



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## 2-Formilpiridin N(4)-Metil Tiyosemikarbazon Ve 2-Asetilpiridin N(4)-Etil Tiyosemikarbazon Moleküllerinin Teorik Olarak İncelenmesi

 Metin TOPRAK<sup>a</sup>,  Ömer TAMER<sup>b</sup>,  Göksel DAYLAN ESMER<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, TÜRKİYE

<sup>c</sup> Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: goksel@istanbul.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1249906

### Öz

Bu çalışmada (HFo4M) 2-Formilpiridin N(4)-metil tiyosemikarbazon ( $C_8H_{10}N_4S$ ) ve (HAc4E) 2-Asetilpiridin N(4)-etil tiyosemikarbazon ( $C_{10}H_{14}N_4S$ ) moleküllerinin yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri kuantum kimyasal hesaplamaları metodları kullanılarak incelendi. Optimize edilmiş geometri için hesaplanan teorik sonuçlar deneysel değerler ile karşılaştırıldı ve oldukça uyum içinde oldukları görüldü. HFo4M ve HAc4E molekülleri için statik yüksek mertebeli kutuplanabilirlik parametreleri sırayla  $23.6815 \times 10^{-30}$  ve  $20.838 \times 10^{-30}$  esu olarak elde edilmiş ve doğrusal olmayan optik malzemeler için umut verici bir aday olduğu görülmüştür. HFo4M ve HAc4E molekülleri için B3LYP yöntemi ile 2.1630 ve 2.2556 eV olarak hesaplanan HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralıklarının nispeten düşük olması doğrusal olmayan optik özelliklerin belirgin olmasına katkı sağladığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** 2-Formilpiridin N(4)-metil tiyosemikarbazon, 2-Asetilpiridin N(4)-etil tiyosemikarbazon, DFT, Doğrusal Olmayan Optik, IR ve NMR

## Theoretical Investigation Of 2-Formylpyridine N(4)-Methyl Thiosemicarbazone And 2-Acetylpyridine N(4)-Ethyl Thiosemicarbazone Molecules

### ABSTRACT

In this study, the structural, spectroscopic, electronic and nonlinear optical properties of (HFo4M) 2-Formylpyridine N(4)-methyl thiosemicarbazone ( $C_8H_{10}N_4S$ ) and (HAc4E) 2-Acetylpyridine N(4)-ethyl thiosemicarbazone ( $C_{10}H_{14}N_4S$ ) molecules were investigated using quantum chemical calculation methods. The theoretical results calculated for the optimized geometry were compared with the experimental values and they were found to be in good agreement. Static high-order polarizability parameters for HFo4M and HAc4E molecules were obtained as  $23.6815 \times 10^{-30}$  and  $20.838 \times 10^{-30}$  esu, respectively, and it was found to be a promising candidate for nonlinear optical materials. The relatively low energy gaps between HOMO and LUMO, calculated as 2.1630 and 2.2556 eV by the B3LYP method for HFo4M and HAc4E molecules has been contributed a little to the clarity of the nonlinear optical properties.

**Keywords:** 2-Formylpyridine N(4)-methyl thiosemicarbazone, 2-Acetylpyridine N(4)-ethyl thiosemicarbazone, DFT, Nonlinear Optic, IR and NMR

# I. GİRİŞ

İleri teknolojik gelişmeler her alanda olduğu gibi sağlık ve tedavi sektörünü de yakından ilgilendirmektedir. Bu anlamda ilaç endüstrisi, günümüzde çok yüksek araştırma-geliştirme potansiyeline sahip global bir endüstri olup, gelişmesi ürün odaklı disiplinler arası işbirliğini kaçınılmaz kılmaktadır. 1946 yılında Domagk ve çalışma grubu tarafından tüberküloza karşı aktif olduğu keşfedilen [1-4] tiyosemkarbazit türevleri, antitümör, antibakteriyel, antiviral ve aktivitel gibi oldukça fazla biyolojik aktivitelerinden dolayı ilaç sanayinde yaygın olarak incelenmektedir [5-6].

İlaçların endüstriyel üretimi, birçok nedene bağlı zorluk ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle sentezlenecek kimyasal reaksiyonların tahmini sonuçları hakkında bilgi edinilmesi ve optimum şartların sağlanabilmesi için, bilgisayar destekli teorik çalışmalar hem zamanlama hem de maliyet açısından oldukça önem arz etmektedir. Bilgisayar destekli teorik hesaplamalar, FT-IR, NMR, UV, elektronik ve lineer olmayan optik özellikleri üzerine olup detaylı incelemeler Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile desteklenmiştir. [7-10].

Bu çalışmada 2-Formilpiridin N(4)-metil tiyosemkarbazon (HFo4M) ( $C_8H_{10}N_4S$ ) ve 2-Asetilpiridin N(4)-etil tiyosemkarbazon (HAc4E) ( $C_{10}H_{14}N_4S$ ) moleküllerinin, yukarıda belirtilen bilgisayar destekli teorik hesaplamaları yapıldı ve hazır sentezlerin benzer özellikleri deneysel incelenen literatür sonuçları ile karşılaştırıldı. Yukarıda belirtilen spektroskopik çalışmalarda yapısal özellikleri incelendi. B3LYP ve HSEH1PBE yoğunluk fonksiyonları 6-311++G(d,p) temel seti ile birlikte kullanıldı. Tiyosemkarbazit türevi iki molekülün yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri arasında ilişki araştırıldı.

