OC(11), δ HCC(41)	1219	1202
100	v CC(14), v OC(12), δ HCC(14)	1245	1238
101	v CC(13), v OC(10), v NN(13), v NC(12), δ NNC(18), δ HCC(79)	1257	1255
102	v CC(17), v NC(11), δ HCN(10), τ HCCC(18), HCC(45)	1260	1270
103	v CC(60), δ HCC(14), v OC(42)	1276	1283
104	v CC(30), τ HCCC(11), v OC(23), δ HCC(10)	1294	1287
105	v CC(32), δ HCC(13), v NC(12), τ HCCC(28), δ HCN(11)	1312	1294
106	v CC(26), δ HCC(40)	1334	1309
107	δ HNN(79), δ HCC(74)	1352	1318
108	δ HCC(74), δ HNN(78)	1355	1324
109	δ HCC(79), v NN(13), δ NNC(18)	1360	1335
110	v CC(10), δ HCN(33), τ HCCN(36)	1387	1353
111	v NC(12), δ HCN(26)	1420	1392
112	v CC(26), δ HCC(42)	1427	1404
113	v CC(17), δ HCC(10), δ HCN(18)	1453	1418
114	v CC(30), δ HCC(15)	1458	1432
115	δ HCC(10), δ HCH(91)	1477	1452
116	δ HCH(86)	1483	1460
117	δ HCC(46)	1508	1482
118	δ HCC(25), v CC(21)	1513	1483
119	v CC(11), δ HCC(65)	1524	1492
120	δ HCH(76), τ HCOC(11)	1525	1502
121	δ HCH(74), τ HCOC(10)	1534	1514
122	v NC(54), v CC(27), δ HCC(12), δ CCC(12)	1593	1531
123	v NC(49), v CC(21), δ HCC(10), δ CCC(10)	1598	1543
124	v CC(35), δ HCC(16), δ CCC(12)	1600	1557
125	v CC(43), δ HCC(26), δ CCC(13)	1610	1561
126	v CC(42), δ HCC(22), δ CCC(10)	1613	1567
127	δ HCC(22), v CC(28)	1623	1567
128	v NC(39), v CC(28), δ CCC(10)	1636	1572
129	v CC(61), δ HCC(11), v NC(45)	1671	1585
130	v OC(85), δ CNN(12)	1734	1676
131	v OC(85)	1745	1711
132	v CH(91)	2907	2923
133	v CH(100)	2939	2959
134	v CH(50)	2957	2976
135	v CH(100)	2971	2988
136	v CH(46)	3016	3051
137	v CH(69)	3056	3076
138	v CH(64)	3057	3088
139	v CH(73)	3062	3089
140	v CH(52)	3063	3093
141	v CH(36)	3079	3095
142	v CH(67)	3091	3120
143	v CH(67)	3091	3122
144	v CH(69)	3092	3124
145	v CH(74)	3093	3125
146	v CH(72)	3097	3126
147	v CH(56)	3108	3134
148	v CH(48)	3119	3150
149	v CH(28)	3138	3169
150	v NH(100)	3538	3514

\*v, stretching; δ, bending; τ, torsion





**Figure 2.** The calculated FT-IR spectrums of titled compound (Experimental (a) calculated (6-311G(d) HF (b) ve B3LYP (c), 3-21G HF (d) and B3LYP (e))

### 3.3. $^{13}\text{C}$ and $^1\text{H}$ NMR Chemical Shift and Regression Analyses

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts values in gase phase and DMSO solvent of the above cited molecule have been carried out by DFT (B3LYP) and Hartree Fock (HF) methods with 6-311G(d) and 3-21G levels (Table 6, 7 and Figure 3). The results were indicated linear correlation. The calculated  $R^2$  (6-311G(d)/3-21G) have been 0.9932/0.99825 (gas phase), 0.9942/0.9831 (DMSO) for  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts values and 0.6591/0.6130 (gas phase), 0.7011/0.6690 (DMSO) for  $^1\text{H}$ -NMR chemical shifts values. All isotropic chemical shift values for titled compound were listed in Table 6 and 7.

Theoretical and experimental carbon-proton chemical shifts ratios of titled compound were observed a linear correlation according to  $R^2$  values.

**Table 6.** The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR isotropic chemical shifts of titled compound (with respect to TMS, all values in ppm) (6-311G(d)).

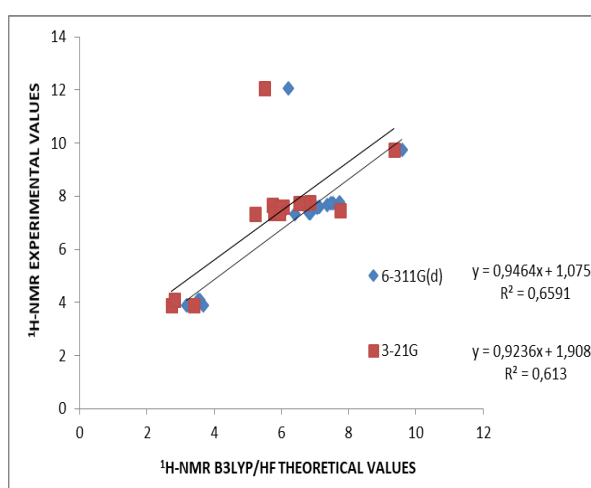
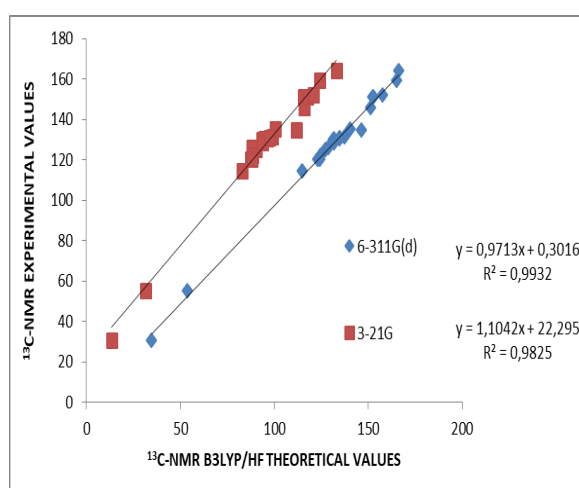
	$\delta_{\text{Exp.}}$	$\delta_{\text{cal.}}$ HF (Vacum)	$\delta_{\text{cal.}}$ HF (DMSO)	Different	Different (DMSO)	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (Vacum)	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (DMSO)	Different	Different (DMSO)
<b>C1</b>	145,91	151,30	153,18	-5,39	-7,27	140,80	143,26	5,11	2,65
<b>C2</b>	151,15	152,48	153,42	-1,33	-2,27	141,62	142,58	9,53	8,57
<b>C3</b>	151,02	152,25	152,73	-1,23	-1,71	142,60	143,07	8,42	7,95
<b>C4</b>	135,18	140,14	140,24	-4,96	-5,06	126,38	126,30	8,80	8,88
<b>C5</b>	124,88	127,17	127,58	-2,29	-2,70	118,08	118,44	6,80	6,44
<b>C6</b>	152,19	157,67	157,35	-5,48	-5,16	142,14	141,30	10,05	10,89
<b>C7</b>	125,92	128,52	128,25	-2,60	-2,33	118,94	119,02	6,98	6,90
<b>C8</b>	130,09	131,33	132,14	-1,24	-2,05	120,43	121,15	9,66	8,94
<b>C9</b>	120,22	123,13	123,63	-2,91	-3,41	114,13	114,92	6,09	5,30
<b>C10</b>	164,32	166,33	167,75	-2,01	-3,43	151,11	152,91	13,21	11,41
<b>C11</b>	130,27	134,79	133,90	-4,52	-3,63	122,76	121,78	7,51	8,49
<b>C12</b>	122,15	124,68	122,87	-2,53	-0,72	115,22	113,25	6,93	8,90

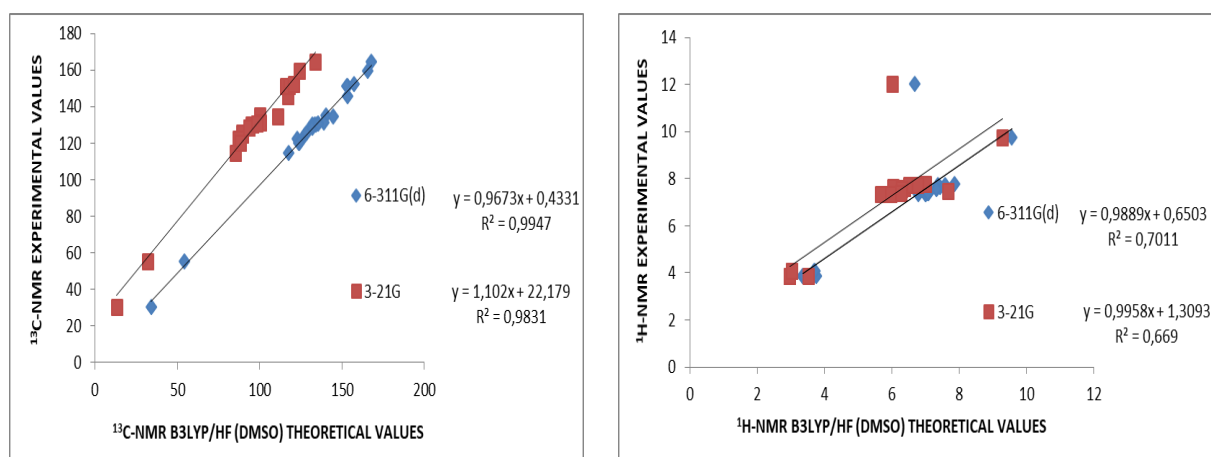
C13	159,45	165,21	165,45	-5,76	-6,00	149,53	149,41	9,92	10,04
C14	114,40	114,95	117,64	-0,55	-3,24	104,06	106,57	10,34	7,83
C15	130,19	131,73	133,24	-1,54	-3,05	120,83	122,37	9,36	7,82
C16	120,31	124,21	124,26	-3,90	-3,95	113,40	113,71	6,91	6,60
C17	55,47	53,56	54,11	1,91	1,36	35,29	35,76	20,18	19,71
C18	30,43	34,62	34,07	-4,19	-3,64	17,41	16,99	13,02	13,44
C19	131,40	137,32	138,91	-5,92	-7,51	125,47	127,11	5,93	4,29
C20	130,77	134,74	135,52	-3,97	-4,75	123,29	123,86	7,48	6,91
C21	128,30	131,61	131,85	-3,31	-3,55	120,92	121,15	7,38	7,15
C22	134,72	146,20	144,73	-11,48	-10,01	128,97	127,23	5,75	7,49
C23	128,30	131,74	131,98	-3,44	-3,68	120,97	121,16	7,33	7,14
C24	130,77	134,66	135,44	-3,89	-4,67	123,32	123,86	7,45	6,91
H25	12,05	6,20	6,67	5,85	5,38	5,39	5,8	6,66	6,25
H26	9,75	9,59	9,56	0,16	0,19	9,01	8,98	0,74	0,77
H27	7,46	6,80	6,98	0,66	0,48	6,66	6,87	0,80	0,59
H28	7,66	7,37	7,43	0,29	0,23	6,66	6,85	1,00	0,81
H29	7,61	7,13	7,35	0,48	0,26	6,85	7,11	0,76	0,50
H30	7,78	7,73	7,85	0,05	-0,07	7,57	7,74	0,21	0,04
H31	7,74	7,53	7,36	0,21	0,38	7,44	7,24	0,30	0,50
H32	7,34	6,41	6,79	0,93	0,55	6,06	6,47	1,28	0,87
H33	7,56	7,07	7,32	0,49	0,24	6,79	7,09	0,77	0,47
H34	7,73	7,48	7,58	0,25	0,15	7,19	7,32	0,54	0,41
H35	3,88	3,18	3,35	0,70	0,53	2,51	2,71	1,37	1,17
H36	3,88	3,18	3,36	0,70	0,52	2,51	2,72	1,37	1,16
H37	3,88	3,68	3,76	0,20	0,12	3,08	3,15	0,80	0,73
H38	4,09	3,53	3,70	0,56	0,39	2,93	3,14	1,16	0,95
H39	4,09	3,57	3,72	0,52	0,37	2,92	3,12	1,17	0,97
H40	7,37	6,84	7,08	0,53	0,29	6,59	6,86	0,78	0,51
H41	7,35	6,86	7,01	0,49	0,34	6,63	6,79	0,72	0,56
H42	7,35	6,85	6,99	0,50	0,36	6,63	6,79	0,72	0,56
H43	7,37	6,83	7,07	0,54	0,30	6,59	6,86	0,78	0,51

**Table 7.** The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR isotropic chemical shifts of titled compound (with respect to TMS, all values in ppm 3-21G)).

	$\delta_{\text{Exp.}}$	$\delta_{\text{cal.}}$ HF (Vacum)	$\delta_{\text{cal.}}$ HF (DMSO)	Different	Different (DMSO)	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (Vacum)	$\delta_{\text{cal.}}$ B3LYP (DMSO)	Different	Different (DMSO)
C1	145,91	115,91	117,21	30,00	28,70	113,16	115,13	32,75	30,78
C2	151,15	115,45	115,90	35,70	35,25	114,74	115,23	36,41	35,92
C3	151,02	117,71	117,78	33,31	33,24	115,66	115,83	35,36	35,19
C4	135,18	100,43	99,89	34,75	35,29	93,10	92,49	42,08	42,69
C5	124,88	90,47	89,72	34,41	35,16	84,30	83,53	40,58	41,35
C6	152,19	120,83	120,79	31,36	31,40	111,09	110,91	41,10	41,28
C7	125,92	88,09	88,99	37,83	36,93	83,78	84,63	42,14	41,29
C8	130,09	93,56	94,79	36,53	35,30	88,77	90,01	41,32	40,08
C9	120,22	87,23	87,58	32,99	32,64	82,91	83,42	37,31	36,80
C10	164,32	133,12	133,78	31,20	30,54	128,41	129,24	35,91	35,08
C11	130,27	96,54	95,74	33,73	34,53	90,18	89,31	40,09	40,96
C12	122,15	88,39	86,86	33,76	35,29	85,50	83,69	36,65	38,46

C13	159,45	124,08	124,18	35,37	35,27	115,71	115,4	43,74	44,05
C14	114,40	83,08	85,11	31,32	29,29	78,19	80,34	36,21	34,06
C15	130,19	94,38	95,67	35,81	34,52	88,93	90,44	41,26	39,75
C16	120,31	88,19	88,23	32,12	32,08	83,95	84,43	36,36	35,88
C17	55,47	31,41	32,05	24,06	23,42	15,57	16,18	39,90	39,29
C18	30,43	13,50	13,06	16,93	17,37	-0,91	-1,22	31,34	31,65
C19	131,40	99,20	100,62	32,20	30,78	93,57	95,17	37,83	36,23
C20	130,77	97,53	98,26	33,24	32,51	91,72	92,32	39,05	38,45
C21	128,30	93,60	93,69	34,70	34,61	89,17	89,29	39,13	39,01
C22	134,72	111,87	110,92	22,85	23,80	99,50	98,33	35,22	36,39
C23	128,30	93,60	93,69	34,70	34,61	89,17	89,29	39,13	39,01
C24	130,77	97,54	98,26	33,23	32,51	91,70	92,3	39,07	38,47
H25	12,05	5,51	6,01	6,54	6,04	4,55	4,96	7,50	7,09
H26	9,75	9,35	9,28	0,40	0,47	8,81	8,72	0,94	1,03
H27	7,46	7,76	7,66	-0,30	-0,20	7,38	7,26	0,08	0,20
H28	7,66	5,74	6,03	1,92	1,63	5,72	6,04	1,94	1,62
H29	7,61	6,06	6,38	1,55	1,23	5,88	6,25	1,73	1,36
H30	7,78	6,84	6,99	0,94	0,79	6,76	6,95	1,02	0,83
H31	7,74	6,68	6,50	1,06	1,24	6,81	6,56	0,93	1,18
H32	7,34	5,23	5,67	2,11	1,67	4,94	5,44	2,40	1,90
H33	7,56	5,98	6,30	1,58	1,26	5,74	6,13	1,82	1,43
H34	7,73	6,52	6,76	1,21	0,97	6,49	6,7	1,24	1,03
H35	3,88	2,73	2,97	1,15	0,91	1,74	2,03	2,14	1,85
H36	3,88	2,73	2,97	1,15	0,91	1,74	2,03	2,14	1,85
H37	3,88	3,39	3,52	0,49	0,36	2,73	2,82	1,15	1,06
H38	4,09	2,82	3,02	1,27	1,07	2,06	2,33	2,03	1,76
H39	4,09	2,82	3,02	1,27	1,07	2,05	2,32	2,04	1,77
H40	7,37	5,95	6,26	1,42	1,11	5,73	6,09	1,64	1,28
H41	7,35	5,77	5,96	1,58	1,39	5,56	5,77	1,79	1,58
H42	7,35	5,77	5,96	1,58	1,39	5,56	5,77	1,79	1,58
H43	7,37	5,95	6,26	1,42	1,11	5,73	6,09	1,64	1,28

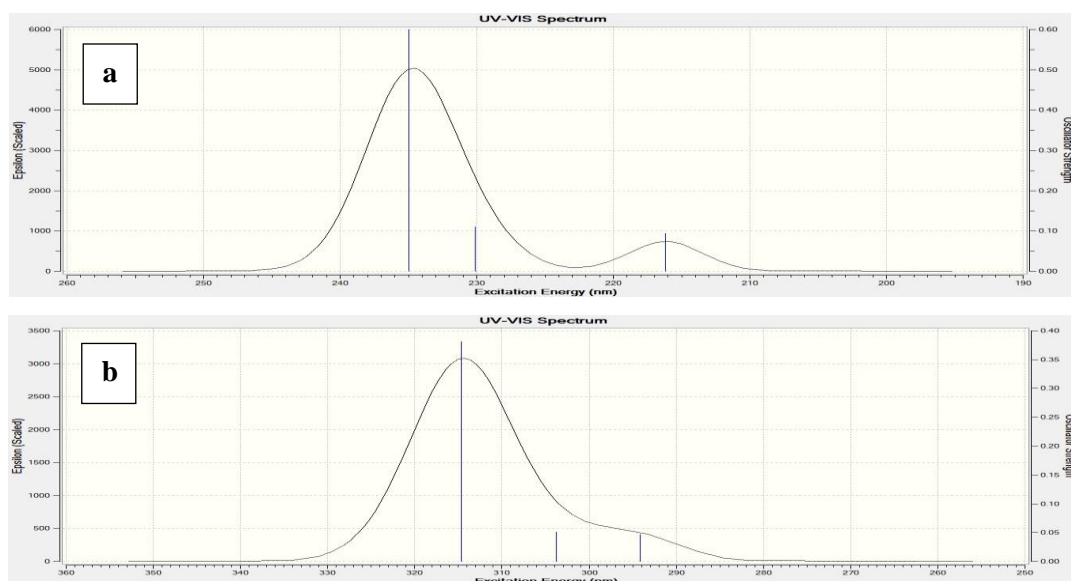


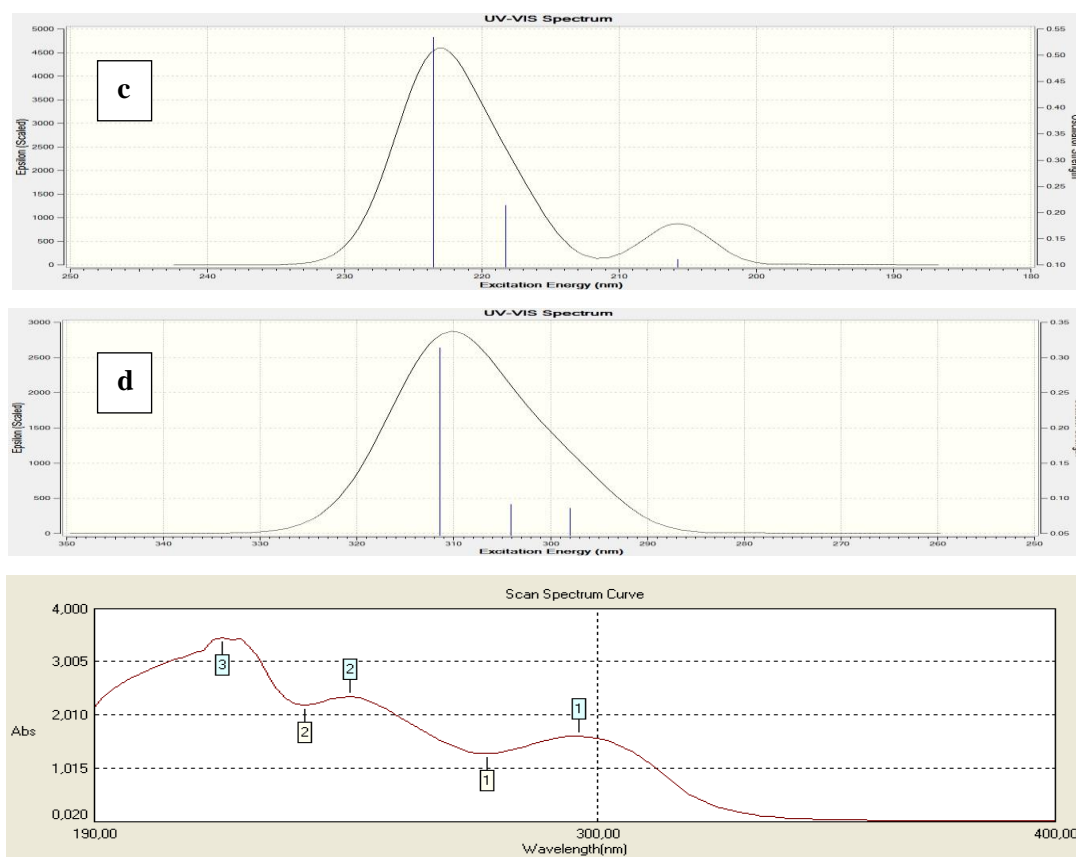


**Figure 3.**  $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR chemical shifts values of titled compound with 6-311G(d) ve 3-21G/B3LYP and HF (gas/DMSO).

### 3.4.UV-vis. Spectral Values

The oscillator strengths ( $f$ ), absorption wavelengths ( $\lambda$ ) and excitation energies of UV–Vis electron absorption spectroscopy (in ethanol solvent) of the titled compound have been performed by B3LYP/HF strategies with 6-311G(d) and 3-21G levels. The experimental absorption wavelengths of titled compound have been exhibited as 296, 246 and 222, 218 nm (Medetalibeyoğlu 2015). The UV-vis. spectral values of titled compound have been calculated by TD-DFT/HF methods (in the ethanol). The wavelength, excitation energy, oscillator strength in ethanol of titled compound have been shown in Figure 4.





Experimental (nm)	$\lambda$ (nm)		Excitation Energy (eV)		$f$ (osillatör strengths)	
	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G
296.00	234.95/314.66	223.50/311.142	5.2771/3.9402	5.5475/3.9813	0.5996/0.3808	0.5346/0.3140
246.00	230.09/303.75	218.28/304.07	5.3885/4.0818	5.6799/4.0775	1.1098/0.0506	0.2134/0.0912
222.00	216.16/294.10	205.74/297.98	5.7356/4.2157	6.0262/4.1608	0.0933/0.0463	0.1106/0.0861

**Figure 4.** The wavelength ( $\lambda$ ), excitation energy and oscillator strengths ( $f$ ) and UV-vis Spectrums.

### 3.5. Frontier Molecular Orbital Analysis, Dipole Moment, Total Energy, Electronic Thermodynamics Properties

Frontier molecular orbitals (FMO) give information about the electronic transitions, kinetic stability, optical and electric properties (Fukui, 1982). The HOMO-LUMO energy values of titled compound were calculated with two computational levels and these values were found as 10.826/4.243 e.V (HF/B3LYP (6-311G(d)) and 10.881/6.062 (HF/B3LYP (3-21G)) e.V (Figure 5). The electron affinity (A), global hardness ( $\eta$ )/softness (S), electronegativity ( $\chi$ ), chemical potential ( $\mu$ ), ionization potential (I), chemical potential (Pi) calculated by using HOMO-LUMO energies for the compound were given in Table 8.



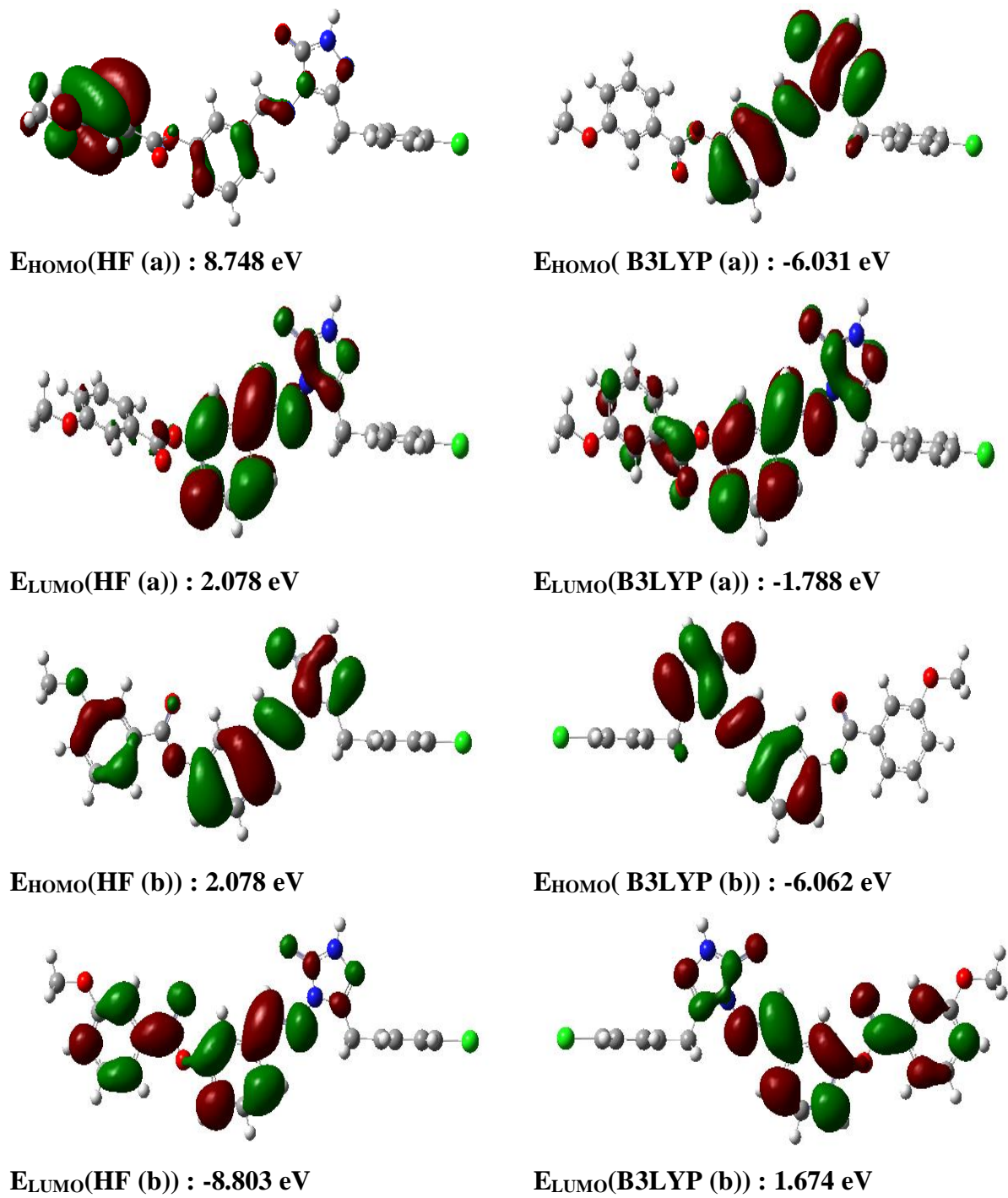


Figure 5. 3D plots of HOMO and LUMO energies of the compound

**Table 8.** Electronic properties of the compound

	HF/B3LYP 6-311G(d)	HF/B3LYP 3-21G
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-8.748/-6.031	-8.803/-6.062
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	2.078/-1.788	2.078/1.674
$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)	10.826/4.243	10.881/6.062
I (eV)	8.748/6.031	8.803/6.062
A (eV)	-2.078/1.788	-2.078/-1.674
$\chi$ (eV)	3.335/3.909	3.363/2.194
$\eta$ (eV)	5.413/2.121	5.441/3.868
S ( $\text{eV}^{-1}$ )	136.792/349.012	136.094/191.422

The dipole moments, total energy values, thermodynamic structure properties (Thermal energy, Zero-Point Vibrational energy (ZPVE), Rotational constants, etc.) of titled compound were carried out by using B3LYP/HF with 6-311G(d) and 3-21G methods and listed in Table 8, 9 and 10. Thermodynamic structure properties (Thermal energy, Zero-Point Vibrational energy (ZPVE), Rotational constants, etc.) were calculated with DFT/HF method and 6-311G(d) and 3-21G basis set at 298.150 °K and under 1 atm. All thermodynamic structure parameters such as entropy, Zero-point vibrational energy, enthalpy, thermal capacity were examined and given in Table 9. The calculated zero-point vibrational energy (ZPVE) values of titled compound were found as 246.31501/265.13393 (B3LYP/HF and 6-311G(d)) and 248.32801/267.75516 (B3LYP/HF and 3-21G) Kcal/mol, respectively. The total thermal energy(E)-entropy(S)-thermal capacity (CV) values of the compound are found as E; 263.831/282.187 Kcal/mol (DFT/HF, 6-311G(d)), 266.073/284.362 (DFT/HF, 3-21G) Kcal/mol, S; 196.064/198.870 (DFT/HF, 6-311G(d)), 192.667/194.721 Cal/mol-K (DFT/HF, 3-21G), CV; 106.826/101.014 Cal/mol-K (DFT/HF, 6-311G(d)), 107.240/98.758 Cal/mol-K (DFT/HF 3-21G).

The total dipole moment values were calculated as 5.9887/5.8098 (HF/B3LYP (6-311G(d))), 5.6547/5.2542 (HF/B3LYP (3-21G)) and all dipole moment values were listed in Table 10.

The calculated total energy values of titled compound were obtained as -874.645 a.u./-879.917 a.u. (HF/B3LYP (6-311G(d))) and -869.598 a.u./-874.874 a.u. (HF/B3LYP (3-21G)) (Table 11).

**Table 9.** The thermodynamics parameters of the compound

Parameters	B3LYP 6-311G(d)	HF 6-311G(d)	B3LYP 3-21G	HF 3-21G
Rotational temperatures (Kelvin)				
A	0.02082	0.01998	0.02045	0.02073
B	0.00127	0.00131	0.00131	0.00133
C	0.00122	0.00127	0.00124	0.00126
Rotational constants (GHZ)				
A	0.43376	0.41632	0.42621	0.43186
B	0.02651	0.02725	0.02733	0.02768
C	0.02550	0.02644	0.02593	0.02626
Thermal Energies E(Kcal/mol)				
Translational	0.889	0.889	0.889	0.889
Rotational	0.889	0.889	0.889	0.889
Vibrational	262.053	280.410	264.295	282.584
Total	263.831	282.187	266.073	284.362
Thermal Capacity CV(cal/mol-K)				
Translational	2.981	2.891	2.981	2.981
Rotational	2.981	2.891	2.981	2981
Vibrational	100.864	95.052	101.278	92.796
Total	106.826	101.014	107.240	98.758
Entropy S(cal/mol-K)				
Translational	44.281	44.281	44.281	44.281
Rotational	38.236	38.214	38.207	38.168
Vibrational	113.547	116.376	117.671	112.272
Total	196.064	198.870	192.667	194.721
Zero-point correction (Hartree/Particle)	0.392528	0.422518	0.395736	0.426689
Thermal correction to Energy	0.420441	0.449694	0.424014	0.453160
Thermal correction to Enthalpy	0.421385	0.450638	0.424958	0.454104
Thermal correction to Gibbs Free Energy	0.328229	0.356148	0.329856	0.361586
Sum of electronic and zero-point Energies	-1906.034383	-1896.501120	-1895.50482	-1885.97203
Sum of electronic and thermal Energies	-1906.006470	-1896.473944	-1895.47655	-1885.94556
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1906.098682	-1896.47300	-1895.47556	-1885.94462
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1895.57070	
Zero-point vibrational energy (Kcal/mol)	246.31501	265.13393	248.32801	267.75516

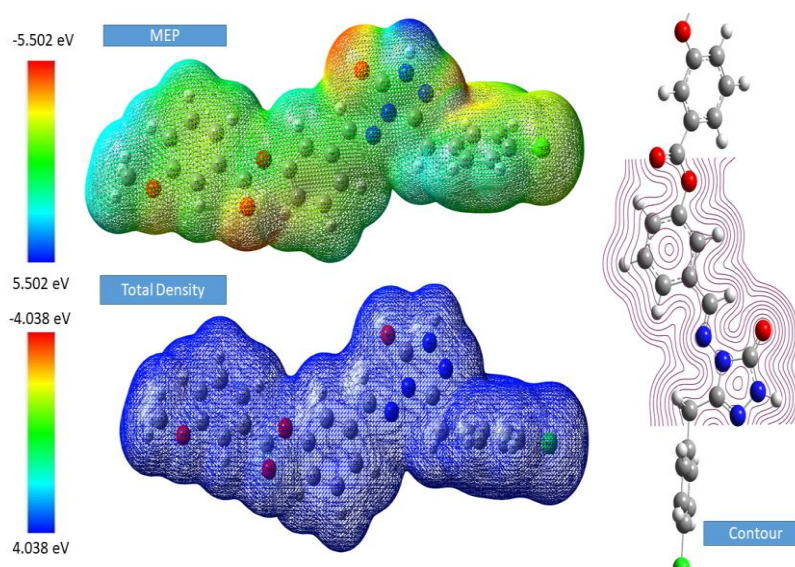
**Table 10.** The dipole moment of the compound

Dipole Moment	HF 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 6-311G(d)	B3LYP 3-21G
$\mu_x$	-4.3029	-3.8842	-4.4915	-4.0223
$\mu_y$	4.1064	4.0148	3.6630	3.3488
$\mu_z$	-0.6977	-0.8776	-0.4041	-0.4621
$\mu_{Toplam}$	5.9887	5.6547	5.8098	5.2542

**Table 11.** The total energy values of the compound

Energy	HF 6-311G(d)	HF 3-21G	B3LYP 6-311G(d)	B3LYP 3-21G
(a.u.)	-874.645	-869.598	-879.917	-874.874

Having studied molecular surfaces of the compound the most high positive area is located on N44-H25 (on hydrogen atom) while the most high negative area is positioned on electronegative oxygen atoms (O48, O50, O51) of the molecule which can be regarded as possible site electrophilic attack (Figure 6).



**Figure 5.** The molecular surfaces of titled compound

#### 4. CONCLUSION

In this work, spectroscopic, electronic and geometric parameters of 3-*p*-chlorobenzyl-4-[3-(3-methoxybenzoxy)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one molecule are calculated by HF/B3LYP with the 6-311G(d) and 3-21G levels. The vibrational frequencies and spectrums were obtained with the same methods and levels. All vibrational frequencies was found as positive. It are shown that titled compound was stable. The FT-IR, UV-vis and  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR spectral values are found to be very compatible with the experimental spektral values. Evaluated  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR isotropic shift ratios between theoretical and experimental values (Medetalibeyoğlu, 2015) were observed a linear correlation and the best  $R^2$  value is 0.9932 for  $^{13}\text{C}$ -NMR isotropic shift ratio that obtained with DFT/6-311G(d) method in DMSO solvent. The experimental spectroscopic values are compared with obtained spectroscopic parameters. Also, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO),  $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$  energy gap ( $\Delta E$ ), bond angles, mulliken charges, bond lengths, electronic parameters, thermodynamics properties, dipole moments, total energy were calculated with different methods and levels. Obtained and experimental spectral values were compared with each other and all spectral values appeared a reasonably great agreement.

#### REFERENCES

- Akın Ş., Demir E.A., Colak A., Kolcuoglu Y., Yildirim N., Bekircan O. (2019). Synthesis, biological activities and molecular docking studies of some novel 2,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazole-3-one derivatives as potent tyrosinase inhibitors. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 280-286.

- Akyıldırım O., Gökçe H., Bahçeli S., Yüksek H. (2016). Theoretical and spectroscopic (FT-IR, NMR and UV-Vis.) characterizations of 3-*p*-chlorobenzyl-4-(4-carboxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one molecule. *Journal of Molecular Structure*, 1127, 114-123.
- Beytur M., Manap S., Özdemir, G., Gürsoy Kol, Ö., Aytemiz, F., Alkan, M., Yüksek, H., Preparation of Some New Bis-[4-(3-alkyl/aryl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-azomethinphenyl] Phtalate Derivatives with Their Antioxidant and Antimicrobial Activities. *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*, 10 (1), 426-436.
- Boursas, F., Berrah, F., Kanagathara, N., Anbalagan, G. & Bouacida, S. (2019). XRD, FT-IR, FT-Raman spectra and ab initio HF vibrational analysis of bis (5-amino-3-carboxy-1*H*-1,2,4-triazol-4-ium) selenate dihydrate. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 532-541.
- Cui D., Li Z., Song G., Qian X. (2002). Synthesis and biological activities of *N*-(1,2,4-triazole-4-yl)-*N'*-(fluorine-containing-phenyl)carbamimidothioates. *Journal of Fluorine Chemistry*, 115(1), 79-82.
- Du H., Fan Z., Yang L., Bao X. (2018). Synthesis and Antimicrobial Activities of Novel 1, 2, 4-Triazole-acyl-hydrazone Derivatives Containing the Quinazolin-4-one Moiety. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 8(2), 531-538.
- Fukui K., Yonezawa T., Shingu H.J. (1952). A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*. 20, 722-725.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Foresman Farkas J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J. Fox D.J. (2010). Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT,
- Gao F., Wang T., Xiao J., Huang G. (2019). Antibacterial activity study of 1,2,4-triazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 173, 274-281.
- Irak Z.T., Beytur M. (2019). 4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Antioksidan Aktivitelerinin Teorik Olarak İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1), 512-521.
- Jiao S., Wang, Z., Zhao Q., n Yu, W., Chang J. (2018). Synthesis of fused 3-amino-1,2,4-triazoles via sequential addition of aryl hydrazines to isothiocyanates and I<sub>2</sub>-mediated cyclodesulfurization. *Tetrahedron*, 74(24), 3069-3073.
- Ocak N., Çoruh U., Kahveci B., Şaşmaz S., Vazquez-Lopez E.M., Erdönmez A. (2003). 1- Acetyl-3-(*p*-chlorobenzyl)-4-(*p*-chlorobenzylidenamino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section E*. 59(6), 750-752.

- Özdemir G., Kotan G., Yüksek H., (2018). Theoretical Investigation of Spectroscopic, Electronic and Thermodynamic Properties of [2-Methoxy-4-(3-methyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one-4-yl)-azomethinphenyl] Acetate Molecule. *Asian Journal of Chemical Sciences*, 4, 1-12.
- Özil M., Balaydın H.T. Şentürk M. (2019). Synthesis of 5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one's aryl Schiff base derivatives and investigation of carbonic anhydrase and cholinesterase (AChE, BuChE) inhibitory properties. *Bioorganic Chemistry*, 86, 705–713.
- Kotan G., Yüksek H., (2018). Investigation of Theoretical Properties of Novel 1-(Morpholine-4-yl-Methyl)-3-Methyl-4-(4-Ethoxybenzylidenamino)-4, 5-Dihydro-1H-1, 2, 4-Triazol-5-One Molecule. *International Journal of Pharmaceutical, Chemical & Biological Sciences*, 8(1). 147-156.
- Kukuljan L. and Kranjc K. (2019). 3-(5-Amino-1,2,4-triazole)-1,2,4-oxadiazole: A new biheterocyclic scaffold for the synthesis of energetic materials. *Tetrahedron Letters*, 60, 207–209.
- Madeira C.L., Field A. J., Simonich T.M., Tanguay R. L., Chorover J., Sierra-Alvarez R. (2018). Ecotoxicity of the insensitive munitions compound 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and its reduced metabolite 3-amino-1,2,4-triazol-5-one (ATO). *Journal of Hazardous Materials*, 343, 340-346.
- Mohameda N.G., Shehaa M.M., Hassana H.Y., Abdel-Hafezb L.J.M., Omar F.A. (2018). Synthesis, antimicrobial activity and molecular modeling study of 3-(5-amino-(2H)-1,2,4-triazol-3-yl)-naphthyridinones as potential DNA-gyrase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 81, 599–611.
- Medetalibeyoğlu H., (2015). Bazı yeni 4-[3-(3-metoksibenzoksi)-benzilidenamino]-4,5dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin sentezi, deneysel ve teorik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kars.
- Merrick J.P., Moran D., Radom L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry*, 111(45), 11683-11700.
- Raouf H., Beyramabadi, S.A., Allameh, S., Morsali, A. (2019). Synthesis, experimental and theoretical characterizations of a 1,2,4-triazole Schiff base and its nickel(II) complex. *Journal of Molecular Structure*, 1179, 779-786.
- Saadaoui I., Krichen F., Salah B.B., Mansour R.B., Miled N., Bougatef A., Kossentini M. (2019). Design, synthesis and biological evaluation of Schiff bases of 4-amino-1,2,4-triazole derivatives as potent angiotensin converting enzyme inhibitors and antioxidant activities. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 2019, 344-354.
- Ustabas R., Çoruh U., Sancak K., Ünver Y., Vazquez-Lopez EM. (2007). 1-(benzoylmethyl)-4-[(2,4-dichlorobenzylidene)amino]-3-(2-thienylmethyl)4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section E*. 63, 2982- 3051.
- Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8251-8260.
- Yüksek H., Akyıldırım, O., Yola M.L., Gürsoy-Kol Ö., Çelebier M., Kart, D. (2013). Synthesis, *In Vitro* Antimicrobial and Antioxidant Activities of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives. *Archiv der Pharmazie*, 346 (6), 470-480

## 2,3,4-Trihidroksibenzoik Asit Molekülünün Konformasyon, Titreşim, Geometrik ve Eletronik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplanması

Güventürk UĞURLU

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

Araştırma Makalesi  
Research Article

Fizik  
Physics

Geliş Tarihi/Received  
18.10.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
17.12.2019

**Öz:** 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün temel hal geometrisini elde etmek için, molekülün potansiyel enerji yüzeyi C2-C1-C7-O5 ve C3-C2-O1-H iki dihedral açının fonksiyonu olarak, yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT/B3LYP yöntemi ile 6-31G baz seti kullanılarak elde edildi. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki en düşük enerjili konformasyonların geometri optimizasyon hesaplamaları yapılarak, molekülün temel hal geometrisi saptandı. Bu yapı kullanılarak, molekülün geometrisi, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerjileri, harmonik titreşim dalga sayıları, lineer optik özellikler (polarizebilite) ve lineer olmayan optik özellikleri (NLO) (hiperpolarizebilite) Gaussian 09W programı kullanılarak incelendi. Çalışılan molekülün yapısal ve elektronik özellikleri, ab initio Hartree Fock (HF) metodu ve yoğunluk fonksiyoneli DFT/B3LYP metodu 6-311++G(d,p) taban kümesi kullanılarak incelendi. Molekülün  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerji değerleri kullanılarak, enerji aralığı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) ve elektronik (elektronegativite, kimyasal yumuşaklık ve sertlik özellikleri) belirlendi. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün titreşim modlarının işaretlenmesi toplam enerji dağılımı (TED) VEDA4f programında hesaplandı. Molekülün denge durumu (taban hali) enerji aralığı değerleri sırasıyla, B3LYP/6-311++ G(d,p) metodu ile 4.72 ve HF/6-311++G(d,p) metodu ile 9.95 eV olarak hesaplandı. Her iki metotta hesaplanan 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün yapısal parametreleri, moleküle ilgili daha önce yapılmış deneysel çalışma verileri ile karşılaştırıldı ve yapısal parametreler arasında iyi bir uyum olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit, Potansiyel enerji yüzeyi, NLO Özellikleri, DFT/B3LYP, HF

## Quantum Chemical Calculation of Conformation, Vibration, Geometric and Electronic Properties of 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid Molecule

**Abstract:** To obtain the ground state geometry of the 2,3,4-Trihydroxybenzoic acid molecule, potential energy surface of the molecule as a function of the two main dihedral angles, C2-C1-C7-O5 and C3-C2-O1-H, was obtained by using the density functional theory DFT/B3LYP method with 6-31G.basis set. The geometry optimization calculations of the lowest energy conformations on the potential energy surface were made and the ground state geometry of the molecule was determined. Using this structure, the geometry of the molecule, the highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO), harmonic

vibration waves, linear optical properties (polarizability) and nonlinear optical properties (NLO) (hyperpolarizability) values has been examined using Gaussian 09W program. Structural and electronic properties of the studied molecule were examined using ab initio Hartree Fock (HF) method and density functional DFT/B3LYP method using 6-311++G (d,p) the base set. The energy range ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) and electronics (electronegativity, chemical softness and hardness properties) of the molecule were determined using  $E_{HOMO}$  and  $E_{LUMO}$  energy values of the molecule. The total energy distribution (TED) of the 2,3,4-trihydroxybenzoic acid molecule was calculated in VEDA4f program. The energy gap values of ground state geometry of the molecule were calculated as 4.72 with B3LYP/6-311++G(d, p) and 9.95 eV at HF/6-311++G(d,p) methods, respectively. The structural parameters of the 2,3,4-trihydroxybenzoic acid molecule calculated in both methods were compared with the previous experimental data on the molecule and a good agreement was found between the structural parameters.

**Keywords:** 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid, Potential energy surface, NLO Properties, DFT/B3LYP, HF

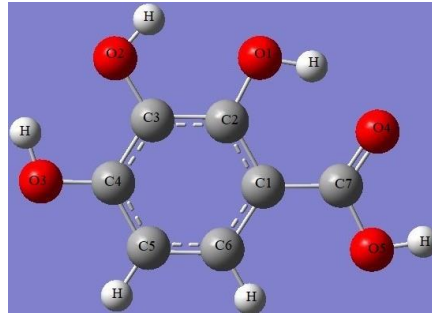
---

## 1. GİRİŞ

Hidroksibenzoik asitler, ilgili esterler ve türevleri birçok bitkide (fasulye ve sarımsak gibi) önemli oranda bulunmaktadır (Kodama et al., 2007) ve antioksidan aktivitelerinden dolayı birçok çalışmaya konu olmuşlardır. 3,4,5-Trihidroksibenzoik asit ilaç endüstrisinde yaygın kullanımı olan önemli bir hammaddedir (Shete and Chitanand, 2015). Ayrıca, antioksidan ve antikanser aktiviteye sahip olan 3,4,5-Trihidroksibenzoik asit temel olarak bir antibakteriyel madde olan trimetoprimin üretiminde kullanılan bir fenolik bileşiktir (Cuvelier et al., 1992; Rice-Evans et al., 1996; Natella et al., 1999). Hidroksibenzoik asitler kendi aralarında ve birçok metal iyonları ile hidrojen bağı yaparak çeşitli kompleksleri elde edilmiştir (Kiss et al., 1994). Bu moleküllerin kararlı ve düzenli bir yapıya sahip olmaları birbiriyle bağ yapabilen fonksiyonel gruplara sahip olmalarındandır. 3,4,5-Trihidroksibenzoik asit molekülü fonksiyonel grup olarak karboksil grubu (-COOH) ve üç adet hidroksil (-OH) grubu içeren organik bileşiktir. Bu gruplar sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda molekülün kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemekte etkilidirler. Hidroksil grupları O-, N-, ve S- grupları ile hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahiptir. Katekol ve pirogallol tipi hidroksibenzoik asitlerin radikal temizleyici reaksiyonu tipik olarak başlangıçta hızlı ve ardından yavaş olan iki farklı basamak içerir (Kawabata et al., 2002; Kimura et al., 1999). Litareturde, bazı hidroksibenzoik asitleri ile ilgili birçok molekül sentezlenerek bunların yapıları çözülmüştür. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit dihidrat molekülünün yapısı (Prior et al., 2010), 2,3,4-trihidroksibenzoik asit esterinin (Kodama et al., 2007) ve 2,3,4-trihidroksibenzoik asit (Li et al., 2012) moleküllerinin yapıları incelenmiştir. Bu çalışmada, moleküler düzeyde yalnızca kristal yapısı çözülen 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit



molekülünün konformasyon analizi, yapısal parametreleri (bağ uzunluğu, bağ ve torsiyon açıları), dipol moment ( $\mu$ ), harmonik titreşim dalgasayıları, polarizebilite ( $\alpha$ ), lineer olmayan optik (NLO) özellikleri (hiperpolarizebilite ( $\beta$ )), en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( $E_{\text{HOMO}}$ ), en düşük boş molekül orbital enerjileri ( $E_{\text{LUMO}}$ ) ve enerji aralığı ( $\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) değerleri DFT/B3LYP ve HF metodları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplandı. Bu çalışmada elde edilen verilerin bundan sonraki hidroksibenzoik asit bileşikleri ile ilgili yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün numaralandırılmış optimize durumu Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün numaralandırılmış optimize şekli

## 2. MATERYAL VE METOT

Çalışmada; 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi DFT/B3LYP metodu ve 6-31G taban seti kullanılarak hesaplandı. Molekülün potansiyel enerji yüzeyi tarandıktan sonra elde edilen düşük enerjili konformasyonları DFT/Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) (Becke et al., 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee et al., 1988; Becke, 1993) oluşan B3LYP teori seviyesinde ve Hartree Fock metodları ve 6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak optimize edildi. Molekülün en kararlı yapısı belirlendikten sonra, her iki modelde titreşim frekansları dipol moment ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ), hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri ve  $\Delta E_g$  hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda; polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden polarizebilite;

$$\alpha = \left(\frac{1}{3}\right) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1)$$

Hiperpolarizebilite;

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (2)$$

Eşitlikleri ile hesaplandı

Molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri aşağıdaki denklemlerde kullanılarak;

$$\text{İyonizasyon potansiyeli} \quad I = -E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

$$\text{Elektron ilgisi} \quad A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4)$$

$$\text{Elektronegatiflik;} \quad X = (I + A) / 2 \quad (5)$$

$$\text{Kimyasal sertlik} \quad \eta = (I - A) / 2 \quad (6)$$

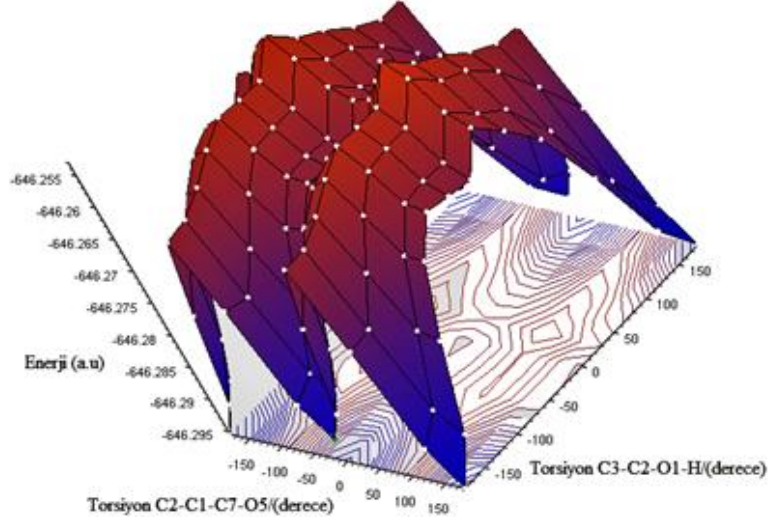
$$\text{Kimyasal yumuşaklık} \quad S = 1 / 2 \eta \quad (7)$$

gibi parametreler hesaplandı (Pearson, 1986).

