

2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol Bileşiğinin Sentezi, Moleküler Yapısı, Spektral ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

Murat BEYTUR¹, Onur AKYILDIRIM², Sevda MANAP¹, Haydar YÜKSEK¹

ÖZET: Bu çalışmada, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol molekülünün geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), titreşim frekansları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektral değerleri ve doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri üzerine teorik ve deneysel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol B3LYP/HF 6-311G+(d,p) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. GIAO yöntemine göre ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri optimize edilmiş yapıdan başlanarak DMSO fazında Gaussian G09W program paketi kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün titreşim dalga sayıları HF ve B3LYP standardı kullanılarak yoğunluk fonksiyonu teorilerine göre 6-311G+(d,p) temel seti vasıtasıyla incelenmiştir. İlgili bileşiğin FT-IR (100-4000 cm⁻¹) titreşim frekansları kaydedilmiştir. B3LYP ve HF yöntemlerinde elde edilen titreşim frekansları deneysel değerler ile mukayese edilmiş ve deneysel değerlere en yakın sonuçların B3LYP verilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Ek olarak, sentezlenmiş yeni bileşiğin HOMO ve LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyeli, elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, elektronegatiflik, dipol momentleri ve toplam enerjileri gibi elektronik özellikleri aynı set ve yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: 1,3,4-Tiyadiazol, teorik, NLO, elektronik.

Synthesis, Molecular Structure, Spectral and Electronic Properties of 2-(3-Hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercpto-1,3,4-thiadiazole Compound

ABSTRACT: In this theoretical and experimental study, the geometric parameters (bond lengths and ligand angles), vibrational frequencies, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral values and nonlinear optical (NLO) properties of the molecule of 2-(3-hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercpto-1,3,4-thiadiazole have been carried out. Firstly, the 2-(3-hydroxy-4-methoxybenzylideneamino)-5-mercpto-1,3,4-thiadiazole molecule was optimized using the B3LYP/HF 6-311G+(d,p) basic sets. The ¹H-NMR and ¹³C-NMR chemical shift values of the GIAO method were calculated using the Gaussian G09W program package in DMSO phase starting from the optimized structure. Molecular vibration wave numbers were examined by using the basic set of 6-311G+(d,p) according to density function theories using HF and B3LYP standard. FT-IR (100-4000 cm⁻¹) vibration frequencies of the relevant compound were recorded. Vibration frequencies obtained in B3LYP and HF methods were compared with experimental values and it has been observed that the closest results to experimental values were B3LYP data. Additionally, electronic properties such as HOMO and LUMO energies, molecular electrostatic potential, electron affinity, ionization potential, molecular softness, molecular stiffness, electronegativity, dipole moments and total energies of the synthesized new compound were calculated using the same set and methods.

Keywords: 1,3,4-Thiadiazole, theoretical, NLO, electronic.

¹ Murat BEYTUR (0000-0002-7098-5592), Sevda MANAP (0000-0002-5025-9622), Haydar YÜKSEK (0000-0003-1289-1800), Kafkas University, Department of Chemistry, Kars, Turkey

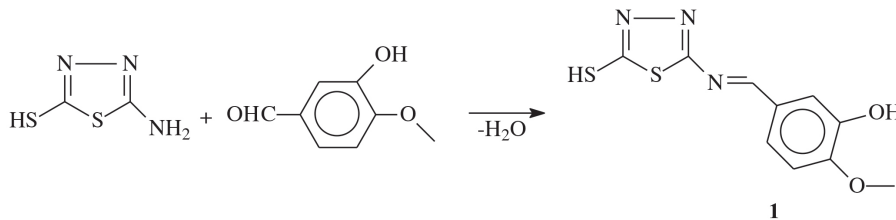
² Onur AKYILDIRIM (0000-0003-1090-695X), Kafkas University, Department of Chemical Engineering, Kars, Turkey
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat BEYTUR, muratbeytur83@gmail.com