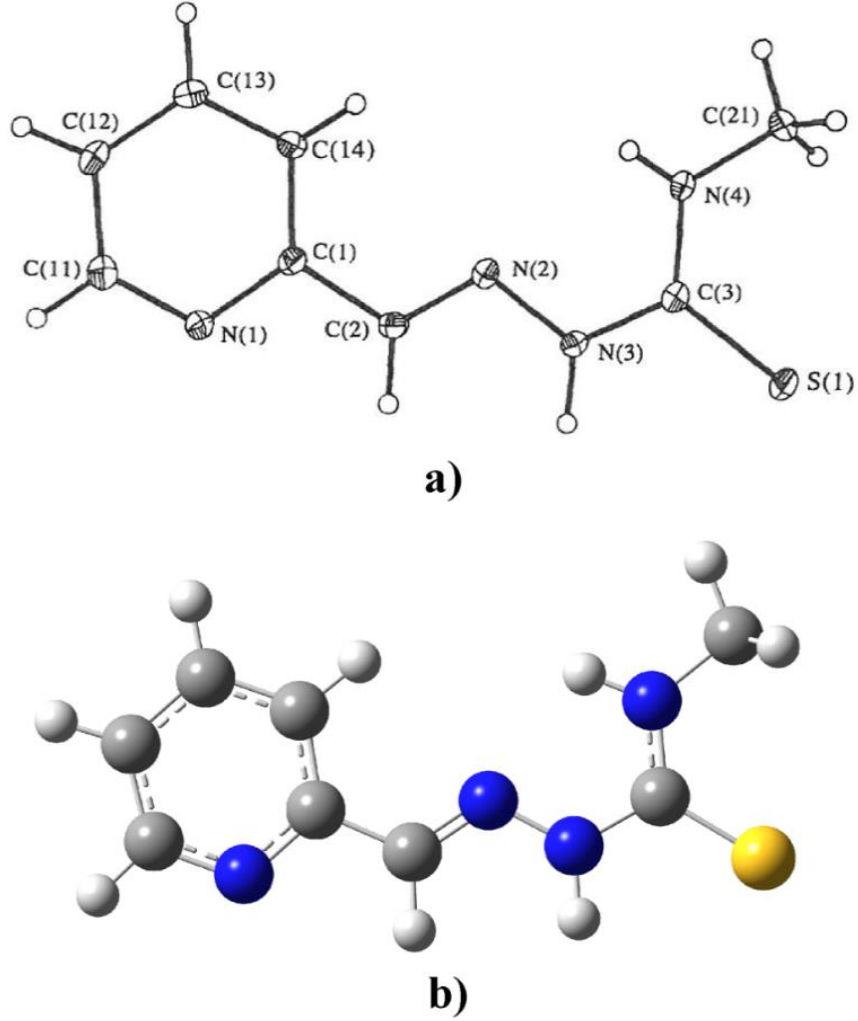
## II. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Tiyosemkarbazit içeren 2-Formilpiridin N(4)-metil tiyosemkarbazon ( $C_8H_{10}N_4S$ ) ve 2-Asetilpiridin N(4)-etil tiyosemkarbazon ( $C_{10}H_{14}N_4S$ ) moleküllerinin geometrik aynı zamanda elektronik ve spektroskopik yapısal özellikleri için üç boyutlu yaklaşık geometrileri GaussView 5.0 [11] programında çizilerek Gaussian 09W [12] paket programında giriş verileri olarak kullanılmış ve hesaplamalar yapılmıştır. Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi (DFT/B3LYP ve DFT/HSEH1PBE) yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Denge durumunda HOMO-LUMO enerjileri zamana bağlı B3LYP (TD-B3LYP) yöntemi kullanılarak hesaplandı. Bu enerjiler dikkate alınarak kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) parametreleri belirlenmiş ve kararlı yapıların dipol momentleri ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\beta$ ) değerleri B3LYP yöntemi ile hesaplanmıştır.

## III. BULGULAR

### **III. 1. Geometri Optimizasyonu**

HFo4M ve HAc4E moleküllerinin taban durumu moleküler geometrileri, HSEH1PBE, B3LYP metotları kullanılarak ve 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır. X-Işını kırınımı ile elde edilen geometrik yapılar [13] ve hesaplama sonucu optimize edilmiş geometrik yapıları sırasıyla Şekil 1. (a, b) ve Şekil 2. (a, b) de verilmiştir. Her iki metod ve temel set ile elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları, literatürde sunulan deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak sırasıyla Tablo 1. ve Tablo 2.'de verilmiştir.