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Konformasyonel analiz

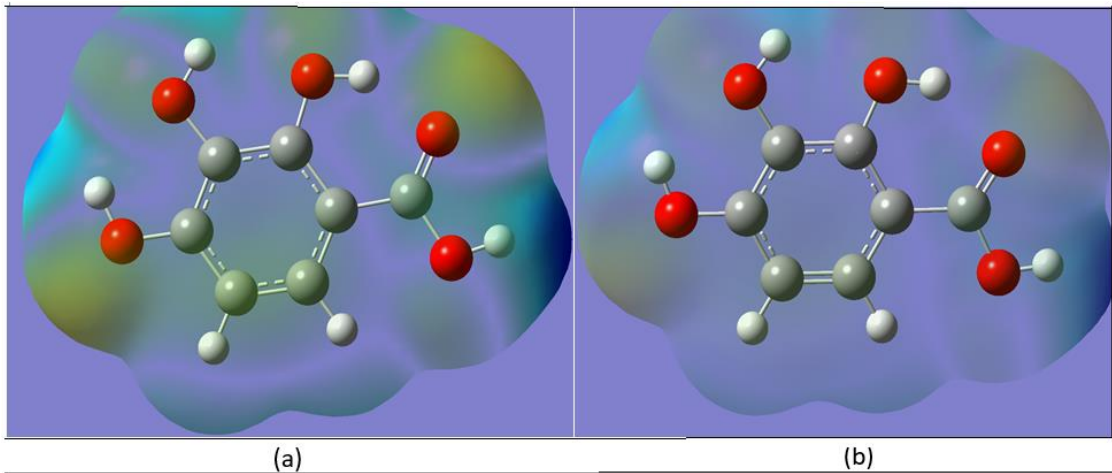
2,3,4-trihidroksibenzoik asit molekülünün üç boyuttaki (3D) yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 (Dennington et al., 2009) görüntüleme paket programında çizilerek Gaussian 09 Rev B.01 paket programına (Frisch et al., 2010) giriş verisi olarak kullanıldı. Molekülün üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyi (PES) C2-C1-C7-O5 ve C3-C2-O1-H dihedral açılarının fonksiyonu olarak DFT/B3LYP teori seviyesinde 6-31G temel seti kullanılarak yapıldı. Potansiyel enerji yüzeyi hesaplamasında, C2-C1-C7-O5 ve C3-C2-O1-H dihedral açıları 0° den 360° ye kadar 30° lik aralıklarla değiştirilerek toplam 169 noktada potansiyel enerji hesaplatılarak elde edilen potansiyel enerji yüzeyi Şekil 2’de verildi. Potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki mavi renkli düşük enerjili konformasyonlarının; moleküldeki fenil halkası ve fonksiyonel grupların (-COOH ve -OH) düzlemsel olduğu yapılara karşılık geldiği, bu durumda molekülün düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadırlar. PES üzerindeki düşük enerjili dört konformasyon tekrar her iki metot ile optimize edilerek molekülün taban durum geometrisi belirlendi.



Şekil 2. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün potansiyel enerji yüzeyi

### 3.2. Elektrostatik Potansiyel Haritası

Elektrostatik potansiyel, moleküler bir sistemdeki atomlar üzerindeki yükler ile birim pozitif yük arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanır. Dolayısıyla kimyasal reaksiyonların belirlenmesinde önemli bir faktördür (Poltzer et al., 2002). Elektrostatik potansiyel enerji haritası üzerindeki kırmızı bölgeler; (-) yüklü elektrostatik potansiyelli bölgeleri, mavi bölgeler ise; (+) yüklü elektrostatik potansiyel bölgeleri temsil ederler (Cramer, 2004). Moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritasının üzerinde bulunan en negatif bölgeler elektrofilik atağa en yatkın, en pozitif bölgeler ise nükleofilik atağa en yatkın bölge olduğu şeklinde yorumlanabilir (Levine, 2000). 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülüne ait moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi haritası sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/6-311++G(d,p) Şekil 3 (a) ve (b) ile verilmiştir.



Şekil 3. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün elektrostatik potansiyel yüzeyi

### 3.3. Geometrik Optimizasyon

Konformasyon analizi sonucunda, molekülün minimum enerjili geometrik yapısı B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) metot ile simetri sınırlaması olmaksızın optimize edilmiş olup, hesaplanan geometrik parametreler, molekülün deneysel sonuçları (Li et al., 2012) ile karşılaştırmalı olarak Tablo 1’de verildi. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/6-311++G(d,p) deneysel değerler; C1-C7 bağ uzunluğu 1.4567/1.466/1.457 (3) Å; C2-O1 bağ uzunluğu 1.3517/1.3351/1.365 (3) Å; C3-O2 bağ uzunluğu 1.3699/1.357/1.381 (3) Å; C4-O3 bağ uzunluğu 1.3542/1.3344/1.355 (2) Å; C7-O4 bağ uzunluğu 1.2294/1.1993/1.237 (3) Å; C7-O5 bağ uzunluğu 1.3483Å/1.3212/1.317 (3) Å; C1-C6-C5 bağ açısı 121.1/121.3/120.9°; C1-C7-O4 bağ açısı 124.2/124.3/122.7°; C1-C7-O5 bağ açısı 115.1/114.7/115.3°; O4-C7-O5 bağ açısı 120.7/121.0/122.0° ; C2-C1-C7-O4 dihedral açısı 0.0/0.0/2.3°; C6-C1-C7-O4 dihedral açısı 180.0/-180.0/-179.6° olarak elde edildi.

**Tablo 1.** 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün seçilmiş yapı parametreleri

Atomlar	Bağ uzunluğu/Å			Bağ açısı(°)				Torsiyon açısı(°)			
	DFT	HF	DEN <sup>a</sup>	Atomlar	DFT	HF	DEN <sup>a</sup>	Atomlar	DFT	HF	DEN <sup>a</sup>
C1-C2	1.4131	1.3993	1.407 (3)	C1-C2-O1	124.3	124.8	123.35	C6-C1-C2-C3	0.0	0.0	0.1
C1-C6	1.4086	1.399	1.404 (3)	C3-C2-O1	115.9	115.4	115.9	C6-C1-C2-O1	180.0	-180.0	-178.9
C1-C7	1.4567	1.466	1.457 (3)	C2-C3-C4	120.4	120.4	119.9	C7-C1-C2-C3	180.0	-180.0	178.2
C2-C3	1.3933	1.3841	1.384 (3)	C2-C3-O2	121.9	122.0	122.06	C7-C1-C2-O1	0.0	0.0	-0.8
C2-O1	1.3517	1.3351	1.365 (3)	C4-C3-O2	117.7	117.6	118.08	C2-C1-C6-C5	0.0	0.0	-0.1
C3-C4	1.3935	1.3803	1.382 (3)	C3-C4-O3	120.2	120.4	121.2	C7-C1-C6-C5	180.0	180.0	-178.2
C3-O2	1.3699	1.357	1.381 (3)	C5-C4-O3	119.6	119.2	118.4	C2-C1-C7-O4	0.0	0.0	2.3
C4-C5	1.4016	1.3938	1.391 (3)	C4-C5-C6	119.6	119.3	120.4	C6-C1-C7-O4	180.0	-180.0	-179.6
C4-O3	1.3542	1.3344	1.355 (2)	C1-C6-C5	121.1	121.3	120.9	C6-C1-C7-O5	0.0	0.0	-
C5-C6	1.381	1.3705	1.376 (3)	C1-C7-O4	124.2	124.3	122.7	C1-C2-C3-C4	0.0	0.0	-
C7-O4	1.2294	1.1993	1.237 (3)	C1-C7-O5	115.1	114.7	115.3	O1-C2-C3-O2	0.0	0.0	0.7
C7-O5	1.3483	1.3212	1.317 (3)	O4-C7-O5	120.7	121.0	122.0	O2-C3-C4-O3	0.0	0.0	-2.0
R <sup>2</sup>	0.9482	0.9482							0.9999	0.9999	

(<sup>a</sup>; (Li et al., 2012))

Molekül geometrisinin deneysel ve teorik değerleri arasındaki uyumu görmek için lineer regresyon analizi yapıldı ve determinasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) çizelgenin sonunda verildi. Her iki yöntemle hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel olarak elde edilen bağ uzunlukları için determinasyon katsayısı eşit olup (R<sup>2</sup>= 0.9482) ve dihedral açılar içinde determinasyon katsayısı eşit olup (R<sup>2</sup>= 0.9999) olarak belirlendi. Molekülün teorik değerleri ile deneysel sonuçlar karşılaştırılarak uyumluluk saptanmıştır. Ancak, molekül geometrisinin teorik ve deneysel sonuçlar arasında bazı farklılıklar olduğu da gözükmemektedir. Deneysel değerlerden olan sapmaların deneysel ortamla (katı fazında), teorik çalışma (gaz fazında) olmasından

kaynaklandığı düşünülmesiyle birlikte teorik çalışmalarda molekül izole bir ortama sahip iken deneysel çalışma ortamları izole değildir.

### 3.4. Elektronik, Lineer ve Lineer Olmayan Özellikler

2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün temel hal geometrisinin temel durum enerjisi, dipol momenti ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ) ve hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) metotları ile hesaplandı ve sonuçlar Tablo 2’de verildi. Ayrıca, molekülün hesaplanmış HOMO ve LUMO enerji değerlerinden elde edilen; elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, enerji aralığı, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik özellikleri hesaplanarak Tablo 3’ de verildi. Molekülün kararlı yapısının dipol momenti sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) /HF/6-311++G(d,p) 0.75/ 1.14 D olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 2.** 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün elektronik, HOMO, LUMO enerji, dipol moment, polarizebilite, hyperpolarizebilite,  $\Delta E_g$  değerleri

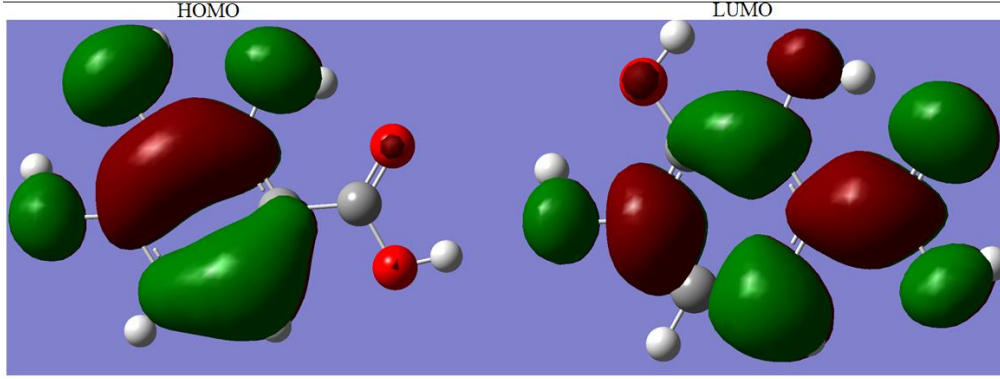
Metot	Electronic Energy (a.u)	$\mu$ (D)	$\alpha$ (a.u)	$\beta$ (a.u)	$E_{HOMO}$ (a.u)	$E_{LUMO}$ (a.u)	$\Delta E_g$ (eV)
B3LYP	-646.706572556	0.75	104.38	953.51	-0.237623	-0.064321	4.72
HF	-643.097343586	1.14	90.33	549.58	-0.326665	0.038947	9.95

Polarizebilite değerleri 104.38/90.33 a.u ve hiperpolarizebilite 953.51/549.58 a.u olarak hesaplandı Molekülün B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan dipol moment HF/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan değerden küçük olmasına karşılık hesaplanan polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri bu durumun tersidir.

**Tablo 3.** 2, 3, 4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün elektronik özellikleri

		Hatree	eV	kcal/mol	KJ/mol
	LUMO	-0.064321	-1.75022	-40.3616	-168.875
	HOMO	-0.237623	-6.46589	-149.109	-623.879
<b>A</b>	Elektron ilgisi	0.064321	1.75022	40.3616	168.875
<b>I</b>	İyonlaşma potansiyeli	0.237623	6.46589	149.109	623.879
$\Delta E$	Enerji Aralığı	0.173302	4.71567	108.748	455.004
$\chi$	Elektronegatiflik	0.150972	4.10805	94.7354	396.377
<b>S</b>	Kimyasal yumuşaklık	0.0433	1.17892	27.1869	113,751
<b><math>\eta</math></b>	Kimyasal sertlik Kimyasal	0.086651	2.35783	54.3738	227.502

Molekülün B3LYP/6-31++G(d,p) metodunda hesaplanan en yüksek dolu moleküler orbitale HOMO ve En düşük boş moleküler orbitale LUMO' ya ait üç boyutlu orbital yüzeyleri Şekil 4. de verilmiştir



Şekil 4. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün en yüksek dolu ve en düşük boş orbitallerinin üç boyutlu (3D) çizimi

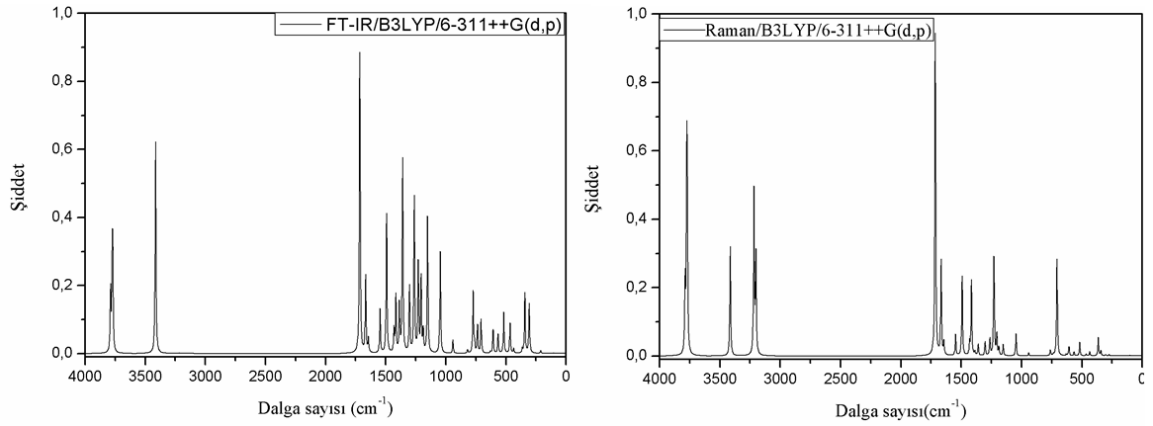
### 3.5. Titreşimsel Analiz

2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülü 18 atoma sahip olduklarından dolayı düzlem içi ve dışı olmak üzere 48 titreşim frekansına sahiptir. Bu çalışmada molekülünün titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplandı. B3LYP/6-311++G(d,p) modelinde hesaplatılan titreşim modun, potansiyel enerji dağılımı VEDA programında (Jamroz, 2004) işaretlenmeleri yapıldı. B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen titreşim frekansları 0.983 (Sundaraganesana et al., 2005) ile HF/6-311++G(d,p) 0.906 skala faktörleri ile çarpılarak uyumlu hale getirildi. Molekülün her iki yöntemi ile elde edilen titreşim modları Tablo 4.'de verildi.

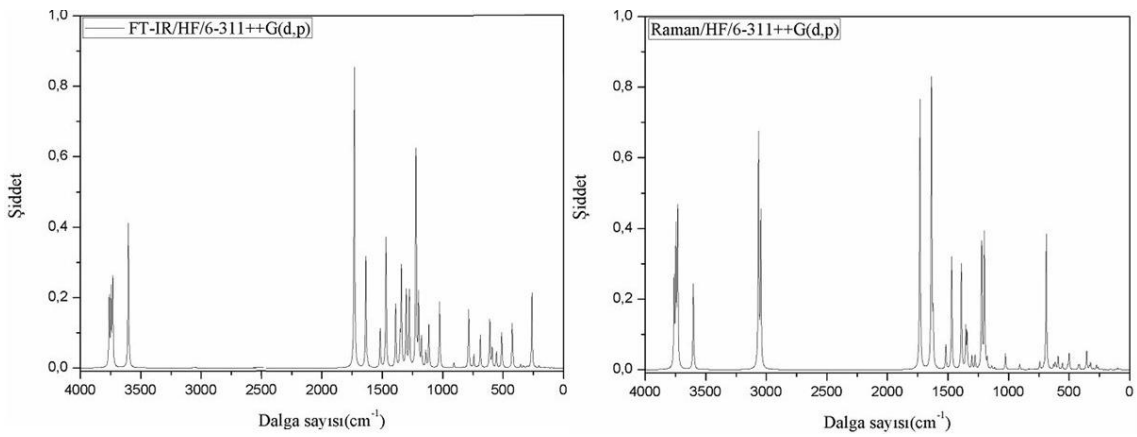
Ayrıca, B3LYP/6-311++G (d,p) ve HF/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanan FT-IR ve Raman spektrumları sırasıyla şekil 5 ve 6'da verildi. Molekülün her iki yöntemle hesaplatılan titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi. Fenil halkasına bağlı O-H gerilme titreşimleri; sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p) / HF/6-311++G(d,p); yaklaşık 3628-3611/3764-3735  $\text{cm}^{-1}$  aralığında; Karboksil grubunun O-H gerilme titreşimi 3270/3606  $\text{cm}^{-1}$ ; fenil halkası C-H gerilme titreşimleri 3081-3066/3067-3048  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplandı. Molekülün karakteristik titreşim bantlarından olan karbonil grubunun O=C bandının simetrik gerilme titreşimi sırasıyla 1642/1733  $\text{cm}^{-1}$  olarak belirlendi.

**Tablo 4.** Molekülün 6-311++G(d,p) 'de hesaplanmış dalga sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ )

HF/( $\text{cm}^{-1}$ )		B3LYP/( $\text{cm}^{-1}$ )		$\nu$ =gerilme $\delta$ = düzlem içi bükülme $\tau$ = düzlem dışı bükülme
Skalasız	Skalalı	Skalasız	Skalalı	Titreşim Modları
4150.9	3764.9	3787.8	3628.8	$\nu\text{O1H}(44)$ $\nu\text{O2H}(53)$
4134.6	3750.1	3774.3	3615.8	$\nu\text{O2H}(46)$ $\nu\text{O3H}(49)$
4118.9	3735.8	3770.1	3611.8	$\nu\text{O5H}(99)$
3975.8	3606.0	3413.7	3270.3	$\nu\text{O1H}(51)$ $\nu\text{O3H}(47)$
3382.0	3067.5	3216.8	3081.7	$\nu\text{C6H}(92)$
3361.3	3048.7	3200.8	3066.4	$\nu\text{C5H}(92)$
1910.9	1733.2	1714.7	1642.7	$\nu\text{O4}=\text{H}(61)$ $\nu\text{C1-C6}(10)$
1806.1	1638.2	1665.9	1637.6	$\nu\text{C2C3}(54)$
1791.3	1624.7	1642.9	1615.0	$\nu\text{C4C3}(36)$ $\delta\text{HO2C3}(10)$ $\delta\text{C6C5C4}(10)$
1675.4	1519.6	1545.9	1519.7	$\nu\text{C6C5}(10)$ $\nu\text{C1C6}(10)$ $\nu\text{H5C6}(26)$
1621.9	1471.1	1491.8	1466.5	$\nu\text{C7C1}(11)$ $\delta\text{C6C5C4}(24)$
1533.7	1391.1	1430.4	1406.0	$\nu\text{C5C4}(24)$ $\nu\text{C1C6}(13)$ $\delta\text{HO3C4}(28)$
1493.0	1354.2	1414.8	1390.7	$\nu\text{C5C4}(19)$ $\nu\text{C7C1}(12)$ $\delta\text{HO5C7}(10)$
1481.2	1343.5	1385.3	1361.7	$\nu\text{O5C7}(24)$ $\delta\text{HO1C2}(15)$ $\delta\text{HO2C3}(10)$ $\delta\text{H5C6}(23)$
1437.6	1303.9	1358.5	1335.4	$\nu\text{O1C2}(13)$ $\delta\text{HO2C3}(14)$ $\delta\text{HO3C4}(21)$ $\delta\text{H5C6}(11)$
1408.8	1277.7	1301.5	1279.4	$\nu\text{O3C4}(35)$ $\delta\text{HO1C2}(12)$ $\delta\text{C2C3C4}(21)$
1348.1	1222.8	1261.7	1240.2	$\nu\text{O1C2}(23)$ $\delta\text{HO1C2}(14)$
1323.6	1200.5	1228.5	1207.6	$\nu\text{C1C6}(22)$ $\delta\text{HO1C2}(11)$ $\delta\text{HO5C7}(22)$ $\delta\text{HC5C6}(16)$
1298.1	1177.3	1205.0	1184.5	$\nu\text{C5C4}(15)$ $\delta\text{HO2C3}(42)$
1257.6	1140.6	1187.1	1167.0	$\nu\text{C2C3}(14)$ $\nu\text{O3C4}(11)$ $\delta\text{HO1C2}(11)$ $\delta\text{HO5C7}(18)$ $\delta\text{H6C5}(23)$
1229.8	1115.4	1150.9	1131.3	$\nu\text{O3C4}(10)$ $\delta\text{HO5C7}(10)$ $\delta\text{H6C5}(28)$
1131.5	1026.3	1045.2	1027.5	$\nu\text{O2C3}(45)$ $\delta\text{H6C5}(12)$
1073.9	974.0	946.9	930.8	$\delta\text{HC6C5C4}(78)$ $\tau\text{C1C6C5C4}(16)$
1001.3	908.2	939.3	923.4	$\delta\text{O1C2}(30)$ $\delta\text{C2C3C4}(10)$ $\delta\text{C5C4C3}(11)$
917.8	832.5	818.1	804.2	$\tau\text{HC5C6C1}(64)$ $\tau\text{O4C1O5C7}(17)$
866.3	785.7	771.7	758.6	$\tau\text{HC5C6C1}(18)$ $\tau\text{O4C1O5C7}(60)$
818.7	742.6	760.4	747.5	$\nu\text{O3C4}(18)$ $\delta\text{C2C3C4}(34)$
781.4	708.7	735.7	723.2	$\tau\text{HO1C2C1}(31)$ $\tau\text{HO3C4C5}(37)$
760.0	689.3	705.7	693.7	$\nu\text{C6C5}(35)$ $\nu\text{O5C7}(22)$ $\tau\text{O4C7O5}(15)$
693.9	629.4	694.9	683.1	$\delta\text{C6C5C4C3}(16)$ $\tau\text{O3C3C5C4}(56)$
679.5	616.3	629.3	618.6	$\delta\text{O4C7O5}(22)$ $\delta\text{C7C1C6}(11)$ $\delta\text{O5C7C1}(39)$
673.4	610.8	615.7	605.3	$\tau\text{O1C1C3C2}(62)$
652.5	591.8	605.9	595.6	$\nu\text{C7C1}(12)$ $\delta\text{C1C6C5}(19)$ $\delta\text{O4C7O5}(22)$ $\delta\text{O5C7C1}(19)$
612.9	555.9	564.0	554.4	$\delta\text{HO5C7C1}(47)$ $\tau\text{C6C5C4C3}(12)$ $\tau\text{O3C3C5C4}(12)$
564.2	511.7	516.8	508.1	$\nu\text{C4C3}(10)$ $\nu\text{O3C4}(12)$ $\tau\text{C6C5C4C3}(17)$
551.5	500.2	516.7	508.0	$\delta\text{C5C4C3}(35)$ $\delta\text{O1C2C3}(12)$ $\tau\text{HO5C7C1}(48)$
467.9	424.4	464.4	456.5	$\tau\text{HO2C3C2}(61)$ $\tau\text{HO3C4C5}(31)$
459.7	417.0	434.2	426.8	$\delta\text{C5C4C3}(10)$ $\delta\text{O2C3C4}(16)$ $\delta\text{O3C4C5}(35)$
392.2	355.7	363.4	357.3	$\nu\text{C7C1}(11)$ $\delta\text{C1C6C5}(29)$ $\delta\text{O1C2C3}(22)$
366.5	332.4	343.0	337.2	$\nu\text{C6C5C4}(15)$ $\delta\text{O1C2C3}(34)$ $\delta\text{O2C3C4}(13)$
357.0	323.8	341.3	335.4	$\tau\text{HO1C2C1}(34)$ $\tau\text{HO2C3C2}(20)$ $\tau\text{HO3C4C5}(11)$ $\tau\text{O2C2C4C3}(26)$
332.1	301.2	305.4	300.2	$\tau\text{HO1C2C1}(17)$ $\tau\text{HO3C4C5}(10)$ $\tau\text{O2C2C4C3}(48)$
302.6	274.4	297.3	292.2	$\delta\text{O2C3C4}(41)$ $\delta\text{O3C4C5}(38)$
288.6	261.8	273.7	269.0	$\tau\text{C1C6C5C4}(24)$ $\tau\text{C2C3C4C5}(26)$ $\tau\text{O1C1C3C2}(15)$
224.7	203.8	209.4	205.8	$\delta\text{C7C1C6}(57)$ $\delta\text{O5C7C1}(15)$
173.1	157.0	160.7	157.9	$\tau\text{C1C6C5C4}(29)$ $\tau\text{C2C3C4C5}(18)$ $\tau\text{C6C5C4C3}(31)$
110.1	99.8	101.5	99.8	$\tau\text{C2C3C4C5}(32)$ $\tau\text{C7C2C6C1}(37)$
88.5	80.3	89.0	87.5	$\tau\text{C1C6C5C4}(13)$ $\tau\text{O5C7C1C2}(75)$



Şekil 5. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün FT-IR ve Raman spektrumu



Şekil 6. 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün FT-IR ve Raman spektrumu

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün konformasyon analizi yapılarak temel hal geometrisi belirlendi. Molekülün temel hal yapısının yapısal parametreleri, harmonik titreşim dalga sayıları, dipol moment ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ), hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO) değerleri DFT/B3LYP ve HF metotları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, molekülün hesaplanmış  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  enerji değerlerinden elde edilen; elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, enerji aralığı, elektronegatiflik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal sertlik özellikleri hesaplandı. Molekülün her iki yöntemle hesaplatılan titreşim frekanslarında negatif değer görülmedi. Fenil halkasına bağlı O-H gerilme titreşimleri; sırasıyla B3LYP/6-311++G(d,p)/HF/6-311++G(d,p); yaklaşık 3628-3611/3764-3735  $\text{cm}^{-1}$  aralığında; Karboksil grubunun O-H gerilme titreşimi 3270/3606  $\text{cm}^{-1}$ ; fenil halkası C-H gerilme titreşimleri 3081-3066/3067-3048  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır. Molekülün karakteristik titreşim bantlarından olan karbonil grubunun C=O bandının simetrik gerilme titreşimi sırasıyla 1642/1733  $\text{cm}^{-1}$



olarak hesaplandı. Her iki metotta hesaplanan 2,3,4-Trihidroksibenzoik asit molekülünün yapısal parametreleri, literatürdeki verilerle karşılaştırıldı ve yapısal parametreler arasında iyi bir uyum olduğu görüldü.

## KAYNAKLAR

- Becke A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–310.
- Becke A.D. (1993). Density-functional thermochemistry 3. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (7), 5648-5652.
- Cramer C.J. (2004) Essential of computational chemistry, *John Wiley and Sons*, London, 596s.
- Cuvelier M.-E., Richard H., Berset C. (1992). Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: structure-activity relationship. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 56, 324–325
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J. (2009). GaussView. Version 5. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Foresman Farkas J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J. Fox D.J. (2010). Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT,
- Jamroz M.H. (2004). Vibrational Energy distribution Analysis. VEDA4 (Warsaw).
- Kawabata J., Okamoto Y., Kodama A., Makimoto, T., Kasai, T. (2002). Oxidative dimers produced from protocatechuic and gallic esters in the DPPH radical scavenging reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5468-5471.
- Kimura T., Yamamoto S., Ogawa I., Miura, H., Hasegawa, M. (1999). Antioxidant ability of chicoric acid and its analogous compounds. *Nippon Kagaku Kaishi*, 739– 750.
- Kiss T., Micera G., Sanna D., Kozłowski H. (1994). Copper(II) and oxovanadium(IV) complexes of 2,3-dihydroxyterephthalic and 2,3,4-trihydroxybenzoic acids. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3, 347-353.
- Kodama A., Shibano H., Kawabatay J. (2007). Oxidative Dimer Produced from a 2,3,4-Trihydroxybenzoic Ester. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 71 (7), 1731–1734.
- Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G., (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.
- Levine I.N. (2000). Many-Electron Atoms. Quantum New Jersey, 739s.
- Li J.H., Dong F.Y., Yuan X.F., Jiang R.W. (2012). 2,3,4-Trihydroxybenzoic acid 0.25 hydrate. *Acta Crystallographica*, E68, 825–832

- Natella F., Nardini, M., Di Felice M., and Saccini C. (1999). Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: structure-activity relation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1453-1459.
- Pearson R.G. (1986). Proceeding of the National Academy of Sciences; 83, 8440-8441.
- Politzer P., Murray J.S., Concha M.C. (2002). The complementary roles of molecular surface electrostatic potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 88(1) 19-27.
- Prior T.J., Sharp A. J. (2010). The Structure of the Antioxidant 2,3,4-Trihydroxybenzoic Acid Dihydrate. *Journal of Chemical Crystallography*. 40, 630-633.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga, G. (1996). Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20, 933-956.
- Shete H.G., Chitanand M.P. (2015). Bioconversion of Naturally Occurring Tannins into a Value Added Pharmaceutical Intermediate Gallic Acid a New Approach. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(11), 597-604.
- Sundaraganesana N., Ilakiamania S., Saleema H., Wojciechowskib P.M., Michalskab D. (2005). FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2995-3001.

## The Investigation of In Vitro Callus Formation, Regeneration and Micropropagation of Devegülü Hollyhock, a Medicinal Plant

Gül GÖRMEZ<sup>1</sup>, Abdulhamit BATTAL<sup>2,\*</sup>, Musa TÜRKER<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics, 65080, Van, Turkey

<sup>2</sup>Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Biotechnology, 65080, Van, Turkey

<sup>3</sup>Yıldız Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Bioengineering, 34210, İstanbul Turkey

Araştırma Makalesi  
Research Article

Moleküler Biyoloji ve Genetik  
Molecular Biology and Genetics

Geliş Tarihi/Received  
05.11.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
07.12.2019

**Abstract:** Devegülü hollyhock is used by public for the treatment of certain diseases (such as tonsillitis, stomach ulcer, duodenal ulcer, pneumonia, urinary tract infections and alopecia). This study investigated the appropriate protocols for *in vitro* callus formation, regeneration and micropropagation of various explants of 14-day and 28-day old Devegülü seedlings germinated from the seeds in a sterile environment. Different concentrations of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) were used as plant growth regulator and Murashige and Skoog basal medium was used as basic medium. Regenerated plantlets were firstly transferred to rooting medium to promote root formation, after that they were planted into soil. Both of 14-day and 28-day explants produced a higher rate of callus in MS medium including 2,4-D auxin hormone. The regenerated plantlets were obtained from the shoot tip and node explants of 28 days old seedlings after incubation in MS medium for 6 weeks. Direct regeneration from the node and shoot tip was observed in this hormone free medium. Micropropagation rates were 44.4 % and 12.5 % for node and shoot tip explants, respectively. With this study, callus formation, regeneration and micropropagation of the shoot tip and nodes was successfully carried for the first time.

**Keywords:** Devegülü, *In Vitro* Regeneration, Callus, Hollyhock.

### 1. INTRODUCTION

*Alcea kurdica* (Schlecht) Alef. is called Devegülü in Turkey (Güner et al., 2012). It is a perennial herbaceous plant belonging to the genus *Alcea*, called hollyhocks, known for its colourful and splendid flowers belonging to the Malvacea family with its 40 subspecies (Uzunhisarcıklı and Vural, 2012). It is one of the hollyhock species distributed in east of Turkey, north of Iraq, Northwest of Iran at 1750-2500 meters altitude (Uzunhisarcıklı and Vural, 2012). Cowan (1999) reported from Stockwell (1988) and Thomson (1978) that hollyhocks were used by the extinct Neandarthal people who are believed to have survived in

Gül GÖRMEZ : ORCID:<https://orcid.org/0000-0001-6980-4988>

Abdulhamit BATTAL : ORCID:<https://orcid.org/0000-0001-6098-3908>

Musa TÜRKER : ORCID:<https://orcid.org/0000-0003-3195-1119>

Sorumlu Yazar/Corresponding Author E-mail: [abdulhamitbattal@yyu.edu.tr](mailto:abdulhamitbattal@yyu.edu.tr)

Iraq some 60000 years ago, and today they are still used for medicinal purposes. Devegülü plant is used by native population in the treatment of various diseases such as tonsillitis, stomach ulcer, duodenal ulcer, pneumonia, urinary tract infections and alopecia due to its antioxidant (Bouayed et al., 2007) and antimicrobial (Qader and Awad, 2014) properties. Görmez et al., (2019) reported that different vegetation stages affected Devegülü plant's macro and microelement content and protein content. Secondary metabolites isolated from *Alcea* species showed to have no such non-toxic effects as psychoactive and mind-blurring because of low contents of alkaloids, but on the contrary, have antioxidant, antimicrobial, antiviral and liver protective properties on humans and other mammals (Azab, 2017).

Medicinal plants cannot be obtained from the natural environment when needed and in the desired amounts. Plant tissue culture is a method to produce new plants from different explant types (leaf, cotyledon, hypocotyl, root, stem, node and shoot tip etc.) using artificial media including macro and micro-elements for plant growth, plant growth regulators to promote cell division and growth under sterile conditions and controlled environment (Mansuroglu and Gurel, 2001). Continuous and high-quality micropropagation of medicinal plants in tissue culture prevents the extinction and habitat destruction of plants and also keeps them away from the remnants of pesticides that threaten animal and environmental health (Murch et al., 2000).

Although numerous tissue culture and regeneration studies have been conducted with members of the Malvacea family such as *Gossypium hirsutum* L., (Özyiğit et al., 2007), *Hibiscus sabdariffa* (Raoul et al., 2010), *Alcea rosea* (Mubashrah et al., 2012) and *Hibiscus cannabinus* L. (Samanthi et al., 2013), studies on tissue culture of Devegülü (*Alcea kurdica* (Schlecht) Alef.) have not been reported yet.

The aim of this study was to investigate *in vitro* callus formation, regeneration and micropropagation of Devegülü hollyhock which was used as a medicinal plant among public.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Plant Material**

Seeds of Devegülü were collected in August and September 2017 from Van region. Impurities were removed from the seeds. Later they were laid on drying papers. Dried seeds were packaged and stored at +4°C.

## 2.2. Regeneration of the Devegülü Hollyhock

Murashige & Skoog (MS) medium ( $4.40\text{ g L}^{-1}$ ) was used in tissue culture studies. Sucrose ( $30\text{ g L}^{-1}$ ) as the carbohydrate source and plant agar as the gelling agent were added before autoclaving ( $7\text{ g L}^{-1}$ ). The pH of the medium was adjusted to 5.7-5.8 using 1M sodium hydroxide (NaOH) and 1M hydrochloric acid (HCl). The medium was sterilized by keeping under a pressure of 1.5 atmospheres at  $121^\circ\text{C}$  for 20 minutes.

Stock solutions of plant growth regulators (PGR) at  $1\text{ mg mL}^{-1}$  concentrations were prepared and added to nutrient media and poured into  $90\times 15\text{ mm}$  sterile petri dishes. Different concentrations of 2,4- dichlorophenoxy acetic acid were used as plant growth regulators (PGR) to induce callus formation. MS0 ( $0\text{ mg L}^{-1}$  2,4-D), MS1 ( $1\text{ mg L}^{-1}$  2,4-D) and MS2 ( $2\text{ mg L}^{-1}$  2,4-D) were media used in this study. Cultured explants were subcultured biweekly.

Seed sterilization and germination were performed according to the method of Battal et al., (2019). Cotyledon (C-14), cotyledon stem (CS-14), leaf (L-14) and hypocotyls (HP-14) on the 14th day after germination of the Devegülü hollyhock and cotyledon (C-28), hypocotyl (HP-28), shoot tips (ST-28) and nodes (N-28) on the 28th day after germination of the Devegülü hollyhock were used as explant sources.

Regenerated plantlets were transferred into half strength of MS medium in glass jars to induce root formation.  $1\text{ mg L}^{-1}$  indole butyric acid (IBA) was also added into medium to promote rooting. After explant cultivation, it was allowed to incubate in a controlled climate room with a moisture content of 50-60% at  $16 \pm 8$  light / dark photoperiod at  $24 \pm 2^\circ\text{C}$ . Cultured explants were subcultured biweekly. Each study was conducted with at least three replicates.

## 2.3. Micropropagation of Devegülü Plant

Nodes and shoot tips from 28-days old plants were incubated in MS medium for six weeks. Regenerated plantlets were transferred to PGR-free rooting medium ( $2.2\text{ g L}^{-1}$  MS +  $20\text{ g L}^{-1}$  sugar +  $4\text{ g L}^{-1}$  agar) after six weeks. Roots were incubated in sterile glass jars at  $24 \pm 2^\circ\text{C}$  in 16/8 light/dark photoperiod in the climate room. In order to promote rooting, non-rooted plants were taken into the half strength MS medium containing  $1\text{ mg L}^{-1}$  IBA.

The regenerated plantlets were removed from the tissue culture medium and cleaned from the tissue culture residues under the tap water flowing without damaging the roots. After that, they were planted in soil on the vials, covered with stretch film and incubated for three days in the controlled climate room at  $24 \pm 2^\circ\text{C}$  in 16/8 light/dark photoperiod. At the end of the three days, the perforations were made on the stretch film and incubated in the same

environment for one more day. After stretch film removed, Devegülü plants were irrigated with half-strength of Hoagland solution every two days regularly. Plants developed in vials were transferred to plastic pots.

#### 2.4. Statistical Analysis

Experiments were performed with at least three replicates and statistical analyses were performed using Minitab12 One-Way ANNOVA. In the statistical comparisons between the groups,  $p < 0.05$  values were evaluated as statistically significant changes

### 3. RESULT AND DISCUSSION

#### 3.1. Callus Formation of Devegülü Hollyhock from Different Explant Sources

As shown in Table 1 and Figure 1, the explants taken from the 14-day cotyledons produced a significantly increased callus in MS1 ( $91.67 \pm 9.62\%$ ) and MS2 ( $88.89 \pm 8.61\%$ ) media compared to MS0 medium. Necrosis was observed for cotyledon explants in MS0 (Figure 1. A). The rate of callus formed in 14-day cotyledon stem in MS0, MS1 and MS2 mediums did not show a statistically significant difference. CS-14 showed the highest amount of callus in MS1 ( $83.33 \pm 16.67\%$ ). The 14-day old leaf explants produced significantly more callus in MS2 ( $77.7 \pm 25.46\%$ ) than MS0 ( $27.78 \pm 25.46\%$ ). The 14-day hypocotyl explants produced a significantly increased callus in MS1 ( $88.89 \pm 9.62\%$ ) and MS2 ( $100 \pm 0.00\%$ ) compared to MS0 ( $50.00 \pm 25.46\%$ ).

The 28-day-old cotyledons produced a significantly increased callus in MS2 ( $86.67 \pm 23.09\%$ ) medium compared to MS0 medium (Table 2). It was not determined a statistically significant difference on callus formation in 28-day hypocotyl and shoot tip explants for different concentrations of 2,4-D hormone. Callus formation rate node explants was statistically significant in MS1 medium ( $94.44 \pm 9.62\%$ ) compared to MS0 and MS2 media.

Explant type, age and anatomical structure play an important role in the callus formation of Devegülü plant. The variety of callus formation of different explant types and age has been reported in many other plants (Ishii et al., 2004; Dhar and Joshi, 2005; Zouzou et al., 2008). Auxins and cytokinins are plant growth regulators were commonly used together or separately in plant tissue culture (Gang et al., 2003). Auxins have a significant effect on callus induction (Hosseini et al., 2017). Different plant species or genotypes react differently to different PGRs (Pakseresht et al., 2016). Although 2,4-D is a widely used auxin in plant tissue culture, high doses cause an increase in cell division and cell elongation (Pakseresht et al., 2016). Many factors, such as genotype, explant type, tissue culture medium, plant growth regulators and

elicitors, can affect tissue culture responses, embryonic callus formation and plant regeneration (Chenar et al., 2015; Pakseresht et al., 2016). 2,4-D hormone has been widely used to induce callus formation from the most of the plant families and also Malvacea family (Zhang, 2000; Wang et al., 2004; Sun et al., 2005; Zouzou et al., 2008; Darvishi et al., 2014; Chenar, 2015). In this study, the use of 1 mg L<sup>-1</sup> and 2 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D was consistent with previous studies. Different concentrations of 2,4-D (1 mg L<sup>-1</sup> and 2 mg L<sup>-1</sup>) were used to form callus from different explant sources of the Devegülü plant. While Hosseini et al., (2017) got the best result as 82.98% in shoot tip explants within 2,4-D and KIN-containing media during the studies of callus formation of shoot, root and leaf explants from *Althaea digitata* from Malvacea family. Similarly, we found callus formation rate as 85.83 % for shoot tip explants in MS0 and MS1 media. Compatible with our results, Rauol et al., (2010) obtained the best results in hypocotyl and cotyledon explants incubated in medium containing 2,4-D and TDZ in their callus formation studies with *Hibiscus sabdariffa* belonging to Malvacea family. Moreover, Pakseresht et al. (2016), reported that there was no significant difference in terms of callus induction and callus growth rate between hypocotyl and leaf explants, and that the amount and type of PGR and the explant type had a significant effect on callus induction and callus growth rate. In accordance with our study, Munir et al. (2012) obtained the best result in 2,4-D applied cotyledon explants to form callus to cotyledon explants of *Alcea rosea* in their PGR applied studies with different concentrations and combinations. This study is consistent with the studies indicating that cotyledon has the potential to generate more callus (Zhang 2000; Zouine and El-Hadrami, 2004; Dhar and Joshi, 2005; Michel et al., 2008; Raoul et al. 2010).

**Table 1.** Callus formation rate (%) of 14 days old explants

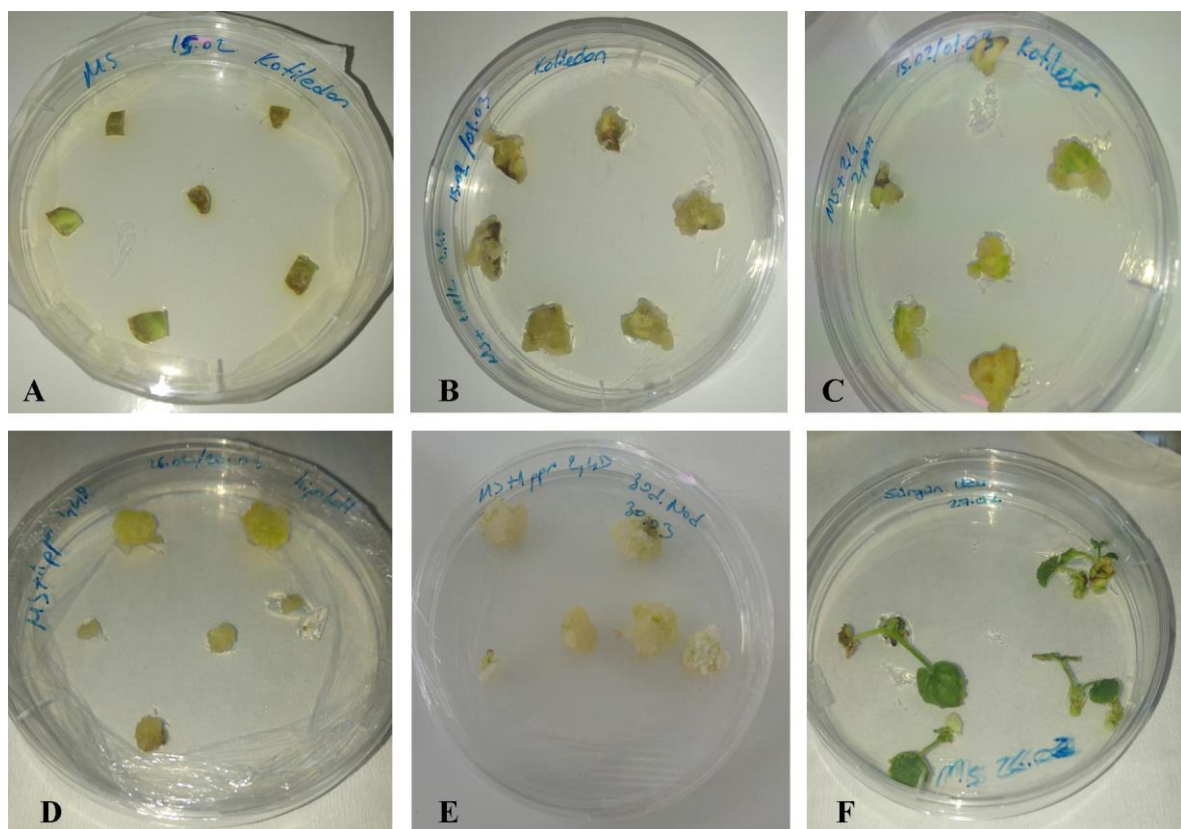
	MS0 ± SD	MS1± SD	MS2± SD
<b>C-14</b>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	91.67 ± 9.62 <sup>b</sup>	88.89 ± 8.61 <sup>b</sup>
<b>CS-14</b>	53.13 ± 23.66 <sup>a</sup>	83.33 ± 16.67 <sup>a</sup>	61.11 ± 9.62 <sup>a</sup>
<b>HP-14</b>	50.00 ± 25.46 <sup>a</sup>	88.89 ± 9.62 <sup>b</sup>	100 ± 0.00 <sup>b</sup>
<b>L-14</b>	27.78 ± 25.46 <sup>a</sup>	72.22 ± 9.62 <sup>b</sup>	77.78 ± 25.46 <sup>ab</sup>

Abbreviations: C-14: 14-day-old cotyledon; CS-14: 14-day-old cotyledon stem; HP-14: 14 days of hypocotyl; L-14: 14 days old leaf; MS0: hormone-free MS; MS1: 1mg L<sup>-1</sup>2,4-D added to MS; MS2: 2mg L<sup>-1</sup> 2,4-D added MS; SD; standard deviation. Different letters on the same row means that there was a statistically significant difference between averages p<0.05.

**Table 2.** Callus formation rate (%) of 28 days old explants

	MS0 ± SD	MS1± SD	MS2± SD
<b>C-28</b>	0.00 ± 0.00 <sup>a</sup>	32.50 ± 30.31 <sup>ab</sup>	86.67 ± 23.09 <sup>b</sup>
<b>HP-28</b>	55.56 ± 25.46 <sup>a</sup>	83.33 ± 16.67 <sup>a</sup>	83.33 ± 28.87 <sup>a</sup>
<b>ST-28</b>	85.83 ± 18.93 <sup>a</sup>	85.83 ± 18.93 <sup>a</sup>	73.33 ± 11.86 <sup>a</sup>
<b>N-28</b>	55.56 ± 25.46 <sup>a</sup>	94.44 ± 9.62 <sup>b</sup>	50.00 ± 0.00 <sup>a</sup>

Abbreviations: C-28; 28-day-old cotyledon, HP-28; 28-day-old hypocotyl, ST-28; 28-day-old shoot tip, N-28; 28-day-old node; MS0: hormone-free MS; MS1: 1mg L<sup>-1</sup>2,4-D added to MS; MS2: 2mg L<sup>-1</sup> 2,4-D added MS; SD; standard deviation. Different letters on the same row means that there was a statistically significant difference between averages p<0.05.



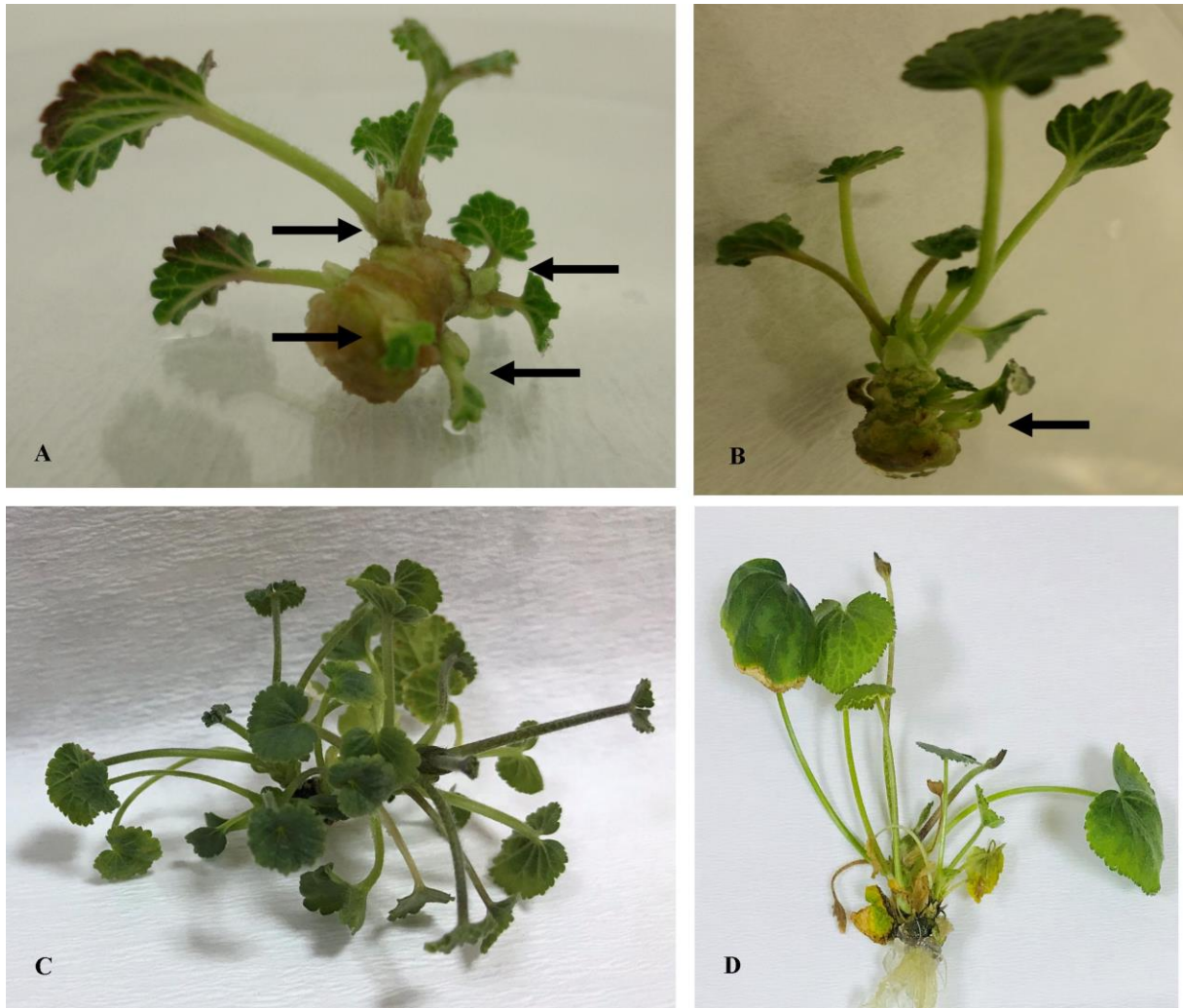
**Figure 1.** Callus formation from different explants of Devegülü hollyhock. Cotyledon explants with necrosis in the MS medium (A). Callus formation from cotyledon explants in the MS1 medium (B) and MS2 medium (C). Callus formation from the hypocotyl (D) and nodes (E) in MS1 medium. Shoot tips in MS medium.