GİRİŞ

Heterosiklik moleküller doğada yaygındır ve birçok alanda kullanılmaktadır. Bu moleküller arasında, azot ve kükürt içeren 5 üyeli heterohalkalılar arasında önemli bir yere sahip olan tiyadiazoller, farmasötik kimya, malzeme bilimi ve organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Shahcheragh ve ark., 2017). 1,3,4-Tiyadiazol ve türevleri, özellikle antimikrobiyal (El-Gohary ve Shaaban, 2013), antibakteriyel (Li ve ark., 2015), analjezik (Ragab ve ark., 2016), antikonvülsan (Luszczki ve ark., 2015), antioksidan (Gür ve ark., 2017), antikanser (Polkam ve ark., 2017), antidepresan (Yusuf ve ark., 2008) ve antiviral (Chen ve ark., 2010) gibi geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip bir halkayı temsil eder. Ayrıca, 1,3,4-tiyadiazol türevleri, tarım ve teknolojinin birçok alanında pestisitler, herbisitler, mantar öldürücüler, böcek öldürücüler ve bakterisitler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Zarei, 2017). Literatürde 1,3,4-tiyadiazolun yapısal ve titreşimsel özellikleri ile ilgili deneysel ve teorik araştırmalar, bu sınıftaki malzemelerin temel konularını anlama amacıyla bildirilmiştir (Dani ve ark., 2013; Romano ve ark., 2013). Moleküler yapılar, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler iyi öğrenildiğinde, istenen özelliklere sahip moleküller tasarlamak mümkündür. Ancak, yapısal ve titreşimsel özelliklerinin teorik incelemeleri ve optik özellikleriyle ilgili tartışmalar literatürde eksiktir. Malzeme özelliklerinin sıcaklık ve basınçtan etkilendiği iyi bilinmektedir. Bu yüzden, termal özelliklerin araştırılması, teknolojik uygulamalar için yeni malzemelerin daha fazla araştırılması için ilgili olan bu yapı ve etkileşim hakkında önemli veriler sağlayabilir (Toledo ve ark., 2017). Organik bileşiklerin

yapısal, spektroskopik ve elektronik (HOMO, LUMO, NBO, MEP vb.) özellikleri literatürde birçok araştırmacı tarafından kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri (HF, DFT, MP2 vb.) kullanılarak araştırılmıştır (Apaydın, 1991; Yüksek ve ark., 2005; Gökçe ve ark., 2014; Kaczor ve ark., 2014; Tamer ve ark., 2015; Uğurlu ve ark., 2016). Araştırmacılar, moleküler sistemlerin yapısal, spektroskopik, manyetik, elektronik ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi için çok geniş kapsamlı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanmışlardır. Bu yöntemlerden Hartre-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) literatürdeki birçok çalışmada moleküler özelliklerin etkin ve doğru bir şekilde değerlendirilmesi için kullanılmıştır (Yüksek ve ark., 2005; Shokhmkar ve ark., 2014; Thanigaimani ve ark., 2015; Tamer ve ark., 2015; Preat ve ark., 2016).e

Bu çalışmada, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1), 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehid ile 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol reaksiyonundan elde edilmiştir (Şema 1). Bu çalışmanın amacı, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) molekülünün yapısı, titreşim frekansları, ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kaymalarını, HOMO-LUMO enerjilerini, toplam enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, elektronegatiflik, polarizebiliteleri ve hiperpolarizebilitelik özelliklerini Gaussian 09W programı HF/6-311G+(d,p) ve DFT/B3LYP/6-311G+(d,p) temel setleriyle teorik olarak incelenmiş ve bazı deneysel parametrelerle mukayese edilmiştir.



Şema 1. 1 Bileşiğinin sentezi

MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel Yöntem

Bu çalışmada kullanılan tüm çözücü ve kimyasal reaktantlar Merck, Aldrich ve Fluka'dan alınmıştır. Bileşiğin erime noktaları Stuart SMP30 marka erime

noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. IR spektrumları ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresinde alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN marka 400 MHz'lik NMR cihazında alınmıştır.