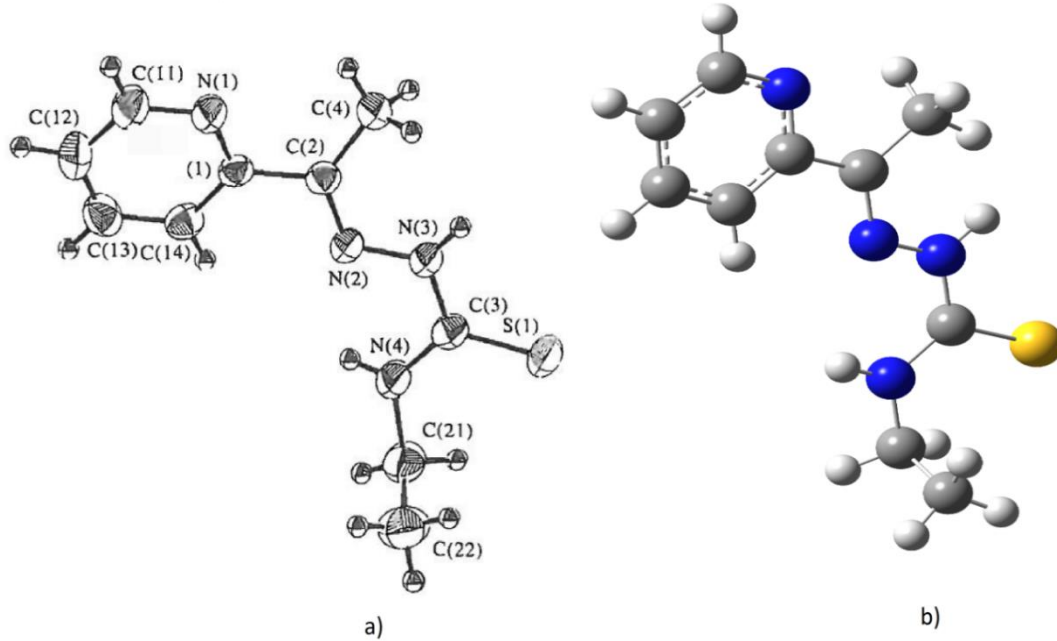
**Şekil 1.** HFo4M molekülüne ait (a) X-Işını kristal yapısı [13], (b) Teorik olarak elde edilen optimize geometrik yapısı.

Hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel değerlerle karşılaştırıldığında, B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HSEH1PBE modeli ile elde edilen değerlerden bir miktar büyük olduğu görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi bağ açıları ise; her iki model ile hesaplanan değerler birbirine çok yakın olup, literatürde yer alan deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında hesaplanan tüm sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.

**Tablo 1.** HFo4M molekülü için deneysel X-ray, B3LYP ve HSEH1PBE metotlarında 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

Parametreler	Deneysel	Teorik		Parametreler	Deneysel	Teorik	
Bağ uzunlukları (Å)	X-Ray [13]	B3LYP	HSEH1PBE	Bağ açıları (°)	[13]	B3LYP	HSEH1PBE
N1-C1	1.355(4)	1.344	1.339	C1-N1-C11	117.9(2)	118.073	117.940
C1-C14	-	1.403	1.399	N1-C1-C2	114.7(2)	114.539	114.544
C1-C2	1.467(3)	1.465	1.459	C1-C2-N2	120.5(2)	122.299	122.079
C2-N2	1.285(2)	1.283	1.280	C2-N2-N3	115.0(2)	117.990	118.130
N2-N3	1.375(2)	1.349	1.336	N2-N3-C3	119.3(14)	122.225	121.971
N3-C3	1.369(2)	1.382	1.375	N3-C3-S1	119.1(1)	119.383	119.535

C3-S1	1.649(2)	1.675	1.665	N3-C3-N4	116.4(2)	114.967	114.922
C3-N4	1.334(3)	1.342	1.336	S1-C3-N4	124.6	125.649	125.544
C11-N1	1.346(2)	1.333	1.328	N1-C11-C12	123.2(2)	123.554	123.649
N4-C21	1.454(3)	1.453	1.443	N1-C1-C14	122.6(2)	122.476	122.694
				C14-C1-C2	122.7(2)	122.986	122.762
				C3-N4-C21	123.6(2)	123.745	123.235



**Şekil 2.** HAc4E molekülüne ait (a) X-Işın kristal yapısı [13], (b) Teorik olarak elde edilen optimize geometrik yapısı.

Tablo 2’de sunulan hesaplama sonuçlarına bakıldığında, HFo4M molekülü sonuçlarına benzer olup, B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunlukları HSEH1PBE modelinden biraz büyük hesaplanmıştır. HSEH1PBE metodu ile yapılan hesaplamalarında tüm yapısal parametrelerde (bağ uzunlukları, bağ açıları) deneysel değerler ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

**Tablo 2.** HAc4E molekülü için deneysel X-ray, B3LYP ve HSEH1PBE metotlarında 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)

Parametreler	Deneysel		Teorik		Parametreler	Deneysel		Teorik
	X-Ray [13]	B3LYP	HSEH1PBE	Bağ açıları (°)		[13]	B3LYP	
N1-C1	1.339 (2)	1.3420	1.3366	C1-N1-C11	117.4 (2)	118.643	118.494	
C1-C2	1.484 (3)	1.4864	1.4789	N1-C1-C2	115.9 (2)	116.521	116.441	
C2-C4	1.491 (3)	1.5048	1.4955	C1-C2-N2	114.7 (2)	116.839	116.886	
C2-N2	1.287 (2)	1.2924	1.2890	C1-C2-C4	119.4 (2)	119.684	119.690	