### 3.2. Regeneration of Devegülü plant

Studies with some plants belonging to the Malvacea family, depending of callus formation and regeneration response on explant age and type, plant genotype, medium composition and other physical culture conditions were reported (Hemphill et al., 1998; Luo



et al., 2000; Özyiğit et al., 2007). In this study, the regenerated plantlets were obtained from shoot tip and nodes incubated in MS0 medium for 6 weeks (Figure 2 and 3). All of the nodes and shoot tip explants were directly regenerated (Figure 2). At the end of 6 weeks, regenerated plantlets were taken into the root formation medium (Figure 3). In previous studies with different plants such as rose (Sauer et al., 1985), blueberries (Tetsumura et al., 2008), mint (Fadel et al., 2010), half-strength of MS environment was reported to give successful results for rooting. Regarding the regeneration of Devegülü plant, it was determined that half-strength MS medium was suitable for rooting compatible with literature. 44.4 % of micro-propagated node explants produced two or more shoots in hormone free MS0 medium (Figure 2). The number of shoots per explant was 1.61. Micropropagation from node was accomplished for Devegülü plant. Although micropropagated node plants were transferred to vials, 5.6% of them could be transferred to plastic pots. Kozai (1995) described the acclimatization as the climatic adaptation of the plant before it was put into a new environment. During the stage of acclimatisation of micropropagated plants taken from tissue culture, ambient humidity and temperature should be optimized and brought to a position where the plant can survive. High relative humidity in vitro conditions adversely affect plant quality. In tissue culture, a few plants grown in the environment of relative humidity was able to survive under *ex vitro* conditions (Özkaynak and Samancı, 2005). Micropropagation was achieved at shoot tips at 12.5 % rate producing more than one shoot per plantlet in hormone free MS0 medium. The number of shoots per explant was determined as 1.125. 20% of plantlets derived from shoot tip explants were transferred into soil (Figure 4). The 28-day shoot tip and nodes are thought to be successful in regeneration due to meristematic cell density. While Özyiğit (2008) regenerated cotton plant from the same family as Devegülü plant in medium containing 0.1 mg L<sup>-1</sup> KIN (kinetin)+1 g L<sup>-1</sup> PVP (polyvinylpyrrolidone), Sivanesan and Jeong (2007) regenerated *Sida cordifolia* Linn (Malvacea) in 0.2 mg L<sup>-1</sup> BAP and 0.5 mg L<sup>-1</sup> NAA containing medium.



**Figure 2.** Micropropagation of devegülü hollyhock from node (A and C) and shoot tip (B and D).  
Arrows show new shoots.



**Figure 3.** Root formation of devegülü hollyhock. Unrooted plantlets (A), root formation after IBA treatment (B) and rooted plantlets from shoot tip explants (C) (Line is 10 cm).



**Figure 4.** Soil transfer and acclimatization. Directly regenerated plantlets from shoot tip (A and B), regenerated plantlets from node explants (C and D).

#### 4. CONCLUSION

With this study, in vitro regeneration of Devegülü hollyhock was achieved using as explant source of shoot tips and nodes and regenerated plants were successfully transferred into soil. Additionally, high callus formation rate and regeneration rate were observed. Moreover, micropropagation of the shoot tip and nodes was successfully achieved for Devegülü. This study could be a pioneer for the other *Alcea* species.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Dr. Abdullah Dalar and Dr. Muzaffer Mükemre for their help in collecting and identifying the seeds of Devegülü. This study was supported by Van Yüzüncü Yıl University Scientific Research Projects Department (FDK-2017-6160).

## REFERENCES

- Azab A. (2017). Alcea: Traditional Medicine, Current Research and Future Opportunities. *Eur Chem Bull*, 5: 505-14.
- Battal A., Görmez G., Türker M. (2019). Tıbbi Öneme Sahip Hatmiler İçin Etkili Bir Çimlendirme Yöntemi: Tohum Kabuğuna Çentik Atılması. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 8(3): 843-851.
- Bouayed J., Piri K., Rammal H., Dicko A., Desor F., Younos C., Soulimani R. (2007). Comparative Evaluation of the Antioxidant Potential of Some Iranian Medicinal Plants. *Food Chemistry*, 104(1): 364-368.)
- Chenar H.M., Kahrizi D., Zebarjadi A. (2015). Effect of Plant Growth Regulators and Explant Type Upon Cell Dedifferentiation and Callus Induction in Chickpea (*Cicer arietinum* L.). *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 2: 241-4.
- Cowan M.M. (1999). Plant Products as Antimicrobial Agents. *Clinical Microbiology Reviews*, 12(4): 564-582.
- Darvishi E., Kazemi E., Kahrizi D., Chaghakaboudi S.R., Khani Y.(2014). Optimization of Callus Induction in Pennyroyal (*Mentha Pulegium*). *Journal of Applied Biotechnology Reports*, 1: 97-100.
- Dhar U., Joshi M. (2005). Efficient Plant Regeneration Protocol through Callus for Saussurea Obvallata (DC.) Edgew.(Asteraceae): Effect of Explant Type, Age and Plant Growth Regulators. *Plant Cell Reports*, 24 (4): 195-200.
- Gang Y.Y, Du G.S., Shi D.J., Wang M.Z., Li X.D., Hua Z.L. (2003). Establishment of in vitro Regeneration System of the Atrichum mosses. *Acta Botanica Sinica*, 45 (12): 1475-1480.
- Görmez G., Battal A., Dalar A., Türker M. (2019) Devegülü Bitkisinin Farklı Vejetasyon Dönemlerindeki Mineral, Ağır Metal ve Protein İçeriğinin Belirlenmesi. *Caucasian Journal of Science*, 6 (1): 1-12.
- Güner A., Akyıldırım B., Alkayış M.F., Çingay B., Kanoğlu S.S., Özkan A.M., Öztekin M., Tuğ G.N. (2012). Türkçe Bitki Adları. In: Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M.T. (Eds.), Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul, 618.
- Hemphill J.K., Maier C.G.A., Chapman K.D. (1998). Rapid in-vitro Plant Regeneration of Cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Plant Cell Rep.*, 17: 273-278
- Hosseini Z., Ghasempour H.R., Kahrizi D., Akbari L. (2017). In Vitro Callus Induction and Shoot Regeneration in Hollyhocks (*Althaea digitata*). *Biological, Environmental and Agricultural Sciences*, 2:34-40.
- Ishii Y., Takamura T., Goi M., Tanaka M., 2004. Callus Induction and Somatic Embryogenesis of Phalaenopsis. *Plant Cell Rep.* 17 (6): 446-450.
- Kozai T, Smith M.L. (1995). Environmental Control in Plant Tissue Culture-General Introduction and Overview. In:Automation and Envir. Cont. in Plant Tiss. Cult. J. Aitken-Christie, T. Kozai and Smith, M. L. (eds), Kluwer Academic Publ. Netherlands, p 301-318.

- Luo J., Gould J.H. (2000). In Vitro Shoot Tip Grafting Improves Recovery of Cotton Plants from Culture. *Plant Cell Tissue Organ Culture*, 57: 211-213
- Mansuroğlu S., Gürel E. (2001). Mikroçoğaltım. In: Bitki Biyoteknolojisi I. Doku Kültürü ve Uygulamaları, Babaoğlu, M., Gürel, E. ve Özcan, S. (edt.). S.Ü. Vakfı Yayınları, Konya 262-281.
- Mati E., de Boer H. (2011). Ethnobotany and Trade of Medicinal Plants in the Qaysari Market, Kurdish Autonomous Region, Iraq. *Journal of Ethnopharmacology*, 133(2): 490-510.
- Michel Z., Hilaire K.T., Mongomaké K., Georges A.N., Justin K.Y. (2008). Effect of Genotype, Explants, Growth Regulators and Sugars on Callus Induction in Cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Aust J Crop Sci*, 2 (1): 1-9.
- Mubashrah M, Athar H, İkrām U, Rahmatullah Q, Mehmooda M, Muhammad A, Muhammad K, 2012. Callogenesis Potential of Cotyledonary Explants of *Althaea rosea* from Pakistan. *Pak. J. Bot.*, 44: 271-275, Special Issue March.
- Munir M., Athar H., İkrām U., Rahmatullah Q., Mehmooda M., Muhammad A., Muhammad K. (2012). Callogenesis Potential of Cotyledonary Explants of *Althaea rosea* from Pakistan. *Pak. J. Bot.*, 44: 271-275.
- Murch S.J., KrishnaRaj S., Saxena P.K. (2000). Tryptophan is a Precursor for Melatonin and Serotonin Biosynthesis in in vitro Regenerated St. John's Wort (*Hypericum perforatum* L. cv. Anthos) plants. *Plant Cell Reports* 19. (7): 698-704.
- Özkaynak E., Samancı B. (2005). Mikroçoğaltımda Alıştırma. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 19 (36): 28-36.
- Özyiğit I.I., Kahraman M.V., Ercan O. (2007). Relation between Explant Age, Total Phenols and Regeneration Response in Tissue Cultured Cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *African Journal of Biotechnology*, 6 (1), 003-008.
- Özyiğit I.I. (2008). Phenolic Changes during in vitro Organogenesis of Cotton (*Gossypium hirsutum* L.) Shoot Tips. *African Journal of Biotechnology*, 7 (8): 1145-1150.
- Pakseresht G., Kahrizi D., Mansouri M., Ghorbani T., Kazemi N. (2016). Study of Callus Induction and Cell Culture to Secondary Metabolite Production in *Hyssopus officinalis* L. *J Rep Pharma Sci*, 5:104-111.
- Qader S., Awad H. (2014). Evaluation of Antioxidant, Antimicrobial and Cytotoxicity of *Alcea kurdica* Alef. *Jordan Journal of Biological Sciences*, 147(1572): 1-5.
- Raoul S.S., Gilbert C., Hamidou S.F., Yannick T., Yao D., Abdourahamane S., Michle B. (2010). Protocol for Callus and Somatic Embryogenesis Initiation for *Hibiscus sabdariffa* L. (Malvaceae): Influence of Explant Type, Sugar and Plant Growth Regulator. *Australian J. Crop Sci.*, 4(2): 98-106.
- Samanthi A., Mohd Puad N., Suhaimi S., Kumara M., Nor Aini A.S. (2013). In vitro Shoot Regeneration from Leaf Explants of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.). *Sains Malaysiana*, 42 (10): 1505-1510.
- Sivanesan I., Jeong B.R. (2007). Direct Shoot Regeneration from Nodal Explants of *Sida cordifolia* Linn. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant*, 43(5): 436-441.
- Sun T., Ho C.T. (2005). Antioxidant Activities of Buckwheat Extracts. *Food chemistry*, 90 (4): 743-749
- Uzunhisarcıklı M.E., Vural M. (2012). The Taxonomic Revision of *Alcea* and *Althaea* (Malvaceae) in Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 36 (6): 603-636.

- Wang J., Sun Y., Hu J., Cui G. (2004). Factors Affecting the Frequencies of callus Induction and Plantlet Regeneration in Maize Immature Embryo Culture. *Acta Agron Sin*, 30: 398-402.
- Zhang B.H. (2000). Regulation of Plant Growth Regulators on Cotton Somatic Embryogenesis and Plant Regeneration. *Biochemistry*, 39: 1567.
- Zouine J., El Hadrami I. (2004). Somatic Embryogenesis In *Phoenix dactylifera* L. Effect of Exogenous Supply of Sucrose on Proteins, Sugars, Phenolics and Peroxidases Activities during the Embryogenic Cell Suspension Culture. *Biotechnology*, 3 (2): 114-118.
- Zouzou M., Hilaire K.T., Mongomaké K., Georges A.N., Justin K.Y. (2008). Effect of Genotype, Explants, Growth Regulators and Sugars on Callus Induction in Cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Aust J Crop Sci*, 2(1), 1-9.

## Cu(II) *p*-Floro-, *p*-Kloro- ve *p*-Bromobenzoatların N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri

Füreyâ Elif ÖZBEK

Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

Araştırma Makalesi  
Research Article

Kimya  
Chemistry

Geliş Tarihi/Received  
18.11.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
07.12.2019

**Öz:** Bu çalışmada bakır(II) *p*-floro-, *p*-kloro- ve *p*-bromobenzoatların N,N'-dietilnikotinamid ligandı içeren üç yeni karışık ligandlı metal kompleksi sentezlendi ve yapıları incelendi. Komplekslerin yapılarının tartışılmasında elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopileri, termik analiz (TGA-DTA), yöntemlerinden faydalanıldı. Komplekslerin kapalı formülleri  $[\text{Cu}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**I**),  $[\text{Cu}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**II**) ve  $[\text{Cu}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**III**) olarak belirlendi. Yapıda *p*-halojenobenzoatlar ve N,N'-dietilnikotinamid monodentat olarak koordine olmuştur. Metal atomu çevresinde iki *p*-halojenobenzoat anyonundan gelen iki oksijen atomu, iki N,N'-dietilnikotinamid ligandından gelen iki azot atomu ve iki su molekülünden gelen iki oksijen atomu ile oktahedral geometri meydana gelmiştir. Bakır:*p*-halojenobenzoat:N,N'-dietilnikotinamid oranlarının 1:2:2 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin termal kararlılık sıralaması ise  $\text{III} \geq \text{II} > \text{I}$  şeklindedir. Komplekslerin termal bozunma ürünleri ise bakır (II) oksittir.

**Anahtar Kelimeler:** Bakır kompleksleri, *p*-Florobenzoik Asit, *p*-Klorobenzoik Asit, *p*-Bromobenzoik Asit, N,N'-dietilnikotinamid

## Synthesis and Spectroscopic and Thermal Properties of N,N'-Diethylnicotinamide Complexes of Cu(II) *p*-Fluoro-, *p*-Chloro- and *p*-Bromobenzoates

**Abstract:** In this study, three new mixed ligand metal complexes containing N,N'-diethylnicotinamide ligand of copper (II) *p*-fluoro-, *p*-chloro- and *p*-bromobenzoates were synthesized and their structures were investigated. Elemental analysis, FT-IR and UV-Vis spectroscopies, thermal analysis (TGA-DTA) methods were used to evaluate the structures of the complexes. The general formulas of the complexes were determined as  $[\text{Cu}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**I**),  $[\text{Cu}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**II**) ve  $[\text{Cu}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**III**). In all complexes, *p*-halojenobenzoates and N,N'-diethylnicotinamide behave as monodentate ligand. In the complexes, each metal ion possesses an octahedral geometry with two oxygen atoms of two *p*-halojenobenzoate anions, two nitrogen atoms from two N,N'-diethylnicotinamide ligands and two oxygen atoms of two water molecules. Copper:*p*-halojenobenzoate:N, N'-diethylnicotinamide ratios were determined to be 1:2:2. The thermal stability of the complexes was determined as  $\text{III} \geq \text{II} > \text{I}$ . The thermal decomposition product



of the complexes was determined as copper (II) oxide.

**Keywords:** Cu Complexes, p-Fluorobenzoic Acid, p-Chlorobenzoic Acid, p-Bromobenzoic Acid, N,N'-dietylnicotinamide

## 1. GİRİŞ

Metal kompleksler Hidrojen bağları, hidrofobik, elektrostatik kuvvetler gibi zayıf kuvvetler olarak bilinen ancak gerçekte güçlü etkileşimlere sahip olan kovalent bağlar içermektedir. Bu kompleksler floresan problemleri, katalizör, biyosensör, kimyasal ve optik ve manyetik malzemeler olarak kullanılabilir (Mahata ve ark., 2007; Ming ve ark., 2015; Mitra ve ark., 2014; Stachová ve ark., 2007; Wang ve ark., 2018). Geçiş metal kompleksleri de birçok uygulamada potansiyel malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu bağlamda, “metal-ana ligand-yardımcı ligand” üçlüsünün bir araya getirilmesindeki en önemli adım, uygun fonksiyonel gruplara sahip ligand seçimidir.

En az bir karboksilat grubu ve büyük bir konjuge  $\pi$  sistemine sahip ligantlar metal-organik ağların oluşumunda önemli bir yere sahiptir. Bu ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin yapı mimarisi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri gibi zayıf kovalent olmayan etkileşimlerle kararlılık kazanmaktadır. Bu ligandlar arasında ana ligand olarak benzoik asit türevleri yaygın olarak kullanılırken, yardımcı ligandlar olarak piridin türevleri kullanılmaktadır. (Agwara ve ark., 2010; Amombo Noa ve Jacobs, 2017; Batool ve ark., 2017; Puchoňová ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2018) Ana ligand olarak benzoik asit ve türevleri olan halojenbenzoik asitlerin metal iyonlarıyla oluşturduğu bileşiklerin bazı fiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı birçok kompleksi sentezlenmiş ve özellikleri araştırılmıştır. Aromatik karboksilik asitlerin metal kompleksleri hazırlanırken, genellikle N-, O- ve S- donör ligandları olan piridin türevleri yardımcı ligandlar olarak kullanılır. Önceki çalışmalarda bu ligandların farklı kristal yapılarda farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılabileceğini rapor edilmiştir (Kuchtanin ve ark., 2013; Perek ve ark., 2011; Stachová ve ark., 2007; Xia ve ark., 2016) Şimdiye kadar, elliden fazla nikotinamid (na), izonikotinamid (ina) ve dietilnikotinamid (dena) ligandlarını içeren Cu (II) arilkarboksilat kompleksi sentezlenmiştir. Bu komplekslerin çoğunun kristal yapısı  $[\text{CuA}_2\text{B}_2]$ ,  $[\text{CuA}_2\text{B}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{CuA}_2\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{CuA}_2\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{CuA}_2(\text{HA})\text{B}_2]$  formüllerine sahip monomerik moleküllerden oluşur (burada A: arilkarboksilat anyon, B: na/ina /dena). Bunlar arasında, en fazla sayıda  $[\text{CuA}_2\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  genel formülüne sahip kompleksler bulunmaktadır ve bunlar oktahedral koordinasyona sahiptir. Bu komplekslerin yapısında metal atomu çevresinde

monodentat ligand gibi davranan iki su molekülü, iki arilkarboksilat anyonu ve iki heterosiklik ligand ile kristalografik olarak bir simetri merkezi meydana gelmektedir.  $[Cu_2A_4B_2]$ ,  $[Cu_2A_2B_2(H_2O)_2]$ ,  $[Cu_2A_4B_4]$  formüllerine sahip dimerik moleküller kristalografik olarak simetri merkezli binükleer komplekslerdir. Bunlar içerisinde de sayıları en fazla olan  $[Cu_2A_4B_2]$  genel formülüne sahip kompleksler “paddle-wheel” yapılar bilinmektedir (Abuhijleh and Khalaf 2010; Bozkurt ve ark., 2013; Bushma ve ark., 1989; Fountoulaki ve ark., 2011; Halaška ve ark., 2013; M. Qadir 2017; Sertçelik ve ark., 2012, 2013, 2018; Sorenson 1976; Tarushi ve ark., 2015)

Bu çalışmada üç yeni bakır (II) *p*-halojenbenzoat N,N'- dietilnikotinamid kompleksi sentezlendi ve yapıları elementel analiz, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ve TGA/DTA yöntemleri ile aydınlatıldı.

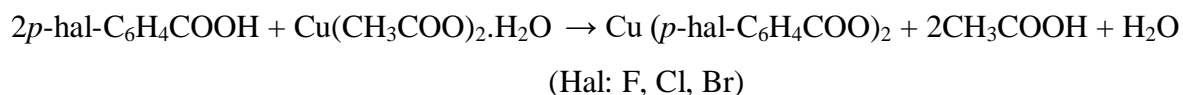
## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

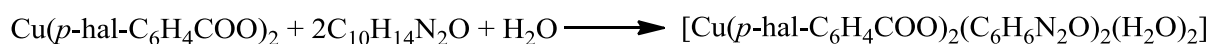
Çalışmada bakır(II) asetat monohidrat (Merck), *p*-florobenzoik asit (Sigma Aldrich), *p*-klorobenzoik asit (Sigma Aldrich), *p*-bromobenzoik asit (Sigma Aldrich), N,N'-dietilnikotinamid (Tatkim Preparat, Tataristan, Rusya Federasyonu), DMF (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözücü olarak saf su kullanılmış ve kristallendirme çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin elementel analizi (C, H, ve N analizi) LECO CHNS 932 cihazı ile yapılmıştır. Infrared spektrumları, MATTSON 1000 FTIR Model IR spektrometresiyle yapılmıştır. KBr ile disk yapılan komplekslerin IR spektrumları 4000-500  $cm^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 Model Termik Analiz cihazı kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri eşzamanlı olarak kaydedilmiştir (Referans madde: sinterleşmiş  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , ısıtma hızı: 20 °C/dak, kroze: platin, atmosfer: azot atmosferi, gaz akış hızı: 100 mL/dak, numune miktarı: 3-10 mg, sıcaklık aralığı: 20-900 °C). Komplekslerin DMF’de 0.01 g/mL’lık çözeltileri hazırlanarak Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometresi ile UV-Vis ölçümleri kaydedilmiştir.

### 2.2. Komplekslerin Sentezi

Ayrı ayrı erlenlerde *p*-florobenzoik asit (1,40 g, 10 mmol) , *p*-klorobenzoik asit (1,56 g, 10 mmol) ve *p*-bromobenzoik asit (2,01 g, 10 mmol) üzerine bakır asetat (0,99 g, 5 mmol) eklenmiş ve 200 mL saf su içerisinde asetik asit tamamen uzaklaştırılıncaya kadar yaklaşık 20 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Reaksiyon aşağıdaki şekildedir:



Elde edilen bakır (II) *p*-halojenobenzoat tuzları N,N'-diethylnikotinamidin (1,78 g, 10 mmol) 50 mL sudaki çözeltisi eklenmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Mavi renkli reaksiyon ürünleri 7-14 gün arasında elde edilmiş, süzülerek saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.



### 3. BULGULAR

#### 3.1. Elementel Analiz

Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında deneysel yüzdelerin teorik yüzdeler ile uyumu söz konusudur (Tablo 1). Bu da üç yeni kompleksin elde edildiğini göstermektedir.

**Tablo 1.** Komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleksler	C(%)		H(%)		N(%)	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
<b>I</b>	55,60	55,62	5,29	5,49	7,71	7,63
<b>II</b>	52,26	53,23	5,25	5,26	7,39	7,30
<b>III</b>	47,39	47,70	4,68	4,71	6,52	6,54

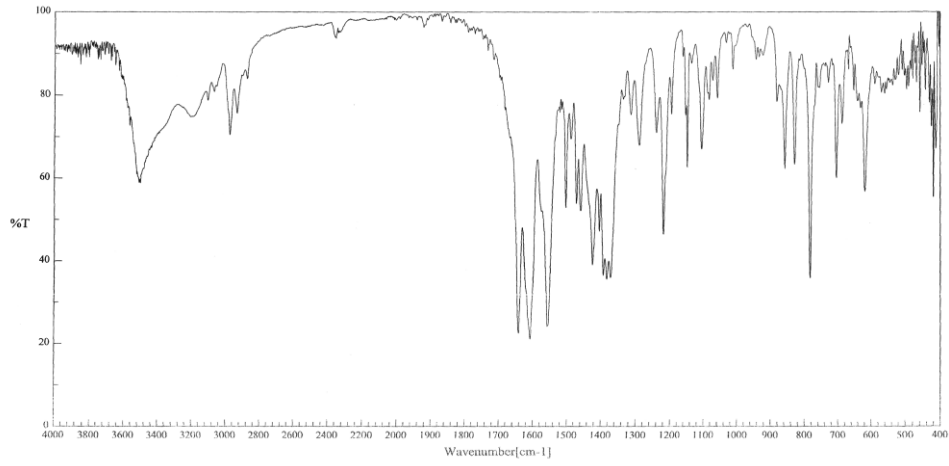
#### 3.2. Infrared Spektrumu

Fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için sentezlenen maddelerin Infrared spektrumları değerlendirilmiştir. Infrared spektrumlarında fonksiyonel gruplara ilişkin pikler aşağıdaki Tablo 2'de verilmiştir.

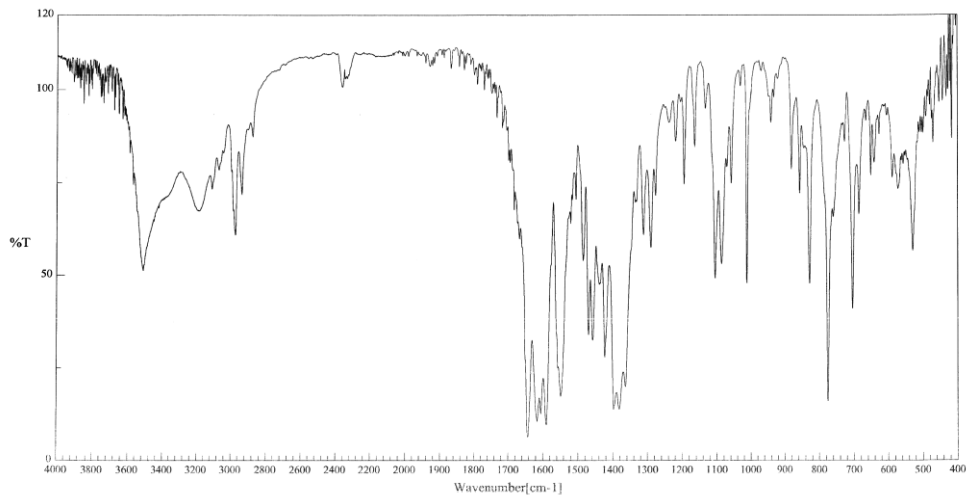
**Tablo 2.** Komplekslerin FT-IR Spektrumları

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
$\nu(\text{O-H})$	3505	3505	3502
$\nu_{\text{ar}}(\text{C-H})_{\text{etil}}$	2971, 2935	2977, 2935	2972, 2933
$\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$	1641	1642	1650
$\nu(\text{C-N})_{\text{piridin}}$	1558	1549	1549
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	1602	1590	1587
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	1382	1398	1382
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	220	192	205
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	1148	1105	1105
$\nu(\text{C-halojen})$	783	775	773
$\nu(\text{Me-O})$	445	471	491
$\nu(\text{Me-N})$	705	705	705

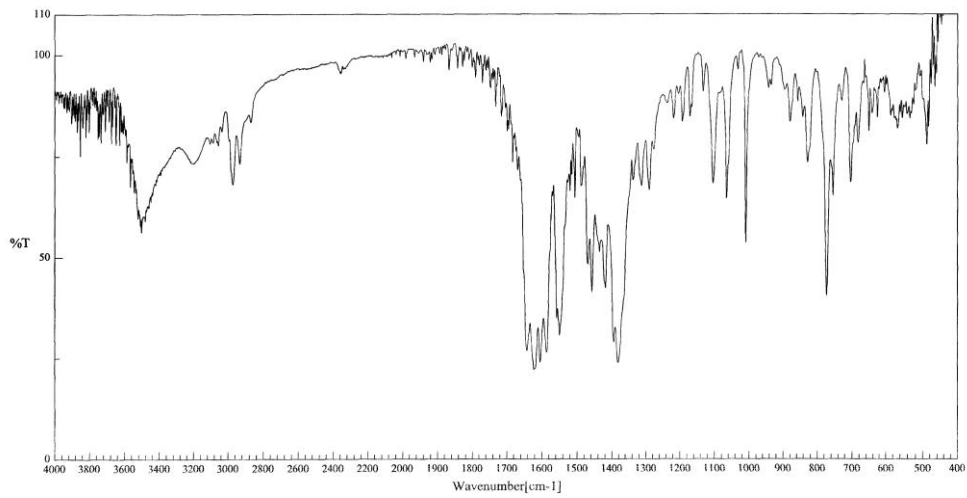
Sentezlenen komplekslerin yapısındaki koordine su moleküllerinin  $\nu(\text{O-H})$  titreşimleri keskin pikler şeklinde  $3505 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $3505 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $3502 \text{ cm}^{-1}$  (III)'de gözlemlenmiştir. Normal şartlar altında yayvan olan O-H titreşimleri molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle keskin pikler olarak görülmektedir (Solomons ve ark., 2016). N,N'-dietilnikotinamidin etil grubuna ait C-H pikleri ise  $2971, 2935 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $2977, 2935 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $2972, 2933 \text{ cm}^{-1}$  (III)'de gözlemlenmiştir. Karboksilik asitlerin C=O titreşimleri  $1760 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Silverstein ve ark., 2015). Ancak sentezlenen komplekslerde bu pik görülmemektedir. Bu da karboksilat grubu oksijen atomlarının metal atomu ile koordine olduğunu kanıtlar niteliktedir. Amid grubu C=O titreşimleri ise  $1690 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmekteyken sentezlenen komplekslerde güçlü bir pik şeklinde hafif bir kayma ile  $1641 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $1642 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (III)'de gözlenmiştir (Pavia ve ark., 2001; Silverstein ve ark., 2015). Piridin halkası C-N grupları için gerilme bantları  $1558 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $1549 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $1549 \text{ cm}^{-1}$  (III)'de gözlemlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin karboksilat grubu  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$  ve  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$  titreşimleri sırasıyla  $1602-1382 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $1590-1398 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $1587-1382 \text{ cm}^{-1}$  (III)  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Karboksilat grubuna ait  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$  ve  $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$  titreşimleri arasındaki fark  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değerini vermektedir. Bu değer ile karboksilat anyonunun koordinasyon şekli (monodentat, şelat bidentat, köprü vb.) hakkında fikir yürütülebilir. Bunun için serbest asidin monodentat bağlanmış sodyum veya lityum tuzu  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değeri ile kıyaslama yapılabilir. Kıyaslamaya göre uygun sıralama şu şekildedir:  $\Delta\nu_{\text{monodentat}} \gg \Delta\nu_{\text{iyonik}} \geq \Delta\nu_{\text{köprü}} \gg \Delta\nu_{\text{şelat}}$  (Nakamoto, 1986). Komplekslerin  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değerleri  $220 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $192 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $205 \text{ cm}^{-1}$  (III)'dir. Sodyum *p*-florobenzoat, sodyum *p*-klorobenzoat ve sodyum *p*-bromobenzoatın  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değerleri sırasıyla  $137 \text{ cm}^{-1}$ ,  $128 \text{ cm}^{-1}$  ve  $125 \text{ cm}^{-1}$ 'dir (Lewandowski ve ark., 2005). Sıralamaya göre değerlendirildiğinde halojenbenzoat ligandlarına ait karboksilat gruplarının monodentat olarak bağlandığı tahmin edilmektedir. Sentezlenen komplekslerin Me-O ve Me-N absorpsiyon bantları sırasıyla  $445-705 \text{ cm}^{-1}$  (I),  $471-705 \text{ cm}^{-1}$  (II) ve  $491-705 \text{ cm}^{-1}$  (III)  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumları şekil 1-3'de verilmiştir.



Şekil 1. I Kompleksinin FT-IR spektrumu



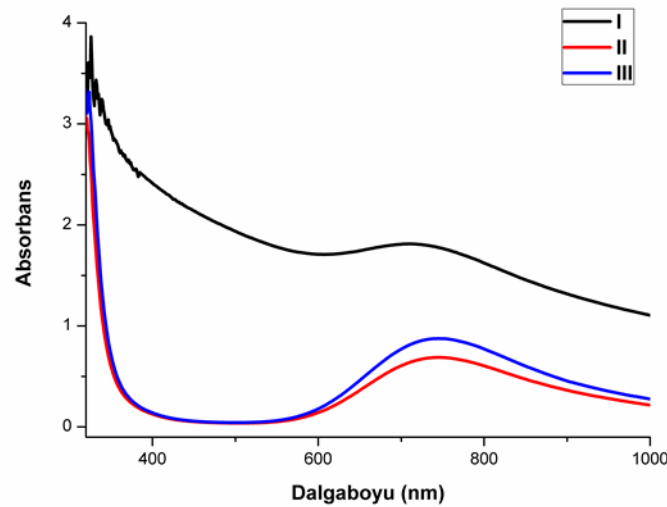
Şekil 2. II Kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3. III Kompleksinin FT-IR spektrumu

### 3.3. Komplekslerin Absorpsiyon Özellikleri

Komplekslerin yaklaşık 310-380 nm arasındaki bölgede yaptığı soğurmalar *p*-halobenzoat ve N,N'-dietilnikotinamid ligandlarının içerisindeki benzen ve piridin aromatik halkaları, karboksilat ve karboksamid fonksiyonel gruplarından  $\pi^* \rightarrow \pi$  ve  $\pi^* \rightarrow n$  geçişleri olduğu düşünülmektedir. Oktahedral  $d^5$  yapılı bakır (II) komplekslerinde, görünür bölgede 748 nm'de tek pik gözlenmekte olup bu pik *d-d* geçişlerine aittir (Şekil 4). (Lakowicz, 2010; Lever, 1986; Mandal ve Patel, 2017; Özbek ve ark., 2017, 2019).

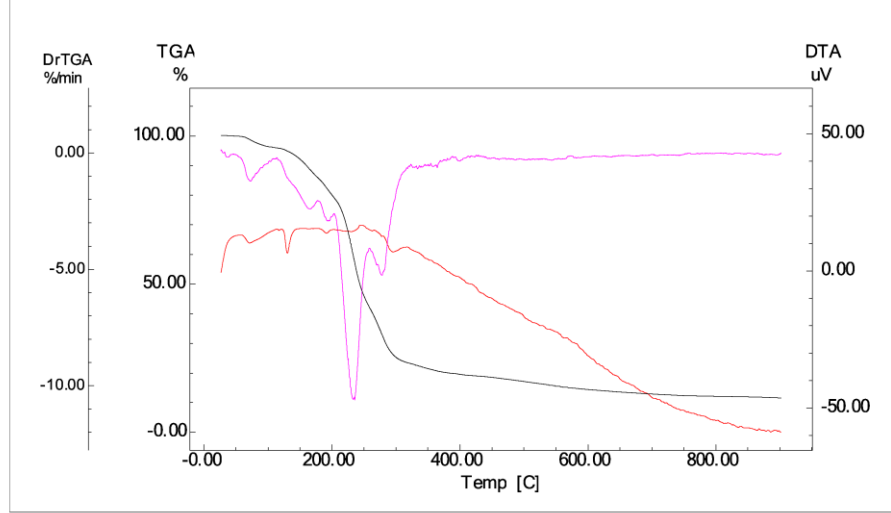


Şekil 4. Bakır(II) *p*-halobenzoat N,N'-dietilnikotinamid komplekslerinin UV-Vis spektrumları

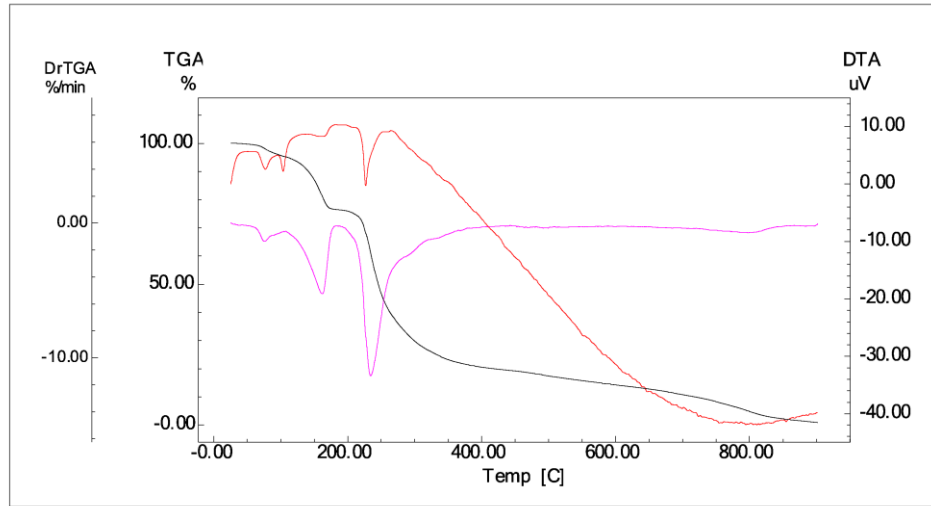
### 3.4. Termik Analiz

Sentezlenen komplekslerin termik davranışları incelenmiş, hesaplanan teorik kütle kayıpları deneysel veriler ile kıyaslanarak termal davranışları değerlendirilmiştir (Findoráková ve ark., 2010). Cu(II)-*p*-florobenzoat-N,N'-dietilnikotinamid (I) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 72, 164, 193, 235 ve 278 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört bozunma basamağı görülmektedir. 40-155 C° arasındaki ilk bozunma basamağı yapıda altılı koordinasyonu sağlayan iki su molekülünün ligandının uzaklaşmasına ilişkindir (den. 4,17 %-teo.4,09 %). Bu sıcaklıktan sonra organik ligandlar parçalanmaya uğramış ve mavi renkli kompleksten geriye siyah renkli CuO kalmıştır (den. 11,47 %-teo.10,76 %) (Şekil 5). Şekil 6'da görüldüğü üzere Cu(II)-*p*-klorobenzoat-N,N'-dietilnikotinamid (II) kompleksinin koordine su molekülleri 65-115 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrılmıştır (den. 4,86 %-teo. 4,69 %). 120 °C'den itibaren organik ligandlar parçalanmaya uğramış ve kompleksten geriye CuO kalmıştır (den. 11.30 %-teo. 10.29 %). Cu(II)-*p*-bromobenzoat-N,N'-dietilnikotinamid

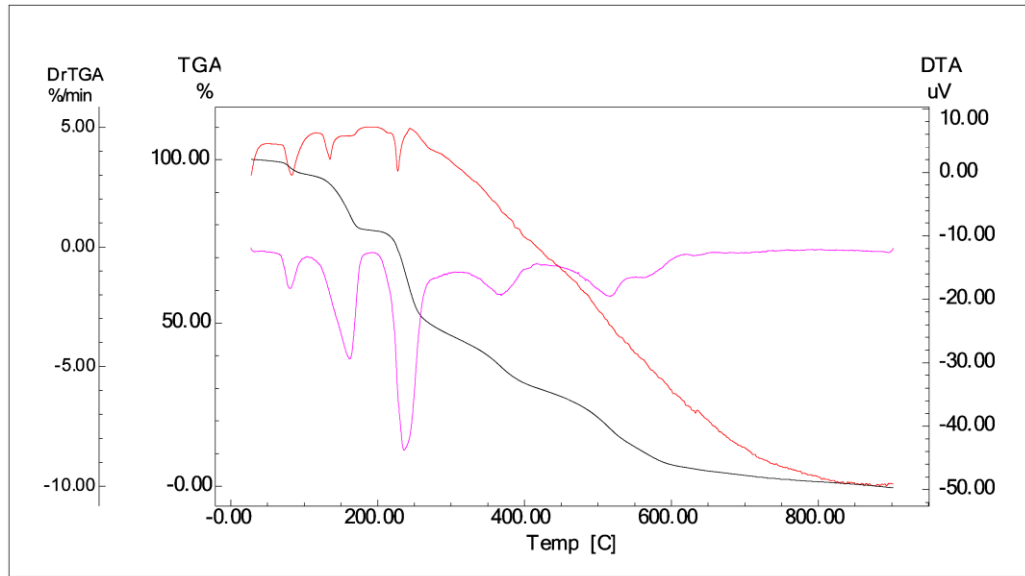
(III) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 80, 161, 235, 368 ve 517 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen altı bozunma basamağı görülmektedir. Koordine su molekülleri 70-110 °C sıcaklık aralığında koordine su molekülleri yapıdan uzaklaşmıştır (den. 4,62 %-teo. 4,20 %). Diğer komplekslerdeki bozunmaya benzer olarak organik ligandlar parçalanarak yapıdan uzaklaşmıştır. CuO termal bozunmanın nihai ürünüdür (den. 8,2 %-teo. 9,23 %).



Şekil 5. Kompleks I'in TGA/DTA eğrileri



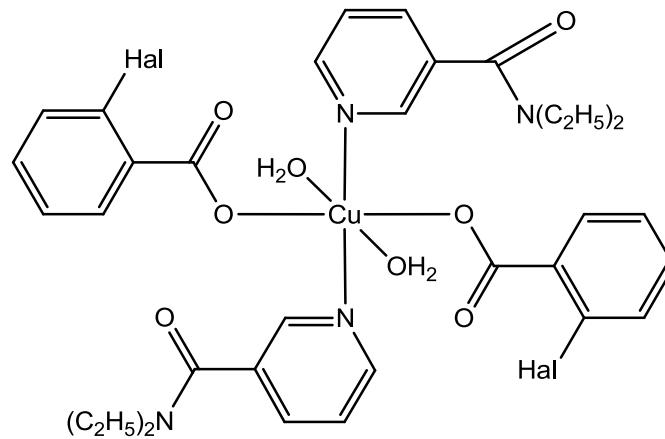
Şekil 6. Kompleks II'nin TGA/DTA eğrileri



Şekil 7. Kompleks III'ün TGA/DTA eğrileri

### 3.5. Komplekslerin Yapılarının Değerlendirmesi

Komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi verilerine dayanılarak belirlenmiş, yapıda bulunan koordine su molekülleri termik analiz verileri ile desteklenmiştir. Bakır atomu çevresinde monodentat olarak bağlanmış iki *p*-halojenobenzoatdan gelen iki oksijen atomu ve iki N,N'-dietilnikotinamidin piridin halkalarından gelen iki azot atomu ve iki koordine su molekülünden gelen iki oksijen atomu ile hafif bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir. Komplekslerin tahmini yapısı şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. I, II ve III Komplekslerin tahmini yapısı (Hal: F, Cl ve Br)



#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada üç yeni bakır kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen diaquabis(*p*-florobenzoato)bis(N,N'-dietilnikotinamid)bakır(II), diaquabis(*p*-klorobenzoato)bis(N,N'-dietilnikotinamid)bakır(II) ve diaquabis(*p*-bromobenzoato)bis(N,N'-dietilnikotinamid)bakır(II) komplekslerinin yapısı elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ve TGA-DTA teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Kompleksin yapısında bakır atomları çevresinde iki *p*-halojenobenzoat ligandının karboksilat oksijen atomları üzerinden monodentat koordine olduğu belirlenmiştir. N,N'-dietilnikotinamid ligandları ise heterohalkanın azot atomu üzerinden koordine olmakta ve sentezlenen komplekslerin tamamında monodentat ligand olarak davranmaktadır. Yapıda bulunan iki koordine su molekülünün iki oksijen atomu ile oktahedral koordinasyon tamamlanmaktadır. FT-IR spektroskopisi sonuçları belirlenen yapıda bulunan fonksiyonel grupların tamamı belirlenmiş ve termik analiz sonuçlarına göre koordine su molekülleri ve organik ligandların yapıdan ayrılması neticesinde komplekslerden geriye CuO kaldığı belirlenmiştir.

#### TEŞEKKÜR

Çalışma 106T472 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. UV-Vis ölçümlerinin alınmasındaki desteğinden dolayı Dr. Hüseyin ERTAP'a teşekkür ederim.

#### KAYNAKLAR

- Abuhijleh A.L., Khalaf J. (2010). Copper (II) complexes of the anti-inflammatory drug naproxen and 3-pyridylmethanol as auxiliary ligand. Characterization, superoxide dismutase and catecholase – mimetic activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(9), 3811–3817.
- Agwara M.O., Ndifon P.T., Ndosiri N.B., Paboudam A.G., Yufanyi D.M., Mohamadou A. (2010). Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 24(3).
- Amombo Noa F.M., Jacobs A. (2017). Phenylacetic acid co-crystals with acridine, caffeine, isonicotinamide and nicotinamide: Crystal structures, thermal analysis, FTIR spectroscopy and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1139, 60–66.
- Batool S.S., Gilani S.R., Tahir M.N., Ruffer T. (2017). Synthesis, and structural characterization of mixed ligand copper(II) complexes of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine incorporating carboxylates. *Journal of Molecular Structure*, 1148, 7–14.

- Bozkurt N., Tunç T., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H., Hökelek T. (2013). Aquabis(3-chlorobenzoato-κ O )bis(N,N-diethylnicotinamide-κ N )copper(II). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 69(8), 458–459.
- Bushma M.I., Zavodnik L.B., Lukienko P.I. (1989). [Effect of the diethylamide of nicotinic acid (cordiamine) on the hydroxylating function of the liver]. *Farmakologiya I Toksikologiya*, 52(4), 56–59.
- Findoráková L., Györyová K., Melník M., Koman M., Nour El-Dien F.A. (2010). Preparation, thermal decomposition, and crystal structure of Zn(II) 2-chlorobenzoate complex with nicotinamide. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(19), 3348–3355.
- Fountoulaki S., Perdih F., Turel I., Kessissoglou D.P., Psomas G. (2011). Non-steroidal anti-inflammatory drug diflunisal interacting with Cu(II). Structure and biological features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(12), 1645–1655.
- Halaška J., Pevec A., Strauch P., Kozlevčar B., Koman M., Moncol J. (2013). Supramolecular hydrogen-bonding networks constructed from copper(II) chlorobenzoates with nicotinamide: *Structure and EPR. Polyhedron*, 61, 20–26.
- Kuchtanin V., Moncol J., Mroziński J., Kalińska B., Padělková Z., Švorec J., Seglá P., Melník M. (2013). Study of copper(II) thiophenecarboxylate complexes with N-methylnicotinamide. *Polyhedron*, 50(1), 546–555.
- Lakowicz J. R. (2010). Principles of fluorescence spectroscopy (Third edition, corrected at 4. printing.). New York, NY: Springer.
- Lever A. B. P. (1986). Inorganic electronic spectroscopy (2. ed.), 2. impression (with corr.). Amsterdam: Elsevier.
- Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandowska H. (2005). The influence of halogens on the electronic system of biologically important ligands: spectroscopic study of halogenobenzoic acids, halogenobenzoates and 5-halogenouracils. *Inorganica Chimica Acta*, 358(7), 2155–2166.
- M. Qadir A. (2017). Copper(II) Carboxylate Containing Paddle Wheel Structure: Synthesis and Crystal Structure. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(2), 968–970.
- Mahata P., Ramya, K. V., Natarajan S. (2007). Synthesis, structure and optical properties of rare-earth benzene carboxylates. *Dalton Transactions*, (36), 4017.
- Mandal A., Patel B.K. (2017). Molecular structures and fluorescence property of Zn(II), Cd(II) complexes of 3-pyridyl-5-aryl-(1 H)-1,2,4-triazoles. *Polyhedron*, 132, 112–122.
- Ming C.L., Hao Z.C., Yu B.Y., Van Hecke K., Cui G.H. (2015). Synthesis, Structures, and Catalytic Properties of Three New Metal–Organic Coordination Polymers Constructed from Flexible Benzimidazole-Based and cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylate Synthons. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25(3), 559–568.
- Mitra A., Clark R. J., Hubley C. T., Saha S. (2014). Anion–π and CH···anion interactions in naphthalenediimide-based coordination complexes. *Supramolecular Chemistry*, 26(3–4), 296–301.
- Nakamoto K. (1986). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (4. ed.). New York: Wiley.

- Özbek F. E., Sertçelik M., Yüksek M., Küçüköz B., Elmali A., Şahin E. (2019). Two new potential optical materials: Co(II) and Ni(II) 3-fluorobenzoate complexes with pyridine-3-carboxamide. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(5–7), 786–795.
- Özbek F. E., Sertçelik M., Yüksek M., Necefoğlu H., Çelik R. Ç., Nayir G. Y., Hökelek T. (2017). Cu(II) and Ni(II) 4-cyanobenzoate complexes with nicotinamide: Synthesis, spectral, structural and optical characterization and thermal behavior. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 112–117.
- Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S. (2001). Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry (3. ed.). South Melbourne: Brooks/Cole.
- Perec M., Baggio R. F., Peña O., Sartoris R. P., Calvo R. (2011). Synthesis and structures of four new compounds of the copper(II)–carboxylate–pyridinecarboxamide system. *Inorganica Chimica Acta*, 373(1), 117–123.
- Puchoňová M., Repická Z., Moncol J., Růžičková Z., Mazúr M., Valigura D. (2015). Supramolecular structure formation of molecular copper(II)methylsalicylate complexes with nicotinamide or methylnicotinamide – Crystal structure and spectral properties. *Journal of Molecular Structure*, 1092, 1–8.
- Sertçelik M., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H., Hökelek T. (2012). Diaquabis(4-formylbenzoato-κO<sup>1</sup>)bis(nicotinamide-κN<sup>1</sup>)copper(II). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 68(7), 1010–1011.
- Sertçelik M., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H., Hökelek T. (2013). Bis(4-formylbenzoato-2O:O')bis[(4-formylbenzoato-2O,O')bis(isonicotinamide-N1)copper(II)]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 69, 290–291.
- Sertçelik M., Özbek F.E., Sugeçti S., Necefoğlu H. (2018). Synthesis of Isonicotinamide Complexes Of 4-Formylbenzoate with Co (II), Cu (II) And Zn (II); Investigation of Spectroscopic, Thermal Properties and Antibacterial Activities. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 189–195.
- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., Bryce, D.L. (Eds.). (2015). Spectrometric identification of organic compounds (8. ed.). Hoboken, NJ: Wiley.
- Solomons, T.W.G., Fryhle C.B., Snyder S.A. (2016). Solomons' organic chemistry ([12th edition], global edition.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Sorenson J. R. J. (1976). Copper chelates as possible active forms of the antiarthritic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 19(1), 135–148.
- Stachová P., Melník M., Korabik M., Mrozinski J., Koman M., Glowiak T., Valigura D. (2007). Synthesis, spectral and magnetical characterization of monomeric [Cu(2-NO<sub>2</sub>bz)<sub>2</sub>(nia)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] and structural analysis of similar [Cu(RCOO)<sub>2</sub>(L–N)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 360(5), 1517–1522.
- Tarushi A., Perontsis S., Hatzidimitriou A. G., Papadopoulos A. N., Kessissoglou D. P., Psomas G. (2015). Copper(II) complexes with the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 149, 68–79.
- Wang D.W., Wang T., Du L., Zhou J., Yan T., Zhao, Q.H. (2018). Four supramolecular transition metal(II) complexes based on triazole-benzoic acid derivatives: crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and spectroscopic and thermal properties. *Structural Chemistry*.

- Xia C.K., Wu F., Yang K., Sun W., Min Y.Y., Wu Y.L., Lu, X.J. (2016). Zn(II) and Cd(II) complexes assembled from versatile 1,2,3,5-benzenetetracarboxylic acid and chelating N-donor auxiliary coligands. *Polyhedron*, 117, 637–643.
- Zhang Q., Yue C., Zhang Y., Lü Y., Hao Y., Miao Y., Li J., Liu Z. (2018). Six metal-organic frameworks assembled from asymmetric triazole carboxylate ligands: Synthesis, crystal structures, photoluminescence properties and antibacterial activities. *Inorganica Chimica Acta*, 473, 112–120.

## Modeling and Optimal Trajectory Tracking Control of Wheeled a Mobile Robot

Tayfun ABUT<sup>1,\*</sup>, Mesut HÜSEYİNOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Muş Alparslan University, Engineering and Architecture Faculty, Department of Mechanical Engineering, 49100, Muş, Turkey

<sup>2</sup>Dicle University, Engineering Faculty, Department of Mechanical Engineering, 21280, Diyarbakır, Turkey

Araştırma Makalesi  
Research Article

Makine Mühendisliği  
Mechanical Engineering

Geliş Tarihi/Received  
22.05.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
25.11.2019

**Abstract:** Mobile robots have an unlimited workspace, unlike conventional fixed to the robot. Therefore, they are frequently studied from past to present. In this study, it is aimed to model wheeled a mobile robot(WMR) and realize optimal trajectory tracking control. Mathematical model of the robot was obtained. The Linear Quadratic Regulator (LQR) method, one of the optimum control methods for controlling the robot has been proposed. The Q and R parameters affecting the performance of the proposed control method were obtained by using the Firefly optimization algorithm. Both process noise and measurement noise have been added to control the robot in conditions close to the actual ambient conditions. As a result, in order to demonstrate the validity of the obtained model and the proposed control method, the robot was performed control in the simulation environment. The obtained results were given graphically and the results were examined.