N2-N3	1.370 (2)	1.3515	1.3392	C4-C2-N2	125.8 (2)	123.477	123.425
N3-C3	1.364 (2)	1.3831	1.3760	C2-N2-N3	119.3 (2)	118.614	118.351
C3-S1	1.676 (2)	1.6791	1.6695	N2-N3-C3	118.3 (2)	121.988	121.783
C3-N4	1.326 (3)	1.3429	1.3370	N3-C3-S1	120.1 (2)	118.706	118.882
C11-N1	1.333 (3)	1.3352	1.3301	N3-C3-N4	115.7 (2)	114.846	114.793
N4-C21	1.467 (2)	1.4595	1.4492	S1-C3-N4	124.2 (2)	126.446	126.324
				N1-C11-C12	124.2 (2)	123.546	123.624
				N1-C1-C14	122.0 (2)	121.716	121.971
				C14-C1-C2	122.1 (2)	121.763	121.588
				C3-N4-C21	125.2 (2)	125.007	124.360
				N4-C21-C22	113.4 (2)	113.208	113.061

### III. 2. Titreşim Frekansları

HFo4M ve HAc4E molekülleri için B3LYP ve HSEH1PBE yöntemi ile hesaplanan FT-IR titreşim frekansları arasından seçilen bazı titreşim kiplerinin deneysel karşılıkları ile birlikte Tablo 3 ve 4'te verilmiştir. Anharmoniklik ve temel set eksikliği gibi iyi bilinen bazı nedenlerden dolayı, B3LYP ve HSEH1PBE modelleri ile elde edilen titreşim frekansları 0.96 ile skala edilmiştir.

**Tablo 3.** HFo4M molekülünün B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel titreşim frekansları

Titreşim Dalga sayıları ( $cm^{-1}$ )	Deneysel	B3LYP		HSEH1PBE	
$\nu$ NH (100)	3360 [14]	3450	60.27	3619	67.13
$\nu$ NH (100)	3240 [15]	3383	26.19	3552	29.71
$\nu$ CH (10)	3100 [15]	3081	3.80	3227	3.75
$\nu$ NC (65)	1628 [15]	1592	39.00	1690	59.63
$\nu$ NC (10) + $\nu$ CC (30)	1581 [15]	1557	75.44	1648	81.63
$\beta$ HCH (67)	1443 [15]	1451	2.08	1508	202.26
$\beta$ HCN (22)	1335 [15]	1352	27.25	1414	17.33
$\nu$ NC (13)	1257 [15]	1259	39.34	1337	40.88
$\nu$ NC (56)	1142 [15]	1136	84.20	1204	24.30
$\tau$ HCCC (11) + $\tau$ HCCC (47)	933 [15]	946	2.06	990	2.05
$\beta$ CNN (12)	764 [15]	766	12.49	814	11.83
$\beta$ NCC (23)	625 [15]	651	11.06	679	10.83
$\beta$ CNC (17) + $\tau$ CCCC (13)	544 [15]	507	1.10	533	0.33
$\tau$ HNNC (46) + $\tau$ HNCN (50)	478 [15]	486	128.84	514	128.16

**Tablo 4.** HAc4E molekülünün B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel titreşim frekansları

Titreşim Dalga Sayıları ( $cm^{-1}$ )	Deneysel	B3LYP		HSEH1PBE	
$\nu$ NH (99)	3360 [14]	3434	60.33	3602	67.50
$\nu$ NH (99)	3344 [16]	3419	33.99	3582	35.26
$\nu$ CH (83)	3156 [16]	3072	15.63	3220	11.88
$\nu$ CH (12)	3104 [16]	3051	6.79	3197	5.65

$\nu$ CH (49)	3028 [16]	3028	27.33	3173	26.49
$\nu$ NC (47)	1602 [16]	1582	10.44	1682	21.78
$\nu$ NC (29)	1432 [16]	1437	138.32	1495	10.83
$\beta$ HNC (40)	1266 [16]	1288	43.45	1347	30.84
$\tau$ HNCN (24)	640 [16]	613	7.08	645	5.82
$\tau$ HCCC (12)	464 [16]	443	50.56	469	43.08

Her iki Tablodan da görüldüğü gibi B3LYP metoduyla hesaplanan değerler, HSEH1PBE metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. Anoop tarafından yapılan çalışmada, N-H gerilme titreşiminin 3379 ve 3322  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlemlendiği rapor edilmiştir [17]. HFo4M molekülü için 3360 [14] ve 3240 [15]  $\text{cm}^{-1}$ 'de rapor edilen N-H gerilme titreşimleri B3LYP yöntemi ile 3450 ve 3383  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. HAc4E molekülü için ise 3360  $\text{cm}^{-1}$  [14] ve 3344  $\text{cm}^{-1}$  [16] değerlerinde rapor edilen N-H gerilme titreşimleri B3LYP yöntemi ile 3434 ve 3419  $\text{cm}^{-1}$ 'de hesaplanmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda aromatik C-H bağına ait titreşim gerilmelerinin 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olduğu rapor edilmiştir [18]. HFo4M ve HAc4E molekülleri için 3100  $\text{cm}^{-1}$ , 3156, 3104 ve 3028  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenen C-H gerilme titreşimleri [16] B3LYP yöntemi kullanılarak 3081-3028  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır. Tablo 3 ve Tablo 4'de sunulan HFo4M ve HAc4E molekülleri için titreşim frekanslarının deneysel karılıkları ve literatür değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

### III. 3. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR Sonuçları

NMR ve hesaplamalı yöntemlerin birlikte kullanımı, büyük moleküler sistemlerin yapılarını belirlemede avantaj sağlamaktadır. HFo4M ve HAc4E molekülleri için, B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal kayma değerleri deneysel karşılıkları ile birlikte Tablo 5 ve 6'da verilmiştir.

**Tablo 5.** HFo4M molekülünün B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları

$^1\text{H}$	Deneysel [19]	B3LYP	HSEH1PBE
H-C11	8.60 [19]	8.8053	8.8647
H-N3	8.50 [19]	8.3554	8.3807
H-C14	7.88 [19]	8.1311	8.2456
H-C13	7.70 [19]	7.7464	7.8482
H-C12	7.28 [19]	7.1727	7.2737
$^{13}\text{C}$			
C3	182.70 [19]	187.6560	183.5110
C1	154.80 [19]	162.2720	160.5300
C11	148.80 [19]	157.2390	156.6550
C2	148.50 [19]	145.2780	144.3070
C13	136.30 [19]	141.3340	141.2400
C12	123.87 [19]	127.9880	127.7090
C14	119.90 [19]	124.1690	123.8020

**Tablo 6.** HAc4E molekülünün B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanan ve deneysel  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kaymaları

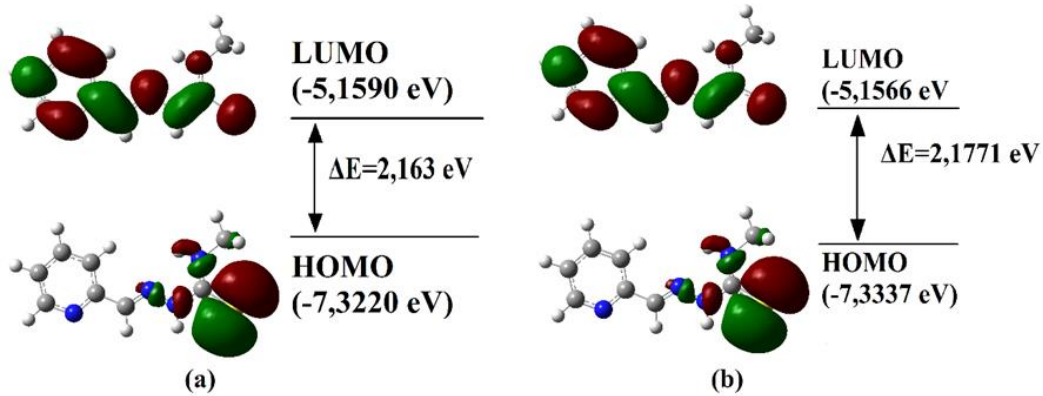
$^1\text{H}$	Deneysel [16]	B3LYP	HSEH1PBE
$\text{H}_{\text{N}3}$	11.6	8.3509	8.3850
$\text{H}_{\text{N}4}$	8.71	7.2425	7.3238

H <sub>C13</sub>	7.51	7.7258	7.8246
HaC21	3.59	4.5591	4.6147
HbC21		3.1289	3.1279
HaC22		1.8259	1.9141
HbC22	1.15	0.9902	0.9837
HcC22		0.9584	0.9413
<b><sup>13</sup>C</b>			
C3	177.30	186.8900	182.6930
C13	139.00	141.4510	141.3640
C12	128.10	128.2510	127.9760
C14	125.50	124.3790	124.0000
C21	38.80	43.0108	41.4267
C22	15.00	16.7979	16.4839