**Keywords:** Wheeled Mobile Robot(WMR), Mathematic Model, Optimal Trajectory Tracking, Lineer Quadratic Regulator(LQR), Firefly Algorithm.

### 1. INTRODUCTION

Mobile robots have a wide range of application thanks to having an unlimited work area. Mobile robots can be used in many fields such as industry, space, military and social needs (vacuum cleaners and lawnmowers, etc.), which make people's lives easier, for entertainment and other purposes. In the control of mobile robots, the focus is generally on two main targets. These are a stable posture stabilization and trajectory tracking controller. The purpose of posture stabilization is to immobilize the robot to a reference point, the purpose of trajectory tracking is to allow the robot to follow a reference trajectory. In the study conducted in 1983, Brockett stated an opinion regarding whether nonholonomic mobile robot systems could be controlled through a smooth state feedback control (Brockett, 1983).

Tayfun ABUT

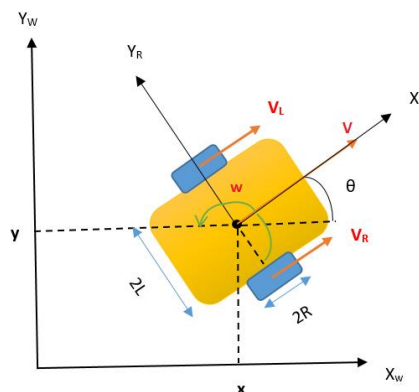
Mesut HÜSEYİNOĞLU

: ORCID:<https://orcid.org/0000-0003-4646-3345>

: ORCID:<https://orcid.org/0000-0002-6130-6658>

Sorumlu Yazar/Corresponding Author E-mail: [tayfunabut@gmail.com](mailto:tayfunabut@gmail.com)

Hamel et al. proposed a control method resistant to localization errors of mobile robots (Hamel and Dominique, 1996). In another method proposed in the literature, a technical tracking controller with recoil recursion was used (Jiang and Nijmeijer, 1999; Fu et al., 2013). Xin et al. designed a disturbance observer and an adaptive stabilizer in order to cope with the uncertainties of wheeled mobile robots (Xin et al., 2016). Canale et al. handled the problem of the rapid implementation of a nonlinear predictive control model with function approach techniques (Canale et al., 2010). Bessas et al. proposed the integral sliding mode control method in order to solve the problem of accessing the sliding surface used in the sliding mode control method, and to enable an effective trajectory tracking control (Bessas et al., 2016). Wu and Karkoub proposed the method of hierarchical fuzzy sliding mode adaptive control for trajectory tracking of differentially driven mobile robots (Wu and Karkoub, 2019). In the literature, various studies on mobile robots have been conducted and continue to be conducted by researchers (Yang and Kim, 1999; Kara et al., 1999; Wu et al., 2019, Tian and Sarkar, 2014; Li et al., 2015, Atan, 2019). In this study, it was aimed to model a wheeled mobile robot (WMR) and to perform optimum tracking control. The mathematical model of the robot was obtained. The Linear Quadratic Regulator (LQR) method, which is one of the optimum control methods, was proposed to control the robot. Both process noise and measurement noise were added to control the robot under the conditions close to real environment conditions. As a result, to demonstrate the validity of the obtained model and the proposed control method, the control of the robot was performed in the simulation environment. The results obtained were graphically given and examined. A second-order low-pass filter was designed to improve control performance of the robot under the conditions close to real environment conditions. The control methods applied according to the results of the obtained simulation environment were compared and the results were examined. The two-dimensional general representation of the wheeled mobile robot (WMR) is shown in Figure 1.



**Figure 1.** Two-dimensional representation of the wheeled mobile robot (WMR)

## 2. SYSTEM PREVIEW AND MODELING

In the literature, mobile robots are studied depending on different wheel designs and types. The robot used in this study consists of two independent wheels on the right and left. Generally, the motion of the system is performed by controlling the angular velocities of the dc motors connected to these wheels. Changing the orientations by moving on a curved trajectory or turning around by adjusting the angular velocities of two driving wheels is only one of the abilities of WMRs. To apply high-performance controllers in the control of a robot, the robot must be modeled. On a mobile robot with a differential drive, it is possible to apply the kinematic control approach provided that suitable conditions without sliding are selected. The kinematic model used for a two-wheeled mobile robot in Figure 1 is based on the assumption that the wheels move without sliding. Accordingly, the velocity references given to the actuators on the wheels enable the robot to move at linear and angular velocities corresponding to these references. In Figure 1, the robot coordinate framework was accepted as the center of mass of WMR located on the point C and used as the origin of  $X_R$  and  $Y_R$ . The robot used in this study has two control variables; these are the angular velocities of the right and left wheels. In Figure 1, the linear velocity of the left wheel is shown with  $V_L$  and linear velocity of the right wheel is shown with  $V_R$ . Similarly, the angular velocities of the left and right wheels are  $\omega_L$  and  $\omega_R$ , respectively.  $R$  is the radius of the wheel,  $2L$  is the distance between the wheels and  $2L$  is the distance between the endpoint of the robot and point C which is the geometric center of the robot. The orientation angle of the mobile robot according to the  $X_W$ - $Y_W$  coordinate axis is  $\theta$ . The following equations were obtained for linear and angular velocities

$$V = \frac{V_R + V_L}{2} \quad (1)$$

$$V = \omega * R \quad (2)$$

$$V_R = \omega_R * R, V_L = \omega_L * R \quad (3)$$

$$\omega_R = \frac{V_R}{R-L} \quad (4)$$

$$\omega_L = \frac{V_L}{R+L} \quad (5)$$

State equations of the mobile robot according to the  $X_W$ - $Y_W$  coordinate axis were expressed as follows.

$$\begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 \\ \sin\theta & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v \\ \omega \end{bmatrix} \quad (6)$$

In this study, the method of Lagrange multipliers was used to obtain the mathematical model of WMR (Bertsekas,1999).

$$M(q_m)\ddot{q}_m + C(q_m, \dot{q}_m)\dot{q}_m + G_m(q_m) + \tau_d = B_m(q_m)\tau - A^T(q_m)\Lambda \quad (7)$$

$q_m(x, y, \theta)$  indicates the position and orientation angle in X and Y directions, respectively.  $M(q_m) \in R^{3 \times 3}$  is a positive definite symmetric matrix and shows inertia matrix ;  $C(q_m) \in R^{3 \times 3}$  shows Coriolis and centrifugal forces matrix;  $G(q_m) \in R^{3 \times 3}$  indicates the forces of gravity. In addition,  $B(q_m), A(q_m), \tau$  ve  $\Lambda$  shows the input matrix, kinematic constraint matrix, input vector and Lagrange multiplier. Table I is shown physical parameter of WMR.

### 3. CONTROLLER DESIGN

The main objective for designing the control system of the mobile robot is stability and low tracking error. In the control of WMR, Linear Quadratic Regulator (LQR) control method was used. The aim of the control methods used is to ensure that the output value of the system tracks the targeted (reference) value. Error is tried to be minimized with the controller applied to the system.

**Table 1.** Physical Parameter of WMR

Description and symbol	Units and value
Mass of car (m)	1 (kg)
Wheels Distance (L)	0.28 m
Radius of Wheels (R)	0.143 m
Inertia (I)	0.15 g-m <sup>2</sup>

#### 3.1. LQR (Linear Quadratic Regulator) Control Method

LQR control method is a modern control method that is used to control a system. This control method is widely used in the literature in optimal control problems (Anderson 2007; Abut,2016). The purpose of the control here is to minimize the integral of the quadratic performance index. In Figure 2, a block diagram of the linear quadratic regulator (LQR) control method is shown.



$$u = -K * x \tag{8}$$

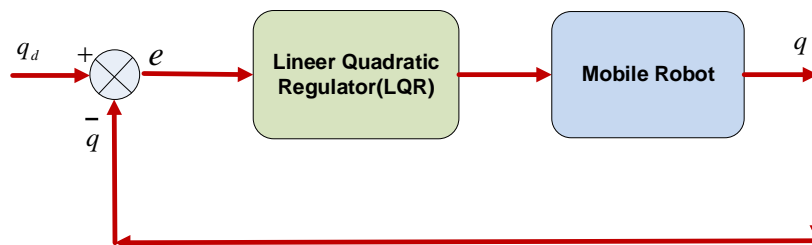
$$J = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (x^T(t)Qx + u^T Ru) dt \tag{9}$$

The equation 9 is a function as given. Selecting the parameters of this function in a way to make the function minimum or maximum optimizes the control system. The value of the function indicates to what extent the actual performance of the system corresponds with the desired performance. In other words, performance index is a measure showing the deviation from the ideal performance. This index can be the integral of an error function that needs to be minimized. Optimum performance is nearly achieved through the minimization of the error integral. The main control problem in engineering is to determine the optimal control law that minimizes the performance index given under various safety and economic limitations. In the classical linear optimal control, the control vector  $u(t)$  is selected in a way that the performance index becomes the minimum. The performance index selected in the system control is generally quadratic according to both  $x(t)$  and  $u(t)$ . The total expression where the matrices  $Q$  and  $R$  are located is desired to be minimum. This means the minimization of the equation 11. Here, the matrices  $Q$  and  $R$  are called weight matrices, and  $Q$  is a positive matrix in  $[2N \times 2N]$  dimension while  $R$  is a positive matrix in  $[m \times m]$  dimension.  $Q$  is a positive semi-definite symmetric matrix and  $R$  is a positive definite number ( $Q \geq 0, R > 0$ ). The optimal feedback gain matrix  $K$  is calculated with the following equation:

$$K = T^{-1}(T^{-1})^{-1}B^T = R^{-1}B^T P \tag{10}$$

The value of the positive definite matrix  $P$  is calculated by using the Riccati equation.

$$A^T P + PA - PBR^{-1}B^T P + Q = 0 \tag{11}$$



**Figure 2.** Controller structure of the system

### 3.2. Firefly Optimization Algorithm

Various methods are applied to design and control the systems at optimal values. In this context, Firefly Optimization Algorithm, which is one of the metaheuristic optimization algorithm types and is actively researched in recent years, is an algorithm type developed by Yang (Yang ,2010; Yang, et al.,2013). This algorithm is used for the optimization of various problems (Olivares, et al.,2014; Patle, et al.,2017; Patle, et al.,2018; Lagunes, et al.,2019). The Firefly Algorithm inspired by the flashing patterns of fireflies in nature is based on the principle of moving to a random direction. According to the level of brightness, fireflies can affect the opposite sex or may scare the predators depending on the speed of flashing. They also use these biological flashing activities to attract their preys. Certain assumptions have been made in this optimization algorithm.

- 1) All fireflies are accepted as unisexual, so they are attracted to each other independently.
- 2) Attractiveness is determined by brightness; a less bright firefly moves toward a more bright one.
- 3) The brightness (objective) function of a firefly is proportional to the fitness function that produces the brightest value.

In this method, there are two important parameters. One of them is the change in the light intensity and the other is the attractiveness of the firefly. In a simple form, according to the inverse-square law, the change of the light intensity obtained at a distance of  $r$  from a light source is given in the equation 12.

$$I_0(x) = \frac{\beta}{r^2} \quad (12)$$

This equation is based on the initial light intensity ( $I_0$ ), constant absorption coefficient of the light ( $\gamma$ ) and distance ( $r$ ).  $\beta_0$  indicates the attractiveness when the distance between a firefly and other adjacent firefly is  $x=0$ .  $\beta(r)$  indicates the attractiveness amount of a firefly at a distance of  $x$  and it is expressed in the equation 13.

$$\beta(r) = B_0 e^{-\gamma r^2} \quad (13)$$

When the distance ( $x_i, x_j$ ) between any two fireflies on cartesian coordinates is taken respectively, the distance between fireflies can be calculated by using the equation 14.

$$r_{ij} = \| x_i - x_j \| = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_i - x_j)^2} \quad (14)$$

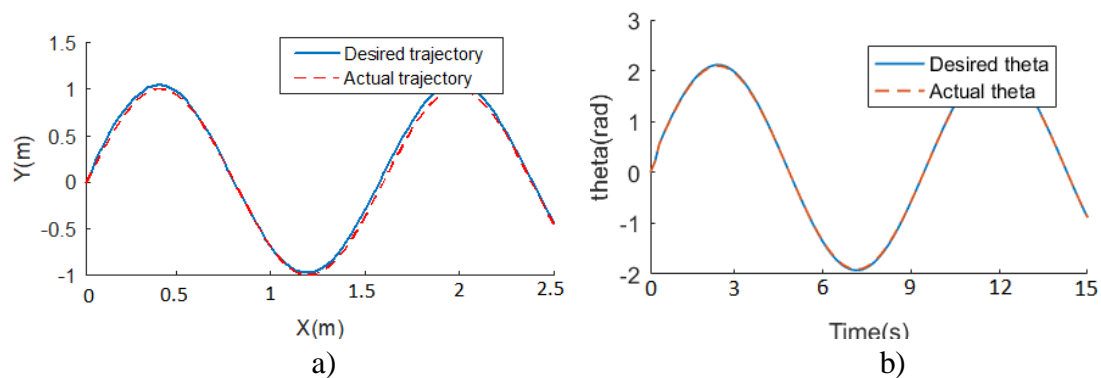
The distance between fireflies, for example, the distance between the  $i$ th firefly and  $j$ th firefly, can be determined by using the equation 15. Distance is important since it affects light intensity and attractiveness and determines the direction of fireflies.

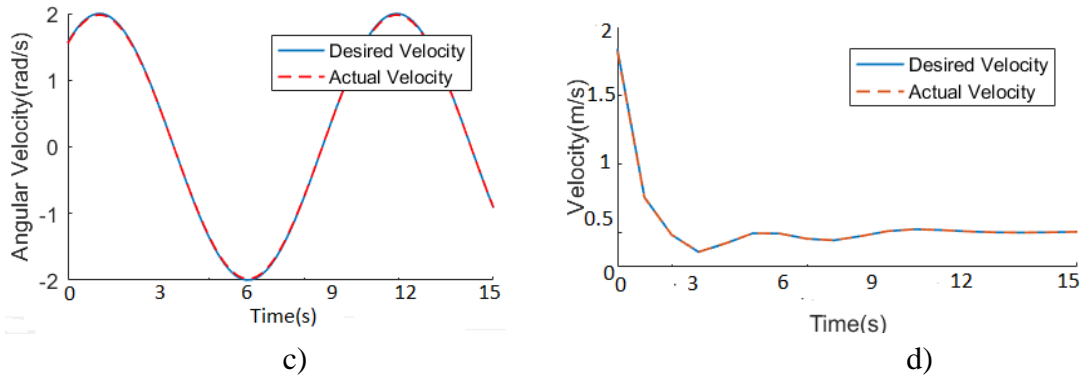
$$x_i = x_i + B_0 e^{-\gamma r^2} (x_i - x_j) + \alpha \varepsilon_i \tag{15}$$

The first term in the right of the equation 15 indicates the current position of the firefly, the second term establishes a relation between the light intensity seen by the adjacent fireflies and attractiveness of the current firefly and the last term represents a random movement to be made when there is not a more attractive firefly around the current firefly.  $\alpha$  indicates the coefficient taking a constant value in the range of random parameter  $[0,1]$  and  $\varepsilon_i$  shows a Gauss distribution vector drawn with random numbers in the range of  $[0,1]$ .

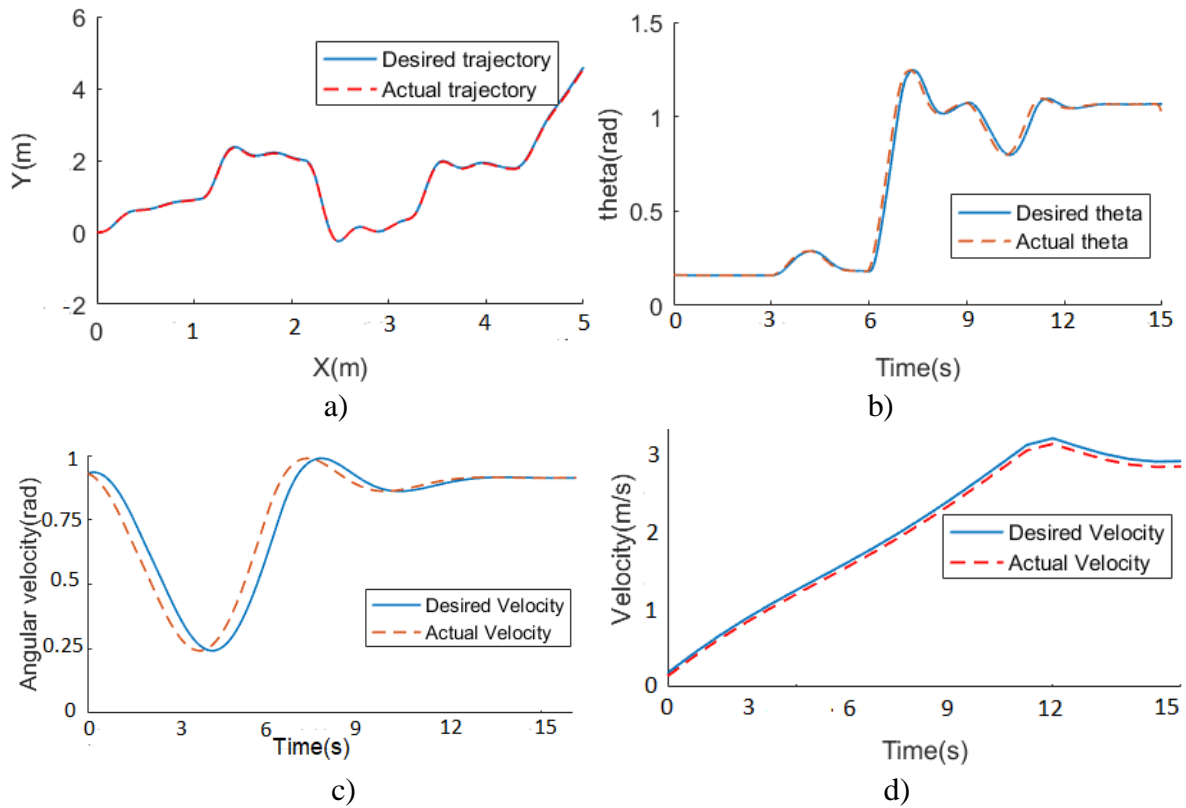
#### 4. SIMULATION RESULTS

In this section, simulation studies were conducted by using the obtained model equations of WMR. In this section, the performance values of the control method were given graphically. The performance of the Linear Quadratic Regulator (LQR) control method was tested on different trajectories. The control variables of the system X and Y trajectories are the orientation angle values. Figures 3 and 4 show the responses of the WMRs to the method applied for the control of the sinusoidal and randomly created trajectories. The simulation run time was accepted as 15 seconds. The convergence performance of the Firefly Optimization Algorithm is shown in the graph given in Figure 5.

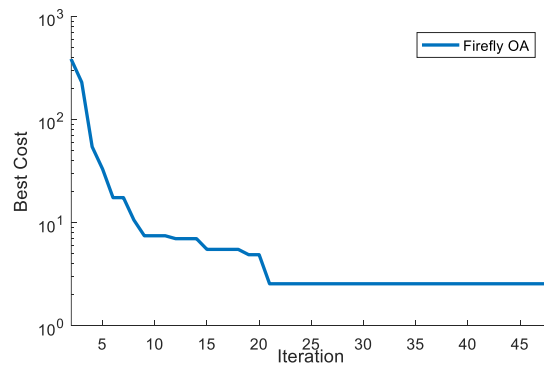




**Figure 3.** a- Trajectory, b- Orientation angle ( $\theta$ ), c- Angular velocity and d- Linear velocity control results



**Figure 4.** a- Trajectory, b- Orientation angle ( $\theta$ ), c- Angular velocity and d- Linear velocity control results,



**Figure 5.** Performance analysis of the proposed algorithm

Figures 3-a, b, c, and d show trajectory, orientation angle, angular velocity, and linear velocity responses, respectively. Figures 4-a, b, c, and d show trajectory, orientation angle, angular velocity, and linear velocity responses, respectively. For the trajectory tracking control of WMR, both kinematic and dynamic models were considered. In the section of kinematic control, the position deviations in the target trajectory were eliminated and accordingly, the desired velocity was generated as output in the dynamic controller. The tracking error of LQR was observed to be low on both trajectories. System iteration number was taken as 50. However, it was observed that the algorithm proposed in the graph given in Figure 5 reached the best solution in the 21st iteration. Another important parameter is that the algorithm used in this study is fast. In the simulations, it was seen that the control performance showing fastness, smoothness and robustness was obtained in the LQR control method.

## 5. DISCUSSION AND CONCLUSION

In this study, the mathematical model of a wheeled mobile robot (WMR) was obtained and control studies were conducted in the simulation environment. For the control of WMR, the design and simulation of LQR control method were performed. Determining the matrices Q and R when designing an LQR control method is one of the main problems that decrease performance. By using the Firefly Optimization Algorithm, optimum matrices Q and R were obtained and applied successfully. The second-order low-pass filter design was made and applied to enable an effective control under the effect of process and measurement noises added to perform the control of WMR under the conditions close to real environment conditions. The results of the control method showed that the controller gave satisfactory results. In future studies, it is aimed to apply the proposed method on a real robot

## REFERENCES

- Abut T. (2016). Modeling and Optimal Control of a DC Motor. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 32(3), 146-150.
- Anderson B.D., Moore J.B. (2007). *Optimal control: linear quadratic methods*. Courier Corporation.
- Atan O. (2019). Fuzzy Variable Order Extremum-Seeking Controller Design for Mobile Robots. *Balkan Journal of Electrical and Computer Engineering*, 7(1), 81-87.
- Bertsekas D. P. (2014). *Constrained optimization and Lagrange multiplier methods*. Academic press.
- Bessas A., Benalia A., Boudjema F. (2016). Integral sliding mode control for trajectory tracking of wheeled mobile robot in presence of uncertainties. *Journal of Control Science and Engineering*, 2016.

- Brockett, R. W. (1983). Asymptotic stability and feedback stabilization. *Differential geometric control theory*, 27(1), 181-191.
- Canale, M., Fagiano, L., Milanese, M. (2010). Efficient model predictive control for nonlinear systems via function approximation techniques. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 55(8), 1911-1916.
- Fu, J., Chai, T., Su, C. Y., Jin, Y. (2013). Motion/force tracking control of nonholonomic mechanical systems via combining cascaded design and backstepping. *Automatica*, 49(12), 3682-3686.
- Hamel, T., Meizel, D. (1996). Robust control laws for wheeled mobile robots. *International journal of systems science*, 27(8), 695-704.
- Jiang, Z. P., Nijmeijer, H. (1999). A recursive technique for tracking control of nonholonomic systems in chained form. *IEEE Transactions on Automatic control*, 44(2), 265-279.
- Kara, S. E., Arıkan, K. B. (2019). İki tekerlekli ve tek kollu robotik platformun kayan kipli denetimi ve parametre optimizasyonu. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 10(2), 591-601.
- Lagunes, M. L., Castillo, O., Soria, J., Garcia, M., Valdez, F. (2019). Optimization of granulation for fuzzy controllers of autonomous mobile robots using the Firefly Algorithm. *Granular Computing*, 4(2), 185-195.
- Li, C., Qu, Z., Weitnauer, M. A. (2015). Distributed extremum seeking and formation control for nonholonomic mobile network. *Systems & Control Letters*, 75, 27-34.
- Olivares-Suarez, M., Palma, W., Paredes, F., Olguín, E., Norero, E. (2014). A binary coded firefly algorithm that solves the set covering problem. *Science and Technology*, 17(3), 252-264.
- Patle, B. K., Parhi, D. R., Jagadeesh, A., Kashyap, S. K. (2017). On firefly algorithm: optimization and application in mobile robot navigation. *World Journal of Engineering*, 14(1), 65-76.
- Patle, B. K., Pandey, A., Jagadeesh, A., Parhi, D. R. (2018). Path planning in uncertain environment by using firefly algorithm. *Defence technology*, 14(6), 691-701.
- Tian, Y., Sarkar, N. (2014). Control of a mobile robot subject to wheel slip. *Journal of Intelligent & Robotic Systems*, 74(3-4), 915-929.
- Wu, H. M., Karkoub, M. (2019). Hierarchical Fuzzy Sliding-Mode Adaptive Control for the Trajectory Tracking of Differential-Driven Mobile Robots. *International Journal of Fuzzy Systems*, 21(1), 33-49.
- Wu, X., Jin, P., Zou, T., Qi, Z., Xiao, H., Lou, P. (2019). Backstepping Trajectory Tracking Based on Fuzzy Sliding Mode Control for Differential Mobile Robots. *Journal of Intelligent & Robotic Systems*, 1-13.
- Xin, L., Wang, Q., She, J., Li, Y. (2016). Robust adaptive tracking control of wheeled mobile robot. *Robotics and Autonomous Systems*, 78, 36-48.
- Yang, J. M., Kim, J. H. (1999). Sliding mode control for trajectory tracking of nonholonomic wheeled mobile robots. *IEEE Transactions on robotics and automation*, 15(3), 578-587.
- Yang, X. S. (2010). *Nature-inspired metaheuristic algorithms*. Luniver press.
- Yang, X. S., He, X. (2013). Firefly algorithm: recent advances and applications. *arXiv preprint arXiv:1308.3898*.

## Doğu Anadolu'da Kullanılan Bazı Gübrelerin Doğal Radyoaktivite Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Gülçin BİLGİCİ CENGİZ<sup>1,\*</sup>, İlyas ÇAĞLAR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Kafkas Üniversitesi Kazım Karabekir Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

Araştırma Makalesi  
Research Article

Fizik  
Physics

Geliş Tarihi/Received  
12.11.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
07.12.2019

**Öz:** Bu çalışmada, Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'nde yaygın olarak kullanılan altı farklı gübre çeşidindeki <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K radyonüklidlerin spesifik aktiviteleri, NaI (Tl) gama ışını spektrometre sistemi ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları, çeşitli gübre örneklerindeki <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K için spesifik aktivitelerin ortalamalarının (aralıklarının) sırasıyla 19.6 (3.9 - 32.9), 30.3 (11.4-39.9) ve 664.6 (42.6 - 3481.8) Bq kg<sup>-1</sup> olduğunu göstermiştir. Türkiye'de kullanılan gübrelerde ölçülen doğal radyonüklidlerin ortalama değerleri, diğer bazı ülkelerde bildirilen değerler arasındadır. Bu çalışma, kimyasal gübrelerin düzenli tarımsal kullanımına bağlı olarak, halkın radyasyona maruz kalma seviyesinin belirlenmesi için temel veriler olarak faydalı olabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Çevresel radyoaktivite, gama spektrometresi, kimyasal gübreler

## Determination of Natural Radioactivity Concentrations of Some Fertilizers Used in Eastern Anatolia of Turkey

**Abstract:** In the present work, the specific activities of <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K radionuclides in six different kinds of commonly used fertilizers in Eastern Anatolia of Turkey were measured by NaI(Tl) gamma-ray spectrometry system. The results of measurements showed that the mean (ranges) of specific activities for <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K in several fertilizers samples are 19.6 (3.9-32.9), 30.3 (11.4-39.9) and 664.6 (42.6-3481.8) Bq kg<sup>-1</sup>, respectively. Average values of the natural radionuclides measured in the fertilizers used in Turkey are within the range of values reported in several other countries. This study may be useful as basic data for determining the level of radiation exposure of the population due to the regular agricultural use of chemical fertilizers.

**Keywords:** Environmental radioactivity, gamma spectrometer, chemical fertilizers

### 1. GİRİŞ

Ülkemiz, dünyadaki kültür bitkilerinin yüzde 90'ından fazlasına ev sahipliği yapmaktadır. Farklı özelliklere ve iklim şartlarına sahip olan tarım alanlarımızdan yüksek ve

kaliteli ürün alınması, gübrenin toprağa uygulanmasıyla mümkün olur. Gübreler, bitki büyümesi için temel elementler olan nitrojen (N), fosfor (P) ve potasyum (K) elementlerinden oluşur (UNSCEAR, 2000). Bazı gübrelerin üretiminde kullanılan hammadde, çeşitli miktarlarda doğal radyoaktif element ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$ ) içeren fosfat cevheridir. Bu nedenle, topraktaki doğal radyoaktivite değeri, radyoaktivite kaynağı olan gübrenin yaygın kullanımı nedeniyle kullanıldığı topraklarda bir yerden diğerine göre değişir (Boukhenfouf and Boucenna, 2011; Jibiri and Fasaie, 2012). Ayrıca, gübrelerin yaygın kullanımı, topraklarda ya da yeraltı suyunda bulunan radyonüklidlerin miktarında artışlara sebep olur. İnsanlar, tükettikleri içme suyu ve bu topraklarda üretilen besinler nedeniyle bu radyonüklidlerden kaynaklanacak radyolojik etkilerine maruz kalabilirler (Marovic and Sencar, 1995). Kemik dokusunda biriktirildiğinde  $^{226}\text{Ra}$ , uzun yıllar boyunca insan iskeletinin sürekli ışınlanması yoluyla biyolojik hasara neden olma potansiyeline sahiptir ve kemik kanserine neden olabilir (Khater and AL-Sewaidan, 2008)

Fosfatlı gübrelerin tozunun doğrudan solunması, gübre üreten fabrika çalışanlarını ve tarım alanlarındaki çiftçileri etkileyebilir (Pfister et al, 1976; Scholten and Timmermans, 1996; Ghosh et al, 2008). Fabrika çalışanları ve tarımda gübre kullanan kişiler,  $^{238}\text{U}$  serisinin,  $^{232}\text{Th}$  serisinin ve  $^{40}\text{K}$ 'nın radyonüklidlerinden yayılan gama radyasyonuna (harici maruz kalma) ve alfa parçacıklarına (dahili maruz kalma) maruz kalmaktadır. Harici maruz kalma doğrudan  $\gamma$ -ışınları ile meydana gelirken, dahili maruz kalma, radonun ve bozunum ürünlerinin solunmasından kaynaklanan  $\alpha$ -parçacıkları tarafından meydana gelir. Sonuç olarak  $\alpha$ -partikül dozu doğrudan bronşiyal dokulara iletilir ve bu da radyojenik akciğer kanseri için bir potansiyel oluşturur (Hassan et al, 2017; Iwaoka et al, 2013).

Bu nedenle gübrelerden salınan radyasyon, önemli seviyelere maruz kalan bireylerde kansere neden olma potansiyeline sahiptir, böylece gübrelerdeki doğal radyoaktivitenin izlenmesi radyasyondan korunma açısından önem taşımaktadır (Hassan et al, 2009).

Çalışmanın amacı, Türkiye'de kullanılan kimyasal gübrelerdeki doğal radyonüklidlerin seviyesini belirlemek ve kimyasal gübrelerin kullanımının insan sağlığı üzerindeki etkisini belirlemektir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Türkiye'de yaygın olarak kullanılan altı farklı gübre çeşidinden 30 adet gübre örnekleri Kars şehrindeki gübre satıcılarından toplanmıştır. Üretici firmaların talimatlarına göre, Tablo 1'de incelenen gübre örneklerinin kimyasal bileşimi ve bu gübrelerin kullanım amaçları verilmiştir. Numuneler bir hafta süreyle tepsilerde açık havada kurutuldu ve daha sonra



laboratuvarında 2 ila 4 saat süreyle 105 °C ( $\pm 5$  °C) sıcaklıkta fırında kurutuldu. Fırınlanmış numuneler daha sonra bir öğütücü ile ince toz haline getirildi. Plastik silindirik kaplar içerisine konularak net ağırlıkları belirlendi. Kaplara konulan örneklerin,  $^{226}\text{Ra}$ 'nın ürün nüklidleri ile radyoaktif dengeye gelmesi için silikon bant ile hermetik sızdırmazlıkları sağlanarak ölçümden önce 45 gün süreyle bekletildi. Böylece  $^{222}\text{Rn}$  (3.82gün) ve  $^{220}\text{Rn}$  (55.6s)'un kendinden sonraki kısa yarı ömürlü nüklidlerle radyoaktif dengesi sağlandı (Hamby and Tynkbekov, 2000).

$^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin gama spektrometrik analizleri, Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Radyasyon Ölçüm Laboratuvarında, 3'' $\times$ 3'' NaI(Tl) sintilasyon dedektörü ve ScintivisionTM-32(A35-B32) bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır. Dedektörün taban ve yan yüzeylerinde, yapı malzemeleri ve çevredeki radyasyonun katkısını en aza indirmek için 5 cm kalınlığında kurşun tabakaları kullanılmıştır. Enerji kalibrasyonu ve gama spektrometresinin nispi verimlilik kalibrasyonu standart kalibrasyon malzemesi (IAEA-375) kullanılarak belirlendi (Altitzoglou and Bohnstedt, 2016). Aktivite konsantrasyonlarının hesabı için, çeşitli enerjilerdeki karşılık gelen fotopikler dikkate alınarak, her bir fotopikin altında kalan alanlar seçilmiştir. Net pik alanı hesaplanırken dışarıdan gelecek katkıların hesaplanması için, sistemi değiştirmeden aynı zaman aralığında dedektörde örnek olmadan doğal fon ölçümü yapılmıştır. Arka plan ve numunelerin aktivitesini belirlemek için 86400 saniye süreyle sayım yapılmıştır.

$^{40}\text{K}$  aktivite konsantrasyonunun hesaplanması için 1460 keV gama piki analiz edilmiştir.  $^{226}\text{Ra}$  konsantrasyonu,  $^{214}\text{Bi}$ 'den 609, 1120 ve 1764,5 keV gama ışınlarının ölçülmesi ile tespit edilirken,  $^{208}\text{Tl}$ 'den 583 ve 2614,5 keV'deki gama ışınları ise  $^{232}\text{Th}$ 'nin aktivite konsantrasyonunun belirlenmesi için kullanılmıştır.

Bu radyonüklidlerin spesifik aktivite konsantrasyonu ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) aşağıdaki denklem (1) kullanılarak hesaplandı (Singh et al, 2009):

$$A(E) = \frac{S(E)}{T_g W_g P(E) \varepsilon} \quad (1)$$

S (E), arka plan çıkarıldıktan sonra tam enerji zirvesinin altındaki gama sayım hızıdır,  $T_g$ , saniye cinsinden ölçüm süresi,  $W_g$  net kuru numune ağırlığı (kg),  $\varepsilon$  mutlak verimlilik ve P(E) ilgilenilen radyonüklidlerin her biri için gama ışını emisyon olasılığıdır.

**Tablo 1.** İncelenen gübre örneklerinin kimyasal bileşimi ve kullanım amaçları

Numune Kodu	Numune Adı	Bileşimi	Kullanım Amacı
N1	Amonyum Sülfat (AS)	%21 N-%24 S	Meyve ve sebze gibi bitkilerde ekim yapılmadan önce bitkilerin kükürt ihtiyacını karşılamak için taban gübresi olarak kullanılır.
N2	Süper Fosfat (NP)	%20 N- %20 NH <sub>4</sub> -N-%20 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tahıl, sebze ve meyve yetiştirilen potasyum bakımından zengin ancak fosfor bakımından fakir olan topraklarda kullanılır.
N3	Kompozit (NPK)	%15 N-%15 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -%15 K <sub>2</sub> O	Bitkilerin don ve soğuklara karşı dayanıklılığını ve bitkinin hastalık karşı direncini arttırmak için kullanılır.
N4	Diamonyum Fosfat (DAP)	%18 N-%18 NH <sub>4</sub> -N-%46 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fosfor eksikliği olan topraklarda yetiştirilen bitkilerin kök gelişimini sağlamak için kullanılır.
N5	Kalsiyum Amonyum Nitrat (CAN)	%26 N-%13 NH <sub>4</sub> -N-%13 NO <sub>3</sub> -N	Bitkilerin sulanması sırasında bitkinin ihtiyaç duyduğu azotun sağlanması için üst gübre olarak kullanılır.
N6	Üre	%46 NH <sub>2</sub> -N	Bitkilerin boyunun uzaması ve köklerinin gelişimi için taban ve üst gübresi olarak kullanılır.

### 3. BULGULAR

Türkiye'de yaygın olarak kullanılan gübre örneklerinde <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K'nın spesifik aktiviteleri Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2'de görüldüğü gibi, gübre örneklerinde <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th ve <sup>40</sup>K radyonüklidlerinin ortalama aktiviteleri sırasıyla, 19.61±3.3 Bqkg<sup>-1</sup>, 30.26±5.3 Bqkg<sup>-1</sup> ve 664.64±7.8 Bqkg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Elde ettiğimiz bu değerleri UNSCEAR tarafından rapor edilen dünya ortalama değerleri ile kıyasladığımızda <sup>226</sup>Ra ve <sup>232</sup>Th radyonüklidlerinin ortalama aktivite değerlerinin sırasıyla, dünya ortalaması olan 41 Bqkg<sup>-1</sup> ve 52.2 Bqkg<sup>-1</sup> değerlerinden daha düşük olduğu bulunmuştur. <sup>40</sup>K radyonüklidinin ortama değerinin ise, 230 Bqkg<sup>-1</sup> değerinden daha yüksek olduğu görülmüştür (UNSCEAR, 1983).

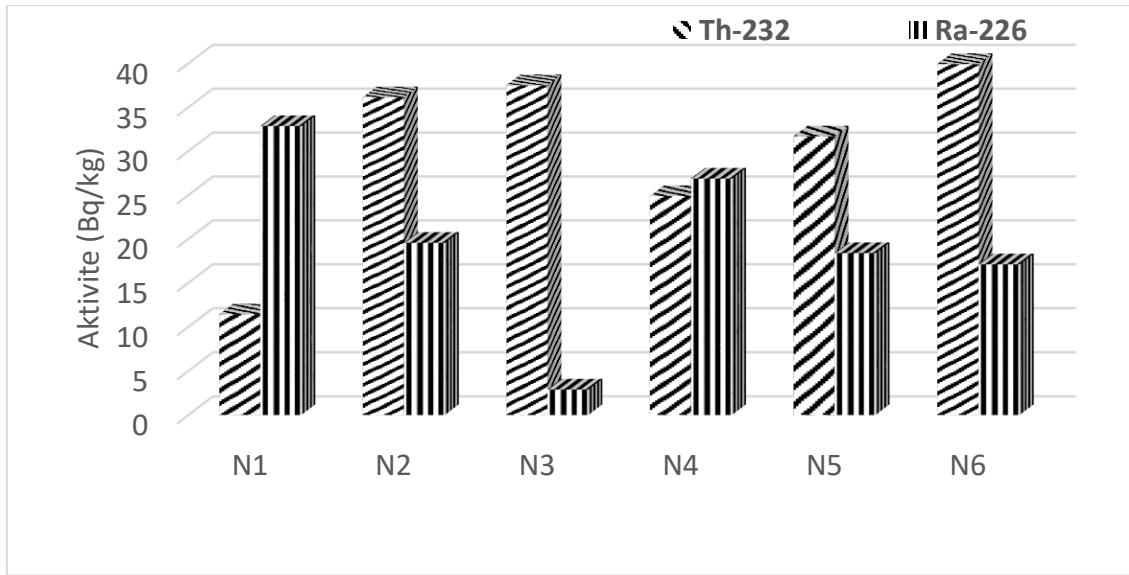
Çalışılan gübre örneklerinde en düşük <sup>226</sup>Ra ve <sup>232</sup>Th aktivitesi sırasıyla, Kompozit (NPK) ve Amonyum Sülfat örneklerinde (<sup>226</sup>Ra için 2.90±1.3 Bqkg<sup>-1</sup> ve <sup>232</sup>Th için 11.41±3.9 Bqkg<sup>-1</sup> olarak) ölçülmüştür. En yüksek <sup>226</sup>Ra ve <sup>232</sup>Th aktivitesi ise sırası ile Amonyum Sülfat ( 32.86±2.8 Bqkg<sup>-1</sup>) ve Urea'da ( 39.93±6.3 Bqkg<sup>-1</sup>) belirlenmiştir. Toprağın sık ve

gereğinden fazla gübrelenmesi, toprakta  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  radyonüklidlerin birikmesine neden olabilir. Bu nedenle, yüksek radyoaktivite sergileyen gübre miktarının azaltılması ve önlemlerle kullanılması gerekmektedir.

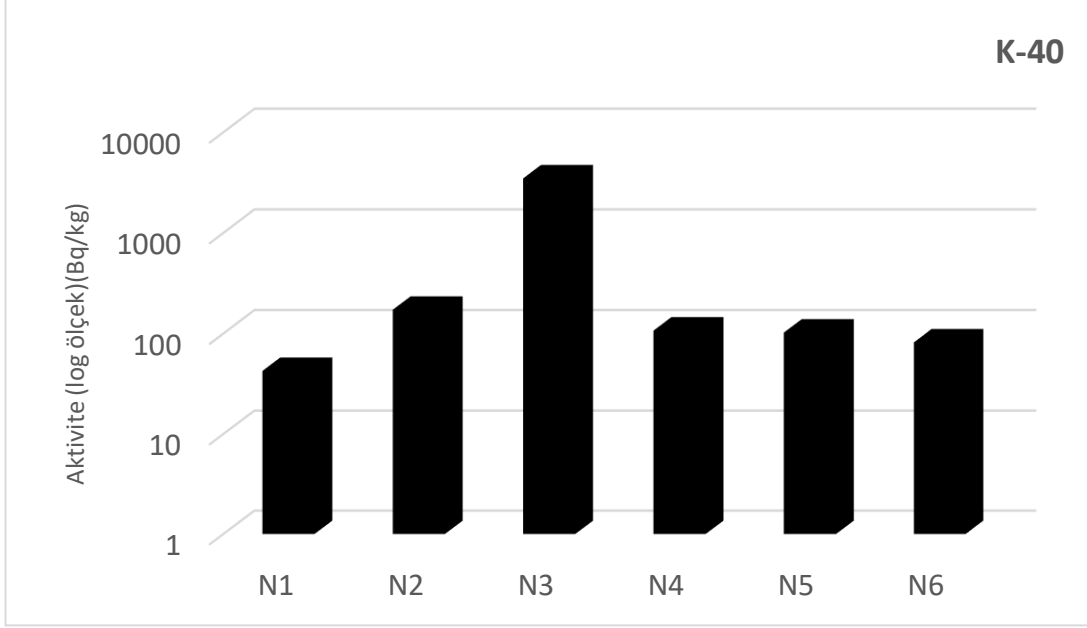
$^{40}\text{K}$  için en yüksek aktivite Kompozit (NPK)'de ( $3481.79 \pm 26.1 \text{ Bqkg}^{-1}$ ), en düşük aktivite Amonyum Sülfat'da ( $42.55 \pm 2.2 \text{ Bqkg}^{-1}$ ) ölçülmüştür.

**Tablo 2.** Çalışılan gübre numunelerindeki  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin spesifik aktiviteleri ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ).

Numune kodu	Aktivite ( $\text{Bqkg}^{-1}$ )		
	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$
N1	$32.86 \pm 2.8$	$11.41 \pm 3.9$	$42.55 \pm 2.2$
N2	$19.56 \pm 3.6$	$36.14 \pm 5.9$	$172.43 \pm 6.5$
N3	$2.90 \pm 1.3$	$37.53 \pm 6.3$	$3481.79 \pm 26.1$
N4	$26.87 \pm 3.1$	$24.88 \pm 4.9$	$107.08 \pm 4.2$
N5	$18.39 \pm 2.8$	$31.68 \pm 4.6$	$102.29 \pm 4.0$
N6	$17.10 \pm 3.8$	$39.93 \pm 6.3$	$81.73 \pm 3.8$
Ort.	$19.61 \pm 3.3$	$30.26 \pm 5.3$	$664.64 \pm 7.8$



**Şekil 1.** İncelenen gübrelerde  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{232}\text{Th}$  radyonüklidlerinin ortalama spesifik aktiviteleri ( $\text{Bqkg}^{-1}$ ).



Şekil 2. İncelenen gübrelerde  $^{40}\text{K}$  radyonüklidinin ortalama spesifik aktivitesi (Bqkg<sup>-1</sup>).

Tablo 3’de incelenen gübre örneklerinde  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin ortalama aktivite konsantrasyonları daha önce değişik ülkelerde bazı araştırmacıların aynı gübre çeşitlerindeki numuneler için buldukları sonuçlarla kıyaslanmıştır. Bu çalışmada bulunan ortalama aktivite değerleri, daha önce bildirilmiş olan değerlerle uyumludur.

Fosfatlı gübrelerde doğal radyonüklidlerin aktivitesini belirlemek üzere yapılan çalışmalarda  $^{226}\text{Ra}$ , ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin ortalama aktivite konsantrasyonlarının Finlandiya’da Mustonen (1985) tarafından sırasıyla, 54 Bqkg<sup>-1</sup> ve 3200 Bqkg<sup>-1</sup> olarak rapor edilirken, USA’da Guimond ve Hardin (1989) tarafından ise sırasıyla, 780 Bqkg<sup>-1</sup> ve 200 Bq kg<sup>-1</sup> olarak bildirilmiştir. Bu rapor edilen değerler, bu çalışmada fosfat içeren gübrelerdeki aynı radyonüklidlerin ortalama aktivite değerlerinden ( 26.87±3.1 Bq kg<sup>-1</sup> ve 107.08±4.2 Bq kg<sup>-1</sup>) oldukça yüksektir (Mustonen (1985); Guimond and Hardin (1989)).

Tespitlerimize göre NPK gübre çeşidindeki  $^{226}\text{Ra}$  radyonüklidinin ortalama aktivite değeri İtalya ve Suudi Arabistan ortalamalarından daha düşük,  $^{232}\text{Th}$  radyonüklidinin ortalama aktivite değerinin ise her iki ülke ortalamalarından daha yüksek olduğu görülmektedir (Righi et al. (2005); Khater and Sewaidan (2008)).

**Tablo 3.** İncelenen gübre numunelerindeki  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin aktivite konsantrasyonlarının literatürde verilen değerlerle karşılaştırılması( $\text{Bq kg}^{-1}$ ).

Ülke	Gübre adı	Aktivite konsantrasyonları ( $\text{Bqkg}^{-1}$ )			Referans
		$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$	
Mısır	Fosfat	301	24	3	Hussein (1994)
Finlandiya		54	11	3200	Mustonen (1985)
USA		780	49	200	Guimond and Hardin (1989)
Türkiye		$26.87\pm 3.1$	$24.88\pm 4.9$	$107.08\pm 4.2$	Bu çalışma
İtalya	NPK	120	3.5	4000	Righi et al. (2005)
Suudi Arabistan		75	23	2059	Khater and Sewaidan (2008)
Türkiye		$2.90\pm 1.3$	$37.53\pm 6.3$	$3481.79\pm 26.1$	Bu çalışma
Mısır	Amonyum	$0.52\pm 0.03$		$4.96\pm 1.04$	Saleh (2007)
Türkiye	nitrat	$18.39\pm 2.8$	$31.68\pm 4.6$	$102.3\pm 4.0$	Bu çalışma
Mısır	Üre			$8.12\pm 2.57$	Saleh (2007)
Irak		–	–	–	Hussain (2011)
Bangladeş		$5.4\pm 1.5$	$3.4\pm 1.7$	$7.9\pm 2.4$	Alam (1997)
Türkiye		$17.10\pm 3.8$	$39.93\pm 6.3$	$81.73\pm 3.8$	Bu çalışma

Tablo 3’de görüleceği gibi amonyum nitrat ve üre gübre numunelerindeki  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin rapor edilmiş ortalama aktivite konsantrasyonlarının, aynı gübre çeşitleri için bu çalışmada bulunan sonuçlardan oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Türkiye’de bitkilerin sulanması sırasında bitkinin ihtiyaç duyduğu azotun bitkiye dışarıdan takviyesi için kullanılan amonyum nitrat gübresine ait  $^{226}\text{Ra}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerinin aktivite değerlerinin, Mısır’da Saleh (2007) tarafından aynı tür gübre çeşidinde ve aynı doğal radyonüklidlere ait hesapladığı aktivite değerlerine göre yaklaşık 20 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Saleh, 2007). Alam et al. (1997) tarafından Bangladeş’te kullanılan üre gübrelerinin aktivitesi gama ışın spektrometre tekniği ile ölçülmüş ve  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  ve  $^{40}\text{K}$  radyonüklidlerine ait konsantrasyonlar sırasıyla,  $5.4\pm 1.5$ ,  $3.4\pm 1.7$  ve  $7.9\pm 2.4$   $\text{Bq kg}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Alam et al., 1997). Ayrıca Irak’ta Hussain et al (2011) tarafından yapılan çalışmada, üre gübre çeşidinin yapımında kullanılan toprak cevherlerinin doğal radyonüklidleri içermemesinden dolayı, inceledikleri üre gübrelerinde herhangi bir aktivite ölçememişlerdir (Hussain et al., 2011).

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Türkiye'de kullanılan gübre markalarında ölçülen üç doğal radyonüklidin ortalama değerleri, diğer bazı ülkelerde bildirilen değerler arasındadır.

Gübrelerin üretimi için kullanılan ham maddelerin alındığı yerlerdeki jeolojik farklılıklar, üretim yapan gübre fabrikalarındaki farklı üretim yöntemleri gibi nedenlerden dolayı incelenen gübrelerin aktivite konsantrasyon aralıkları değişmektedir.

Bu çalışmanın sonuçları, radyasyondan korunma ile ilgili kural ve düzenlemelerin oluşturulmasında ve uygun otoritelerce gübre kullanımına yönelik çalışmalarda standartlar ve kılavuzlar geliştirilmesinde yararlı olabilecek başlangıç değerleri sağlar.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP 2017-FM-25) tarafından finansal olarak desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR

- Alam, M. N., Chowdhury, M. I., Kamal, M., Chose, S., Banu, H., & Chakraborty, D. (1997). Radioactivity in Chemical Fertilizers Used in Bangladesh. *Applied Radiation and Isotopes*, 48(8), 1165-1168.
- Altitzoglou T., Bohnstedt A. (2016). Characterization of the IAEA-375 soil reference material for radioactivity. *Applied Radiation and Isotopes*, 109, 118-121
- Boukhenfouf W., Boucenna A. (2011). The radioactivity measurements in soils and fertilizers using gamma spectrometry technique. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102, 336-339
- Ghosh, D., Deb, A., Bera, S., Sengupta, R., Patra, K.K. (2008). Measurement of natural radioactivity in chemical fertilizer and agricultural soil: evidence of high alpha activity. *Environmental Geochemistry and Health*, 30 (1), 79-86.
- Guimond R.J., Hardin J.M. (1989). Radioactivity released from phosphate containing fertilizers and from gypsum *Radiation Physics and Chemistry*, 34, 309-315
- Hamby D.M., Tynkbekov A.K. (2000). Uranium, thorium and potassium in soils along the shore lake Issyk-Kyol in the Kyrghyz Republic, *Environ, Monitoring Assessment*, 73, 101-108
- Hassan N.M., Hosoda M., Ishikawaetal T. (2009). Radon migration process and its influence factors; review. *Japanese Journal of Health Physics*, 44(2), 218-231
- Hassan N.M., Mansour N.A., Fayez-Hassan M., Fares S. (2017). Assessment of radiation hazards due to exposure to radionuclides in marble and ceramic commonly used as decorative building materials in Egypt. *Indoor and Built Environment*, 26(3), 317-326
- Hussain, R., Hussain, H. (2011). Investigation the Natural Radioactivity in Local and Imported Chemical Fertilizers. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(4), 777-782
- Hussein E.M. (1994). Radioactivity of phosphate ore, super-phosphate and phospho-gypsum in Abu-Zaabal phosphate plant, *Egypt Journal of Health Physics*, 67, 280-283

- Iwaoka K., Tabe H., Yonehara H., (2013). Natural radioactivity of bedrock bath instruments and hot spring instruments in Japan, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295 (2), 817–821
- Jibiri N.N., Fasae K.P. (2012). Activity concentrations of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in brands of fertilisers used in Nigeria. *Radiation Protection Dosimetry*, 148 (1), 132–137
- Khater A.E.M., Al-Sewaidan H.A. (2008), Radiation exposure due to agricultural uses of phosphate fertilizers. *Radiation Measurements* 10.1016/j.radmeas.2008.04.084
- Marovic G., Sencar J. (1995).  $^{226}\text{Ra}$  and possible water contamination due to phosphate fertilizer production, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, 200 (1), 9–18
- Mustonen R. (1985). Radioactivity of fertilizers in Finland. *Science of the Total Environment*, 45, 127-134
- Pfister H., Philipp G., Pauly H. (1976). Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers. *Radiation and Environmental Biophysics*. 13 (3), 247-261
- Righi S., Luciallib P., Bruzzia L. (2005). Health and environmental impacts of a fertilizer plant-part I: assessment of radioactive pollution *Journal of Environmental Radioactivity*, 82 (2), 167-182
- Saleh, I., Hafez, A., Elanany, N., Motaweh, H., Naim, M. (2007). Radiological Study on Soils, Foodstuff and Fertilizers in the Alexandria Region, Egypt. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*(31), 9–17.
- Scholten, L.C., Timmermans, C.W.M. (1996), Natural radioactivity in phosphate fertilizers. *Fertility Science and Research*, 43, 103-107.
- Singh, J., Singh, H., Singh, S., Bajwa, B.S., Sonkawade, R.G. (2009). Comparative study of natural radioactivity levels in soil samples from the Upper Siwaliks and Punjab, India using gamma-ray spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 94-98.
- UNSCEAR, (1983), Exposure from Natural Sources. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report to General Assembly, United Nations, New York, USA.
- UNSCEAR (2000). Exposures from natural radiation sources. United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation Report to the general assembly, Annex B: United Nations, New York, USA.

## 3-(*n*-Propil)-4-(4-izopropilbenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Molekülünün Deneysel (FT-IR, NMR) ve Teorik (DFT/HF) Çalışması

Gül KOTAN<sup>1,\*</sup>, Haydar YÜKSEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, KMYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

Araştırma Makalesi  
Research Article

Kimya  
Chemistry

Geliş Tarihi/Received  
11.11.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
27.12.2019

**Öz:** Bu çalışmada, 3-(*n*-Propil)-4-(4-izopropilbenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Gaussian 09W programında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Hartree Fock (HF) metodları ile 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak incelenmiştir. Bunun için öncelikle, molekülün en kararlı üç boyutlu formu GaussView5.0 programı ile çizilmiştir. Bu optimize olmuş molekülün yapısından yola çıkarak molekülün geometrik özellikleri (bağ açısı ve uzunluğu), termodinamik özellikleri entropi (S), termal enerji (E), termal kapasite (CV)), elektronik özellikleri iyonlaşma potansiyeli (I), kimyasal sertlik-yumuşaklık, elektronegatiflik ( $\chi$ ), elektron ilgisi (A), elektrofilik ve nükleofilik indeks), yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerjileri ve bu orbitaller arasındaki enerji farkı  $\Delta E_g$ , spektroskopik özellikleri (FT-IR, <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-NMR) DFT/ HF 6-31G(d,p) ile hesaplanmıştır. FT-IR titreşim frekans değerleri hesaplamasında Veda4f programından faydalanılmıştır. Teorik IR titreşim frekans değerleri ile literatürde kayıtlı olan deneysel IR değerleri karşılaştırılmıştır. <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-NMR spektral verilerinin teorik hesaplaması gaz ve çözücü (DMSO) fazında yapılmıştır ve deneysel değerler ile karşılaştırılarak regresyon analizleri yapılmıştır. Bulunan R<sup>2</sup> değerleri mukayese edilerek regresyon grafikleri oluşturulmuştur. Bunlardan başka, molekülün toplam enerjisi, dipol momenti, Mulliken atomik yük değerleri, moleküler elektron potansiyel, toplam yoğunluk, molekülün yüzey haritaları belirlenmiştir. Molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** DFT, HF, GIAO, 6-31G(d,p), Veda4f

## Experimental (FT-IR, NMR) and Theoretical (DFT/HF) Study of 3-(*n*-Propyl)-4-(4-isopropylbenzylidenamino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Molecule

**Abstract:** In this study, 3-(*n*-Propyl)-4-(4-isopropylbenzylidenamino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one was studied with the methods Density Functional Theory (DFT) and Hartree Fock (HF) using the basis set 6-31G(d,p) in the Gaussian 09W program. First, the most stable three-dimensional shape of the molecule was drawn using the GaussView5.0 program. Based on the structure of this optimized molecule, "the geometric properties (bond angle and length), the thermodynamic properties entropy (S), thermal energy (E), thermal capacity (CV), the electronic

Gül KOTAN : ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4507-9029>  
Haydar YÜKSEK : ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1289-1800>  
Sorumlu Yazar/Corresponding Author E-mail: [gulkemer@hotmail.com](mailto:gulkemer@hotmail.com)



properties (ionization potential (I) and chemical hardness softness, electronegativity ( $\chi$ ), electron affinity (A), electrophilic and nucleophilic index), the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies and energy difference between these orbitals  $\Delta E_g$ , spectroscopic properties" (FT-IR,  $^{13}\text{C}/^{1}\text{H}$ -NMR, UV-vis) were calculated with DFT/ HF 6-31G(d,p). FT-IR vibration frequency values were calculated from the Veda4f program. The theoretical IR vibration frequency values were compared with the experimental IR values recorded in the literature. Theoretical calculations of  $^{13}\text{C}/^{1}\text{H}$ -NMR spectral data were performed in gas and solvent (DMSO) phase and regression analyzes were performed by comparison with experimental values.  $R^2$  values were compared and regression graphs were created. In addition, the total energy of the molecule, dipole moment, Mulliken atomic charge values, molecular electron potential, total density, surface maps of molecule were determined. The electrophilic and nucleophilic regions of the structure were confirmed.

**Keywords:** DFT, HF, GIAO, 6-31G(d,p), Veda4f

## 1. GİRİŞ

1,2,4-Triazol bileşikleri ve onların türevleri organik kimyada çok yaygın bir şekilde kullanılırlar. Bu bileşikler bir aldehid ya da keton ile bir aminin kondenzasyon mekanizması ile sentezlenmiştir (Asiri ve Khan, 2010). Yapılarında  $-\text{C}=\text{N}-$  (azometin) grubu bulundurlar. Schiff bazları, antifungal (Patel ve Park, 2014), antibakteriyal (Mari ve ark. 2008), antioksidan (Yüksek ve ark., 2011), antitümör (Boraei ve ark., 2017), antiHIV (El-Sharief ve Moussa, 2009), antiinflammator (Upmanyu ve ark., 2011), antiviral (Kumar ve ark., 2010) olmak üzere çok çeşitli biyolojik aktiviteye sahiptirler.

Son yıllarda kuantum kimyasal hesaplamaların kullanımının artmasıyla Schiff bazlarının teorik birçok özelliği çalışılmıştır. Literatürde organik bileşiklerin termodinamik, elektronik, spektroskopik ve yapısal özelliklerini hesaplamalı olarak inceleyen birçok çalışma mevcuttur (Medetalibeyoğlu ve ark., 2018; Yüksek ve ark., 2017; Beytur ve Yüksek, 2014; Jin ve ark., 2018). Bu amaçla, çalışmada literatürde kayıtlı olan molekül Gaussian 09W programının Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Hartree Fock (HF) metodları ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir (Frisch ve ark., 2009; Wolinski ve ark., 1990). Molekülün üç boyutlu görünümü GaussView 05 programı ile çizilmiştir (Dennington ve ark., 2009). Molekülün optimize edilmiş yapısından yola çıkarak teorik diğer parametreleri çalışılmıştır. Öncelikle, spektroskopik özellikleri olan Infrared analizi Veda 4f (Jomroz, 2004) programında çalışılmış ve elde edilen titreşim frekans değerleri metod ve sete göre uygun scala faktörleri ile çarpılmış ve skalalı değerler (Merrick, 2007) ile literatürden (Kemer, 2015) alınan deneysel titreşim frekans verileri karşılaştırılmıştır. Diğer bir spektral analiz karbon-13 ve proton nükleer manyetik rezonans kimyasal kayma değerleridir. Bunun için GIAO metodu (Wolinski ve ark., 1990; Ditchfield, 1972) ile molekülün  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma

değerleri gaz ve çözücü (DMSO) faz ortamında hesaplanmıştır ve deneysel NMR verileri ile mukayese edilerek regrasyon analizleri yapılmıştır ve bunun sonucunda bulunan  $R^2$  değerleri değerlendirilerek regrasyon grafikleri çizilmiştir. UV-vis spektral değerleri'de hesaplanmıştır. Ayrıca, molekülün yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO) ve düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi (LUMO) hesaplanarak enerji farkı  $\Delta E_g$  bulunmuştur. Bu "HOMO-LUMO ve  $\Delta E_g$  verileri kullanılarak molekülün elektronik özellikleri belirlenmiştir. Termodinamik özellikleri, geometrik özellikleri, mulliken atomik yük değerleri, toplam enerji, dipol moment gibi parametreleri teorik olarak çalışılmıştır. Bütün bunlara ek olarak, molekülün yüzey haritaları çizilmiştir ve elektronegatif ve elektropozitif bölgeler"tespit edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Hesaplama Detayları

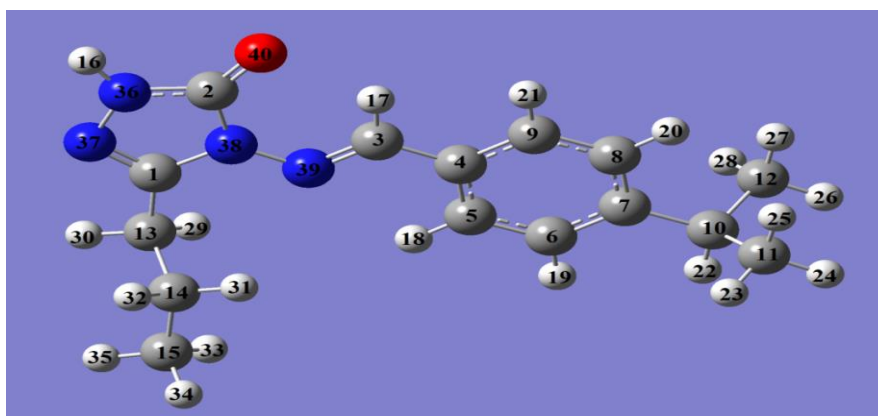
Tüm hesaplamalar kapsamlı bir program olan "Gaussian 09W" paket programıyla yapılmıştır. DFT metodunun B3LYP fonksiyonu ve HF metodunda 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak tüm hesaplamalar yapılmıştır."Optimize molekülün kullanımı ile molekülün teorik tüm parametreleri çalışılmıştır. Molekülün  $^{13}\text{C}/^{1}\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerleri "GIAO" yöntemi ile hesaplanmıştır. IR titreşim frekans değerleri Veda4f programı ile hesaplanmıştır. Ayrıca UV-vis spektral değerleri, mulliken atomik yükleri, yapısal, elektronik, geometrik, termodinamik özellikleri, HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca, elektrostatik yüzey potansiyeli (ESP), moleküler elektron potansiyeli (MEP),"elektron yoğunluğu ve elektron potansiyel yoğunluğu gibi kontur yüzey haritaları belirlenmiştir.

## 3. BULGULAR

### 3.1. Geometrik Özellikleri

Çalışılan molekülün geometrik yapısı incelenmiş ve geometrik özellikleri olan bağ açısı ve bağ uzunlukları hesaplanmıştır. DFT/ HF yöntemleri ve 6-31G(d,p) temel seti ile belirlenen hesaplamalı sonuçlar ile literatürde (Ocak ve ark., 2003; Ustabaş ve ark., 2007) var olan bağ uzunluğu verileri karşılaştırılmış yakınlık derecesi tartışılmıştır. Literatürde, N-N, N=C, C=O bağ uzunlukları sırasıyla 1.404 , 1.280, 1.212 Å olarak ölçülmüştür (Ocak ve ark., 2003; Ustabaş ve ark., 2007). DFT(B3LYP) 6-31G(d,p)/ HF 6-31G(d,p) ile sırasıyla N36-N37 ve N38-N39 bağ uzunluğu 1.381,1.373/ 1.370, 1.367 ; N39=C3 bağ uzunluğu 1.290/ 1.260; C2=O40 bağ uzunluğu 1.223/ 1.203 Å olarak hesaplanmıştır ve Tablo 1'de

gösterilmiştir. Molekülün en yüksek bağ açısı C(2)-N(38)-N(39) atomları arasında 130.279/130.638 Å olarak ölçülmüştür ve Tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Molekülün optimize görüntüsü

**Tablo 1.** Molekülün B3LYP/HF 6-31G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan bağ uzunlukları (Å)

Bağ Uzunlukları			Bağ Uzunlukları		
	B3LYP	HF		B3LYP	HF
1	C(1)-N(37)	1.3012	22	C(4)-C(5)	1.4048
2	C(1)-N(38)	1.3902	23	C(4)-C(9)	1.4042
3	C(1)-C(13)	1.4918	24	C(5)-H(18)	1.0847
4	N(37)-N(36)	1.3817	25	C(5)-C(6)	1.3894
5	N(36)-H(16)	1.0067	26	C(6)-H(19)	1.0872
6	N(36)-C(2)	1.3700	27	C(6)-C(7)	1.4042
7	C(2)-O(40)	1.2237	28	C(7)-C(8)	1.4022
8	C(2)-N(38)	1.4179	29	C(8)-H(20)	1.0864
9	N(38)-N(39)	1.3736	30	C(8)-C(9)	1.3916
10	C(13)-H(29)	1.0959	31	C(9)-C(21)	1.0870
11	C(13)-H(30)	1.0943	32	C(7)-C(10)	1.5220
12	C(13)-C(14)	1.5423	33	C(10)-H(22)	1.0978
13	C(14)-H(31)	1.0951	34	C(10)-C(11)	1.5403
14	C(14)-H(32)	1.0965	35	C(11)-H(23)	1.0942
15	C(14)-C(15)	1.5305	36	C(11)-H(24)	1.0952
16	C(15)-H(33)	1.0959	37	C(11)-H(25)	1.0953
17	C(15)-H(34)	1.0944	38	C(10)-C(12)	1.5403
18	C(15)-H(35)	1.0958	39	C(12)-H(26)	1.0952
19	N(39)-C(3)	1.2901	40	C(12)-H(27)	1.0953
20	C(3)-H(17)	1.0884	41	C(12)-H(28)	1.0942
21	C(3)-C(4)	1.4640			1.0849

**Tablo 2.** Molekülün B3LYP/ HF 6-31G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan bağ açıları (Å)

Bağ Açıları			Bağ Açıları		
	B3LYP	HF		B3LYP	HF
1	N(37)-C(1)-N(38)	111.302	32	C(3)-C(4)-C(9)	118.706
2	N(37)-N(36)-C(2)	114.510	33	C(4)-C(9)-H(21)	119.339
3	N(37)-N(36)-(16)	120.485	34	C(4)-C(5)-H(18)	119.039
4	H(16)-N(36)-C(2)	125.000	35	H(18)-C(5)-C(6)	120.616
5	N(36)-C(2)-O(40)	129.827	36	C(5)-C(6)-H(19)	119.359
6	O(40)-C(2)-N(38)	128.971	37	H(19)-C(6)-C(7)	119.097
7	N(38)-C(1)-C(13)	123.870	38	C(4)-C(9)-C(8)	120.835
8	N(37)-C(1)-C(13)	124.812	39	C(9)-C(8)-C(7)	121.013
9	C(1)-C(13)-C(14)	113.599	40	C(7)-C(6)-C(5)	121.544
10	C(1)-C(13)-H(29)	109.009	41	H(20)-C(8)-C(7)	119.886
11	C(1)-C(13)-H(30)	106.787	42	H(20)-C(8)-C(9)	119.101
12	H(29)-C(13)-H(30)	107.832	43	H(21)-C(9)-C(8)	119.827
13	H(29)-C(13)-C(14)	109.354	44	C(8)-C(7)-C(6)	117.839
14	H(30)-C(13)-C(14)	110.082	45	C(8)-C(7)-C(10)	121.500
15	C(13)-C(14)-H(31)	108.908	46	C(6)-C(7)-C(10)	120.661
16	C(13)-C(14)-H(32)	108.832	47	C(7)-C(10)-C(11)	111.760
17	H(31)-C(14)-H(32)	106.894	48	C(7)-C(10)-H(22)	106.966

18	H(31)-C(14)-C(15)	109.959	109.742	49	H(22)-C(10)-C(11)	107.440	107.309
19	H(32)-C(14)-C(15)	109.948	109.747	50	H(22)-C(10)-C(12)	107.440	107.310
20	C(14)-C(15)-H(33)	111.261	111.191	51	H(23)-C(11)-H(24)	108.184	108.130
21	C(14)-C(15)-H(34)	111.096	110.896	52	H(23)-C(11)-H(25)	107.738	107.847
22	C(14)-C(15)-H(35)	111.350	111.287	53	H(24)-C(11)-H(25)	107.644	107.689
23	N(36)-C(2)-N(38)	101.202	101.997	54	C(10)-C(11)-H(23)	111.261	111.111
24	C(2)-N(38)-C(1)	108.404	108.136	55	C(10)-C(11)-H(24)	110.576	110.446
25	C(2)-N(38)-N(39)	130.279	130.638	56	C(10)-C(11)-H(25)	111.290	111.474
26	C(1)-N(38)-N(39)	121.275	121.164	57	C(10)-C(12)-H(26)	110.561	110.447
27	N(38)-N(39)-C(3)	118.758	119.749	58	C(10)-C(12)-H(27)	111.311	111.471
28	N(39)-C(3)-H(17)	121.903	122.174	59	C(10)-C(12)-H(28)	111.279	111.110
29	H(17)-C(3)-C(4)	117.840	117.292	60	H(26)-C(12)-H(27)	107.634	107.693
30	N(39)-C(3)-C(4)	120.257	120.535	61	H(26)-C(12)-H(27)	108.172	107.693
31	C(3)-C(4)-C(5)	122.871	122.809	62	H(27)-C(12)-H(28)	107.735	107.845

## 3.2. Spektroskopik Özellikleri

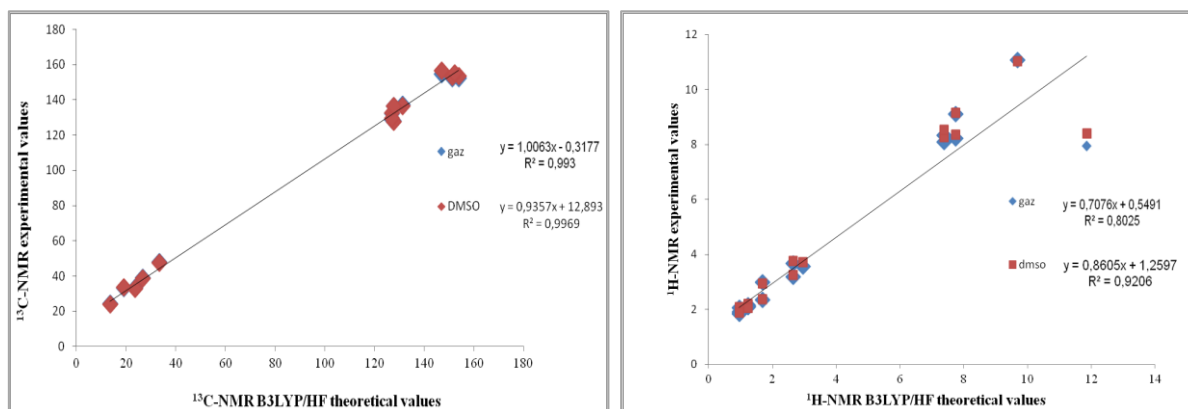
### 3.2.1. NMR Analizi

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri gaz ortamında ve DMSO çözücülü ortamda DFT(B3LYP)/ HF metodları ve 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda elde edilen kimyasal kayma değerleri deneysel değerler ile mukayese edilerek regresyon analizleri yapılmış ve  $R^2$  değerleri elde edilmiştir (Tablo 3). Bu veriler kullanılarak regresyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 2). Gaz ve çözücü (DMSO) faz ortamında  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçlarına göre  $R^2$  değerleri 0.993/ 0.996 iken  $^1\text{H}$ -NMR verilerine göre  $R^2$  değerleri 0.802/ 0.920'dir.

**Tablo 3.** Molekülün  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR deneysel ve teorik (B3LYP, HF, B3LYP (DMSO) ve HF (DMSO)) kimyasal kayma değerleri ( $\delta/\text{ppm}$ )

No	Deneysel	B3LYP	Fark	B3LYP/ DMSO	Fark/ DMSO	HF	Fark	HF/ DMSO	Fark/ DMSO
C1	153.73	152.13	1.60	153.51	0.22	146.60	-145.00	148.54	5.19
C2	151.34	152.30	-0.96	153.04	-1.70	146.01	-146.97	146.75	4.59
C3	152.15	154.33	-2.18	155.08	-2.93	148.76	-150.94	149.73	2.42
C4	131.27	137.27	-6.00	136.28	-5.01	126.66	-132.66	125.59	5.68
C5	127.71	127.78	-0.07	127.36	0.35	123.14	-123.21	122.74	4.97
C6	126.94	132.17	-5.23	132.49	-5.55	123.34	-128.57	123.45	3.49
C7	146.86	154.62	-7.76	156.58	-9.72	148.00	-155.76	149.69	-2.83
C8	126.94	128.73	-1.79	129.36	-2.42	120.70	-122.49	121.06	5.88
C9	127.71	136.23	-8.52	136.53	-8.82	130.22	-138.74	130.59	-2.88
C10	33.44	47.63	-14.19	47.44	-14.00	29.47	-43.66	29.22	4.22
C11	23.54	33.16	-9.62	32.73	-9.19	20.27	-29.89	19.80	3.74
C12	23.54	33.06	-9.52	32.63	-9.09	20.28	-29.80	19.82	3.72
C13	26.75	38.73	-11.98	38.57	-11.82	24.38	-36.36	24.25	2.50
C14	18.94	33.16	-14.22	33.32	-14.38	17.35	-31.57	17.40	1.54
C15	13.47	24.14	-10.67	23.75	-10.28	12.25	-22.92	11.84	1.63
H16	11.85	7.94	3.91	8.41	3.44	7.17	-3.26	7.60	4.25
H17	9.69	11.08	-1.39	11.02	-1.33	10.28	-11.67	10.24	-0.55
H18	7.74	9.10	-1.36	9.14	-1.40	8.85	-10.21	8.91	-1.17
H19	7.38	8.08	-0.70	8.27	-0.89	7.74	-8.44	7.95	-0.57
H20	7.38	8.34	-0.96	8.54	-1.16	7.89	-8.85	8.10	-0.72
H21	7.74	8.22	-0.48	8.35	-0.61	8.05	-8.53	8.22	-0.48
H22	2.95	3.57	-0.62	3.71	-0.76	2.75	-3.37	2.92	0.03
H23	1.22	2.10	-0.88	2.06	-0.84	1.47	-2.35	1.41	-0.19
H24	1.22	2.10	-0.88	2.17	-0.95	1.48	-2.36	1.56	-0.34
H25	1.22	2.14	-0.92	2.18	-0.96	1.55	-2.47	1.60	-0.38
H26	1.22	2.09	-0.87	2.16	-0.94	1.48	-2.35	1.55	-0.33
H27	1.22	2.15	-0.93	2.20	-0.98	1.55	-2.48	1.60	-0.38
H28	1.22	2.11	-0.89	2.06	-0.84	1.48	-2.37	1.41	-0.19
H29	2.64	3.67	-1.03	3.77	-1.13	2.84	-3.87	2.98	-0.34
H30	2.64	3.18	-0.54	3.24	-0.60	2.50	-3.04	2.56	0.08

H31	1.69	2.99	-1.30	2.94	-1.25	2.20	-3.50	2.16	-0.47
H32	1.69	2.34	-0.65	2.37	-0.68	1.65	-2.30	1.66	0.03
H33	0.96	1.90	-0.94	1.97	-1.01	1.34	-2.28	1.43	-0.47
H34	0.96	2.05	-1.09	2.07	-1.11	1.51	-2.60	1.52	-0.56
H35	0.96	1.84	-0.88	1.89	-0.93	1.29	-2.17	1.34	-0.38



Şekil 2. Molekülün gaz fazında ve DMSO çözücüsünde  $R^2$  değerleri ve regresyon analiz grafikleri

### 3.2.2. FT-IR Analizi

Molekülün HF/DFT metodları ve 6-31G(d,p) temel seti ile hesaplanmış titreşim frekans değerlerinin işaretlenmesi Veda4f programında yapılmıştır. Titreşim frekans değerleri sırasıyla B3LYP 6-31G(d,p) için 0.8992 ve HF 6-31G(d,p) için 0.9617 skala değerleri (Merrick, 2007) ile çarpılmış ve skalalı titreşim frekans değerleri elde edilmiştir ve Tablo 4'de verilmiştir. Bu değerler ile teorik IR grafikleri oluşturulmuş ve deneysel grafik ile kıyaslanmıştır (Şekil 3). Deneysel titreşim frekans değerleri 3210 (NH), 1687 (C=O), 1633, 1578 (C=N)  $\text{cm}^{-1}$  literatürden alınmıştır ve teorik değerler ile karşılaştırılmıştır. Teorik DFT/HF için N-H piki 3557/3556; C=O piki 1751/1771; C=N piki 1614, 1587/ 1711, 1635  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. DFT(B3LYP) ile hesaplamalar sonucunda elde edilen IR verileri ile deneysel verilerin daha uyumlu olduğu görülmüştür.

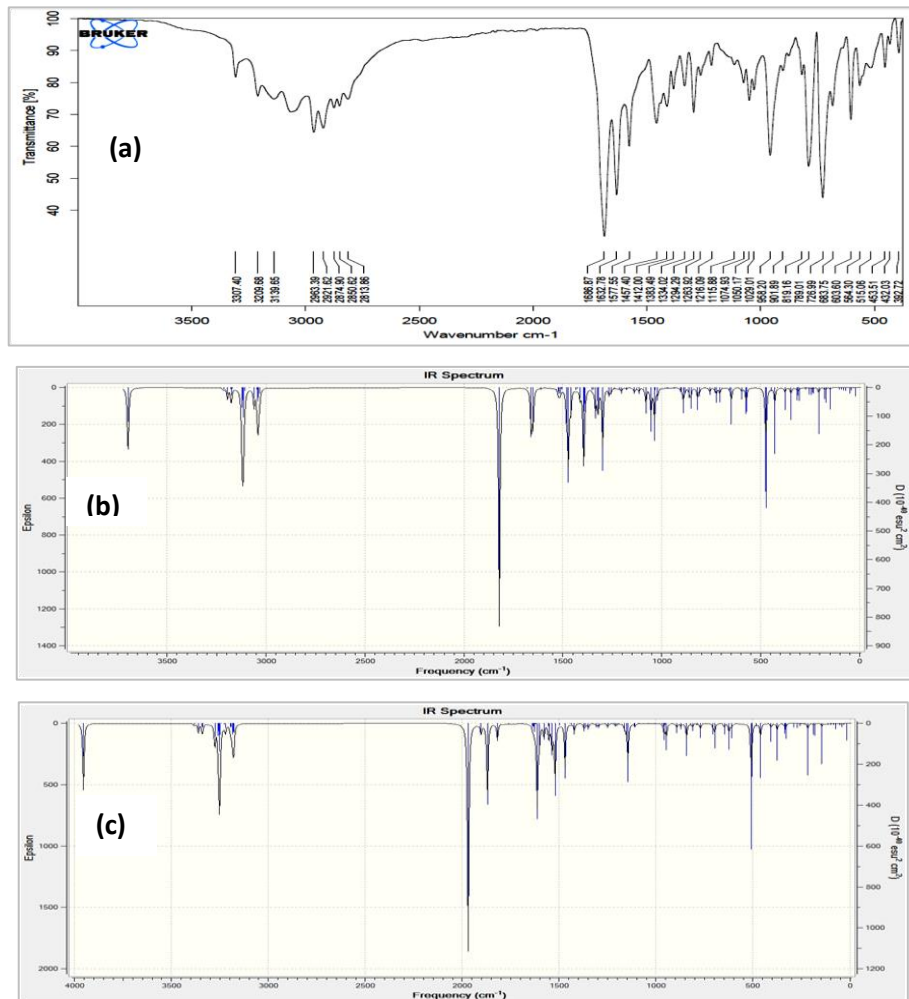
Tablo 4. Molekülün titreşim türleri ve frekansları

	TİTREŞİM TÜRLERİ	skalalı dft	skalalı hf
1	$\tau$ NCCC(33), $\tau$ CCCC(27)	19	15
2	$\tau$ NCNN(22), $\tau$ NNCN(15), $\tau$ CCCC(11)	31	29
3	$\delta$ NCC(17), $\delta$ CCC(10), $\tau$ CCCN(20)	39	36
4	$\tau$ NCCC(21), $\tau$ CCCC(22)	48	47
5	$\tau$ CNNC(19), $\tau$ CCCN(11)	67	66
6	$\delta$ CCC(10), $\tau$ CCCN(15), $\tau$ CNNC(11)	79	76
7	$\tau$ HCCN(19), $\tau$ CCCN(54)	90	88
8	$\tau$ NCNN(16), $\tau$ CCCC(11), $\tau$ NNCN(12), $\tau$ CNNC(14)	99	101
9	$\delta$ CCC(10), $\tau$ NCCC(17), $\tau$ CNNC(23), $\tau$ CCCC(17)	142	129
10	$\delta$ CNN(14), $\delta$ CCC(27)	164	164
11	$\nu$ CC(18), $\delta$ NNC(10)	171	171
12	$\delta$ CCC(16), $\tau$ CNNC(45)	199	195
13	$\tau$ HCCC(26)	224	212
14	$\tau$ HCCC(49)	229	227
15	$\delta$ CCC(10), $\tau$ HCCC(15), $\tau$ NCNN(11)	236	231

16	$\tau$ HCCC(17)	245	244
17	$\tau$ HCCC(31)	262	261
18	$\delta$ CCC(25)	294	295
19	$\tau$ NCNN(13), $\tau$ CCCC(10), $\tau$ NNCN(12)	299	299
20	$\delta$ CCC(47)	302	303
21	$\tau$ NNCN(19)	333	337
22	$\delta$ CCN(11), $\delta$ CCC(10)	363	366
23	$\tau$ HCCC(19), $\tau$ CCCC(70)	400	410
24	$\delta$ NNC(12), $\delta$ OCN(13), $\delta$ CCC(18)	412	415
25	$\delta$ CCC(12), $\tau$ CCCC(21)	429	436
26	$\tau$ HNNC(28)	454	455
27	$\tau$ HNNC(27)	458	459
28	$\delta$ CCC(11), $\tau$ CCCC(16)	549	550
29	$\delta$ CCC(12), $\tau$ CCCC(30)	552	561
30	$\delta$ OCN(35), CNN(15)	572	582
31	$\nu$ CC(11), $\delta$ CCC(14)	623	627
32	$\delta$ CCC(29)	631	635
33	$\tau$ ONNC(19)	679	693
34	$\tau$ ONNC(53)	695	710
35	$\nu$ CC(11), $\tau$ HCCN(16)	704	730
36	$\tau$ HCCN(12), $\tau$ CCCC(20)	727	740
37	$\tau$ HCCN(22), $\tau$ CCCC(11)	728	758
38	$\nu$ NN(13), $\delta$ NNC(15)	777	784
39	$\nu$ NC(18), $\delta$ CNN(21)	788	803
40	$\tau$ HCCC(38)	820	851
41	$\tau$ HCCC(60)	828	857
42	$\delta$ HCC(13), $\tau$ HCCN(18), $\tau$ HCCC(16)	849	857
43	$\delta$ NNC(14), $\delta$ NCC(14)	857	861
44	$\nu$ CC(54)	866	865
45	$\nu$ CC(50), $\tau$ HCCC(17)	870	872
46	$\delta$ HCH(11), $\tau$ HCCC(43)	900	907
47	$\nu$ CC(23), $\tau$ HCCC(15)	928	933
48	$\tau$ HCCC(28)	934	980
49	$\tau$ HCCC(46), $\tau$ CCCC(15)	945	997
50	$\tau$ HCNN(80)	981	997
51	$\delta$ CCC(60)	995	1001
52	$\nu$ CC(35), $\delta$ NNC(13)	997	1029
53	$\nu$ CC(49)	1014	1036
54	$\nu$ CC(13), $\tau$ HCCC(17)	1038	1045
55	$\nu$ NC(14), $\nu$ NN(28)	1046	1071
56	$\nu$ CC(20), $\delta$ CCC(14), $\tau$ HCCC(31)	1073	1081
57	$\nu$ CC(47), $\tau$ HCCC(10)	1082	1088
58	$\nu$ CC(12), $\delta$ HCC(25), $\tau$ HCCN(12)	1094	1096
59	$\nu$ CC(10), $\delta$ HCC(25), $\tau$ HCCN(12)	1096	1119
60	$\delta$ HCC(10), $\tau$ HCCC(10)	1134	1123
61	$\delta$ HCC(48)	1158	1166
62	$\nu$ NC(16), $\nu$ NN(11), $\delta$ HCC(27)	1168	1176
63	$\nu$ CC(21), $\delta$ HCC(17)	1190	1193
64	$\nu$ CC(18)	1209	1213
65	$\delta$ HCC(47), $\tau$ HCCC(16)	1218	1226
66	$\nu$ NN(12), $\delta$ NCN(15), $\tau$ HCCN(16)	1249	1233
67	$\delta$ HCC(23)	1270	1278
68	$\tau$ HCCN(35)	1273	1293
69	$\delta$ HCC(50)	1283	1299
70	$\nu$ CC(31), $\delta$ HCC(38)	1294	1321
71	$\tau$ HCCC(26)	1299	1321
72	$\nu$ CC(20), $\delta$ HCC(40)	1336	1345
73	$\tau$ HCCN(48)	1340	1368
74	$\nu$ NC(15), $\delta$ HNN(49), $\delta$ HCN(11)	1342	1381
75	$\delta$ HNN(16), $\delta$ HCN(26), $\delta$ HCCN(11)	1358	1384
76	$\delta$ HCH(36)	1359	1395
77	$\delta$ HCH(38)	1373	1397
78	$\delta$ HCH(66)	1379	1400
79	$\nu$ CC(27), $\delta$ HCC(25)	1404	1420
80	$\nu$ NC(14), $\delta$ HCN(18)	1416	1442
81	$\delta$ HCH(27)	1425	1451
82	$\delta$ HCH(37)	1444	1452
83	$\delta$ HCH(36)	1448	1457
84	$\delta$ HCH(44), $\tau$ HCCC(12)	1451	1460
85	$\delta$ HCH(35), $\tau$ HCCC(19)	1455	1463
86	$\delta$ HCH(52)	1460	1467
87	$\delta$ HCH(60), $\tau$ HCCC(10)	1464	1471
88	$\delta$ HCH(34)	1465	1472
89	$\nu$ CC(10), $\delta$ HCC(53), $\delta$ CCC(12)	1497	1519
90	$\nu$ CC(26), $\delta$ CCC(12), $\delta$ HCC(13)	1551	1585
91	$\nu$ NC(54)	1587	1635

92	v NC(24), v CC(40), $\delta$ HCC(11)	1596	1682
93	v NC(35), v CC(13)	1614	1711
94	v OC(73), v NC(12)	1751	1771
95	v CH(33)	2917	2858
96	v CH(93)	2923	2859
97	v CH(47)	2924	2863
98	v CH(32)	2927	2870
99	v CH(85)	2931	2874
100	v CH(86)	2944	2896
101	v CH(57)	2968	2904
102	v CH(52)	2987	2917
103	v CH(49)	2990	2922
104	v CH(47)	2995	2924
105	v CH(90)	2997	2925
106	v CH(43)	3001	2927
107	v CH(62)	3001	2930
108	v CH(44)	3002	2946
109	v CH(28)	3051	3003
110	v CH(85)	3054	301
111	v CH(63)	3056	3022
112	v CH(49)	3072	3036
113	v CH(26)	3092	3043
114	v NH(100)	3557	3556

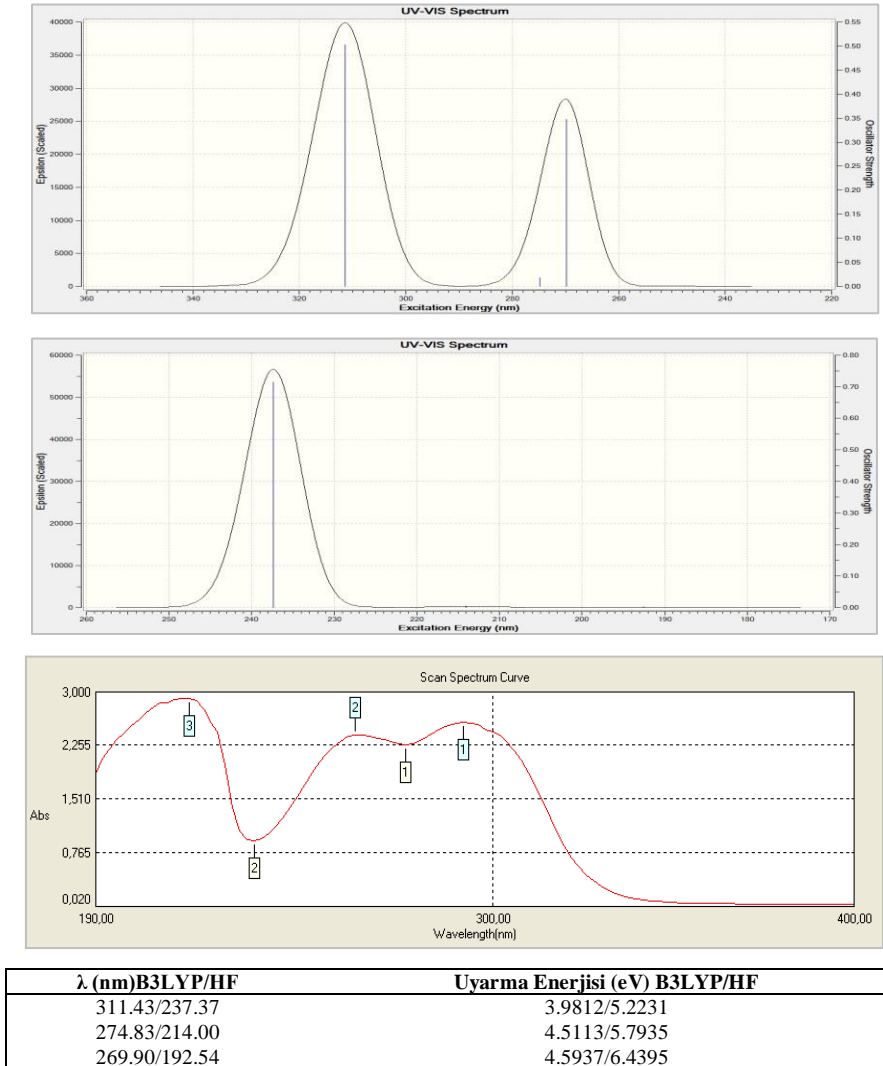
v: Gerilme,  $\delta$ : Düzlemsel eğilme,  $\tau$ : Bükülme



Şekil 3. Molekülün IR spektrumları ( $\text{cm}^{-1}$ )

### 3.2.3. UV-vis Analizi

Molekülün elektron absorpsiyon spektroskopisi etanol çözücüsünde DFT (B3LYP)/HF metodları ve 6-31G(d,p) temel seti ile teorik olarak çalışılmıştır. UV-vis teorik grafikleri çizilerek deneysel grafik ile mukayese edilmiştir (Şekil 4). Ayrıca absorpsiyon dalga boyları hesaplanarak deneysel değerler ile kıyaslanmıştır ve uyarılma enerjileri hesaplanmıştır.



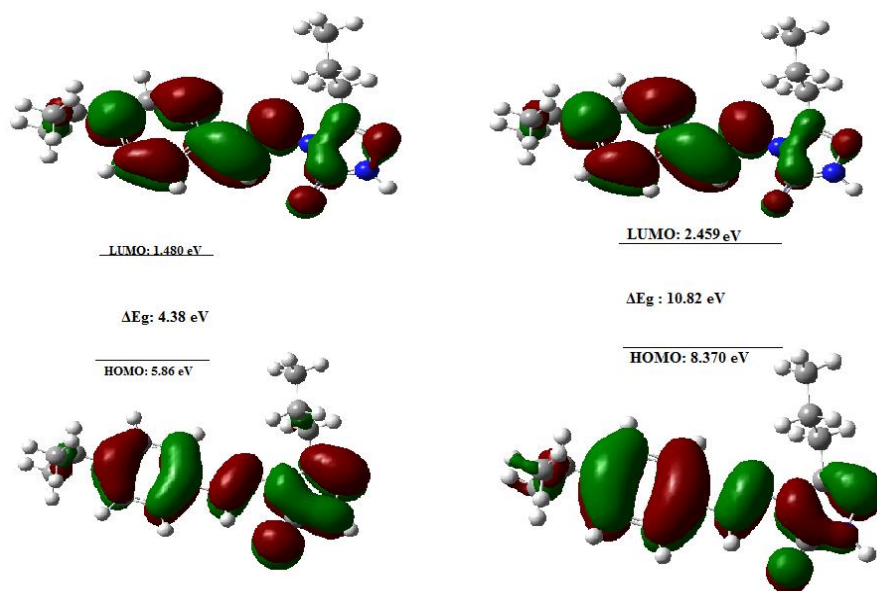
Şekil 4. Molekülün deneysel ve teorik (B3LYP, HF) UV-vis spektrumları ve değerleri

### 3.3. HOMO-LUMO Enerjileri ve Elektronik Özellikleri

"HOMO" yüksek enerjili dolu moleküler orbitalin enerjisini ifade ederken, "LUMO" düşük enerjili boş moleküler orbitalin enerjisini ifade eder. Bu iki orbitalin enerjileri iki metod ve temel set ile hesaplanarak aralarındaki enerji farkı " $\Delta E_g$ " değeri bulunmuştur.  $\Delta E_g$  değeri molekülün kararlılığını ifade eder ne oranda düşüğe o kadar karardır. Bu değer B3LYP 6-



31G(d,p) için 4.38 eV ; HF 6-31G(d,p) için 10.82'dir (Şekil 5). Ayrıca, HOMO- LUMO enerji değerlerinden yararlanarak molekülün bazı elektronik özellikleri elektron ilgisi (A), iyonlaşma potansiyeli (I), elektronegativite ( $\chi$ ), kimyasal potansiyel (Pi), elektrofilik indeks ( $\omega$ ), nükleofilik indeks (IP), moleküler yumuşaklık (S), moleküler sertlik ( $\eta$ ) hesaplanmıştır ve Tablo 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Bileşiğin B3LYP, HF 6-31G(d,p) seviyesine göre HOMO-LUMO enerjileri

Tablo 5. Bileşiğin B3LYP, HF 6-31G(d,p) temel setleri ile hesaplanmış elektronik özellikleri

	Hartree	ev	kcal/mol	KJ/mol
<b>LUMO</b>	-0,05441	-1,48053	-34,1424	-142,853
<b>HOMO</b>	-0,21537	-5,86037	-135,145	-565,454
<b>A</b> Elektron ilgisi	0,05441	1,48053	34,1424	142,853
<b>I</b> İyonlaşma potansiyeli	0,21537	5,86037	135,145	565,454
<b>ΔE</b> Enerji farkı	0,16096	4,37983	101,003	422,6
<b>χ</b> Elektronegativite	0,13489	3,67045	84,6439	354,154
<b>Pi</b> Kimyasal potansiyel	-0,13489	-3,67045	-84,6439	-354,154
<b>ω</b> Elektrofilik indeks	0,000732179	0,01992	0,45944	1,92234
<b>IP</b> Nükleofilik indeks	-0,01085595	-0,2954	-6,81214	-28,5023
<b>S</b> Moleküler yumuşaklık	12,4254	338,105	7797,01	32623
<b>η</b> Moleküler sertlik	0,08048	2,18992	50,5014	211,3

### 3.4. Mulliken Yük, Dipol Moment ve Toplam Enerji

Molekülün sahip olduğu atomların mulliken yük değerleri HF/ B3LYP 6-31G(d,p)' de hesaplanmıştır. Görülmüştür ki, etrafı elektronegatif atomlar ile çevrili olan C1, C2, C3, C4 atomları pozitif yüklü iken, diğer karbon atomları negatif yüklüdür. Molekülde bulunan hidrojen atomları pozitif (H16-H35) yüklüdür. Elektronegatif atomlar olan N36-N39 ve O40

atomlar negatif yüklüdür. (Tablo 6). Ayrıca molekülün toplam enerjisi ve dipol moment değerleri de hesaplanmıştır (Tablo 7).

**Tablo 6.** Bileşiğin B3LYP/HF 6-31G(d,p) temel setleri ile hesaplanmış mulliken yük değerleri

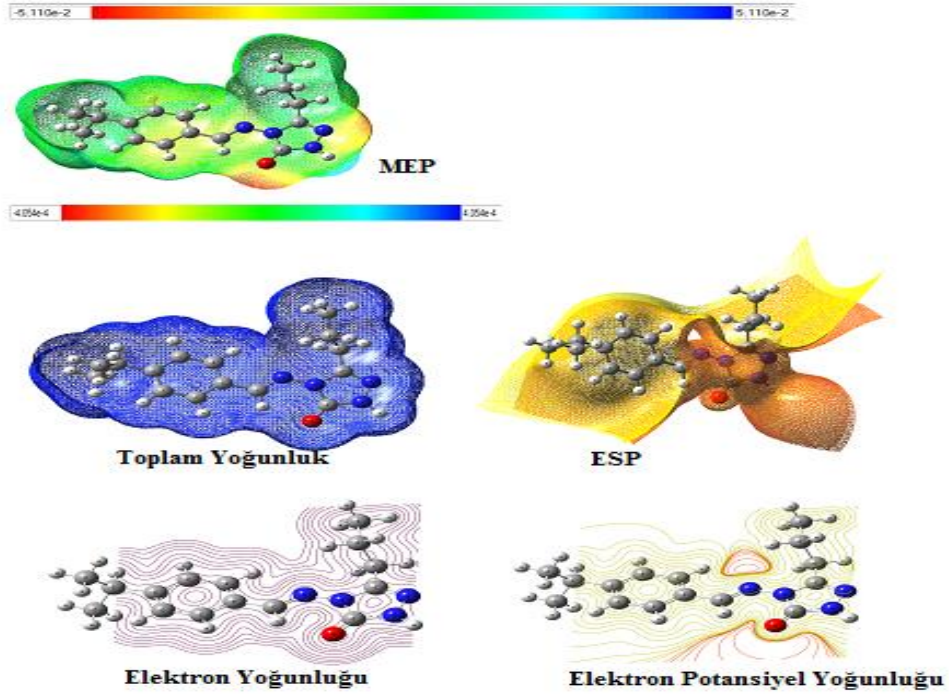
	DFT	HF		DFT	HF
C1	0.522	0.601	H21	0.095	0.164
C2	0.815	1.051	H22	0.090	0.124
C3	0.111	0.178	H23	0.109	0.122
C4	0.084	-0.085	H24	0.102	0.114
C5	-0.097	-0.112	H25	0.102	0.110
C6	-0.141	-0.176	H26	0.104	0.114
C7	0.150	0.022	H27	0.104	0.110
C8	-0.128	-0.156	H28	0.110	0.122
C9	-0.127	-0.144	H29	0.124	0.151
C10	-0.131	-0.153	H30	0.125	0.157
C11	-0.305	-0.314	H31	0.120	0.140
C12	-0.305	-0.314	H32	0.107	0.128
C13	-0.212	-0.241	H33	0.105	0.113
C14	-0.184	-0.232	H34	0.106	0.121
C15	-0.320	-0.339	H35	0.106	0.115
H16	0.287	0.338	N36	-0.435	-0.567
H17	0.157	0.228	N37	-0.342	-0.353
H18	0.104	0.176	N38	-0.418	-0.627
H19	0.083	0.149	N39	-0.323	-0.329
H20	0.085	0.152	O40	-0.542	-0.659

**Tablo 7.** Bileşiğin B3LYP, HF 6-31G(d,p) temel setleri ile hesaplanmış dipol moment ve toplam enerji değerleri

Dipol Moment (Debye)	B3LYP	HF
$\mu_x$	1.7606	2.2219
$\mu_y$	1.7470	2.0467
$\mu_z$	1.6259	1.8241
$\mu_{\text{Toplam}}$	2.9657	3.5289
<b>Enerji (a.u.)</b>	<b>-877.892</b>	<b>-872.345</b>

### 3.5. Yüzey Haritaları

Molekülün toplam yoğunluk, elektrostatik yüzey potansiyeli (ESP), moleküler elektron potansiyeli (MEP) ve elektron yoğunluğu ile elektron potansiyel yoğunluğu gibi kontur haritaları belirlenmiştir. Bu yüzey haritalarından özellikle MEP haritasına bakarak molekülün yük dağılımını ve yük yoğunluğunu, elektronegatif ve pozitif bölgelerini belirlememiz mümkündür. Yapıda bulunan elektronegatif atomların çevresi kırmızı renkte, özellikle N-H protonunun bulunduğu bölge mavi renkte, diğer bölgeler ise sarı veya yeşil renktedir. Yüzey haritalarında ki bu renk farklılıkları moleküldeki nükleofilik ve elektrofilik atomların varlığını gösterir.