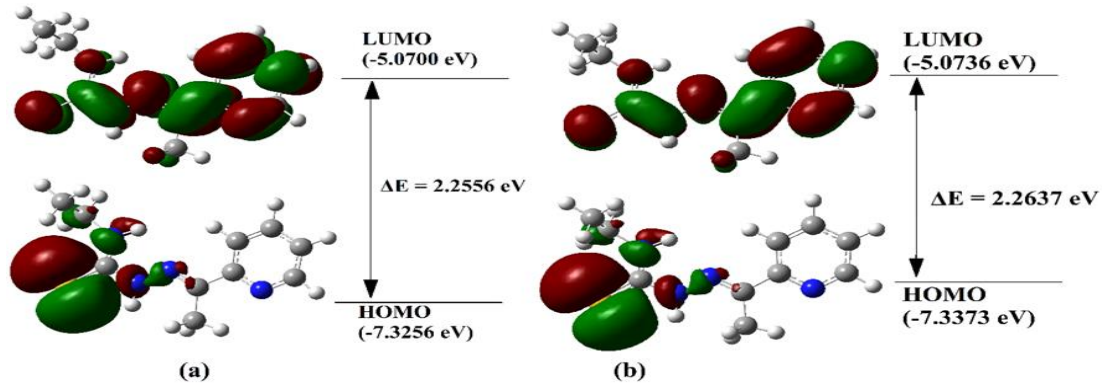
Aromatik C atomlarının 100-150 ppm aralığında NMR sinyali verdiği iyi bilinmektedir [20]. Ancak elektronegatif atomlara koordinasyon durumunda aromatik C atomlarından kaynaklanan bu NMR sinyalleri daha yüksek değerlere kayar. HFo4M molekülünde 154.80-119.90 ppm [19] aralığında rapor edilen aromatik <sup>13</sup>C NMR değerleri B3LYP yöntemi kullanılarak 162.2720-124.1690 ppm aralığında hesaplanmıştır. Tablo 5 ve Tablo 6'da görüldüğü gibi, C3 atomunun 182.70 [19] ve 177.30 [16] ppm değerlerinde <sup>13</sup>C NMR piki verdiği rapor edilmiştir. C3 atomu elektronegatif N ve S atomlarına koordine olduğu için NMR sinyali daha yüksek değerlere kaydığı açıkça görülmektedir. B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri deneysel değerlere yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Benzer şekilde, elektronegatif atomlara bağlı olan H atomlarının da <sup>1</sup>H NMR sinyalleri daha yüksek değerlerde gözlenmektedir. HAc4E molekülünde N3 ve N4 atomlarına bağlı olan H atomlarının NMR sinyalleri 11.6 ve 8.71 ppm olarak rapor edilmiş [19] ve 8.3509-7.2425 ppm olarak hesaplanmıştır. HAc4E molekülü CH<sub>2</sub> grubu H atomları için NMR sinyalleri 4.5591-3.1289 ppm değerinde, CH<sub>3</sub> grubu H atomları için NMR sinyalleri ise 1.8259-0.9584 ppm aralığında literatür değerlerine uygun olarak hesaplanmıştır [18].

### III. 4. Elektronik ve Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

HFo4M ve HAc4E moleküllerinin elektronik soğurma HOMO ve LUMO enerjileri, B3LYP/6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle elde edilen sınır moleküler orbitalleri sırasıyla Şekil 3 ve 4'te verilmiştir.



Şekil 3. HFo4M molekülünün (a) B3LYP, (b) HSEH1PBE yöntemleri ile elde edilen sınır moleküler orbitalleri.



Şekil 4. HAc4E molekülünün (a) B3LYP, (b) HSEH1PBE yöntemleri ile elde edilen sınır moleküler orbitalleri.

HFo4M ve HAc4E molekülleri için HOMO-LUMO enerji aralıklarının birbirine oldukça yakın değerde olduğu görülmektedir. Her iki yöntemle hesaplanan elektronik yapı parametreleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. HFo4M ve HAc4E moleküllerinin elektronik yapı parametreleri

Parametre	HFo4M		HAc4E	
	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-7.3220	-7.3337	-7.3256	-7.3220
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-5.1590	-5.1566	-5.0700	-5.0736
$\Delta E$ (eV)	2.1630	2.1771	2.2556	2.2637
$\eta$ (eV)	1.0815	1.0886	1.1278	1.1319
$\chi$ (eV)	6.2405	6.2452	6.1978	6.2055
$\mu$ (eV)	-6.2405	-6.2452	-6.1978	-6.2055
$S$ (1/eV)	0.9246	0.9186	0.8867	0.8835

En yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( $E_{\text{HOMO}}$ ) ve en düşük boş molekül orbital enerjileri ( $E_{\text{LUMO}}$ ) denge durumunda B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7’de sunulmuştur. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı HFo4M molekülü için 2.1630 ve 2.1771 eV, HAc4E molekülü için 2.2556 ve 2.2637 eV olarak hesaplanmıştır. Nispeten düşük olarak elde edilen HOMO-LUMO enerji aralığı molekül içinde yük geçişlerinin aktif olduğunun bir göstergesidir. B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri kullanılarak HFo4M ve HAc4E moleküllerinin doğrusal olmayan optik özellikleri de hesaplanmıştır. Elektron yoğunluğu fazla olan bölgeden az olan bölgeye doğru konjuge gruplar üzerinden gerçekleşen molekül içi yük transferleri, dipol moment ( $\mu$ ) ve kutuplanabilirlikte ( $\alpha$ ) artışlara neden olabilmektedirler. Yüksek mertebeli kutuplanabilirlikte ( $\beta$ ) moleküler sistemlerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin önemli bir ölçütü olup, herhangi bir moleküler sistemin  $\beta$  parametresinin yüksek olması, konjuge  $\pi$  sistemi boyunca elektronların hareketinden kaynaklanan molekül içi yük transferine işaret eder [22,23]. Kutuplanabilirlik değerleri için hesaplamalarda,  $\alpha$ : 1 a.u.= $0,1482 \times 10^{-24}$  esu ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerleri  $\beta$ : 1 a.u.= $8,6393 \times 10^{-33}$  esu birim çevirme çarpanları kullanılmıştır.