Şekil 6. Bileşiğin B3LYP 6-31G(d,p) seviyesine göre yüzey haritaları

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

3-(*n*-Propil)-4-(4-izopropilbenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün Gaussian 09W programında DFT/HF 6-31G(d,p) yöntemleri ile teorik hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda parametreler değerlendirilmiştir.  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR hesaplamalarının sonucunda deneysel veriler ile uyumlu olduğu ve  $^{13}\text{C}$ -NMR gaz ve çözücü (DMSO) fazında ortamında  $R^2$  değerinin 1'e yakın bir değerde olduğu bulunmuştur bu sonuç da molekülün  $^{13}\text{C}$ -NMR hesaplamalarında kararlı olduğunu göstermiştir ve regresyon grafiği doğrusaldır.  $^1\text{H}$ -NMR regresyon analiz sonuçlarında ise sapmanın çok az olduğu gözlenmiştir, deneysel olarak N-H protonu 11.85 ppm aralığındayken, teorik olarak hesaplanan değerler B3LYP(vakum)/ B3LYP(DMSO) için 7.94/ 8.41 ppm'de, HF(vakum)/ HF(DMSO) için 7.17/ 7.60 ppm'de gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak N-H protonunun asidik karakterde olmasını gösterebiliriz. İnfrared analiz hesaplamalarında ise negatif titreşim frekansına rastlanmamıştır bu sonuçta yine molekülün kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca DFT(B3LYP) metodu ile yapılan IR hesaplamalarından elde edilen titreşim frekans değerlerinin deneyselle daha yakın olduğu sonucuna varılmıştır. HOMO-LUMO enerji değerleri ve farkı hesaplanmıştır. Geometrik, elektronik, termodinamik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Yüzey haritalarından elektron dağılımına bakılmıştır. Farklı iki metot DFT ve HF verileri kendi aralarında, literatürden

alınan verilerle mukayese edilmiştir ve daha kapsamlı bir metod olan DFT'nin B3LYP fonksiyonu ile yapılan spektroskopik (<sup>13</sup>C/ H-NMR) hesaplama sonuçlarının literatüre yakınlığının HF'a nazaran fazla olduğu görülmüştür.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kafkas Üniversitesi 2016-FM-25 no'lu Bilimsel Araştırma Projesi (2017) ile desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Asiri A.M., Khan S.A. (2010). Synthesis and Anti-Bacterial Activities of Some Novel Schiff Bases Derived from Aminophenazone. *Molecules*, 15(10), 6850-6858.
- Beytur M., Yüksek H. (2014). Yeni 3-(3-Klorobenzil)-4-(3-sinamoiloksibenzilidenamino)-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiğinin Gaussian Programı Kullanılarak Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. *Caucasian Journal of Science*, 1(1), 149-166.
- Boraei A.T.A., Gomaa M.S., Ashry S.H., Duerkop A. (2017). *Eur. J. Med. Chem.* 125, 360-371.
- Dennington R., Keith T., Millam J. (2009). GaussView. Version 5. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- Ditchfield R. (1972). *J. Chem. Phys.*, 56, 5688-5691.
- El-Sharief A.M., Moussa Z. (2009). *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 4315.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Mennucci B., Petersson GA., Nakatsuji H., Caricato M., Li X. et al. (2009). Gaussian 09. Revision C.01. Gaussian. Inc. Wallingford. CT.
- Jamróz M.H. (2004). Vibrational Energy Distribution Analysis. VEDA 4 program. Warsaw.
- Jin R.Y., Zeng C.Y., Liang X.H., Sun X.H., Liu Y.F., Wang Y.Y., Zhou S. (2018). Design, synthesis, biological activities and DFT calculation of novel 1,2,4-triazole Schiff base derivatives. *Bioorganic Chemistry*. 80, 253-260.
- Kemer G. (2015). Bazı Yeni Heterosiklik Bileşiklerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi Üzerine Bir Çalışma. Doktora Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Kumar K.S., Ganguly S., Veerasamy R., De Clercq E. (2010). Synthesis, antiviral activity and cytotoxicity evaluation of Schiff bases of some 2-phenyl quinazoline-4 (3)-H-ones. *Eur. J. Med. Chem.*, 45 (11), 5474-5479.
- Mari S.K., Bantwal S.H., Nalilu S.K., (2008). *Eur. J. Med. Chem.*, 43, 309-314.
- Medetalibeyoğlu H., Özdemir G., Yüksek H. (2018). The Investigation of Spectral and Theoretical Properties of 2-(3-Cyclopropyl-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-yl-iminomethyl) Benzoic Acid by Using B3LYP/HF 6-31g (d,p) Basis Set. *Der Pharma Chemica*, 10(8), 157-169.
- Merrick J.P., Moran D., Radom L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry*, 111(45), 11683-11700.
- Ocak N., Çoruh U., Kahveci B., Şaşmaz S., Vazquez-Lopez E.M., Erdönmez A. (2003). 1-Acetyl-3-(p-chlorobenzyl)-4-(p-chlorobenzylidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section E*, 59(6), 750-752.
- Patel R.V., Park S.W. (2014). *Eur. J. Med. Chem.*, 71, 24–30.

- Ustabas R., Çoruh U., Sancak K., Ünver Y., Vazquez-Lopez E.M. (2007). 1-(benzoylmethyl)-4-[(2,4-dichlorobenzylidene)amino]-3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one. Acta Crystallographica Section E, 63, 2982- 3051.
- Upmanyu N., Gupta J.K., Shah K., Mishra P. (2011). J. Pharm. Bioallied Sci., 3(2), 259-265.
- Wolinski K., .Hilton J.F., Pulay P.J. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. Journal of the American Chemical Society, 112, 512.
- Yüksek H., Kotan G., Medetalibeyoğlu H., Gürbüz A., Alkan M. (2017). B3LYP ve HF Temel Setleri Kullanılarak Bazı 3-Alkil-4-(2-asetoksi-3-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1.2.4-triazol-5-on Bileşiklerinin Deneysel ve Teorik Özelliklerinin İncelenmesi. CBÜ Fen Bil. Dergi, Cilt 13, Sayı 1, 193-204.
- Yüksek H., Gursoy-Kol Ö., Kemer G., Ocak Z., Anıl B. (2011). Synthesis and in-vitro antioxidant evaluation of some novel 4-(4-substituted)benzylidenamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ones. Indian J. Heterocy. Chemistry, 20, 325-330.

## Co(II), Cu(II) ve Ni(II) 4-karboksibenzaldehit'in Pirazin Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Antibakteriyel Özellikleri

Mustafa SERTÇELİK<sup>1,\*</sup>, Füreya Elif ÖZBEK<sup>1</sup>, Fatih ÇELİK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 36100, Kars, Türkiye

Araştırma Makalesi  
Research Article

Kimya  
Chemistry

Geliş Tarihi/Received  
13.11.2019

Kabul Tarihi/Accepted  
25.12.2019

**Öz:** Bu çalışmada Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerinin 4-karboksibenzaldehit ve pirazin ile üç adet kompleksi sentezlendi.  $[M(C_8H_5O_3)_2(C_4H_4N_2)(H_2O)_2]_n$  (Co(II), Cu(II), Ni(II)) kapalı formülüne sahip eş yapılı olan komplekslerin yapısı elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi sonucunda karakterize edildi. Yapıları karakterize edilen komplekslerin *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352), ve *Escherichia coli* (ATCC 25922), gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC) 6538) bakteri türlerine karşı antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Geçiş Metalleri, 4-karboksibenzaldehit, Pirazin, Antibakteriyel

## Synthesis, Spectroscopic and Antibacterial Properties of Pyrazine Complexes of Co (II), Cu (II) and Ni (II) 4-carboxybenzaldehyde

**Abstract:** In this study, three complexes of Co(II), Cu(II) and Ni(II) metals with 4-carboxybenzaldehyde and pyrazine were synthesized. The structure of the complexes having the formula  $[M(C_8H_5O_3)_2(C_4H_4N_2)(H_2O)_2]_n$  (Co(II), Cu(II), Ni(II)) was characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy. The antibacterial properties of complexes characterized in their structures against bacterial species *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352), ve *Escherichia coli* (ATCC 25922), gram positive *Staphylococcus aureus* (ATCC) 6538) were investigated.

**Keywords:** Transition Metals, 4-carboxybenzaldehyde, Pyrazine, Antibacterial

### 1. GİRİŞ

Tüm canlılar için tehdit unsuru olan zararlı mikroorganizmaların hızla çoğalmaları bu mikroorganizmalar için belirli önlemler alınmasına neden olmuştur. Bu önlemlerin başında antibiyotiklerin ve antimikrobiyal maddelerin kullanımı yer almaktadır. Fakat bakteriler antibiyotik ve antimikrobiyal maddelere karşı zamanla direnç kazanmaktadır. Bakterilerin

Mustafa SERTÇELİK : ORCID:https://orcid.org/ 0000-0003-4171-7879  
Füreya Elif ÖZBEK : ORCID:https://orcid.org/ 0000-0001-6376-4161  
Fatih ÇELİK : ORCID:https://orcid.org/ 0000-0001-7919-7907

Sorumlu Yazar/Corresponding Author E-mail: [mustafasertcelik@gmail.com](mailto:mustafasertcelik@gmail.com)

kullanılan maddelere karşı direnç kazanması tüm canlıları bakterilerin yol açtığı hastalıklara karşı dirençsiz bırakmaktadır (Lode, 2009; Janovská et al., 2011). Bu sebepten dolayı araştırmacılar yeni antimikrobiyal maddelerin sentezi için sürekli olarak çaba harcamaktadırlar. Yeni antimikrobiyal maddelerin sentezi konusunda koordinasyon bileşiklerinin çok geniş kullanım alanlarına sahip olması araştırmacıların bu bileşiklere olan ilgisini artırmaktadır. Özellikle koordinasyon kimyasında metal-ligand tasarımları önem kazanmaya başlamıştır. Metal-ligand tasarımlarıyla istenilen özelliklerde komplekslerin tasarlanması ve sentezlenmesiyle hedeflenen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip koordinasyon bileşikleri elde edilmektedir (Desiraju, 1989; Saha et al., 2018).

Diazin türevleri antimikrobiyal özelliğe sahiptir. Diazin türevleri yüksek çözünürlüğe sahip olması ve kolayca koordinasyona girmesi tercih edilen bir ligandır. Diazin türevlerinden biri olan pirazinin yapısında benzen halkasının 1 ve 4. pozisyonlarında karbon atomu yerine azot atomu bulunmaktadır. Pirazin molekülü, manyetik, gaz adsorpsiyonu, fotoluminesans özellikleri ve antibakteriyel, antifungal, antienflamatuvar, antikanser, antidiyabetik, antiviral benzeri farmakoloji uygulamaları gibi birçok alanda yer alan çok yönlü organik bileşik olarak kabul edilir (Ferreira and Kaiser, 2012; Miniyar et al., 2013; Heine et al., 2014; Dolezal and Zitko, 2015). Pirazin kompleksleri hem biyolojik aktivitelerinin yüksek olması hem de fiziksel uygulama alanları sebebiyle birçok araştırmaya konu olmaktadır. Bunun yanında, benzoik asit ve tuzları, biyolojik aktiviteleri ve toksik olmamaları nedeniyle gıda ve farmasötik preparatlarda uzun yıllar koruyucu ajanlar olarak kullanılan en basit aromatik bileşiklerdir (Z. Laczkowski et al., 2016). Co(II), Cu(II) ve Ni(II) benzoik asit ve türevlerinin komplekslerinin antibakteriyel özellik gösterdiği bilinmektedir (Venkateswarlu et al., 2019; Çınarlı et al., 2019; Ishak et al., 2019; Keypour et al., 2019; Yousef et al., 2019; Arora et al., 2020; Rambabu et al., 2020; Zülfikaroğlu et al., 2020).

Bu çalışmada potansiyel antibakteriyel özellik göstereceği düşünülen üç kompleksin elementel analiz ve infrared spektroskopisi kullanılarak tahmini yapısı belirlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin klinik önemi olan patojen *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352), ve *Escherichia coli* (ATCC 25922), gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC) 6538) bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri tespit edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Komplekslerin sentezinde, kobalt(II) sülfat ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), bakır(II) sülfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) nikel(II) sülfat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck), sodyum bikarbonat, 4-karboksibenzaldehit ve pirazin (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Komplekslerin Infrared spektrumları Bruker Alpha-P FT-IR spektrometresiyle kaydedildi. Sentezlenen katı komplekslerin IR spektrumları  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. C, H ve N elementlerinin analizleri LECO CHNS 932 Elementel Analiz cihazı yardımıyla belirlendi.

### 2.2. Komplekslerin Sentezi

Sodyum 4-karboksibenzaldehit eldesi için 100 mL saf su içerisine 4-karboksibenzaldehit (3,00 g, 20 mmol) ve sodyum bikarbonat (1,68 g, 20 mmol) eklendi. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak ısıtıldı.

Daha sonra ayrı ayrı beherlerde  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (2,81 g, 10 mmol),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2,50 g, 10 mmol) ve  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,63 g, 10 mmol) metal sülfatların 30 mL saf suda çözeltisi hazırlandı ve ayrı bir beherde pirazin (0,8 g, 10 mmol) 50 mL suda tamamen çözüldükten sonra Metal sülfat çözeltileri üzerine ilave edildi. Oluşan karışımın üzerine daha önceden hazırlanan sodyum 4-karboksibenzaldehit çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında bekletilen çözeltiler kristallenene kadar bekletildi. Bir hafta sonunda pembe renkli (Co kompleksi), yeşil renkli (Cu kompleksi) ve yeşil renkli (Ni kompleksi) tek kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzülerek saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

### 2.3. Komplekslerin Antimikrobiyal Aktivitesinin Belirlenmesi

Sentezlenen komplekslerin antibakteriyel aktivitesi belirlemek gram negatif *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352), ve *Escherichia coli* (ATCC 25922), gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC) 6538 bakterilerine karşı agar kuyucuk difüzyon yöntemi kullanıldı. Mikroorganizmalar Mikrobiyolojik Çevre Koruma firmasından temin edilerek Kafkas Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarları'nda çoğaltıldı. Antimikrobiyal aktivite için besiyeri olarak Muller Hinton Agar (MHA), kullanıldı. Mikroorganizmalar çalışmaya başlamadan önce stoklardan alınarak Muller Hilton Besiyerinde (MHB) aşılansak aktivasyonu sağlandı. Aktifleştirme için 24 saat  $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik inkübasyon yapıldı. Bakteriler steril olarak hazırlanan petri kaplarına, 0,5 McFarland



standardı ile standardize edilerek aşılandı. Bakteri aşılanan petri kaplarına sterilize edilmiş cam çubuk yardımı ile 4 mm çapında kuyucuklar açıldı. Sentezlenen komplekslerden 0,05 g alınarak 5 mL DMSO içerisinde çözünerek homojen çözeltiler hazırlandı ve otomatik pipet yardımı ile 4 mm çapında açılmış olan kuyucuklara stoklardan 50 µl'lik kısımlar halinde enjekte edildi. İnhibisyon zon çaplarının belirlenmeden önce 18-24±2 saat süre ile 37±1 °C de inkübe edildi (Yildiz et al., 2017; Sertçelik et al., 2018). Ayrıca çalışmalarda standart antibiotik olarak Ampisilin X3261, Neomisin X3385 ve Streptomisin X3385 kullanıldı.

İnkübasyon sonrası kuyucukların etrafında meydana gelen inhibisyon zon çapları mm cinsinden ölçülerek hesaplamalar yapıldı.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Elemental Analiz

Sentezlenen komplekslerinin elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Komplekslerin elementel analiz verileri

KOMPLEKS	%C	%H	%N
	Deneysel-Teorik	Deneysel-Teorik	Deneysel-Teorik
1	49.92-50.75	3.08-3.83	5.74-5.92
2	48.25-50.26	2.92-3.80	4.25-5.86
3	49.85-50.78	3,43-3.84	5.62-5.92

#### 3.2. Infrared Spektrumu

Komplekslerin FT-IR spektrumları Şekil 1-3'te, pik değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Sentezlenen tüm komplekslerin yapısındaki su moleküllerinin O-H grubundan kaynaklanan pikler 3500-3300 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenmiştir. O-H grubu absorpsiyon pikleri literatürde yayvan pikler olarak bilinmektedir. Bu piklerin keskin pikler olarak görülmesinin nedeni molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları varlığını göstermektedir. Benzen ve pirazin halkalarına ait olan aromatik C-H pikleri ise 3100-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmiştir.

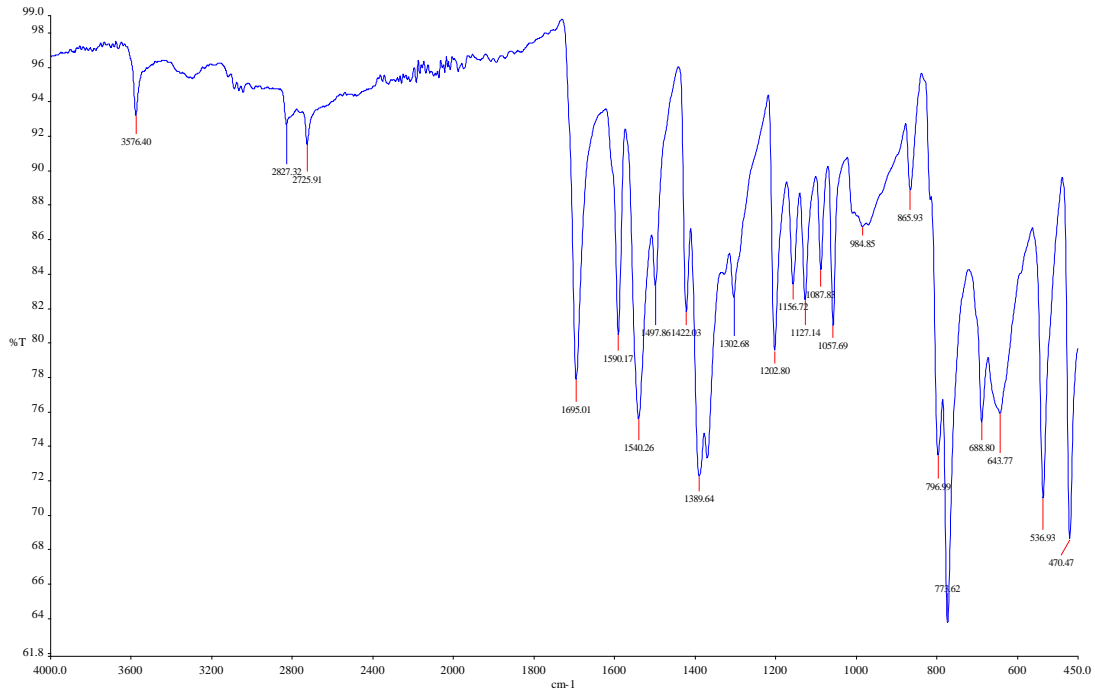
Aldehit grubu C=O titreşimleri kompleksler için sırasıyla 2725 (1), 2728 (2) ve 2726 (3) cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Aldehit grubu pikleri genel olarak bu bölgede görülmektedir. Pik değerlerinde de büyük bir kayma gerçekleşmediğinden aldehit grubunun koordinasyona katılmadığı söylenebilir.

Pirazin halkası C-N grupları için gerilme ve eğilme absorpsiyon bantları 1540-1202 (1), 1555-1201 (2) ve 1542-1203 (3) cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir.

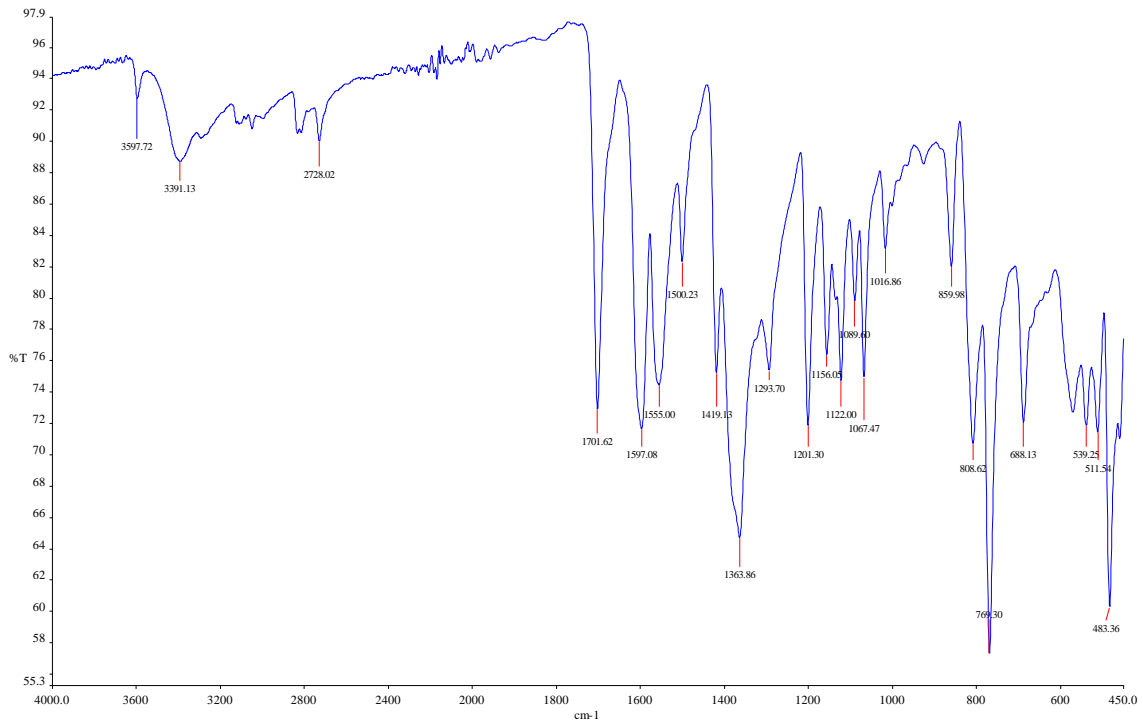
Komplekslerin karboksil grubu  $\text{COO}^-$  asimetric ve simetric titreşimleri sırasıyla 1590-1389 (1), 1597-1363 (2) ve 1590-1391 (3)  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenirken karboksilik aside ait  $\text{C}=\text{O}$  absorpsiyon piklerinin kaybolması karboksilik asidin karboksilat grubu oksijen atomları üzerinden koordine olduğunu doğrulamaktadır. Karboksil grubuna ait asimetric ve simetric titreşimleri arasındaki farktan hesaplanan  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değerleri, inorganik komplekslerin karakterizasyonunda monodentat, şelat bidentat, köprü, vb. gibi karboksilat koordinasyon tipinin belirlemek için bir kriter olarak kullanılmıştır. Genel olarak, iki değerlikli metal karboksilatlar için asidin sodium tuzu ile kıyaslanması durumunda şu sıralama önerilmiştir:  $\Delta\nu_{\text{monodentat}} \gg \Delta\nu_{\text{viyonik}} \geq \Delta\nu_{\text{köprü}} \gg \Delta\nu_{\text{şelat}}$ . Ayrıca literatürde genel olarak  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değeri 200  $\text{cm}^{-1}$ 'den büyükse monodentat olduğu bildirilmiştir. Hesaplanan  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  değerlerinden komplekslerin tamamının monodentat olarak bağlandığı tahmin edilmiştir (Nakamoto, 2006). Sentezlenen komplekslerin Me-O absorpsiyon titreşimleri 470 (1), 483 (2) ve 482 (3)  $\text{cm}^{-1}$ 'de; Me-N absorpsiyon titreşimleri ise 688 (1), 688 (2) ve 700 (3)  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Özbek et al., 2017; Sertçelik et al., 2018; Yıldırım et al., 2019).

**Tablo 2.** Sentezlenen komplekslerin FT-IR Spektrumlar

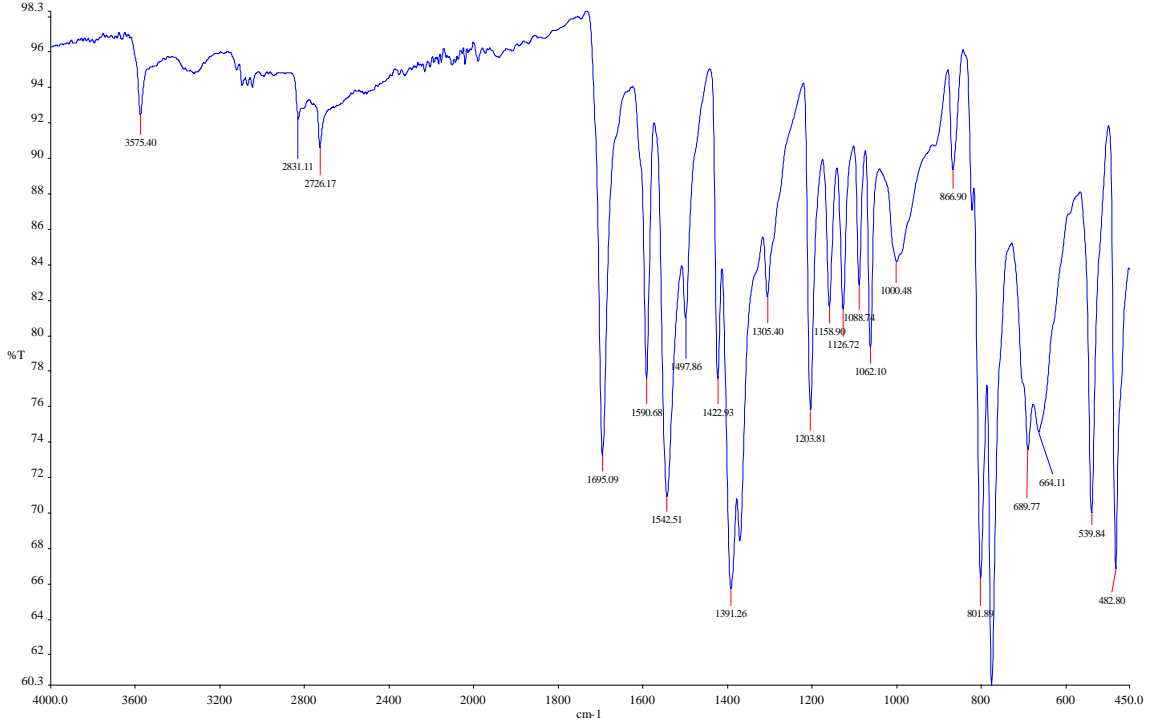
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$\nu(\text{O-H})$	3576	3597	3575
$\nu_{\text{ar}}(\text{C-H})_{\text{arom}}$	3100-3000	3100-3000	3100-3000
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{aldehit}}$	2725	2728	2726
$\nu(\text{CN})_{\text{pirazin}}$	1540	1555	1542
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	1590	1597	1590
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	1389	1363	1391
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	201	232	199
$\nu(\text{CN})_{\text{pirazin}}$	1202	1201	1203
$\nu_{\text{ar}}(\text{C-H})$	1127	1122	1126
$\nu(\text{Me-O})$	470	483	482
$\nu(\text{Me-N})$	688	688	700



Şekil 1. 1 kompleksinin FT-IR spektrumu



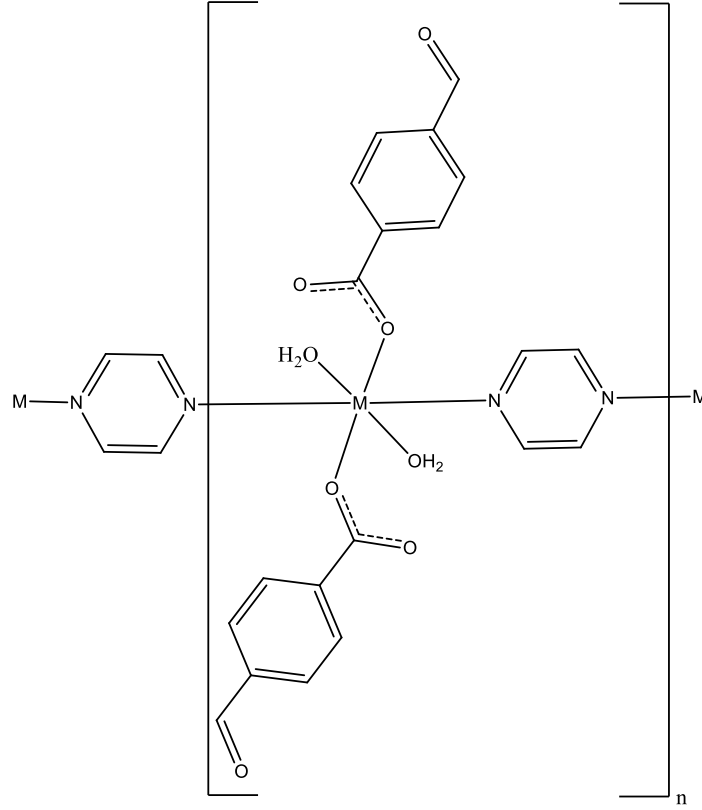
Şekil 2. 2 kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3. 3 kompleksinin FT-IR spektrumu

### 3.3. Yapıların Değerlendirilmesi

Eş yapılı olan 1, 2 ve 3 komplekslerinde metal atomu çevresinde monodentat bağlanmış iki 4-karboksibenzaldehit anyonunun karboksilat oksijen atomları, iki koordine su molekülünden gelen iki oksijen atomu ve iki köprü pirazin molekülünün azot atomları ile hafif bozunmuş oktahedral geometri oluşmaktadır. Pirazin molekülü metal atomları arasında köprü görevi görerek polimerik yapı oluşturmaktadır. (Şekil 4) (Çelik et al., 2014a; Çelik et al., 2014b; Askin et al., 2015).



**Şekil 4.** Kompleksinin Yapısı (M: Co, Cu ve Ni) (Çelik et al., 2014a; Çelik et al., 2014b; Askin et al., 2015)

### 3.4. Komplekslerin Antibakteriyel Etkileri

Komplekslerin antibakteriyel uygulamaları yapılmış inkibasyon sonrası zon çapları görüntülenmiş ve zon çapları milimetre olarak ölçülmüştür. Bakterilerin zon çapları Tablo 3'de verilmiştir. Zon çaplarına baktığımızda *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı her kompleksin farklı etki gösterdiği görülmektedir. *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı kompleksler sırasıyla 18 (1), 10 (2) ve 12 (3) mm zon çapı oluşturmuştur. *Klebsiella pneumoniae*'ya karşı kompleksler sırasıyla 10 (1), 9 (2) ve 0 (3) mm zon çapı oluşturmuştur. *Escherichia coli*'ya karşı kompleksler sırasıyla 12 (1), 7 (2) ve 0 (3) mm zon çapı oluşturmuştur. *Staphylococcus aureus* karşı kompleksler sırasıyla 18 (1), 11 (2) ve 15 (3) mm zon çapı oluşturmuştur.

Bu sonuçlara göre sentezlenen polimerik komplekslerin tamamı *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel özellik göstermektedir. *Klebsiella pneumoniae*'ya ve *Escherichia coli*'ye karşı 1 ve 2 kompleksi antibakteriyel özellik gösterirken 3 kompleksi antibakteriyel özellik göstermemektedir. Her bir kompleksi oluşturduğu inhibisyon zonlarına göre: 6 mm antibakteriyel etki yok; 6-15 mm zayıf antibakteriyel etki; 15-20 mm iyi antibakteriyel etki; 20-25 mm çok iyi antibakteriyel etki

referans aralıklarıyla değerlendirdiğimiz zaman (Al-Majidi, 2014), 1 kompleksi *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı iyi derecede antibakteriyel etki göstermektedir; 2 kompleksi *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı zayıf derecede antibakteriyel etki göstermektedir ve 3 kompleksi *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı zayıf derecede antibakteriyel etki göstermekteyken, *Klebsiella pneumoniae* ve *Escherichia coli* ye karşı bir direnç göstermemektedir.

**Tablo 3.** Komplekslere ait antibakteriyel zon çapları (mm)

Kompleksler	Bakteriler			
	<i>P. Aeruginosa</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
<b>1</b>	18	10	12	18
<b>2</b>	10	9	7	11
<b>3</b>	12	-----	-----	15
<b>Ampisilin X3261</b>	36	35	34	37
<b>Neomisin X3385</b>	17	16	16	13
<b>Streptomisin X3385</b>	12	11	10	21

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sentezlenen metal (II) 4-karboksibenzaldehit ve pirazin içeren karışık ligandlı komplekslerinin yapılarının eş yapılı olduğu FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları ile desteklendi. Eş yapılı üç polimerik bileşiğin aynı zamanda antibakteriyel özellikleri araştırıldı.

Sonuç olarak sentezlenen komplekslerin genel olarak iyi bir antibakteriyel etkiye sahip olduğu klinik patojen bakteriler üzerinde antibakteriyel etkilerinin olduğu tespit edilmiştir.

*P. Aeruginosa*'ya karşı kompleks 1'in standart antibiyotik olarak kullanılan Neomisin X3385 kadar iyi antimikrobiyal etki gösterdiği, kompleks 2 ve kompleks 3'ün daha az etkili olduğu görülmektedir.

*K. pneumoniae*'ya karşı antimikrobiyal etkilerine bakıldığında kompleks 1 ve 2'nin antimikrobiyal etki gösterdiği fakat standart antibiyotiklerin gösterdiği etkinin altında kaldığı görülmektedir.

*E. coli*'ye karşı Kompleks 1'in kullanılan standart antibiyotiklerden Streptomisin X3385 kadar iyi etki gösterdiği, kompleks 2'nin daha zayıf bir etki gösterdiği ve kompleks 3'ün bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

*S. aureus*'a karşı kompleks 1 ve 3'ün standart antibiyotik olarak kullanılan Neomisin X3385'den daha iyi etki gösterdiği, kompleks 2'nin ise Neomisin X3385'e yakın bir etki gösterdiği görülmektedir.

Komplekslerin antibakteriyel inceleme sonuçları, yaygın patojen bakterilere karşı kullanılan antibiyotiklere alternatif olabileceğini göstermiştir. Bilim dünyası için antibiyotik direncinin önemli bir sorun teşkil etmesinden dolayı literatüre yapıları ve antibakteriyel özellikleri belirlenen üç kompleksin yeni ilaç etken malzemesi olarak ileri klinik araştırmalar ile incelenebileceği önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Al-Majidi S. M. H. (2014). Synthesis of some new 4-oxo-thiazolidines, tetrazole and triazole derived from 2-SH-benzothiazole and antimicrobial screening of some synthesized. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 893–901.
- Arora S., Talwar D., Singh M., Sahoo S. C. and Sharma R. (2020). Second sphere coordination in orthonitrophenolate binding: Synthesis, biological, cytotoxic and X-ray structural studies of [Co(bpy)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>](C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)·3H<sub>2</sub>O. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127017.
- Askin G. S., Celik F., Dilek N., Necefoglu H. and Hokelek T. (2015). Crystal structure of catena-poly[[diaquabis(4-formylbenzoato-κO<sup>-1</sup>)cobalt(II)]-μ-pyrazine-κN<sup>-2</sup>:N<sup>-1</sup>]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71, 339-340.
- Çelik F., Dilek N., Çaylak Delibaş N., Necefoglu H. and Hökelek T. (2014a). *catena* -Poly[[diaquabis(4-formylbenzoato-κO<sup>1</sup>)copper(II)]-μ-pyrazine-κ<sup>2</sup>N:N<sup>-1</sup>]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports, Online*, 70, 4–5.
- Çelik F., Dilek N., Çaylak Delibaş N., Necefoglu H. and Hökelek T. (2014b). *catena* -Poly[[diaquabis(4-formylbenzoato-κO<sup>1</sup>)nickel(II)]-μ-pyrazine-κ<sup>2</sup>N:N<sup>-1</sup>]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports, Online*, 70, 65–66.
- Çınarlı M., Çınarlı E., Ataoğ Ç. Y., İdil Ö. and Kariptaş E. (2019). Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis, antimicrobial activity, and DNA cleavage studies of (Z)-4-methyl-N<sup>-1</sup>-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene)benzenesulfonohydrazide and its Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1196, 760–770.
- Desiraju G. R. (1989). *Crystal engineering: the design of organic solids.*, Elsevier, Amsterdam; New York.
- Dolezal M. and Zitko J. (2015). Pyrazine derivatives: a patent review (June 2012 – present). *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 25, 33–47.
- Ferreira S. B. and Kaiser C. R. (2012). Pyrazine derivatives: a patent review (2008 – present). *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 22, 1033–1051.
- Heine J., Wehner T., Bertermann R., Steffen A. and Müller-Buschbaum K. (2014). 2∞[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>(pyz)<sub>4</sub>]: a 2D-pyrazine coordination polymer as soft host lattice for the luminescence of the lanthanide ions Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, and Dy<sup>3+</sup>. *Inorg Chem.*, 53, 7197–7203.

- Ishak N. N. M., Jamsari J., Ismail A. Z., Tahir M. I. M., Tiekink E. R. T., Veerakumarasivam A. and Ravooft T. B. S. A. (2019). Synthesis, characterisation and biological studies of mixed-ligand nickel (II) complexes containing imidazole derivatives and thiosemicarbazide Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 1198, 126888.
- Janovská D., Kubíková K. and Kokoška L. (2011). Screening for antimicrobial activity of some medicinal plants species of traditional Chinese medicine. *Czech Journal of Food Sciences*, 21, 107–110.
- Keypour H., Aidi M., Mahmoudabadi M., Karamian R., Asadbegy M. and Gable R. W. (2019). Synthesis, X-ray crystal structural, antioxidant and antibacterial studies of new Cu(II) macrocyclic Schiff base complex with a ligand containing homopiperazine moiety. *Journal of Molecular Structure*, 1198, 126666.
- Lode H. M. (2009). Clinical impact of antibiotic-resistant Gram-positive pathogens. *Clinical Microbiology and Infection*, 15, 212–217.
- Miniyar P. B., Murumkar P. R., Patil P. S. and Bothara M. A. B. and K. G. (2013). Unequivocal Role of Pyrazine Ring in Medicinally Important Compounds: A Review. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, Available at: <http://www.eurekaselect.com/114639/article> [Accessed June 21, 2019].
- Nakamoto K. (2006). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy* American Cancer Society, Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470027320.s4104> [Accessed August 6, 2019].
- Özbek F. E., Sertçelik M., Yüksek M., Necefoğlu H., Çelik R. Ç., Nayir G. Y. and Hökelek T. (2017). Cu(II) and Ni(II) 4-cyanobenzoate complexes with nicotinamide: Synthesis, spectral, structural and optical characterization and thermal behavior. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 112–117.
- Rambabu A., Ganji N., Daravath S., Venkateswarlu K., Rangan K. and Shivaraj (2020). Mononuclear Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of the Schiff base, 2-(((4-trifluoromethoxy)phenylimino)methyl)-6-tert-butylphenol: Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray study and biological evaluation. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127006.
- Saha S., Mishra M. K., Reddy C. M. and Desiraju G. R. (2018). From Molecules to Interactions to Crystal Engineering: Mechanical Properties of Organic Solids. *Accounts Chem. Res.*, 51, 2957–2967.
- Sertçelik M., Özbek F. E., Sugeçti S. and Necefoğlu H. (2018). 4-Formilbenzoat'ın Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile İzonikotinamid Komplekslerinin Sentezi; Spektroskopik, Termik Özelliklerinin ve Antibakteriyel Etkinliklerinin İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science & Technology / Fen Bilimleri Estitüsü Dergisi*, 8, 189–195.
- Sertçelik M., Özbek F. E., Sugeçti S. and Necefoğlu H. (2018). 4-Formilbenzoat'ın Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile İzonikotinamid Komplekslerinin Sentezi; Spektroskopik, Termik Özelliklerinin ve Antibakteriyel Etkinliklerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8, 189–195.
- Venkateswarlu K., Ganji N., Daravath S., Kanneboina K., Rangan K. and Shivaraj (2019). Crystal structure, DNA interactions, antioxidant and antitumor activity of thermally stable Cu(II), Ni(II) and Co(III) complexes of an N,O donor Schiff base ligand. *Polyhedron* 171, 86–97.
- Yildiz S., Yilmaz A. and Can Z. (2017). In Vitro Bioactive Properties of Some Wild Mushrooms Collected from Kastamonu Province. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi* 17, 523–530.



- Yıldırım T., Köse D. A., Avcı E., Özer D. and Şahin O. (2019). Novel mixed ligand complexes of acesulfame / nicotinamide with some transition metals. Synthesis, crystal structural characterization, and biological properties. *Journal of Molecular Structure* 1176, 576–582.
- Yousef T. A., Abu El-Reash G. M., Abu AL-Zahab M. and Safaan M. A. A. (2019). Physicochemical investigations, biological studies of the Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and UO<sub>2</sub>(VI) complexes of picolinic acid hydrazide derivative: A combined experimental and computational approach. *Journal of Molecular Structure* 1197, 564–575.
- Z. Laczowski K., Biernasiuk A., Baranowska-Laczowska A., Misiura K., Malm A., Plech T. and Paneth A. (2016). Synthesis, Antibacterial Activity, Interaction with Nucleobase and Molecular Docking Studies of 4-Formylbenzoic Acid Based Thiazoles. Available at: <https://www.ingentaconnect.com/contentone/ben/mc/2016/00000012/00000006/art00009> [Accessed June 8, 2019].
- Zülfikaroğlu A., Yüksektepe Ataoğ Ç., Çelikoğlu E., Çelikoğlu U. and İdil Ö. (2020). New Cu(II), Co(III) and Ni(II) metal complexes based on ONO donor tridentate hydrazone: Synthesis, structural characterization, and investigation of some biological properties. *Journal of Molecular Structure* 1199, 127012.

## Annelerin Doğum Sonu Dönemde Aldıkları Ebelik/Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeylerinin Değerlendirilmesi

Özlem KARABULUTLU<sup>1,\*</sup>, Canan YAVUZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Ebelik Bölümü, 36100, Kars, Turkey

<sup>2</sup>Çerkezköy İstasyon Aile Sağlığı Merkezi, 59500, Tekirdağ, Turkey

Araştırma Makalesi Research Article	Sağlık Health	Geliş Tarihi/Received 15.10.2019	Kabul Tarihi/Accepted 27.12.2019
--	------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

**Öz:** Anne ve bebek sağlığında önemli yeri olan doğum ve doğum sonu dönemde kadınların, ebe ve hemşirelerden aldıkları bakımdan memnuniyet düzeylerini değerlendirmek, verilen bakımın kalitesini arttırmak için önem arz etmektedir. Bu nedenle bu çalışma, bakımın annelerin ihtiyaçlarına yönelik planlanmasına, verilen doğum sonrası bakıma yönelik annelerin memnuniyet durumlarının ortaya koyulması ile eksikliklerin giderilmesine, mesleki gelişme ve ebelik/ hemşirelik hizmetlerinin daha etkin planlanmasına yarar sağlaması amacıyla yapılmıştır. 17 Aralık 2016-17 Şubat 2017 tarihleri arasında doğuda bir ilde bulunan bir devlet hastanesinin doğum sonrası kliniklerinde gerçekleştirilen bu tanımlayıcı çalışmanın örneklemini 230 lohusa oluşturdu. Araştırmanın verileri anket formu ve Newcastle Hemşirelik Bakımı Memnuniyet Ölçeği kullanılarak toplandı. Verilerin analizinde tanımlayıcı istatistikler (frekans, yüzde, ortalama, standart sapma), ki kare testi, t testi, Mann Whitney U testi, Kruskal Wallis testi kullanıldı. Çalışmamızda kanama kontrolü ( $p=0,002<0,05$ ), ağrı kontrolü ( $p=0,000<0,05$ ), giyinmesine yardımcı olma ( $p=0,005<0,05$ ), bebek ve annelerin problemleriyle ilgilenme ( $p=0,000<0,05$ ), emzirme ( $p=0,001<0,05$ ), kabızlık ( $p=0,022<0,05$ ), meme bakımı ( $p=0,000<0,05$ ), evde kanama ( $p=0,018<0,05$ ), evde bebek bakımı ( $p=0,043<0,05$ ) hakkında bilgilendirilen annelerin memnuniyetlerinin yüksek olduğu belirlendi. Annelerin Newcastle Hemşirelik Bakımı Memnuniyet Ölçeği puan ortalamasının  $70,50\pm 21,20$  olduğu belirlendi. Annelere verilen ebelik/hemşirelik bakımının; dikişlerinin kontrolü, perine bakımı, hijyen gereksiniminin karşılanması, kabızlık ve giyinmesine yardımcı olma konularında, taburculuk eğitiminde bebek bakımı, bebeğin kontrollerinin önemi, bebeğin hijyeni, evde kanama, doğum sonu evde bakım, aile planlaması, doğum sonu egzersizler ve ruhsal değişiklikler benzeri konularda yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu konularda yeterli ebelik/hemşirelik bakımı almamalarına rağmen annelerin bakımdan memnun oldukları görülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak bakım ve danışmanlıkta görev alan tüm ebe/hemşirelere kanıt temelli uygulamalar ışığında hizmet içi eğitim programlarının planlanması ve doğum sonu kliniklerde yatan annelerin bakım memnuniyetlerinin düzenli aralıklarla değerlendirildiği çalışmaların yapılması önerilmektedir

**Anahtar Kelimeler:** Anne, Doğum, Doğum Sonu Dönem, Ebelik/Hemşirelik Bakımı, Memnuniyet

Özlem KARABULUTLU : ORCID:<https://orcid.org/0000-0001-7477-3450>  
Canan YAVUZ : ORCID:<https://orcid.org/0000-0003-4661-2929>

Sorumlu Yazar/Corresponding Author E-mail: [okarabulutlu@gmail.com](mailto:okarabulutlu@gmail.com)

## Evaluation of Satisfaction Levels of Mothers' Midwifery/Nursing Care Given in The Postpartum Period

**Abstract:** It is important to evaluate the level of satisfaction of women from midwives and nurses in terms of maternal and infant health, and to improve the quality of care provided during the delivery and postpartum period. For this reason, this study is made with the aim of providing care for the planning of care for the needs of the mothers, the satisfaction of the mothers for the postnatal care given, the elimination of deficiencies, and the more effective planning of professional development and midwifery/nursing services. This descriptive study was conducted between 17 December 2016- 17 February 2017 at the Department of Obstetrics and Gynecology in State Hospital in a province in the east. The sample included 230 postpartum women. A questionnaire form and Newcastle Nursing Care Satisfaction Scale were used to collect data. The results were analyzed using descriptive statistical methods (frequency, percentage, mean, and standard deviation),  $X^2$ , t, Mann Whitney U, Kruskal Wallis test. In our study, bleeding control ( $p=0.002<0.05$ ), pain control ( $p=0.000<0.05$ ), helping to dress ( $p=0.005<0.05$ ), taking care of the problems of babies and mothers ( $p=0.000<0, 05$ ), breastfeeding ( $p=0.001<0.05$ ), constipation ( $p=0.022<0.05$ ), breast care ( $p=0.000<0.05$ ), bleeding at home ( $p=0.018<0.05$ ), at home It was determined that the mothers who were informed about infant care ( $p=0.043<0.05$ ) had high satisfaction. The average score of Newcastle Nursing Care Satisfaction Scale of the mothers was  $70.50 \pm 21.20$ . Midwifery/nursing care given to mothers; suture control, perineal care, meeting hygiene requirements, constipation and dressing issues, baby care in discharge education, the importance of baby controls, baby hygiene, bleeding at home, postpartum home care, family planning, postpartum exercises and mental changes are not enough was concluded. Although they did not receive adequate midwifery/nursing care, mothers were satisfied with the care. Based on these results, it is recommended that all midwives/nurses involved in care and counseling should plan in-service training programs in the light of evidence-based practices and conduct studies to evaluate the care satisfaction of mothers in postpartum clinics at regular intervals.

**Keywords:** Mother, Birth, Postpartum Period, Midwifery/Nursing Care, Satisfaction

### 1. GİRİŞ

Üreme çağının temelinde fizyolojik özelliği olan gebelik, doğum ve lohusalık dönemleri kadın için bazı riskleri de beraberinde getirebilmektedir (Aslan ve Özcan, 2015). Doğum, kadınların sağlık kuruluşlarına en sık başvuru nedenlerindedir. Bunun için doğum evresinde ve doğum sonu dönemde kadınların sağlık personelinde aldıkları bakımdan memnuniyet düzeylerini değerlendirmek, verilen bakımın kalitesini arttırmak için fazlaca önem arz etmektedir. Doğum deneyimindeki memnuniyet kadın ve yenidoğan sağlığı açısından önemli olduğu kadar, olumsuz doğum deneyimi geçirenlerde kısa veya uzun dönemde postpartum depresyon, stres bozuklukları, cinsel disfonksiyon (Maggioni et al., 2006; Soet et al., 2003; Ford et al., 2009), istenmeyen gebelikler ve istemli düşükler ile küretaj (Maggioni et al., 2006;

Soet et al., 2003), sezaryen doğuma yönelim, bebeğe karşı ambivalan duygular, annelik rolüne adaptasyon problemi, emzirmede güçlükler ve bebeği ihmal gibi birçok probleme sebep olabilmektedir (Yanikkerem ve ark., 2013). Doğum sonu dönemde ebe/hemşirelerin vereceği uygun bakım girişimleriyle, anne ve bebeğin fiziksel bakımları sağlanarak, risk oluşturan durumları önlemek ve aile fertlerinin yeni gelişen duruma fiziksel ve psikososyal uyum sağlamasına yardım ve rehberlik etmekte, olumlu sağlık tutumları kazanılmasına yardımcı olmaktadır (Bekmezci ve ark., 2016). Uluslararası standartlarda eğitilmiş ve kalifiye olmuş ebeler, anne ve bebeklerin ihtiyaç duyduğu hizmetlerin % 87'sini sağlayabilir (WHO et al., 2018). Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması (TNSA, 2018) verilerine göre; kırsalda yaşayan kadınların doğum sonrası bakım alma olasılıklarının daha fazla olduğu(%97) bulunmuştur. Doğum sonrası dönemde bakım almayan kadınların en yüksek olduğu bölge ise Ege bölgesidir (%8). İstanbul'da doğum sonu bakım alma oranı %96.5 ve Kuzeydoğu Anadolu'da ise %97.3 olarak bulunmuştur. Hasta memnuniyetinin belirlenmesi geçerlilik ve güvenilirliği yapılan ölçüm araçları ile değerlendirilmelidir. Bu şekilde algılanan memnuniyetin niteliğine göre ebelik/hemşirelik bakımında hasta beklentilerine yönelik, yapılması gereken düzenlemelerin yapılmasına olanak sağlanmış olacaktır. Bu durum, ebelik/hemşirelik bakım kalitesinin yükselmesini sağlayacaktır (Tarım ve Zaim, 2010). Ebelik/hemşirelik bakımıyla bireylerin beklentilerinin ve ihtiyaçlarının karşılanması bireyin öz benliğinde önem duygusunun artmasına, tedaviye uyuma, tekrardan sağlığına kavuşmasına, sağlığının geliştirmesine ve yaşam kalitesinin artmasına sebep olmaktadır (Tuğut ve Gölbaşı, 2013). Yapılan çalışmalar ebelik/hemşirelik bakım kalitesinin direkt olarak hasta memnuniyetine etkisi olduğunu belirtmekte ve bu yüzden hasta memnuniyetinin düzenli aralıklarla değerlendirilerek hastaların beklentilerine göre ebelik/hemşirelik uygulamalarında gereken düzeltmelerin yapılmasını sağlama açısından yarar sağlayacaktır (Tuğut ve Gölbaşı, 2013; Geçkil ve ark., 2008). Doğum sonrası dönemde verilen ebelik/hemşirelik bakımındaki amaç, anne ve bebeğinin fiziksel bakımlarını sağlamak, riskli durumları önlemek ve aile fertlerinin yeni gelişen bu duruma psikososyal uyumu sağlamaya yönelik yardım ve rehberlik etmektir (Coşkun, 2012). Doğum sonu bakımın kalitesi arttıkça annelerin doğum sonu yaşam kalitesi artacaktır (Altuntuğ ve Ege, 2012).

Bu çalışma, bakımın annelerin ihtiyaçlarına yönelik planlanmasına, verilen doğum sonrası bakıma yönelik annelerin memnuniyet durumlarının ortaya koyulması ile eksikliklerin giderilmesine, mesleki gelişme ve ebelik/ hemşirelik hizmetlerinin daha etkin planlanmasına yarar sağlaması amacıyla yapılmıştır.

## **2. MATERYAL VE METOT**

### **2.1. Araştırmanın Tipi**

Tanımlayıcı tipteki bu araştırma, 17 Aralık 2016-17 Şubat 2017 tarihleri arasında Jinekoloji kliniği ve doğum salonunda gerçekleştirilmiştir.

### **2.2. Araştırmanın Evreni ve Örnekleme**

Araştırmanın evrenini, 17 Aralık 2016-17 Şubat 2017 tarihleri arasında Kars Harakani Devlet Hastanesi'nde yatan sezaryenle ve normal doğum yapan, araştırmaya katılmayı kabul eden anneler oluşturmuştur. Hastane kayıtlarına göre bir yılda, Kars Harakani Devlet Hastanesi'nde 3806 normal ve sezaryenle doğum gerçekleşmiştir. Örneklem sayısı bu verilere dayanarak hesaplanmış olup örneklem hacminin belirlenmesinde olayın görüş sıklığı formülünden yararlanılmıştır. Örnekleme alınacak anne sayısı %95 güven aralığında 230 olarak bulunmuştur. Kars Harakani Devlet Hastanesi'nde sezaryenle doğum sonrası Jinekoloji kliniğini ve vajinal doğum sonrası Doğum salonu olmak üzere lohusaların kaldığı iki klinik bulunmaktadır. Kars Harakani Devlet Hastanesi Kadın Hastalıkları ve Doğum Hastanesi'nde yatan, çalışmaya katılmayı kabul eden, sağlık personeli olmayan anneler, herhangi bir sistemik hastalığı olmayan anneler araştırma grubuna alınmıştır. Tıbbi gerekçelerle bebekleri yanında olmayan, bebeğini kaybeden, anketin uygulandığı anda taburculuk zamanı gelmemiş olan anneler araştırma kapsamı dışında bırakılmıştır.

### **2.3. Araştırmanın Değişkenleri**

Kadınların sosyo-demografik özellikler, obstetrik özellikler, doğum sonu refakatçi özellikleri bağımsız, Newcastle Hemşirelik Bakımı Memnuniyet Ölçeği puanları bağımlı değişken olarak belirlenmiştir.

### **2.4. Veri Toplama Araçları**

Veri toplama araçları olarak anket formu ve Newcastle Hemşirelik Bakımı Memnuniyet Ölçeği (NHBMÖ) kullanılmıştır.

Anket formunda annelerin yaşı, eğitimi, çalışma durumu gibi sosyo-demografik özelliklerle ilgili sorular ve gebelik, doğum, doğum sonu süreç ve doğum sonu dönemde ebellek/hemşirelik işlevleri hakkında sorular yer almaktadır. Toplamda 20 sorudan oluşmaktadır.

Newcastle Hemşirelik Bakımı Memnuniyet Ölçeği 19 maddeden oluşan 5'li likert tipi bir ölçektir. Thomas ve arkadaşları (1996) tarafından geliştirilmiş ve Uzun (2003) ve daha

sonra Akın ve Erdoğan (2007) tarafından Türkçeye uyarlama çalışması yapılmıştır. Ölçek değerlendirilirken, ölçekteki tüm maddelerin puanlarının toplanarak ve alınan puanın 100'e dönüştürülmesi ile yapılmaktadır. Ölçeğin puan aralığı 0-100 arasındadır. Toplam puanın 100 olması, hastaların hemşirelik bakımından memnuniyet duyduğunu gösterir. Puan arttıkça memnuniyet artmaktadır. Thomas ve ark. (1996)'nın çalışmasında ölçeğin Cronbach alfa katsayısı .96, Uzun (2003)'un çalışmasında .94, Akın ve Erdoğan (2007)'in çalışmasında .96 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ise Cronbach alfa katsayısı .99 olarak hesaplanmıştır.

## 2.5. Veri Toplama Yöntemi

Veriler, araştırmacı tarafından taburculuk kararı verilmiş lohusalara araştırmanın amacı açıklanıp bilgi verilerek onamları alındıktan sonra veri toplama araçları verilerek veri toplama formlarını doldurması ile yüz yüze görüşme tekniği kullanılarak 10 dakikada toplanmıştır. Okuma yazması olmayan annelerden refakatçi eşliğinde, okuma yazması olan annelerden ise kendilerinin veri toplama formlarını doldurması istenmiştir.

## 2.6. Araştırmanın Etik İlkeleri

Araştırmanın uygulanabilmesi ve verilerin toplanabilmesi için Kafkas Üniversitesi Tıp Fakültesi Etik Kurulu'ndan 26/10/2016 tarihinde etik kurul onayı ve Kars Kamu Hastaneler Birliği Genel Sekreterliği'nden 16/12/2016 tarihinde yazılı izin alınmıştır. Ayrıca bu çalışmada kullanılması için Newcastle Hemşirelik Bakımı Memnuniyet Ölçeği'ni Türkçe'ye uyarlayan Doç.Dr. Semiha Akın'dan elektronik posta yoluyla onay alınmıştır. Araştırmaya dâhil edilen anneler araştırmanın amacı anlatılarak bilgilendirilmiş, bireysel bilgilerinin korunacağı ve istedikleri zaman araştırmadan çekilebilecekleri belirtilerek ve istedikleri anda araştırmaya katılmaktan vazgeçebilecekleri belirtilerek yazılı onamları alınan gönüllü anneler araştırmaya dahil edilmiştir. Böylece 'Gizlilik ve Gizliliğin Korunması', 'Aydınlatılmış Onam' ve 'Özerkliğe Saygı' ilkelerini içeren etik ilkeler yerine getirilmiştir.

## 2.7. Araştırmanın Sınırlılıkları

Seçme kriterlerinde; tıbbi gerekçelerle bebekleri yanında olmayan, bebeğini kaybeden, anketin uygulandığı anda taburculuk zamanı henüz gelmemiş olan anneler araştırmanın kapsamı dışında bırakılmıştır. Araştırmada kullanılan veriler annelerin öz bildirimlerine göre doldurulmuş olduğu için sadece araştırmaya katılan anneleri temsil etmektedir. Araştırma sadece bir hastanede yapılmış olmasından dolayı yalnızca o gruba genellenebilir.

## 2.8. İstatistiksel Analiz

Araştırmada elde edilen verilerin analizinde, SPSS 20.0 programı kullanılmıştır. Verilerin ilk olarak tanımlayıcı istatistikleri (frekans, yüzde, ortalama, standart sapma) hesaplanmış, ardından kategorik değişkenler arasındaki ilişkiler için Pearson Ki-kare testi kullanılmıştır. İki grup arasında sayısal değişkenler bakımından farklılık olup olmadığı parametrik test koşullarının sağlanması durumunda bağımsız gruplarda t testi, sağlanmaması durumunda ise Mann Whitney U testi kullanılmıştır. Grup sayısı ikiden fazla olduğunda ise Kruskal Wallis testi kullanılmıştır. Sayısal değişkenler arası ilişki Spearman korelasyon katsayısı ile incelenmiştir. Sonuçlar %95 güven aralığında, anlamlılık  $p < 0,05$  düzeyinde olarak kabul edilmiştir.

## 3. BULGULAR

Çalışmada annelerin yaş ortalaması  $26.98 \pm 6.09$ 'dur ve %81.4'ü 19-34 yaş grubundadır. Ortalama evlilik yaşı  $20.06 \pm 3.62$  (13-35), ortalama evlilik süresi  $12.07 \pm 8.35$  yıl (0-35) olduğu saptanmıştır. Kadınların %55'inin ilköğretim mezunu, %91.7'sinin ev hanımı, %43.9'unun gelirinin giderinden az olduğu, %90.4'ünün bir sağlık güvencesinin olduğu ve %50.4'ünün köyde yaşadığı belirlenmiştir. Annelerin %26.1'inin ilk gebeliği, %73.9'unun ise 2 ve daha fazla gebelik yaşadığı, %68.3'ünün istenilen gebelik olduğu, %65.7'sinin normal doğum yaptığı belirlenmiştir. Normal doğum yapan annelerin %40.8'ine epizyotomi açıldığı belirlenmiştir. Annelerin %46.9'u genel anestezi almıştır. Doğum sırasında 230 anneden 10'u sorun geliştiğini belirtmiştir. Bu annelerden ikisinde plasenta retansiyonu, 8'inde bebekte solunum sıkıntısı geliştiği belirlenmiştir. Annelerin 6'sında doğumu sonrası sorun gelişmiştir. Bu annelerden birinde anemi, birinde boyun ağrısı, birinde hipertansiyon ve üçünde baş ağrısı geliştiği belirlenmiştir.

**Tablo 1.** Annelerin doğum sonu dönemde refakatçi ve refakatçi desteklerinin dağılımı

Refakatçi ve Katkıları	n	%
<b>Refakatçi Kimliği</b>		
Anne	57	24.8
Kız kardeş	29	12.5
Kayınvalide	46	20.0
Eş	13	5.7
Diğer (kendi kızı, yengesi, görümcesi, kuzeni, gelini vs.)	63	27.4
Kimse yok	22	9.6
<b>Refakatçilerin Katkısı</b>		
Var	185	80.4
Yok	45	19.6

Refakatçilerin Yardım Ettiği Konular	(n:208)*		
Anne bakımı	158	75.9	
Bebek bakımı	160	76.9	
Hareket etmeye destek	142	68.2	
Emzirmeye destek	141	67.8	

\*Refakatçisi olan anneler cevap vermiştir.

\*\*Birden çok yardım edilen konular var olduğu için n katlanmıştır.

Annelerin doğum sonu dönemde %90.4'ünün refakatçisi olduğu, refakatçilerin %24.8'inin kendi anneleri olduğu, annelerin 160'ının (%76.9) bebek bakımı ve 158'inin (%75.9) anne bakımları, 141'inin (%67.8) emzirmeye, 142'sinin (%68.2) hareket etme konularında destek aldıkları saptanmıştır (Tablo 1).

**Tablo 2.** Annelerin aldıkları hizmete ilişkin belirttikleri ebelik/hemşirelik işlevlerinin dağılımı (n:230)

Ebelik/Hemşirelik İşlevleri	Evet		Hayır	
	n	%	n	%
Kanama kontrolü	226	%98.3	4	%1.7
Ağrı önlemi	221	%96.1	9	%3.9
Dikişlerin kontrolü	133	%57.8	97	%42.2
Perine bakımı	63	%27.4	167	%72.6
Mobilize etme	161	%70.0	69	%30.0
Giyinmesine yardımcı olma	39	%17.0	191	%83.0
Hijyen gereksinimini karşılama	44	%19.1	186	%80.9
Dinlenmesini sağlama	225	%97.8	5	%2.2
İhtiyaç ve sorunlarıyla ilgilenme	219	%95.2	11	%4.8
Bebeğin ihtiyaç ve sorunlarıyla ilgilenme	218	%94.8	12	%5.2
Kendi bakımına yönelik soruların cevaplanması	218	%94.8	12	%5.2
Bebek bakımına yönelik soruların cevaplanması	212	%92.2	18	%7.8
Anne-bebek ilişkisinin sağlanması (bebeği tutma, kucaklama vb.)	98	%42.6	132	%57.4
Emzirme ile ilgili bilgilendirilme	197	%85.7	33	%14.3
Meme bakımı konusunda bilgilendirilme	173	%75.2	57	%24.8
Kabızlık hakkında bilgilendirilme	110	%47.8	120	%52.2
Bebek bakımı hakkında bilgilendirilme	102	%44.3	128	%55.7
Evde kanama hakkında bilgilendirilme	97	%42.2	133	%57.8
Doğum sonu evde bakım hakkında bilgilendirilme	88	%38.3	142	%61.7
Doğum sonu egzersizler hakkında bilgilendirilme	33	%14.3	197	%85.7
Doğum sonu ruhsal değişiklikler hakkında bilgilendirilme	44	%19.1	186	%80.9
Aile planlaması hakkında bilgilendirilme	79	%34.3	151	%65.7
Bebeğin hijyeni hakkında bilgilendirilme	94	%40.9	136	%59.1
Bebeğin kontrollerinin önemi konusunda bilgilendirilme	74	%32.2	156	%67.8

Annelerin %98.3'ü doğum sonunda kanamasının kontrolünü ebe/hemşirelerin sağladığını belirtmiştir. Annelerin %96.1'i ağrısının önlenmesi veya giderilmesi için girişimde bulunduğu belirtmiştir. Annelerin yalnızca %57.8'i epizyotomi/sezaryen dikişlerinin kontrolünün yapıldığını ve %27.4'ü perine bakımlarını ebe/hemşirelerin verdiğini ifade etmişlerdir. Annelerin %70'inde ilk kez mobilize olurken yanlarında ebe/hemşirenin bulunduğunu belirtmiştir. Doğumdan sonra servise gelen annelerin %17'si giyinmelerine



ebe/hemşirelerin yardım ettiğini, %19.1'i hijyen gereksinimlerinin karşılandığını belirtmiştir. Annelerin %97.8'i dinlenebilmeleri için ebe/hemşirelerin uygun bir ortam oluşturduklarını belirtmiştir. Annelerin bakımları ile ilgili bir ihtiyaç ve problemleri olduğunda %95.2'si ebe/hemşirelerin yardım ettiklerini, bebekleriyle ilgili bir ihtiyaç ve problemleri olduğunda %94.8'i ebe/hemşirelerin yardım ettiklerini ifade etmiştir. Annelerin %94.8'i kendi bakımları ve %92.2'si bebek bakımında yaşadıkları problemlerin ebe/hemşireler tarafından çözümlendiğini ifade etmişlerdir. Annelerin %42.6'sı bebeği kucaklamak, tensel temasın sağlanması ve benzeri gibi anne-bebek ilişkisini geliştirici yöndeki davranışların ebe/hemşireler tarafından gösterildiğini belirtmiştir. Annelerin %85.7'si ebe/hemşireler tarafından emzirme ile ilgili bilgi verildiğini belirtmiştir. Annelerin yalnızca %75.2'si meme bakımına yönelik ebe/hemşirelerin bilgilendirdiğini ifade etmişlerdir. Annelerin kabız olmamaları için almaları gereken önlemler konusunda sadece %47.8'i ebe/hemşireler tarafından bilgilendirildiğini söylemiştir.

Annelerin yalnızca %44.3'ü evde bebek bakımı konusunda bilgilendirildiğini belirtmiştir. Annelerin taburcu olduktan sonra evde loşialarındaki olası değişiklikleri anlayabilmeleri için ebe/hemşireler tarafından %42.2'si bilgilendirildiğini ifade etmiştir. Doğum sonrası evde kendi bakımları konusunda annelerin %38.3'ünü ebe/hemşirelerin bilgilendirdiğini belirtmiştir. Annelerin %14.3'ü doğum sonrası egzersizler hakkında ve %19.1'i ruhsal değişiklikler hakkında ebe/hemşirelerin kendilerini bilgilendirdiklerini ifade etmiştir. Annelerin %34.3'ü ebe/hemşireler tarafından aile planlaması hakkında bilgilendirildiğini ifade etmiştir. Araştırma kapsamındaki annelerin %40.9'u bebeğin alt temizliği, göbek bakımı, banyosu, giyimi gibi hijyen içeren konular ile ilgili bilgilendirildiğini belirtmiştir. Annelerin %32.2'si ebe/hemşireler tarafından bebeklerinin aylık kontrollerinin önemi konusunda bilgilendirildiğini belirtmiştir (Tablo 2). Tabloda gösterilmemekle birlikte 'Aldığınız ebelik/hemşirelik bakımından memnun musunuz?' sorusuna annelerin %96.5'i 'memnundük' cevabını vermiştir.

**Tablo 3.** Annelerin NHBMÖ'den aldıkları puanların dağılımı (n:230)

	n	Ort±Ss(Medyan)	Min-Max	Chronbach's Alpha
<b>NHBMÖ Memnuniyet</b>	230	70.50±21.20(62.00)	19-95	0.99

Araştırma kapsamına alınan annelerin ortalama NHBMÖ puanı 70.50±21.20 olarak saptanmıştır. NHBMÖ toplam puan için Cronbach alfa katsayı 0.99'dir. Buna göre ölçeğin yüksek derecede güvenilir olduğu bulunmuştur (Tablo 3). Tabloda gösterilmemekle beraber

annelerin %88.3'ü NHBMÖ'den 50 ve üzeri puan olarak bakımdan memnun oldukları saptanmıştır.

**Tablo 4.** Annelerin aldıkları ebelik/hemşirelik bakımı ile memnun olma durumlarının NHBMÖ'den aldıkları toplam puanlara göre karşılaştırılması

NHBMÖ		n	Ort±Ss	t	p
Annelerin Ebelik/Hemşirelik Bakımından Memnun Olma Durumu	Evet	222	71.98±19.97		
	Hayır	8	29.63±11.56	9.844	0.000

Ebelik/Hemşirelik bakımından memnun oldunuz mu?'sorusuna 'evet' yanıtını veren annelerin NHBMÖ puanları arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. ( $p<0.01$ ). Ebelik/hemşirelik bakımından memnun olan annelerde NHBMÖ'nden aldıkları puanların daha yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 4).

Tabloda gösterilmemekle beraber annelerin yaş grubu, eğitim düzeyleri, meslek, yaşadıkları yer, sosyal güvence, gelir durumu ve NHBMÖ toplam memnuniyet puanları arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p>0,05$ ).

Araştırmaya alınan annelerden gebelik sayısı 4 ve üzeri olan annelerin NHBMÖ toplam puan ortalamaları istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p:0,008$ ). Normal doğum yapan annelerin NHBMÖ toplam puan ortalaması sezaryenle doğum yapan annelere göre istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p:0,001$ ). Annelere uygulanan anestezi türlerine göre epidural anestezi uygulanan grubun NHBMÖ toplam puan ortalamaları istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p:0,020$ ,  $p<0,05$ ). Annelerin gebeliği planlama durumları, epizyotomi uygulaması, doğum esnasında ve doğum sonrasında sorun gelişme durumu ile refakatçilerinin bulunması, bakıma katkı vermeleri ve refakat eden kişiler ile NHBMÖ'nden alınan puan ortalamalarının arasında da istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmamıştır ( $p>0,05$ ).

**Tablo 5.** Annelere uygulanan girişimlere göre NHBMÖ toplam puanlarının karşılaştırılması

Annelere Uygulanan Girişimler		n (230)	Ort±SD	Test Değeri	p anlamlılık değeri
Kanama kontrolü	Evet	226	70.73±21.31	5,220	<b>0,002</b>
	Hayır	4	57.50±4.20		
Ağrı önlemi	Evet	221	71.51±20.71	3,647	<b>0,000</b>
	Hayır	9	45.89±18.99		
Dikişlerin kontrolü	Evet	133	69.72±21.87	-0,655	0,513
	Hayır	97	71.58±20.31		
Perine bakımı	Evet	63	69.65±19.77	-0,374	0,709
	Hayır	167	70.83±21.77		
Mobilize etme	Evet	161	71.44±20.87	1,023	0,307
	Hayır	69	68.32±21.96		
Giyinmesine yardımcı olma	Evet	39	63.85±13.92	-2,918	<b>0,005</b>
	Hayır	191	71.86±22.18		
Hijyen gereksinimini karşılama	Evet	44	66.84±17.89	-1,443	0,153
	Hayır	186	17.37±21.86		
Dinlenmesini sağlama	Evet	225	70.90±20.94	1,920	0,056
	Hayır	5	52.60±27.86		
İhtiyaç ve sorunlarıyla ilgilenme	Evet	219	72.00±20.20	5,019	<b>0,000</b>
	Hayır	11	40.73±19.25		
Bebegin ihtiyaç ve sorunlarıyla ilgilenme	Evet	218	71.89±20.19	4,405	<b>0,000</b>
	Hayır	12	45.25±24.13		
Kendi bakımına yönelik soruların cevaplanması	Evet	218	72.07±20.22	5,014	<b>0,000</b>
	Hayır	12	42.08±18.94		
Bebek bakımına yönelik soruların cevaplanması	Evet	212	72.01±20.19	3,814	<b>0,000</b>
	Hayır	18	52.72±25.16		
Anne-bebek ilişkilerinin sağlanması (bebeği kucağa alma, dokunma, vb.)	Evet	98	71.04±18.77	0,340	0,734
	Hayır	132	70.11±22.90		
Emzirme ile ilgili bilgilendirilme	Evet	197	72.41±20.42	3,408	<b>0,001</b>
	Hayır	33	59.12±22.48		
Meme bakımı konusunda bilgilendirilme	Evet	173	73.65±20.80	4,174	<b>0,000</b>
	Hayır	57	60.95±19.63		
Kabızlık hakkında bilgilendirilme	Evet	110	73.84±19.36	2,303	<b>0,022</b>
	Hayır	120	67.45±22.40		
Evde bebek bakımı hakkında bilgilendirilme (beslenme, banyo, uyku vb.)	Evet	102	73.67±20.04	2,033	<b>0,043</b>
	Hayır	128	67.98±21.84		
Evde kanama hakkında bilgilendirilme	Evet	97	74.36±19.89	2,379	<b>0,018</b>
	Hayır	133	67.69±21.75		
DS evde bakım hakkında bilgilendirilme (beslenme, banyo, dinlenme vb.)	Evet	88	71.91±19.70	0,790	0,430
	Hayır	142	69.63±22.10		
DS egzersizler hakkında bilgilendirilme	Evet	33	66.85±18.30	-1,070	0,286
	Hayır	197	71.12±21.63		
DS ruhsal değişiklikler hakkında bilgilendirilme	Evet	44	71.91±19.35	0,488	0,626
	Hayır	186	70.17±21.65		
AP hakkında bilgilendirilme	Evet	79	73.20±19.49	1,399	0,163
	Hayır	151	69.09±21.97		
Bebegin hijyeni hakkında bilgilendirilme (alt temizliği, banyo vb.)	Evet	94	72.72±19.51	1,322	0,188
	Hayır	136	68.97±22.24		
Bebegin kontrollerinin önemi konusunda bilgilendirilme	Evet	74	72.00±20.64	0,736	0,462
	Hayır	156	69.79±21.49		

Araştırmaya alınan annelerin doğum sonrası dönemde kanama kontrolü yapılanların, ağrı yönetimi için girişim yapılanların, giyinmesine yardımcı olunanların NHBMÖ puanı hiçbir girişim uygulanmayan annelere göre anlamlı olarak yüksektir ( $p < 0.05$ ). Annelerin doğum sonrası dikişlerin kontrolü, perineal bölgenin temizlenmesi için uygulama yapılma durumu, mobilizasyona yardımcı olma durumlarına göre NHBMÖ'den aldıkları toplam puanları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ). Annelerin hijyen gereksinimini karşılama, dinlenmesini sağlamak için uygun ortam sağlama, anne-bebek ilişkilerinin sağlanması (bebeği kucağa alma, dokunma, tutma vb.), doğum sonu evde bakım hakkında bilgilendirilme (beslenme, banyo, dinlenme vb.), doğum sonu egzersizler hakkında bilgilendirilme, doğum sonu ruhsal değişiklikler hakkında bilgilendirilme, aile planlaması hakkında bilgilendirilme, bebeğin hijyeni hakkında bilgilendirilme (alt temizliği, göbek bakımı, banyo vb.), bebeğin kontrollerinin önemi konusunda bilgilendirilme konularında girişim yapılan grup ve girişim uygulanmadığını ifade eden grup arasında NHBMÖ toplam puanlarında farklılık anlamlı bulunmamıştır ( $p > 0.05$ ). Annelerin ihtiyaç ve sorunlarıyla ilgilenme, bebeğin ihtiyaç ve sorunlarıyla ilgilenme, kendi bakımına yönelik soruların cevaplanması, bebek bakımına yönelik soruların cevaplanması, emzirme ile ilgili bilgilendirilme, meme bakımı konusunda bilgilendirilme, kabızlık hakkında bilgilendirilme, evde bebek bakımı hakkında bilgilendirilme (beslenme, banyo, uyku vb.), evde kanama hakkında bilgilendirilme gibi konularda girişim yapılan ve girişim uygulanmayan grup arasında NHBMÖ toplam puanları değerlendirildiğinde istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu bulunmuştur. ( $p < 0.05$ ) (Tablo 5).

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmaya katılan annelerin %26.1' primipar ve %73.9'u multipardır. Multiparların %29.6'sı 4 ve üstü gebelik sayısına sahiptir. Annelerin %68.3'ü gebeliklerinin planlı olduğunu belirtmiş ve %65.7'si normal doğum yapmıştır. Sezaryenle doğum yapan annelerin %46.9'una genel anestezi uygulanmıştır. Normal doğum yapan annelerin %59.2'sine epizyotomi uygulanmamıştır. Çoban'ın (2012) çalışmasında vajinal doğum yapanların %65.5'inde epizyotomi uygulanmıştır. Çalışmalarda vajinal doğumların %64-74.2'sinde oranında epizyotomi uygulandığı saptanmıştır (Karaçam, 2008; Turhan, 2017). Elde edilen sonuçlar literatüre benzerlik göstermektedir.

Araştırma kapsamına alınan annelerin %96.5'inin hastanede yattığı süre içerisinde aldıkları ebelik/hemşirelik bakımından memnun kaldıkları belirlenmiştir. Arslan'ın (2014) çalışmasında %90'ının, Eker ve Yurdakul (2008) çalışmalarında annelerin %48'inin, Pınar ve

arkadaşları (2009) çalışmalarında %84,5'inin, Ertem'in (2003) çalışmasında %68'inin doğum sonu dönemde aldıkları bakımından memnun oldukları belirtilmiştir. Literatüre göre araştırma sonuçları daha yüksek oranda annelerin ebelik/hemşirelik bakımından memnun olduklarını göstermiştir. Bunun, araştırmaya alınan annelerin eğitim düzeylerinin daha düşük seviyede olması, köyde yaşamaları ve ev hanımı olmalarından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Doğum sonu dönemde annelerin bakımında öncelikli olarak yapılması gerekenlerden biri kanama kontrolü yaparak kanamanın özelliğini değerlendirmektir. Çalışmamızda annelerin çoğunluğu doğum sonu kanama kontrolünün yapıldığını (%98.3) belirtmiştir (Tablo 2). Arslan'ın (2014) çalışmasında da annelerin doğum sonrası kanama kontrollerinin (%80) ebe/hemşireler tarafından yapıldığını belirtmiştir.

Literatür annelerin doğum sonu dönemde en sık deneyimledikleri sağlık probleminin epizyotomi ve insizyon yerindeki ağrı olduğunu göstermiştir (Eker ve Yurdakul, 2008; Yıldız ve Küçükşahin, 2011). Çalışma kapsamına alınan annelerin %96.1'i ağrıları olduğunda ebelerin/hemşirelerin ağrılarını gidermek için girişimde bulduklarını ifade etmiştir (Tablo 2). Arslan'ın (2014) ve Akgün'ün (2016) çalışmalarında da annelerin %96'sının ağrı varlığında ebelerin ağrılarını gidermek için girişim uyguladıklarını saptamışlardır. Sonuçlara göre ebelerin/hemşirelerin annelerin ağrılarını gidermek için daha duyarlı oldukları ve ağrıyı gidermeye yönelik gerekli ebelik bakımlarını uyguladıkları sonucuna varılmıştır.

Doğum sonu dönemde perine bakımı yara iyileşmesini hızlandırdığı gibi annenin rahatlama, puerperal, üriner ve yara enfeksiyonlarının önlenmesi açısından da gerekli ve önemlidir (Alp ve Mete, 2008). Çalışmada annelerin yalnızca %27.4'ü perine bakımının ve %19.1'i vücut temizliğinin yapılarak hijyen gereksiniminin karşılandığını, %57.8'i dikişlerin kontrolünün sağlandığını ve %17'si servislerine geldiklerinde giysilerini giymesine yardım edildiğini belirtmiştir (Tablo 2). Arslan'ın (2014) yaptığı çalışmada annelerin %13.5'i perine temizliği, %6'sı vücut temizliğinin yapılarak hijyen gereksiniminin karşılandığını, %19.5'i dikişlerinin kontrolünün sağlandığını ve %19'u servise geldiğinde giysilerini giymesine yardım edildiğini saptamıştır. Pınar ve Doğan'ın (Pınar ve ark., 2009) çalışmasında annelerin perine bakımını yapamama (%20), kişisel hijyen eksikliği (%30), Yıldız ve Küçükşahin'in (2011) çalışmasındaki annelerin epizyotomi bakımı (%31), perineal hijyen (%26) konuları ile ilgili problem yaşadıkları saptanmıştır. Araştırma bulgularının diğer çalışmalarla benzerlik gösterdiği ve annelere bu konularda yeteri kadar bakım ve bilgi verilmediği saptanmıştır.

Arslan'ın (2014) yaptığı çalışmada ebe/hemşirelerin, annelerin %75'inde bebeği kucaklama ve tensesel temas gibi anne-bebek arasındaki ilişkiyi geliştirici davranışları desteklediklerini belirtmiştir. Akgün'ün (2016) çalışmasında ebe/hemşirelerin annelerin

%83.7'sinde bebekle kurulacak ilişki konusunda desteklediği belirtilmiştir. Bu çalışmada ise annelerin yalnızca %42.6'sı anne ve bebek arasındaki ilişkiyi geliştirici davranışların ebe/hemşireler tarafından desteklendiğini belirtmiştir (Tablo 2).

Hastanede kalınan süreçte anneler dinlenmekte, ev işlerinden uzaklaşmaktadır. Ayrıca bebek bakımı ile ilgili sağlık profesyonellerinden destek almaktadırlar (Doğaner, 2005). Arslan'ın (2014) yaptığı çalışmada annelerin %57.5'i dinlenebilmeleri için uygun ortam sağlandığını belirtmiştir. Alp ve Mete (2008) ilk 24 saat hastanede yatışı olan annelerin %68'inin uykularını yeterli aldıklarını belirlemiştir. Altuntuğ ve Acar'ın (2012) çalışmalarında %47 oranı ile annelerin uyku ve dinlenmelerinde problem yaşamadığını belirtmiştir. Bu sonuçlarda göstermektedir ki çalışma kapsamındaki annelerin %97.8'inin dinlenmesi için gerekli ortamın sağlandığı ve diğer çalışmalardan çok daha yüksek oranda olduğu saptanmıştır (Tablo 2).

Annelerin doğum sonu dönemde evde bebek bakımı (%44.3), evde kendi bakımları (%38.3), evde kanama kontrolü (%42.2), bebeğin hijyeni ile ilgili konularda (%40.9), bebeklerinin aylık rutin kontrollerinin önemliliği konusunda (%32.2), doğum sonu egzersizler hakkında (%14.3), ruhsal değişiklikler hakkında (%19.1) ve aile planlaması hakkında (%34.3) bilgi aldıkları saptanmıştır (Tablo 2). Yıldız ve Küçükşahin'in (2011) yaptıkları çalışmalarında annelerin hastaneden taburcu olurken %79.8'inin doğum sonuna yönelik yenidoğan bakımıyla ilgili bilgi aldığı belirtilmiştir. Arslan'ın (2014) yaptığı çalışmada %49'u bebek hijyeniyle ilgili, %29.5'i evde bebek bakımıyla ilgili, %73'ü bebeğin aylık rutin kontrollerinin gerekliliği konusunda bilgiler aldıklarını belirtmişlerdir. Akgün'ün (2016) çalışmasında %98.4'ü doğum sonu egzersizleri, %91.8'i duygu durum değişiklikleri ile ilgili, Arslan'ın (2014) çalışmalarında annelerde %99'u doğum sonu egzersizler ve yaşanabilecek duygu durum değişiklikleri ile ilgili bilgiler aldıklarını belirtmişlerdir. Bu sonuçlara göre ebelerin/hemşirelerin doğum sonrası dönem egzersizleri ve yaşanabilecek ruhsal durum değişiklikleri ile ilgili konularda yeterli bilgileri olmadığı için veya bu konuların önemli olmadığını düşündükleri için annelere bilgiler vermedikleri düşünülebilir. Çalışmada literatürdeki doğum sonu egzersizi ve yaşanabilecek ruhsal değişiklikler hakkında bilgi aldığını ifade eden annelerin oranından yüksek çıksa da, bilgi almadığını ifade edenlerin oranı yüksektir. Bundan kaynaklı ebe/hemşireler verdikleri bilgilerin anneler tarafından anlaşılıp anlaşılmadığı ve davranışa dönüşüp dönüşmediği konularında emin olmalıdır.

Araştırmada annelerin çoğu (%85.7) emzirme (süresi, tekniği vb.), %47.8'i kabızlığın önlenmesi, %75.2'si meme bakımı konusunda bilgilendirilmiştir (Tablo 2). Akgül'ün (2016) çalışmasında annelerin %81'inin meme bakımı konusunda bilgi aldığı belirtilmiştir. Annelerin

problemlerinden biri olan meme ve meme ucu sorunlarının önlenmesi için meme bakımı konusuna yönelik ebelerin anneleri eğitmeleri önemlidir. Arslan'ın (2014) yaptığı çalışmada annelerin %24.5'i meme bakımı, Doğaner (2005) yaptığı çalışmasında annelerin %31.9'u emzirme ve meme bakımına yönelik eğitim almıştır. Kaya'nın (2011) yaptığı çalışmada annelerin %51.1'inin meme ve meme ucu sorunu yaşadıkları belirtilmiştir. Altuntuğ ve Ege'nin (2013) çalışmalarında annelerin %65'i meme ucu ve emzirme problemi yaşadıklarını belirtmişlerdir.

Çalışma kapsamına alınan annelerin NHBMÖ'ne göre aldıkları memnuniyet puan ortalaması  $70.50 \pm 21.20$  olarak belirlenmiştir (Tablo 3). Araştırmada kadınların %88.3'ünün NHBMÖ puan ortalaması ölçek puan ortalamasının üzerinde olup genel olarak kadınların ebelik/hemşirelik bakımından memnuniyetlerinin iyi olduğu söylenebilir. Aynı ölçekle yapılan Eker ve Yurdakul'un (2008) çalışmalarında kontrol grubunda bulunan annelerin puan ortalamaları 57.4 iken; deney grubunda olan annelerin memnuniyet puan ortalamalarının 63.1, Erbil ve arkadaşlarının (2009) çalışmalarında memnuniyet puan ortalaması 69.89 olduğu saptanmıştır. Akgün'ün (2016) çalışmasında ise ebelik bakımından annelerdeki memnuniyet puan ortalaması  $87.88 \pm 12.56$  olarak belirtilmiştir. Literatürde NHBMÖ kullanılarak hemşirelik memnuniyeti değerlendirilen çalışmalarda ölçek puan ortalaması  $62.30 \pm 16.09$  ile  $76.52 \pm 20.38$  arasında değişmektedir (Özlu, 2006; Tuğut ve Gölbaşı, 2013; Şendir ve ark., 2012; Kayrakçı ve Özşaker, 2014; Cerit, 2016). Çalışmaya ait bulgu ile literatürde ki bulguların benzerlik göstermesinin ebelik/hemşirelik hizmetlerinden memnun olduğu fakat puan ortalamalarının farklılık göstermesinin araştırmaların yapıldığı sağlık kuruluşları ve hizmet kalitelerindeki farklılıklardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Çalışma kapsamına alınan annelerin memnuniyet ölçeği puan ortalamaları bazı araştırmalardan yüksek olsa da, ebelik/hemşirelik bakımından memnuniyet ortanın üzerinde olarak belirtilmiş ve bu da ebelik/hemşirelik bakımında hedeflediğimiz seviyenin daha altlarında olduğu dikkat çekmektedir. Annelerin aldıkları ebelik/hemşirelik bakımından memnuniyetleri ile NHBMÖ'deki puanları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmuştur ( $p < 0.01$ ). 'Ebelik/Hemşirelik bakımından memnun musunuz?' sorusuna evet cevabını veren annelerin memnuniyet düzeyleri daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4).

Araştırmaya katılan annelerin yaşları, eğitim seviyeleri, çalışma durumları, gelir düzeyleri, sosyal güvence ve yaşadıkları yer ile NHBMÖ'den aldıkları puanlar karşılaştırıldığında farkın istatistiksel olarak anlamsız olduğu bulunmuştur ( $p > 0.05$ ). Eker ve Yurdakul'un (2008), Arslan ve Kelleci'nin (2011), Tuğut ve Gölbaşı'nın (2013), Bulut ve

Timur Taşhan'ın (2017) yaptıkları çalışmalardan elde ettikleri sonuçlar ile bu çalışma sonuçları benzer özelliktedir.

Annenin gebeliğin istenilen bir gebelik olma durumu, epizyotomi uygulaması yapılma durumu, doğum sırasında ve sonrasında sorun yaşama durumları, refakat eden kişi varlığı ve refakat eden kişinin kim olduğu gibi durumlarla ebelik bakımından NHBMÖ puan ortalamaları arasında farklılık istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p>0,05$ ). Bulut ve Timur Taşhan'ın (2017) çalışmasında refakatçisinin kim olduğu ile hemşirelik hizmetlerinden memnuniyet durumunu etkilemediği belirtilmiştir. Şişe'nin (2013) yaptığı çalışmada hastaların refakatçisinin bulunması ile verilen hemşirelik hizmetinden memnuniyet arasında ilişki bulunmamıştır. 4 ve üzeri gebeliği olan annelerin memnuniyet puan ortalamaları anlamlı derecede daha yüksek bulunmuştur. Doğumu daha az deneyimleyen annelerin hazır oluşluk düzeyinin azlığı beklentilerinde yüksekliğe sebep olabilir. Pınar ve Pınar'ın (2009) çalışmalarında primipar annelerin ebe/hemşirelerden bilgi ve destek arayışı içinde olduklarını görmüştür. Annelerin doğum şekline göre normal doğum yapan annelerin memnuniyet düzeyleri sezaryen doğum deneyimleyen annelerden anlamlı derecede yüksektir. Anestezi türlerinden epidural anestezi girişimi yapılan annelerin memnuniyet puan ortalaması spinal ve genel anestezi uygulanan annelere göre anlamlı derece yüksek bulunmuştur ( $p<0,05$ ).

Sonuç olarak; Araştırmada annelerin tamamına yakını aldıkları bakımından memnun olduklarını ifade etmiş ve memnuniyet düzeylerinin yüksek olduğu bulunmuştur. Annelerin önemli bölümünün ebe/hemşireler tarafından verilen bakımdan memnun olduklarını belirtmelerine rağmen, önemli bölümünün de özellikle doğum sonu dönemde en çok ihtiyaç duydukları; egzersiz, aile planlaması, ruhsal değişiklikler, bebeğin kontrolleri, bebeğin bakımı, evde kanama izlemi konusunda yeterli eğitim ve danışmanlık almadıkları görülmektedir. Doğum sonu hastanede yatan annelerin anne bebek ilişkisinin sağlanması, giyinmesine yardımcı olma, kabızlığa yönelik bilgilendirilme, perine temizliği ve hijyen gereksinimlerini karşılama konularında ebe/hemşirelerden yeterli eğitim ve danışmanlık almadıkları saptanmıştır. Annelerin ebe/hemşirelerden yeterli bakım ve danışmanlık alamadıkları konulara rağmen memnuniyet puanlarının yüksek olmasının, ebelik/hemşirelik bakımı konusunda beklentilerinin düşük olmasından kaynaklanabilir.

Doğum sonu dönemde memnuniyeti arttıran faktörlerin geliştirilmesini, azaltan faktörlere yönelik önleyici tedbirler alınması ve bu faktörleri belirlemek amacı ile daha çok araştırma yapılmalıdır. Ebelik/Hemşirelik alanında sağlık hizmetlerinin kalitesinin düzenli aralıklarla değerlendirilmesi, sağlık hizmetlerindeki eksikliklerin belirlenmesinde ve bu eksikliklerin giderilebilmesinde yol gösterici olan hasta memnuniyeti çalışmalarına yer



verilmesi önemli olacaktır. Ebelerin ve hemşirelerin doğum sonu dönemdeki izlemler esnasında, annelerin yaşadığı problemlerle ilgili açıklama yapmalarına fırsat sağlamaları ve sorunlara yönelik sağlık eğitimi yapılmalıdır. Doğum sonu dönemde biyo-psiko-sosyal yönden etkilenen anneye, eşin ve aile üyelerinin sosyal desteğinin sağlanması açısından aile üyelerini de kapsayan eğitimlere yer verilmesi önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Akgün Ö.(2016). Annelerin Doğum Sonu Konfor Düzeyleri ve Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Akgün İ.(2016). Erken Postpartum Dönemde Klinikte Verilen Ebelik Bakımının Annenin Memnuniyet Düzeyine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Alp N., Mete S. (2008). Postpartum Yorgunluk Düzeyi İle Uyku ve Beslenmenin Yorgunluğa Etkisi. *Atatürk Üniversitesi Hemşirelik Yüksekokulu Dergisi*, 11(4), 10-18.
- Altuntuğ K., Ege E. (2013). Sağlık Eğitiminin Annelerin Taburculuğa Hazır Oluş, Doğum Sonu Güçlük Yaşama ve Yaşam Kalitesine Etkisi. *Hemşirelikte Araştırma Geliştirme Dergisi*, 15(2), 45-56.
- Altuntuğ K., Ege E. (2012). Doğum Sonu Yaşam Kalitesi Ölçeği'nin Türkçe Uyarlamasının Geçerlik ve Güvenirliği. *Anadolu Hemşirelik ve Sağlık Bilimleri Dergisi*, 15(3), 214–222.
- Arslan E. (2014). Annelerin Doğum Sonu Dönemde Hastanede Verilen Ebelik/Hemşirelik Bakımından Memnuniyetleri. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arslan Ç., Kelleci M. (2011). Bir Üniversite Hastanesinde Yatan Hastaların Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeyleri ve İlişkili Bazı Faktörler. *Anadolu Hemşirelik ve Sağlık Bilimleri Dergisi*, 14, 1-8.
- Aslan E., Özcan Ş. (2015). Normal Doğumda ve Sezaryen Doğumda Anne Memnuniyetinin Belirlenmesi. *Florance Nightingale Hemşirelik Dergisi*, 23(1), 41-48.
- Bekmezci H., Hamlacı Y., Özerdoğan N. (2016). Türkiye’de Postpartum Döneme Özgü Ölçeklerin Kullanımı. *Hemşirelikte Eğitim ve Araştırma Dergisi*, 13(2), 122-128.
- Bulut H., Taşhan S.T. (2017). Sezaryan Olan Kadınların Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeylerinin Belirlenmesi. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 6(1), 1-6.
- Cerit B. (2016). Hastaların Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeyi. Hacettepe Üniversitesi Hemşirelik Fakültesi Dergisi, (3), 32-33.
- Coşkun A.M., Aslan E. (2012). Doğum Sonu Dönem. İçinde: Kadın Sağlığı ve Hastalıkları Hemşireliği El Kitabı. Coşkun A.M. (ed), *Koç Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 237-292.
- Çoban V. (2012). Postpartum Dönemdeki Kadınların Cinsel Yaşam Kalitesi ve Etkileyen Faktörler. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Doğaner G. (2005). Vajinal Yolla Doğum Yapan Kadınların Erken Postpartum Dönemde Kendisinin ve Yenidoğanın Bakımına Yönelik Yaşadıkları Sorunların Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Eker A., Yurdakul M. (2008). Sezaryan Sonrası Verilen Bakımın Hasta Memnuniyetine Etkisi. *Mersin Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 1(1), 26-35.

- Ertem G. (2003). Standartlara Dayalı Verilen Hemşirelik Bakımının Bakım Kalitesine ve Hasta Memnuniyetine Olan Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Erbil N., Marangoz Y., Şen A., Kılıç H. (2009). Kadın Doğum Hastanesinde Hemşirelik Bakımı İle İlgili Hasta Memnuniyeti ve Deneyimlerinin Ölçülmesi. *Türkiye Klinikleri Journal of Gynecology & Obstetrics*, 19(3), 122-130.
- Ford E., Ayers S., Wright D.B. (2009). Measurement of Maternal Perceptions of Support and Control in Birth (SCIB). *Journal of Women's Health*, 18, 245-252.
- Geçkil E., DüNDAR Ö., ŞAHİN T. (2008). Adıyaman İl Merkezindeki Hastaların Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeylerinin Değerlendirilmesi. *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Hemşirelik Dergisi*, 41-51.
- Karaçam Z. (2008). Epizyotominin Doğum Sonrası Dönemde Cinsel Fonksiyona Etkisi. *Hemşirelik Araştırma Geliştirme Dergisi*, 1, 38-46.
- Kaya A. (2011). Sezaryen Doğum Sonu Serviste Yatan Annelerin Aldıkları Hemşirelik Bakımı ile İlgili Memnuniyet Düzeylerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kayrakçı F., Özşaker E. (2014). Cerrahi Hastalarının Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeylerinin Belirlenmesi. *Florence Nightingale Hemşirelik Dergisi*, 22(2), 105-113.
- Maggioni C., Margola D., Filippi F. (2006). PTSD, Risk Factors, and Expectations among Women Having A Baby: A Two-Wave Longitudinal Study. *Journal of Psychosomatic Obstetrics & Gynecology*, 27, 81-90.
- Özlu K.Z. (2006). Erzurum İlinde Farklı Hastanelerdeki Cerrahi Kliniklerde Yatmış Olan Hastaların Hemşirelik Bakımından Memnuniyet Düzeylerinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pınar G., Doğan N., Algier L., Kaya N., Çakmak F. (2009). Annelerin Doğum Sonu Konforunu Etkileyen Faktörler. *Dicle Tıp Dergisi*, 36, 184-190.
- Pınar G., Pınar T. (2009). Yeni Doğum Yapmış Kadınların Empatik İletişim Beklentilerinin Ebe/Hemşireler Tarafından Karşılama Durumu. *Tıp Araştırmaları Dergisi*, 7(3), 132-140.
- Soet J.E., Brack G.A., Dilorio C. (2003). Prevalence and Predictors of Women's Experience of Psychological Trauma During Childbirth. *Birth*, 30, 36-46.
- Şendir M., Büyükyılmaz F., Yazgan İ., Bakna N., Mutlu A., Tekin F. (2012). Ortopedi ve Travmatoloji Hastalarının Hemşirelik Bakımına İlişkin Deneyim ve Memnuniyetlerinin Değerlendirilmesi. *Florence Nightingale Hemşirelik Dergisi*, 20(1), 35-42.
- Şişe Ş. (2013). Hastaların Hemşirelik Hizmetlerinden Memnuniyeti. *Kocatepe Medical Journal*, 14, 69-75.
- Tarım M., Zaim H. (2010). Hasta Memnuniyeti: Kamu Hastaneleri Üzerine Bir Alan Araştırması. *Sosyal Siyaset Konferansları Dergisi*, 59(2), 1-24.
- TNSA: Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması 2018. Hacettepe Üniversitesi Nüfus Etütleri Enstitüsü. (2019). [http://www.hips.hacettepe.edu.tr/tnsa2018/rapor/TNSA\\_2018\\_ana\\_Rapor.pdf](http://www.hips.hacettepe.edu.tr/tnsa2018/rapor/TNSA_2018_ana_Rapor.pdf), (25.12.2019).
- Tuğut N., Gölbaş Z. (2013). Bir Üniversite Hastanesi Kadın Hastalıkları ve Doğum Servisinde Yatan Hastaların Hemşirelik Hizmetlerinden Memnuniyet Düzeyleri ve Etkileyen Bazı Faktörler. *Hemşirelikte Eğitim ve Araştırma Dergisi*, 10(2), 38-44.

- Turhan N. (2017). Postpartum Erken Dönemde Düzenli Fundus Masajının Uterus İnvolyusyonuna ve Loşia Rubra Miktarına Etkisinin Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Medipol Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yanikkerem E., Göker A., Piro N. (2013). Sezaryen Doğum Yapan Kadınların Doğum Yöntemleri Hakkında Düşünceleri ve Aldıkları Bakım Memnuniyeti. *Selçuk Tıp Dergisi*, 29(2), 75-81.
- Yıldız H., Küçükşahin N. (2011). Kırsal Bölgede Annelerin Doğum Sonu Yaşadıkları Sorunlar ve Bakım Gereksinimleri. *Türkiye Aile Hekimliği Dergisi*, 15(4), 159-166.
- World Health Organization, UNICEF, UNFPA, World Bank Group, United Nations.(2018). Trends in Maternal Mortality in 1990-2015, <https://www.who.int/reproductivehealth/publications/monitoring/maternal-mortality-2015/en/>, (10.05.2018).

## The Investigation of Molecular and Spectroscopic Properties of 3-Ethyl-4-(4-cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Compound Using B3LYP and HF Basis Sets

Murat BEYTUR\*, Haydar YÜKSEK

Kafkas University Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 36100, Kars, Turkey

Araştırma Makalesi Research Article	Kimya Chemistry	Geliş Tarihi/Received 15.12.2019	Kabul Tarihi/Accepted 27.12.2019
--	--------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

**Abstract:** In this study, we reported a combined experimental and theoretical study on 3-ethyl-4-(4-cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one compound. The title compound was prepared and characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and FT-IR spectra. The molecular geometry, gauge including atomic orbital (GIAO), Experimental and theoretical values were inserted into the graphic according to equation of  $\delta_{\text{exp}} = a + b \cdot \delta_{\text{calc}}$ . The standard error values were found via SigmaPlot program with regression coefficient of a and b constants. Also, the calculated IR data of compound were calculated in gas phase by using of 6-31G(d) basis set of B3LYP and HF methods and are multiplied with appropriate scale factors. Theoretical infrared spectrums are formed from the data obtained according to B3LYP method. In the identification of calculated IR data was used the veda4f program.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift values, vibrational frequencies and HOMO-LUMO analyses properties, Mulliken's atomic charges, dipole moment and total energy of the title compound in the ground state were investigated by using Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT/B3LYP) methods with 6-31G(d) basic set. Obtained results indicate that there is a good agreement between the experimental and theoretical data.

**Keywords:** 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-on, Gaussian 09W, GIAO, B3LYP, HF, 6-31G(d) basic set.

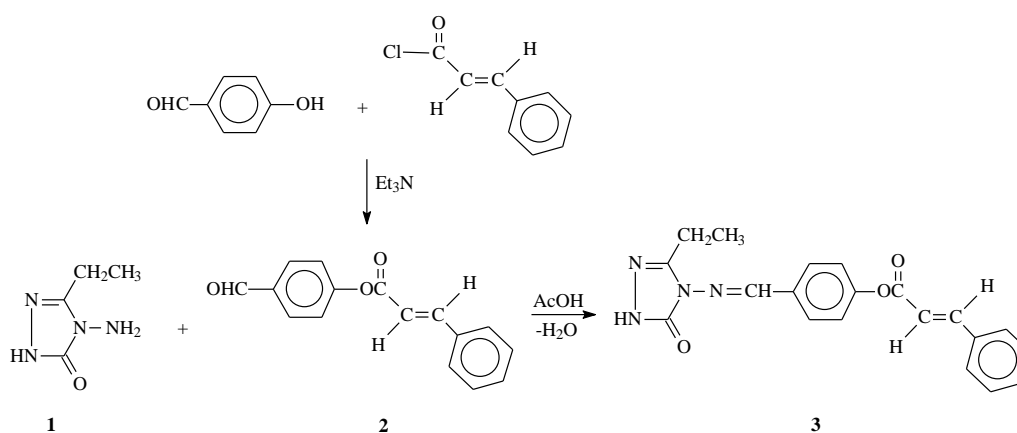
### 1. INTRODUCTION

Triazole is an unsymmetrical heterocyclic organic compound having three nitrogen atoms in the five-membered ring. 1,2,4-Triazole and 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives are reported to possess a broad spectrum of biological activities such as antimicrobial, antifungal, antitumor, anti-HIV, antiviral, anticancer, anti-inflammatory, analgesic and antioxidant properties (Alkan et al., 2007; Bayrak et al., 2010; Beytur et al., 2019; Çiftçi et al., 2018; Gürsoy Kol and Yüksek, 2010; Güzeldemirci and Kucukbasmaci, 2010; Hashem et al., 2007; Sancak et al., 2010 Tozkoparan et al., 2007; Turhan Irak and Beytur, 2019). Also, several articles reporting the synthesis of some 1,2,4-triazol-5-one compounds and derivatives have been published (Bahçeci et al., 2002; Beytur et al., 2019;

Murat BEYTUR : ORCID:https://orcid.org/ 0000-0002-7098-5592  
Haydar YÜKSEK : ORCID:https://orcid.org/ 0000-0003-1289-1800  
Sorunlu Yazar/Corresponding Author E-mail: [muratbeytur83@gmail.com](mailto:muratbeytur83@gmail.com)

Çiftçi et al., 2018; Yüksek et al., 2005a; Yüksek et al., 2005b; Yüksek et al., 2006; Turhan Irak and Beytur, 2019).

In this paper, 3-ethyl-4-(4-cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one (3) was obtained from the reaction of compound (1) with 4-cinnamoyloxybenzaldehyde (2) (Vasavado and Parekh, 2003) which was synthesized by the reaction of 4-hydroxybenzaldehyde with cinnamoyl chloride by using triethylamine (Scheme 1). The starting compound 3-ethyl-4-amino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one (1) was prepared from the reaction of ethyl acetate ethoxycarbonylhydrazone with an aqueous solution of hydrazine hydrate as described in the literature (İkizler and Yüksek, 1993; İkizler and Un, 1979).



**Scheme 1.** Synthesis method of titled compound

## 1. MATERIAL AND METHOD

### 2.1. Materials and measurements

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN GmbH spectrometer using deuterated dimethyl sulfoxide as a solvent and  $\text{Me}_4\text{Si}$  as an internal standard. FT-IR spectrum was taken with ALPHA-P BRUKER FT-IR spectrometer. The electronic spectra were recorded on a PG Instruments Ltd. T80 UV/VIS spectrophotometer. Melting point was taken using an WRS-2A Microprocessor Melting-point Apparatus.