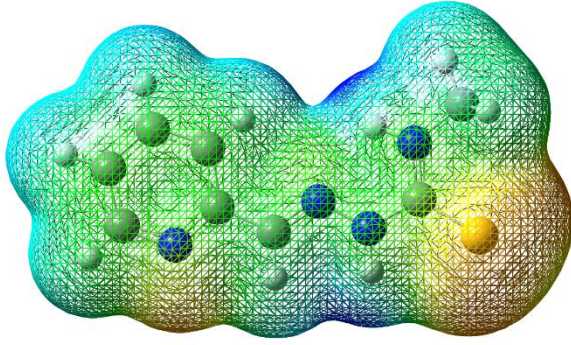
B3LYP seviyesi ile HFo4M ve HAc4E molekülleri için dipol moment parametresi sırasıyla 5.8777 ve 5.4867 Debye olarak elde edilmiştir. Aynı seviye kullanılarak kutuplanabilirlik parametreleri ise sırasıyla  $2.64 \times 10^{-23}$  ve  $2.9616 \times 10^{-23}$  esu olarak elde edilmiştir. Statik yüksek mertebeli kutuplanabilirlik



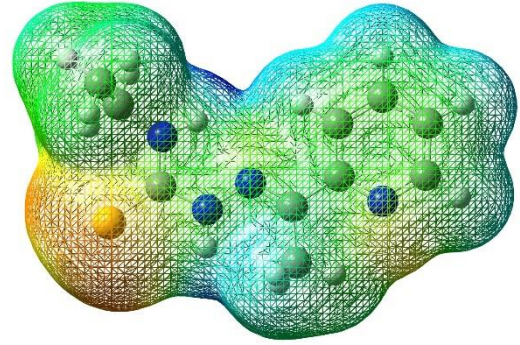
parametreleri de her iki molekül için sırayla  $23.6815 \times 10^{-30}$  ve  $20.838 \times 10^{-30}$  esu olarak elde edilmiştir.  $\beta$  parametrelerinin deneysel olarak ölçülemediği durumlarda, literatürde referans molekül olarak p-nitroanilin (pNA) kullanılmaktadır. pNA için elde edilen  $\beta$  parametresi  $9.2 \times 10^{-30}$  esu olarak rapor edilmiştir [21]. Bu sonuçlara göre incelenen her iki molekülün de doğrusal olmayan optik malzemeler için iyi adaylar olduğu söylenebilir. Doğrusal olmayan optik özelliklerin artmasında, moleküler yapıdaki aromatik halkalar arasındaki konjuge  $\pi$  bağlarının uzun olmasının etkili olabileceği düşünülmektedir.

### III. 5. Moleküler Yüzey Özellikleri

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamada kullanılan bir yöntemdir [22]. Bu çalışmada HFo4M ve HAc4E molekülleri için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritaları, B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile hesaplanmış ve her iki yöntem sonuçları benzer olduklarından sadece B3LYP sonuçlarına göre 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları sırayla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. HFo4M ve HAc4E molekülleri için elektrostatik potansiyel aralıkları sırasıyla -0.05932, -0.05932 ve -0.05709 – 0.05709 au olarak elde edilmiştir. Her iki molekülde de kükürt atomu negatif elektrostatik potansiyel yoğunluğuna sahipken, N-H, aromatik ve metil grubu hidrojen atomlarının pozitif potansiyele sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Şekil 5 ve Şekil 6'da görüldüğü gibi, HFo4M ve HAc4E moleküllerinin reaktif kısımları mavi ve kırmızı renkler ile simgelenmiştir. Buna göre, her iki molekülünde N-H grubu veya S atomu üzerinden yeni etkileşimlere katılabilecekleri açıkça görülmektedir.



Şekil 5. HFo4M molekülünün B3LYP yöntemi ile elde edilen MEP yüzeyi



Şekil 6. HAc4E molekülünün B3LYP yöntemi ile elde edilen MEP yüzeyi

## IV. SONUÇ

HFo4M ve HAc4E molekülleri için taban durumu geometrisi, titreşim frekansları, elektronik soğurma dalga boyları,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR kimyasal değerleri B3LYP ve HSEH1PBE yöntemleri ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda her iki molekül için de sırasıyla, minimum enerjili-kararlı yapılar için geometri optimizasyonu yapıldı. Hesaplanan titreşim frekanslarının titreşim modları belirlendi ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikler için HOMO ve LUMO enerjileri ve elektronik yapı parametreleri hesaplamalarında iki yöntemde de birbirine yakın değerler elde edildi. Özellikle her iki moleküler yapı için statik yüksek mertebeli kutuplanabilirlik parametreleri kayda değer olarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik hesaplama sonuçları bütün olarak değerlendirildiğinde, ulaşılabilir literatürdeki deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu ve tiyosemikarbazit içeren bu tür moleküllerin optimize geometrilerinin doğrusal olmayan optik malzeme adayı olduğu söylenebilir.