### 2.2. Synthesis

The compound **1** (10 mmol) was dissolved in acetic acid (20 mL) and treated with 4-cinnamoyloxybenzaldehyde (**2**) (10 mmol). The mixture was refluxed for 2 hour. Several recrystallizations of the residue from ethanol gave pure compound 3-ethyl-4-(4-

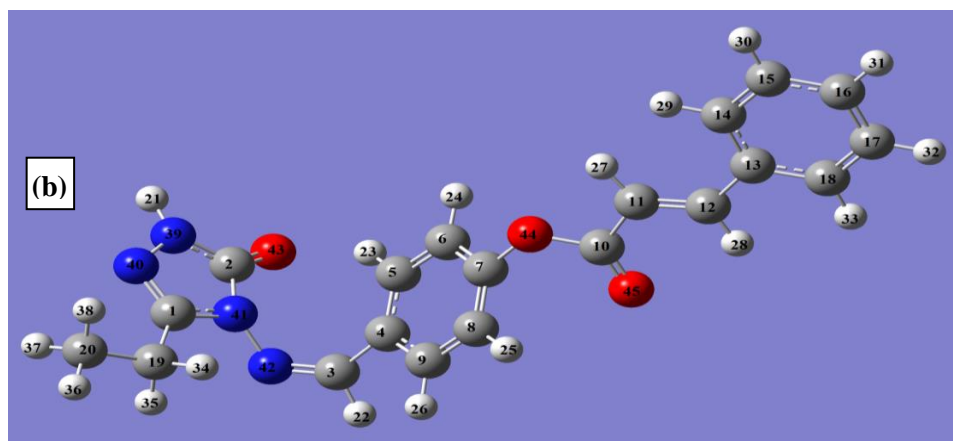
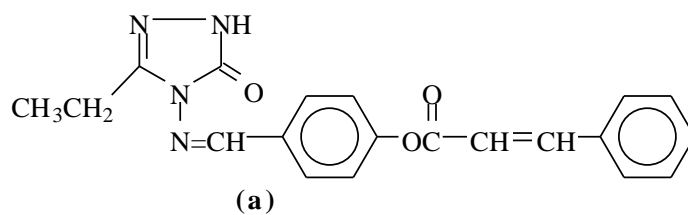
cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (**3**) was prepared: m.p. 178 °C; Yield 3.53 g (97 %). IR: (NH) 3168; C=CH 3056; C=O 1729, 1694; C=C 1630; COO 1203; 1,4-disubstituted aromatic ring 843; monosubstituted aromatic ring 764 and 699 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ; 1.24 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.71 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.92 (d, 1H, =CH; *J*=16.00 Hz), 7.39 (d, 2H, ArH; *J*=8.40 Hz), 7.47-7.50 (m, 3H, ArH), 7.83-7.85 (m, 2H, ArH), 7.91-7.93 (m, 2H, ArH), 7.92 (d, 1H, =CH; *J*=16.00 Hz), 9.77 (s, 1H, N=CH), 11.86 (s, 1H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (100MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ; 10.08 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.53 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 116.90 and 146.85 (CH=CH), 128.71 (2C); 128.94 (2C); 131.27; 133.80 (monosubstituted Ar-C), 122.57 (2C); 129.01 (2C); 130.97;152.74 (1,4-disubstituted Ar-C), 148.04 (Triazol C<sub>3</sub>), 151.38 (N=CH), 152.68 (Triazol C<sub>5</sub>), 164.65 (COO). UV [Ethanol, λ<sub>max</sub>, nm (ε, L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)]: 300 (22563), 262 (20156), 214 (23440).

### 2.3. Computational Details

The molecular structure of the title compound in the ground state is computed by performing both the Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) (Becke, 1993; Lee, 1998) at 6-31G(d) level. Density functionals for all studies reported in this paper have been in the following form

$$E_{XC} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN}$$

where the energy terms are the Slater exchange, the Hartree-Fock exchange, Becke's exchange functional correction, the gradient corrected correlation functional of Lee, Yang and Parr, and the local correlation functional of Vosko, Wilk and Nusair (Vosko et al., 1980). The theoretical geometric structure of the compound is given in Figure 1. Molecular geometry is restricted and the optimized geometrical parameters, of the title compound in this study are carried out by using Gaussian 09W program package (Frisch et al., 2009) and the visualization parts were done with GaussView program (Dennington et al., 2009) on personal computer employing 6-31G(d) basis set. Additionally, harmonic vibrational frequencies for the title compound are calculated with these selected methods and then scaled by 0.9516 and 0.9905, respectively (Avcı and Atalay, 2008) and these results were compared with the experimental data.



**Figure 1.** The chemical structure (a) and optimized molecular structure (b) of titled compound (**3**) with DFT/B3LYP/6-31G(d) level.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Molecular Structure

The optimized molecular structures and chemical structure of the compound **3** was given in Figure 1. Similarly, the optimized molecular geometric parameters (bond angles and bond lengths) of the titled compound by using B3LYP/6-31G(d) and HF/6-31G(d) levels are listed in Tables 1 and 2, respectively.

**Table 1.** The calculated bond angles of the titled compound ( $A^\circ$ ).

Bond Angles	B3LYP	HF	Bond Angles	B3LYP	HF
C(1)-N(40)-N(39)	104.47	104.87	N(42)-C(3)-H(22)	110.80	112.37
C(1)-N(41)-N(42)	121.20	122.12	N(42)-C(3)-C(4)	135.56	132.56
C(1)-N(41)-C(2)	108.12	113.31	C(6)-C(7)-O(44)	123.66	116.98
C(1)-C(19)-H(34)	108.66	107.97	O(44)-C(7)-C(8)	115.51	121.88
C(1)-C(19)-H(35)	107.96	108.14	C(7)-O(44)-C(10)	121.99	121.38
N(40)-C(1)-N(41)	111.51	111.32	O(44)-C(10)-O(45)	124.10	123.60
N(40)-N(39)-H(21)	119.90	120.54	O(44)-C(10)-C(11)	109.16	110.12
N(40)-N(39)-C(2)	114.40	113.38	O(45)-C(10)-C(11)	126.74	126.29
N(40)-C(1)-C(19)	125.80	126.17	C(10)-C(11)-H(27)	116.78	116.54
H(21)-N(39)-C(2)	124.61	125.33	C(10)-C(11)-C(12)	119.89	119.65
N(39)-C(2)-N(41)	100.99	102.11	H(27)-C(11)-C(12)	123.34	123.81
N(39)-C(2)-O(43)	130.43	129.67	C(11)-C(12)-H(28)	116.31	116.76
O(43)-C(2)-N(41)	128.58	128.19	C(11)-C(12)-C(13)	127.81	127.70
C(2)-N(41)-N(42)	125.89	123.68	H(28)-C(12)-C(13)	115.88	115.54
N(41)-C(1)-C(19)	122.66	122.49	C(12)-C(13)-C(14)	123.21	123.13
N(41)-N(42)-C(3)	119.35	117.29	C(12)-C(13)-C(18)	118.53	118.37

**Table 2.** The calculated bond lengths of the titled compound (°).

Bond Lengths	B3LYP	HF	Bond Lengths	B3LYP	HF
C(1)-N(40)	1.301	1.269	C(7)-C(8)	1.395	1.384
C(1)-N(41)	1.390	1.381	C(8)-H(25)	1.085	1.072
C(1)-C(19)	1.494	1.495	C(8)-C(9)	1.389	1.380
N(39)-N(40)	1.383	1.371	C(9)-H(26)	1.087	1.076
N(39)-H(21)	1.008	0.992	O(44)-C(10)	1.380	1.345
N(39)-C(2)	1.375	1.349	C(10)-O(45)	1.212	1.187
C(2)-O(43)	1.218	1.201	C(10)-C(11)	1.471	1.475
N(41)-C(2)	1.421	1.382	C(11)-H(27)	1.085	1.072
N(41)-N(42)	1.391	1.398	C(11)-C(12)	1.347	1.328
N(42)-C(3)	1.290	1.260	C(12)-H(28)	1.089	1.076
C(7)-O(44)	1.386	1.374	C(12)-C(13)	1.461	1.472

### 3.2. Analysis of Vibrational Modes

In spectroscopic field, the vibrational spectra of substituted benzene derivatives have been greatly investigated by various spectroscopic, since the single substitution can have a tendency to put greater changes in vibrational wavenumbers of benzene (Pir et al., 2013; Tereci et al., 2012; Turhan Irak and Gümüş, 2017; Taşdemir et al., 2016; Özbek et al., 2017). In other words, molecular system of benzene is greatly affected by the nature of substituents. The number of potentially active fundamentals of non-linear molecule which have N atoms is equal to (3N-6) apart from three translational and three rotational degrees of freedom. The molecule contains 45 atoms and 129 normal vibration modes have C1 symmetry (Table 3).

**Table 3.** The calculated frequencies values of the titled compound (3).

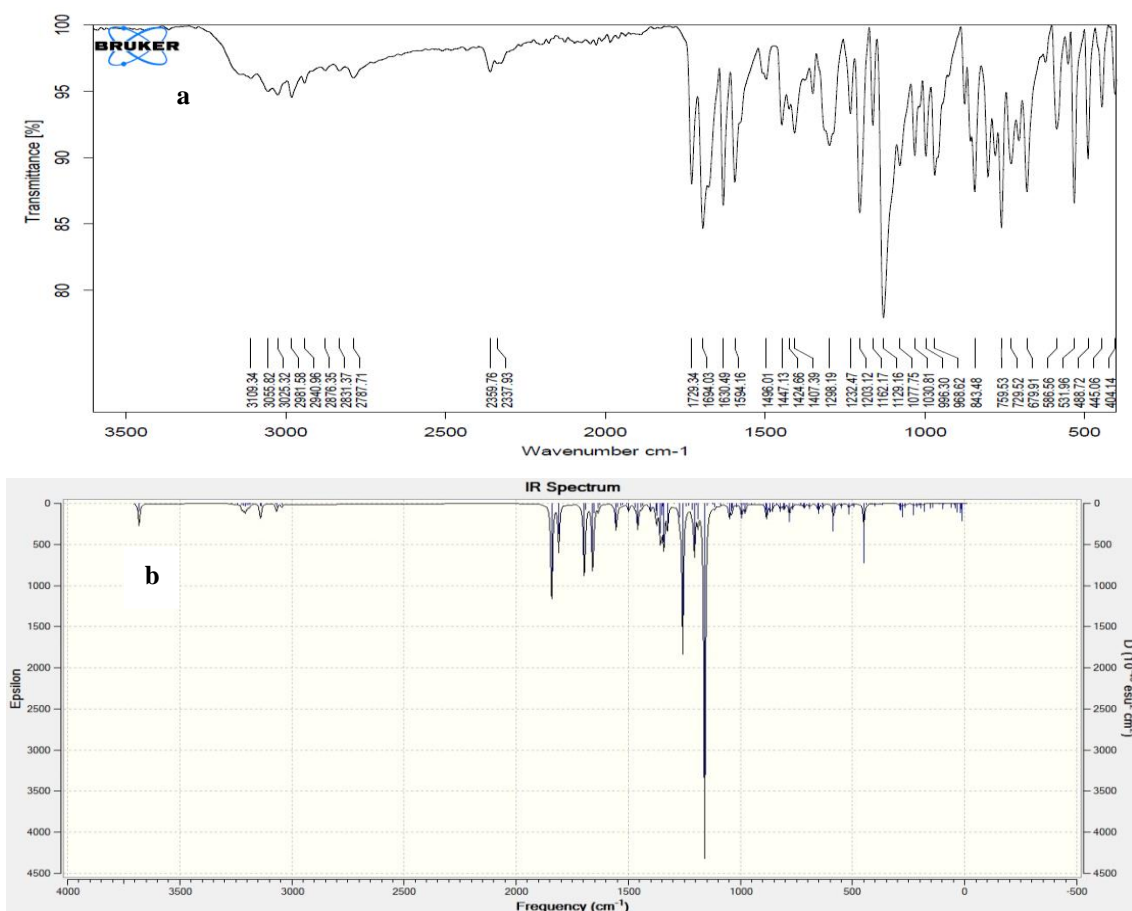
Selected Vibrational Types	Scaled B3LYP	Scaled HF
τ NNCC, τ OCCC	474	434
δ CCO, τ OCCC	510	484
τ HNNC	527	496
τ HNNC, τ OCCC	528	527
ν NN, τ NNCC	557	557
ν CC, δ OCO, δ CCC	578	565
τ NCNC	627	622
ν NC, ν CC, ν OC, NN, δ CCC	665	672
τ HCCC, τ OCOC	698	707
τ ONNC	714	714
ν OC, δ OCO, δ OCC	724	751
ν OC, ν NC, δ NCN, δ CNN	760	770
τ CCCC, τ OCOC	767	781
ν OC	779	784
NCC, τ HCCC	834	836
τ HCCC, τ OCCC	888	885
δ NCN, τ HCNN	944	971
ν CC, τ HCNN	948	973
ν NC, ν CC, ν OC, τ HCNN	1009	1007
ν NC, ν NN	1092	1091
ν CC, ν OC, δ OCO	1098	1093
τ HCCN, τ HCCC	1109	1095
ν NC, ν CC	1158	1155
ν CC, ν OC, δ HCC	1224	1209
ν NC, δ HCC	1257	1228
δ HCC, τ HCCN	1283	1293

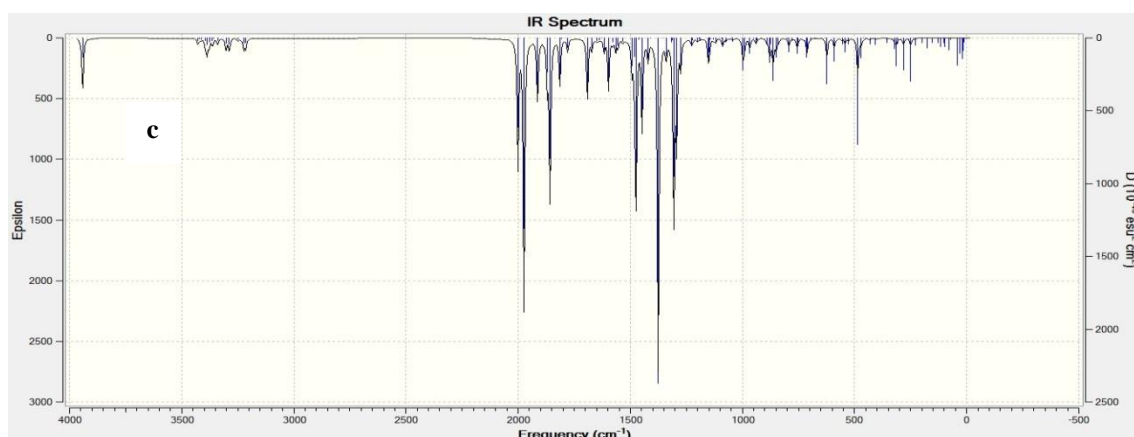


$\delta$ HNN	1315	1317
$\nu$ CC, $\tau$ HCCN	1366	1388
$\nu$ NC, $\delta$ HCH	1528	1588
$\nu$ NC	1561	1620
$\nu$ NC, $\nu$ CC	1578	1670
$\nu$ OC	1669	1763
$\nu$ OC	1698	1786
$\nu$ NH	3503	3519

$\nu$ , stretching;  $\delta$ , bending;  $\delta_s$ , scissoring;  $\rho$ , rocking;  $\gamma$ , out-of-plane bending;  $\tau$ , torsion

Experimentally, the investigated titled compound (**3**), as expected the IR spectra data, the N-H stretching vibration at  $3172\text{ cm}^{-1}$  and two C=O peak at  $1729\text{ cm}^{-1}$  and  $1694\text{ cm}^{-1}$  range was observed. In addition, C=C stretching vibrations at  $1630\text{ cm}^{-1}$ , C=N stretching vibration at  $1594\text{ cm}^{-1}$  and COO stretching vibrations at  $1232\text{ cm}^{-1}$  are occurred. Theoretically, the calculated vibrational frequencies for the compound **3** are summarized in Table 2. Furthermore the experimental IR and simulated spectra by using B3LYP/6-31G(d) and HF/6-31G(d) levels of the compound **3** under investigation are given in Figure 2.





**Figure 2.** IR spectra (a) experimental and (b and c) simulated with DFT/B3LYP/6–31G(d) and HF/6–31G(d) levels of the titled compound.

### 3.3. NMR spectral analysis

The isotropic chemical shift analysis allows us to identify relative ionic species and to calculate reliable magnetic properties in nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy which provide the accurate predictions of molecular geometries, (Rani, et al., 2010; Subramanian et al., 2010; Wade, 2006). For this purpose, the optimized molecular geometry of the compound **3** was obtained by using B3LYP and HF methods with 6-31G(d) basis level in DMSO solvent. By considering the optimized molecular geometry of the compound **3** the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shift values were calculated at the same level by using Gauge-Independent Atomic Orbital method (Table 4). Theoretically and experimentally values were plotted according to  $\delta_{\text{exp}} = a \cdot \delta_{\text{calc}} + b$ , Eq. a and b constants regression coefficients with a standard error values were found using the SigmaPlot program. The correlation graphics are given Figure 3 and the linear correlation data of the compound **3** by considering the results are given in Table 5.

**Table 4.** The calculated and experimental <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR isotropic chemical shifts of the titled compound (with respect to TMS, all values in ppm).

Nucleus	Experimental	B3LYP	B3LYP/ DMSO	Different	Different/ DMSO	HF	HF/ DMSO	Different	Different/ DMSO
<b>C1</b>	148.04	153.08	154.64	-5.04	-6.60	145.79	148.11	2.25	-0.07
<b>C2</b>	152.68	148.60	149.65	4.08	3.03	147.57	148.63	5.11	4.05
<b>C3</b>	151.38	160.23	161.54	-8.85	-10.16	169.27	171.80	-17.89	-20.42
<b>C4</b>	130.97	134.32	133.98	-3.35	-3.01	122.02	122.35	8.95	8.62
<b>C5</b>	129.01	134.00	133.85	-4.99	-4.84	129.84	128.83	-0.83	0.18
<b>C6</b>	122.57	125.86	125.09	-3.29	-2.52	117.28	116.79	5.29	5.78
<b>C7</b>	152.74	157.18	157.54	-4.44	-4.80	147.79	147.62	4.95	5.12
<b>C8</b>	122.57	123.19	124.06	-0.62	-1.49	118.50	118.59	4.07	3.98
<b>C9</b>	129.01	138.16	139.70	-9.15	-10.69	127.26	129.11	1.75	-0.10
<b>C10</b>	164.65	166.01	167.28	-1.36	-2.63	156.23	157.88	8.42	6.77
<b>C11</b>	116.90	119.96	119.17	-3.06	-2.27	107.98	107.26	8.92	9.64

<b>C12</b>	146.85	152.85	154.37	-6.00	-7.52	148.18	149.53	-1.33	-2.68
<b>C13</b>	133.80	137.51	136.74	-3.71	-2.94	127.92	126.96	5.88	6.84
<b>C14</b>	128.94	129.36	129.95	-0.42	-1.01	123.10	123.66	5.84	5.28
<b>C15</b>	128.71	132.33	132.77	-3.62	-4.06	124.34	124.41	4.37	4.30
<b>C16</b>	131.27	134.74	136.11	-3.47	-4.84	128.29	129.45	2.98	1.82
<b>C17</b>	128.71	132.51	132.87	-3.80	-4.16	124.54	124.54	4.17	4.17
<b>C18</b>	128.94	137.95	138.53	-9.01	-9.59	130.22	130.84	-1.28	-1.90
<b>C19</b>	18.53	31.52	31.38	-12.99	-12.85	16.96	16.84	1.57	1.69
<b>C20</b>	10.18	20.09	19.88	-9.91	-9.70	7.65	7.52	2.53	2.66
<b>H21</b>	11.86	6.84	7.32	5.02	4.54	6.16	6.60	5.70	5.26
<b>H22</b>	9.77	8.01	8.22	1.76	1.55	8.48	8.73	1.29	1.04
<b>H23</b>	7.92	7.97	8.07	-0.05	-0.15	8.51	8.32	-0.59	-0.40
<b>H24</b>	7.39	7.95	7.97	-0.56	-0.58	7.03	7.17	0.36	0.22
<b>H25</b>	7.39	7.22	7.46	0.17	-0.07	7.31	7.46	0.08	-0.07
<b>H26</b>	7.92	7.52	7.84	0.40	0.08	7.25	7.66	0.67	0.26
<b>H27</b>	6.92	6.71	6.86	0.21	0.06	6.14	6.32	0.78	0.60
<b>H28</b>	7.92	8.02	8.08	-0.10	-0.16	7.98	8.04	-0.06	-0.12
<b>H29</b>	7.84	7.57	7.74	0.27	0.10	7.93	8.14	-0.09	-0.30
<b>H30</b>	7.49	7.71	7.88	-0.22	-0.39	7.40	7.58	0.09	-0.09
<b>H31</b>	7.48	7.72	7.93	-0.24	-0.45	7.43	7.66	0.05	-0.18
<b>H32</b>	7.49	7.74	7.92	-0.25	-0.43	7.36	7.53	0.13	-0.04
<b>H33</b>	7.84	8.17	8.35	-0.33	-0.51	7.36	7.57	0.48	0.27
<b>H34</b>	2.71	2.86	3.04	-0.15	-0.33	1.36	1.63	1.35	1.08
<b>H35</b>	2.71	3.27	3.28	-0.56	-0.57	1.94	2.04	0.77	0.67
<b>H36</b>	1.24	1.41	1.60	-0.17	-0.36	0.63	0.86	0.61	0.38
<b>H37</b>	1.24	1.83	1.76	-0.59	-0.52	1.09	0.98	0.15	0.26
<b>H38</b>	1.24	1.92	1.84	-0.68	-0.60	0.98	0.89	0.26	0.35

Therefore the ( $R^2$ ) values (DFT/HF) for  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) and  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO) chemical shifts in different solvents has been found as 0.8140/0.8150, 0.9833/0.9795, 0.8505/0.8387 and 0.9821/0.9761 for the compound **3** (Table 5 and Figure 4). In our study, the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound **3** was observed belong to H21 proton peak at 11.86 ppm because acidic show feature (Beytur et al., 2019; Çiftçi et al., 2018; Yüksek et al., 2006a; Yüksek, 1992). H22 protons were observed at 9.77 ppm. Since the values of coupling constants 6.92 and 7.92 ppm in about ( $J$ ) 16.00 Hz alkenic concluded that the trans position of protons H27 and H28 (Balci, 2011). Therotically, in vacum and DMSO solvents these values for the mentioned proton atoms were found as 6.71/6.14, 8.02/7.98 and 6.86/6.32, 8.08/8.04 ppm, respectively. In Table 4, the biggest  $^{13}\text{C}$  chemical shift value of the compound **3** are observed at 164.65 ppm for the C10 carbon atom double bounded to the oxygen in carbonyl group (Anderson et al., 2004). In vacum and DMSO solvents the calculated ppm values (DFT/HF) for C10 carbon atom were theoretically found as 166.01/156.23 and 167.28/157.88 ppm, respectively. Similarly, the NMR chemical shift values (DFT/HF) for C11 and C12 carbon atoms of trans alkenic H28 (Balci, 2011) bounded to other oxygen atoms in the compound **3** are observed at 116.90 and 146.85 ppm, while in vacum and DMSO solvents these values for the mentioned carbon atoms were found as 119.96/107.98, 152.85/148.18 and 119.17/107.26, 154.37/149.153 ppm, respectively. Additionally, due to the electronegative property of nitrogen atoms in molecule, the

experimental NMR chemical shift values for C1 and C2 carbon atom the bounded to nitrogen atoms in 1,2,4-triazol ring and C3 carbon atom with  $sp^2$  hybride are observed at 148.04 and 152.68 ppm and 151.38 ppm, respectively . The  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the title compound are given in Figure 3.

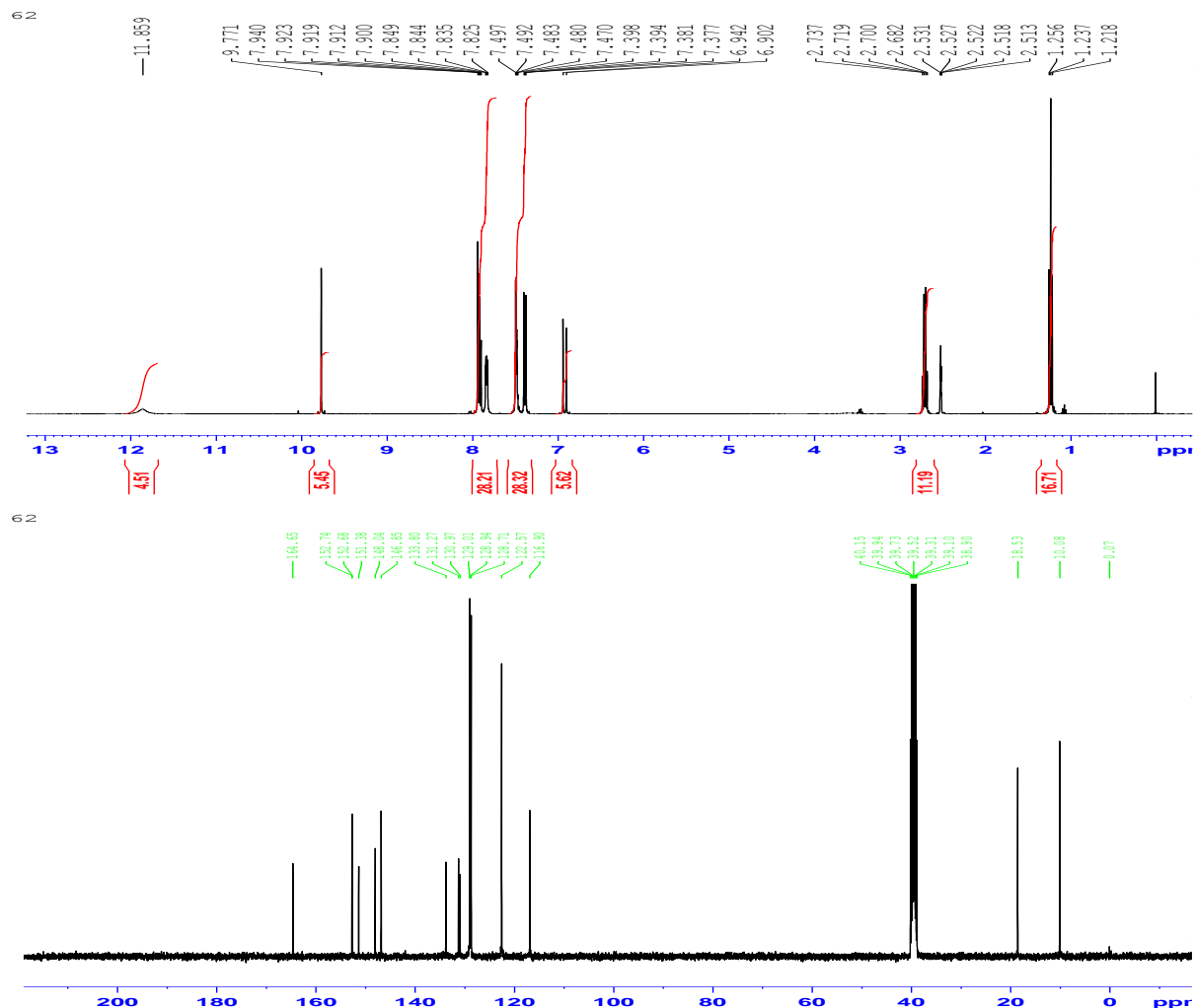
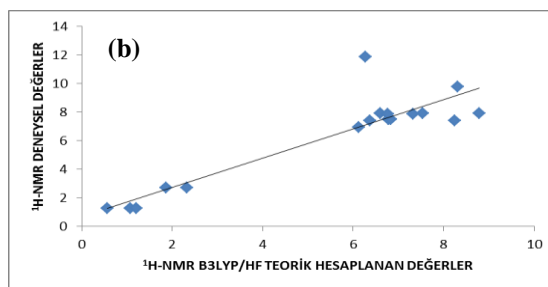
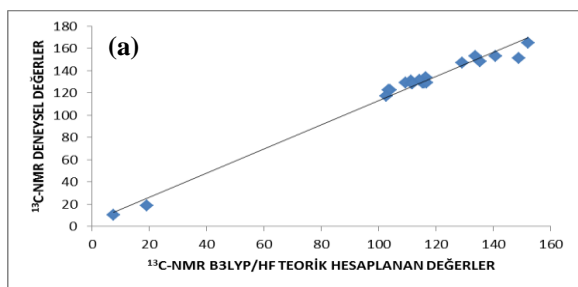
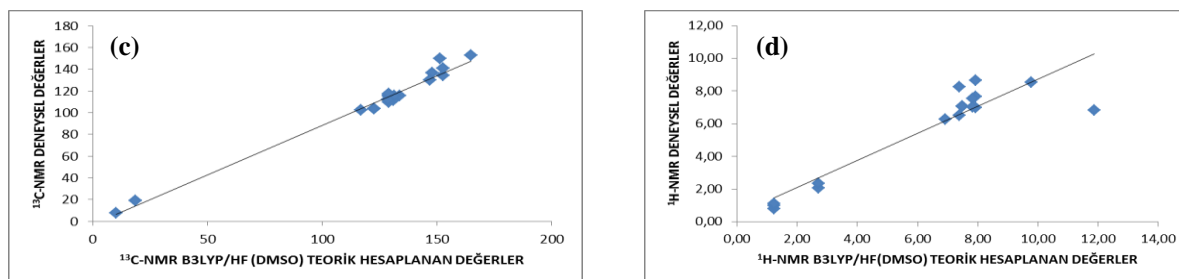


Figure 3.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) spectra of the titled compound (3).





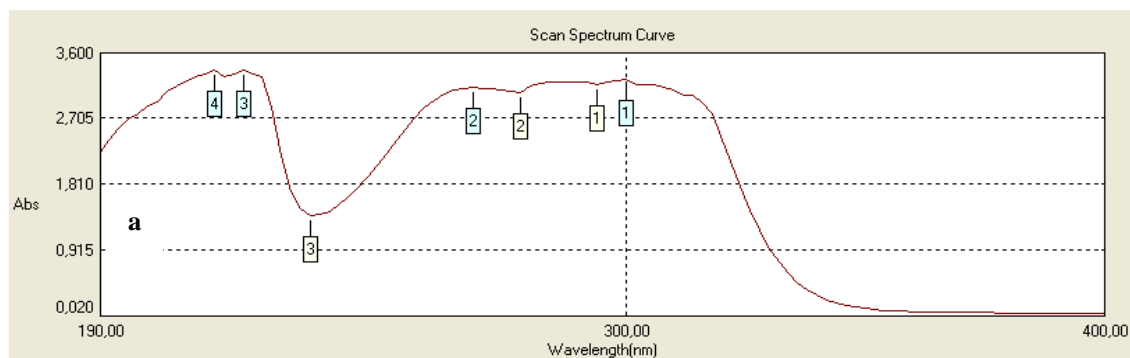
**Figure 4.** The correlation graphics according to  $^{13}\text{C}$ -NMR (a),  $^1\text{H}$ -NMR (b),  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO) (c) and  $^1\text{H}$ -NMR (DMSO) (d) chemical shifts of the titled compound (3).

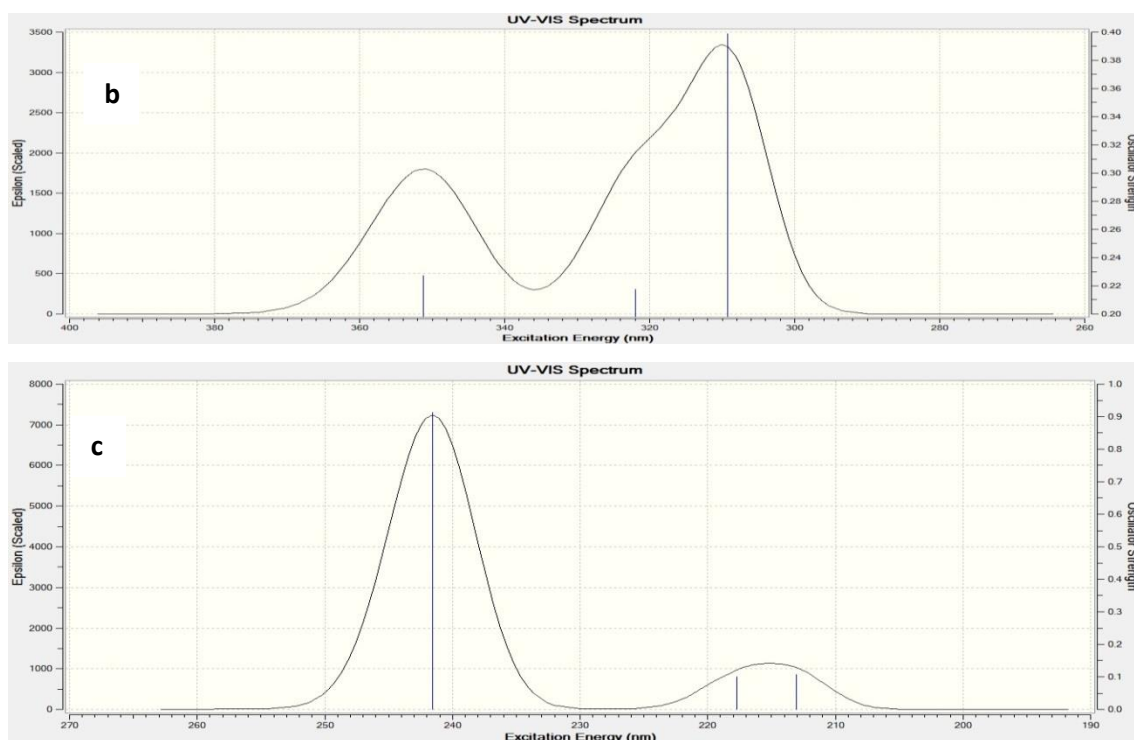
**Table 5.** The correlation data for chemical shifts of the titled compound (3).

		$^{13}\text{C}$ NMR				$^1\text{H}$ NMR			
Methods		R	S. error	a	b	R	S. error	a	b
3	DFT	0,9916	5,2627	1,0840	4,6544	0,9022	1,3855	1,0197	0,6998
	HF	0,9897	5,8031	0,9747	5,8456	0,9028	1,3817	0,9581	0,9064
3	DFT(DMSO)	0,9910	5,4444	1,0756	5,2136	0,9222	1,2423	1,0258	0,4975
	HF(DMSO)	0,9880	6,2646	0,9618	6,9266	0,9158	1,2899	0,9595	0,7475

### 3.4. UV–visible Spectroscopy

The title molecule allow strong  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  transitions in UV–vis region with high extinction coefficients (Silverstein, et al., 1991). The experimental absorption wavelengths of the compound **3** in ethanol solvent have been observed at 300, 262 and 216 nm. The absorption wavelengths ( $\lambda$ ) excitation energies, and oscillator strengths ( $f$ ) of UV–vis absorption spectroscopy of the compound **3** has been calculated in ethanol solvents by using TD–DFT/B3LYP and TD–HF method. The calculated absorption wavelengths for the compound **3** were found as 372.61/241.21, 324.69/218.93 and 317.07/215.07 nm in ethanol solvent. The experimental and calculated UV parameters of the compound **3** are given in Table 3. The calculated and experimental UV spectrums of the compound **3** are given in Figure 5.





**Figure 5.** UV-Visible spectra (a) experimental and (b and c) simulated with DFT/B3LYP/6-31G(d) and HF/6-31G(d) levels of the titled compound (3).

**Table 6.** The experimental and calculated absorption wavelength ( $\lambda$ ), excitation energies and oscillator strengths ( $f$ ) the titled compound (3).

Exp. (in ethanol) $\lambda$ (nm)/ $\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	The calculated with B3LYP/6-31G(d) level in vacum / ethanol solvents		
	$\lambda$ (nm)	Excitation energy (eV)	$f$ (oscillator strength)
300 / 22563	372.61/241.21	3.3274/5.1402	0.0601/0.8828
262/ 20156	324.69/218.93	3.8185/5.6632	0.0073/0.0569
214 / 11869	317.07/215.07	3.9104/5.7648	0.6969/0.0107

### 3.5. Mulliken's Atomic Charges

The Mulliken atomic charges at the HF/6-31 G(d) and B3LYP/6-31 G(d) level of compound 3 in gas phase are given in Table 7 (Mulliken, 1955). The electronegative N39, N40, N41, N42, O43, O44 and O45 atoms of compound **3** have negative atomic charge values. The Mulliken atomic charges (DFT/HF) of the mentioned atoms were calculated as -0.498/-0.638, -0.341/-0.349, -0.443/-0.644, -0.258/-0.253, -0.526/-0.657, -0.542/-0.701 and -0.479/-0.571 a.u., respectively. The C1, C2, C3, C7, and C10 carbon atoms bounded to the mentioned electronegative atoms in the molecule under study have positive atomic charge values. The values of the positive charges of the mentioned carbon atoms were found as 0.552/0.619, 0.771/1.026, 0.003/0.121, 0.359/0.410 and 0.619/0.815 a.u., respectively. Therefore the C1 atom surrounded with two electronegative N40 and N41 atoms, the C2 atom

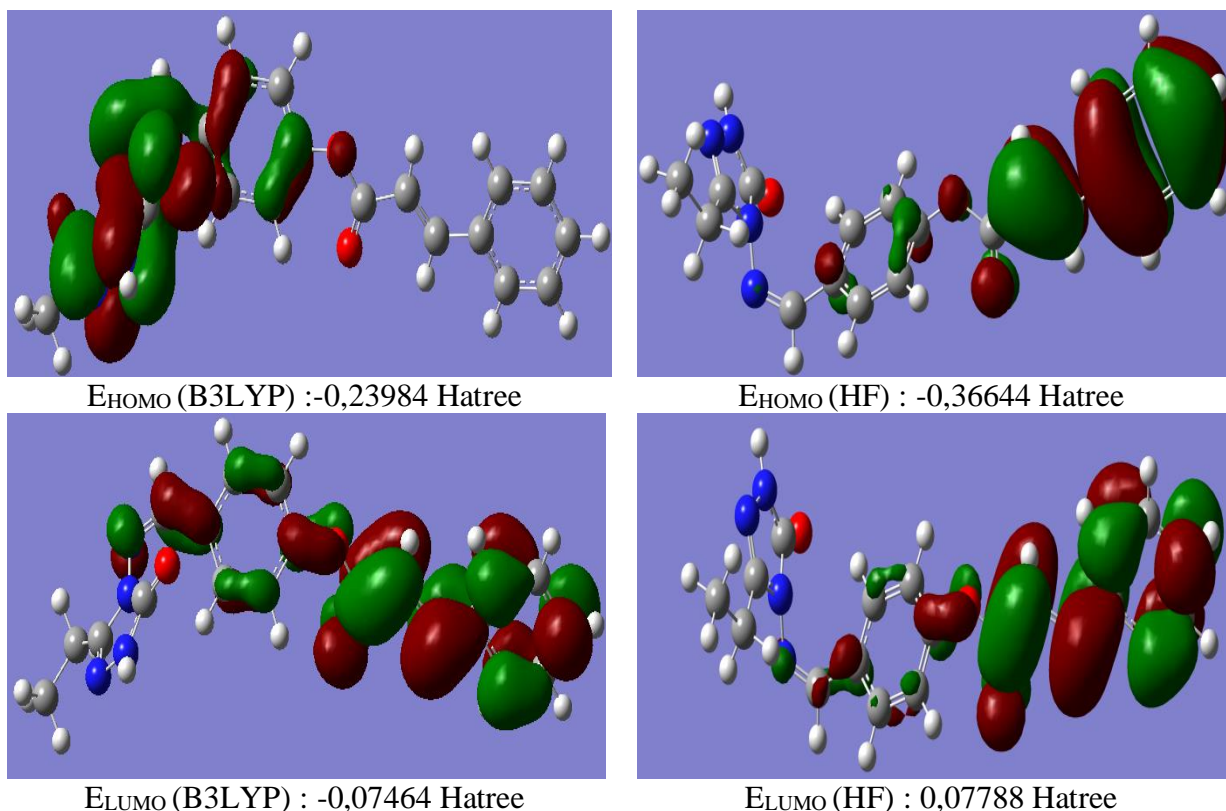
surrounded with the electronegative N39, N41 and O43 atoms and the C10 atom surrounded with two electronegative O44 and O45 atoms have the highest positive charge values. In the compound **3** the atomic charges of all hydrogen atoms have positive values.

**Table 7.** Mulliken atomic charges of the titled compound (**3**).

DFT		HF	DFT		HF	DFT		HF
Atoms	Charges (a.u.)		Atoms	Charges (a.u.)		Atoms	Charges (a.u.)	
<b>C1</b>	0.552	0.619	<b>C16</b>	-0.122	-0.192	<b>H31</b>	0.140	0.211
<b>C2</b>	0.771	1.026	<b>C17</b>	-0.131	-0.203	<b>H32</b>	0.140	0.211
<b>C3</b>	0.003	0.121	<b>C18</b>	-0.185	-0.215	<b>H33</b>	0.143	0.216
<b>C4</b>	0.200	-0.062	<b>C19</b>	-0.331	-0.369	<b>H34</b>	0.165	0.192
<b>C5</b>	-0.171	-0.212	<b>C20</b>	-0.441	-0.484	<b>H35</b>	0.181	0.208
<b>C6</b>	-0.143	-0.246	<b>H21</b>	0.353	0.416	<b>H36</b>	0.145	0.168
<b>C7</b>	0.359	0.410	<b>H22</b>	0.157	0.221	<b>H37</b>	0.163	0.184
<b>C8</b>	-0.169	-0.211	<b>H23</b>	0.156	0.298	<b>H38</b>	0.164	0.184
<b>C9</b>	-0.196	-0.213	<b>H24</b>	0.168	0.231	<b>N39</b>	-0.498	-0.638
<b>C10</b>	0.619	0.815	<b>H25</b>	0.147	0.237	<b>N40</b>	-0.341	-0.349
<b>C11</b>	-0.215	-0.349	<b>H26</b>	0.142	0.218	<b>N41</b>	-0.443	-0.644
<b>C12</b>	-0.146	-0.119	<b>H27</b>	0.155	0.223	<b>N42</b>	-0.258	-0.253
<b>C13</b>	0.166	0.016	<b>H28</b>	0.170	0.246	<b>O43</b>	-0.526	-0.657
<b>C14</b>	-0.169	-0.202	<b>H29</b>	0.138	0.213	<b>O44</b>	-0.542	-0.701
<b>C15</b>	-0.131	-0.204	<b>H30</b>	0.140	0.210	<b>O45</b>	-0.479	-0.571

### 3.6. Frontier molecular orbital analysis

The energies of two important molecular orbitals of the molecule; the second highest and highest occupied MO's (HOMO), the lowest and the second lowest unoccupied MO's (LUMO) were calculated by using DFT/B3LYP and HF methods with 6-31G(d) level and are presented in Figure 6. The energy gap of the title molecule was calculated at DFT/B3LYP and HF level, which reveals the chemical reactivity and proves the occurrence of eventual charge transfer. The HOMO is located almost over the carbon atoms, oxygen atoms and also slightly delocalized in hydrogen atom and the LUMO is mainly delocalized in carbon atoms of benzene ring. The energy gap (energy difference between HOMO and LUMO orbital) is a critical parameter in determining molecular electrical transport properties (Fukui, 1982). The HOMO-LUMO energy gap of the title molecule is found to 0.1652/0.4443 a.u. obtained at DFT/HF method with 6-31G(d) levels.



**Figure 6.** The calculated HOMO-LUMO energies of the titled compound (3) according to DFT/B3LYP/6-31G(d) and HF/6-31G(d) levels

### 3.7. Dipole moment and total energy

The energetic behavior of title molecule was investigated in vacum. Dipol moments and total energy values of title molecule were calculated by using B3LYP/6-31G(d), HF/6-31G(d) level. The calculated dipole moments and total energy values are given in Table 8.

**Table 8.** The calculated dipole moment values and total energy of the titled compound (3).

Dipole Moment	B3LYP	HF
$\mu_x$	1.0680	0.2597
$\mu_y$	0.6420	1.8129
$\mu_z$	0.2154	1.1321
$\mu_{\text{Toplam}}$	1.2646	2.1531
<b>Energy</b>	-1217.608	-1210.197

## 4. CONCLUSION

In this paper, 3-ethyl-4-(4-cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (3) was synthesized from the reaction of compound (1) with 4-cinnamoyloxybenzaldehyde. The structure of the titled compound is characterized by using  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR and UV spectroscopic methods. The molecular structures, vibrational



frequencies,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts, UV-vis spectroscopies, HOMO and LUMO analyses and atomic charges of 3-ethyl-4-(4-cinnamoyloxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecule (3) synthesized for the first time have been calculated by using DFT/B3LYP and HF methods. By considering the results of experimental works it can be easily stated that the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts, vibrational frequencies, and UV spectroscopic parameters obtained theoretically are in a very good agreement with the experimental data.

## ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by Kafkas University Scientific Research Project (Proje Number: 2016-FM-25).

## REFERENCES

- Alkan M., Yüksek H., Islamoglu F., Bahceci S., Calapoglu M., Elmastas M., Aksit H., Ozdemir M. (2007). A study on 4-acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Molecules*, 12 (8), 1805-1816.
- Anderson R.J., Bendell D.J., Groundwater P.W. (2004). *Organic Spectroscopic Analysis*, The Royal Society of Chemistry: Sanderland, UK.
- Avcı D., Atalay Y. (2008). Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *International Journal of Quantum Chemistry*, 109, 328-341.
- Bahçeci Ş., Yüksek H., Ocak Z., Köksal C., Ozdemir 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.
- Balcı M. (2011). Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, Üçüncü Basım, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Bayrak H., Demirbas A., Demirbas N., Karaoglu S.A. (2010). Cyclization of some carbothioamide derivatives containing antipyrine and triazole moieties and investigation of their antimicrobial activities, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (11), 4726-4732.
- Becke A.D. (1993). Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
- Beytur M., Turhan Irak Z., Manap S. Yüksek H. (2019). Synthesis, Characterization and Theoretical Determination of Corrosion Inhibitor Activities of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives, *Heliyon*, 5 (6), e01809, 1-8.
- Çiftçi E., Beytur M., Calapoğlu M., Gürsoy Kol Ö., Alkan M., Toğay, V.A., Manap S., Yüksek H. (2018). Synthesis, Characterization, Antioxidant and Antimicrobial Activities and DNA Damage of Some Novel 2-[3-alkyl (aryl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one-4-yl]-phenoxyacetic acids in Human Lymphocytes, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 9 (5), 1760-1771.
- Dennington R., Keith T., Millam J. (2009). GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.

- Özbek F.E., Sertçelik M., Yüksek M., Necefoğlu H., Çelik R.Ç., Nayir G.Y. Hökelek T. (2017). Cu (II) and Ni (II) 4-cyanobenzoate complexes with nicotinamide: Synthesis, spectral, structural and optical characterization and thermal behavior, *Journal of Molecular Structure*, 1150, 112-117.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Foresman Farkas J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J. Fox D.J. (2010). Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Fukui K. (1982). Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 218, 747-754.
- Gürsoy Kol Ö., Yüksek H. (2010). Synthesis and invitro antioxidant evaluation of some novel 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives, *E-Journal of Chemistry*, 7 (1), 123-136.
- Guzeldemirci N.U., Kucukbasmaci O. (2010). Synthesis and antimicrobial activity evaluation of new 1,2,4-triazoles and 1,3,4-thiadiazoles bearing imidazo[2,1-b]thiazole moiety, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (1), 63-68.
- Hashem A.I., Youssef A.S.A., Kandeel K.A., Abou-Elmalgd W.S.I. (2007). Conversion of some 2(3H)-furanones bearing a pyrazolyl group into other heterocyclic systems with a study of their antiviral activity, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42 (7), 934-939.
- İkizler A.A., Un R. (1979). Reactions of ester ethoxycarbonylhydrazones with some amine type compounds. *Chimica Acta Turcica*. 7, 269–290. [Chem. Abstr.1991, 94, 15645d].
- İkizler A.A., Yüksek H. (1993). Acetylation of 4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Organic Preparations and Procedures International*, 25, 99-105.
- Lee S.Y. (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.
- Mulliken R.S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, *American Institute of Physics*, 23, 1833-1840.
- Pir H., Günay N., Tamer Ö., Avcı D., Atalay Y. (2013). Theoretical investigation of 5-(2-Acetoxyethyl)-6-methylpyrimidin-2, 4-dione: Conformational study, NBO and NLO analysis, molecular structure and NMR spectra, *Spectrochimica Acta. Part A*, 112, 331-342.
- Rani A.U., Sundaraganesan N., Kurt M., Çınar M., Karabacak M. (2010). FT-IR, FT-Raman, NMR spectra and DFT calculations on 4-chloro-N-methylaniline, *Spectrochimica Acta. Part A*, 75, 1523-1529.
- Sancak K., Unver Y., Kazak C., Dugdu E., Arslan B. (2010). Synthesis and characterisations of some new 2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-one derivatives and X-ray crystal structures of 4-(3-phenylallylideneamino)-5-thiophen-2-yl-methyl-2,4-dihydro-[1,2,4]triazol-3-one, *Turkish Journal of Chemistry*, 34 (5), 771-780.
- Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C. (1991). Spectrometric Identification of Organic Compounds, Chichester: John Wiley.

- Subramanian N., Sundaraganesan N., Jayabharathi J. (2010). Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR, UV) studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of 1,2-bis(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)hydrazine by density functional method, *Spectrochim Acta Part A*, 76, 259-269.
- Taşdemir E., Özbek F.E., Sertçelik M., Hökelek T., Çelik R.Ç., Necefoğlu H. (2016). Supramolecular complexes of Co (II), Ni (II) and Zn (II) p-hydroxybenzoates with caffeine: Synthesis, spectral characterization and crystal structure, *Journal of Molecular Structure*, 1119, 472-478.
- Tereci H., Askeroğlu İ., Akdemir N., Uçar İ., Büyükgüngör O. (2012). Combined experimental and theoretical approaches to the molecular structure of 4-(1-formylnaphthalen-2-yloxy)phthalonitrile, *Spectrochimica Acta. Part A*, 96, 569-577.
- Tozkoparan B., Kupeli E., Yesilada E., Ertan M. (2007). Preparation of 5-aryl-3-alkylthio-1,2,4-triazoles and corresponding sulfones with anti-inflammatory-analgesic activity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15 (4), 1808-1814.
- Turhan Irak Z., Beytur, M. (2019). 4-Benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Antioksidan Aktivitelerinin Teorik Olarak İncelenmesi, *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 9 (1), 512-521.
- Turhan Irak Z., Gümüş, S. (2017). Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7), 80-89.
- Vasavado J.A., Parekh H.H. (2003). Synthesis and antimicrobial screening of cyclohexenones and oxazines, *Journal of the Indian chemical society*, 80, 55-56.
- Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics*. 58, 1200.
- Yüksek, H. (1992). 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların bazı reaksiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yüksek H., Üçüncü O., Alkan M., Ocak Z., Bahçeci Ş., Özdemir M. (2005a). Synthesis and Determination of pKa Values of Some New 3,4-Disubstituted-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous Solvents, *Molecules* 10, 961-970.
- Yüksek H., Gursoy O., Cakmak I., Alkan M. (2005b). 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 (7), 585-587.
- Yüksek H., Kolaylı S., Küçük M., Yüksek M.Ö., Ocak U., Şahinbaş E., Sivrikaya E., Ocak M. (2006). Synthesis and Antioxidant Activities of Some 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Indian Journal of Chemistry - Section B*, 45B, 715-718.
- Wade L.G. (2006). Organic Chemistry, 6nd ed. Pearson Prentice Hall: New Jersey.



# Caucasian Journal of Science

Open Access Journal



ISSN: 2148-6840

[www.cjoscience.com](http://www.cjoscience.com)