## V. KAYNAKLAR

- [1] S. Çobanoğlu, “Substitue tiyosemikarbazonlar ve tiyadiazollerin sentezi,” Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2005.
- [2] M.C. Rodríguez-Argüelles, E.C. López-Silva, J. Sanmartín, P. Pelagatti and F. Zani, “Copper complexes of imidazole-2-, pyrrole-2-and indol-3-carbaldehyde thiosemicarbazones: inhibitory activity against fungi and bacteria,” *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 99(11), pp. 2231-2239, 2005.
- [3] D.L. Klayman, J.F. Bartosevich, T.S. Griffin, C.J. Mason, and J.P. Scovill, “2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 1. A new class of potential antimalarial agents,” *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 22(7), pp. 855-862, 1979.
- [4] J.P. Scovill, D.L.Klayman, and C.F. Franchino, “2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents,” *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 25(10), pp. 1261-1264, 1982.
- [5] T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, and S. Khanna, “Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—an overview,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253(7-8), pp. 977-1055, 2009.
- [6] M. Baldini, M. Belicchi-Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, S. Pinelli, and P. Tarasconi, “Cu (II) complexes with heterocyclic substituted thiosemicarbazones: the case of 5-formyluracil. Synthesis, characterization, x-ray structures, DNA interaction studies, and biological activity,” *Inorganic Chemistry*, vol. 42(6), pp. 2049-2055, 2003.
- [7] M.R. Mlahi, S.J. Azhari, A.A. El-Asmy, and M.M. Mostafa, “Comparative spectroscopic and DFT calculations of binary and ternary complexes derived from 4-allyl-1-(2-hydroxybenzoyl) thiosemicarbazide (L1) and 2, 2'-dipyridyl,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 134, pp. 465-472, 2015.
- [8] T. A. Yousef, O.A. El-Gammal, S.F. Ahmed, and G.A. Abu El-Reash, “Structural, DFT and biological studies on Co(II) complexes of semi and thiosemicarbazide ligands derived from diketo hydrazide,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1076, pp. 227–237, 2014.
- [9] T.S. Lobana, S. Indoria, M. Sharma, J. Nandi, A.K. Jassal, M.S. Hundal, and A. Castineiras, “Synthesis, structure and spectroscopy of mono- and di-nuclear copper (I) complexes incorporating anionic thiophene based thiosemicarbazones-first examples,” *Polyhedron*, vol. 80, pp. 34–40, 2014.
- [10] A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Nogueiras, I. Rodríguez-González, and R. Rodríguez-Riobó, “Supramolecular interactions in biologically relevant compounds. 2-Pyrazineformamide thiosemicarbazones and some products of their cyclization,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1074, pp. 1-18, 2014.
- [11] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam, Semichem Inc. *Shawnee Mission KS, GaussView, Version 5*, 2009.
- [12] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N.

Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[13] D.X. West, G.A. Bain, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, Y. Li, R.Y. Pozdniakiv, and S. Hernández-Ortega, "Structural studies of three isomeric forms of heterocyclic N(4)-substituted thiosemicarbazones and two nickel (II) complexes," *Polyhedron*, vol. 15(4), pp. 665-674, 1996.

[14] H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A.A. Moura, and D.X. West, "Crystal structures and IR, NMR and UV spectra of 3-formyl- and 3-acetylpyridine N(4)-methylthiosemicarbazones," *Journal of Molecular Structure*, vol. 553, pp. 43-48, 2000.

[15] M. Ahmadi, J.T. Mague, A. Akbari, and R. Takjoo, "Dianion N1, N4-bis (salicylidene)-S-allyl-thiosemicarbazide complexes: synthesis, structure, spectroscopy and thermal behavior," *Polyhedron*, vol. 42(1), pp. 128-134, 2012.

[16] L.C. Dias, G.M. de Lima, C.B. Pinheiro, M.A.C. Nascimento, and R.S. Bitzer, "Molecular and supramolecular properties of nitroaromatic thiosemicarbazones: synthesis, spectroscopy, X-ray structure elucidation and DFT calculations," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1131, pp. 79-86, 2017.

[17] M.R. Anoop, P.S. Binil, S. Suma, M.R. Sudarsanakumar, Sheena Mary. Y, Hema Tresa Varghese, C. Yohannan Panicker, "Vibrational spectroscopic studies and computational study of ethyl methyl ketone thiosemicarbazone", *Journal of Molecular Structure*, vol. 969, pp.48–54, 2010.

[18] A. Pekparlak, O. Tamer, S.D. Kanmazalp, N. Berber, M. Arslan, D. Avcı, N. Dege, E. Tarcan, Y. Atalay, "Crystal structure, spectroscopic (FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) characterization and density functional theory calculations on Ethyl 2- (dichloromethyl)-4-methyl-1-phenyl-6-thioxo-1,6-dihydropyrimidine-5-carboxylate", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1171, pp.762-770, 2018.

[19] K. Nomiya, K. Sekino, M. Ishikawa, A. Honda, M. Yokoyama, N.C. Kasuga, H. Yokoyama, S. Nakano, and K. Onodera, "Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of monomeric 8-coordinate, and dimeric and monomeric 7-coordinate bismuth (III) complexes with tridentate and pentadentate thiosemicarbazones and pentadentate semicarbazone ligands," *Journal of inorganic Biochemistry*, vol. 98(4), pp. 601-615, 2004.

[20] K. Pihlaja, E. Kleinpeter, "Carbon-13 Nmr Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis (Methods in Stereochemical Analysis)", New York, USA, Wiley-Blackwell, 1994, pp. 379.

[21] L.T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meredith, G. Rikken, S.R. Marder, "Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, 10631–10643, 1991.

[22] Ö. Tamer, D. Avcı, and Y. Atalay, "Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 117, pp. 78-86, 2014.