2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiğinin Sentezi: Yuvarlak dipli bir balonda 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (10 mmol) bileşiğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehidin (10 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılmıştır. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürülmüştür. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkanmış, desikatörde CaCl_2 üzerinde vakumda kurutulmuş ve etil alkolden birkaç kez kristallendirilmiştir. Verim: % 98.29. E.n. 206 °C. IR: 2555 (SH), 1603, 1570 (C=N) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 3.88 (s, 3H, OCH_3), 7.11-7.42 (m, 3H, ArH), 9.58 (s, 1H, OH), 9.78 (s, 1H, N=CH), 13.21 (s, 1H, SH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 55.78 (OCH_3), 111.58; 113.62; 124.30; 129.88; 147.00; 153.33 (Ar-C), 161.47 (Tiyadiazol C2), δ 167.92 (N=CH), δ 191.34 (Tiyadiazol C5).

Hesaplama Yöntemleri

Yapılan çalışmada, kapsamlı ve birçok temel set seçeneğine sahip olan Gaussian 09W software kullanılmıştır (Frisch ve ark., 2009). Tüm yapıların geometrik optimizasyonları MM2 metodu ve ondan sonra yarı-ampirik PM3 metodu yoluyla oluşturulmuştur (Turhan Irak ve Gümüş, 2017). Moleküllerin teorik infrared spektrumları, NMR kimyasal kayma değerleri, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, elektronegatiflik ve hiperkutuplanma gibi birçok özellik hesaplanabilir. Bütün bu teorik hesaplama işlemlerinde moleküllerin veya atomların temel ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Frisch ve ark., 2009; Gümüş ve ark., 2015).

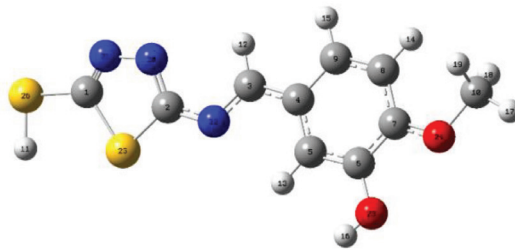
Bu çalışmada, Öncelikle, molekülün üç boyutlu geometrisi Gaussview (Dennington ve ark., 2009) programında çizilerek Gaussian 09W programında (Frisch ve ark., 2009) giriş verisi olarak kullanılmış ve gaz fazında optimize edilmiştir. IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, kimyasal kayma değerleri, etanollü ortamda UV-vis değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, toplam

enerjileri, dipol momentleri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatiflik özellikleri Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) (Becke, 1988; Lee ve ark. 1998) metotları ve 6-311G+(d,p) difüze ve polarize temel seti yardımıyla elde edilmiştir. Geometri optimizasyonu ilgili bileşiğin son olarak, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebiliteleri, hiperpolarizebiliteler değeri hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Geometrik Optimizasyon

2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin üç boyutlu yaklaşık geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington ve ark., 2009) çizilmiştir. Çizilen bu geometriden Gaussian 09W programı kullanılarak Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi metotları, difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G++(d,p) temel seti ile optimize edilerek bileşikteki herbir atomun minimum enerjili, uzaydaki en kararlı yerleşimleri ve uzay yapısı belirlenmiştir (Gümüş ve ark., 2015) (Şekil 1). Optimize edilen yapıdan yararlanarak molekülün, bağ uzunlukları (Çizelge 1) ve bağ açıları (Çizelge 2) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumunu incelenerek 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin yapısında bulunan fenil halkasındaki C-H bağ uzunlukları ile C-C bağ uzunluklarının literatürde kayıtlı verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki tüm C-H bağ uzunlukları 1.084 \AA , C-H bağ uzunlukları ise 1.397 \AA olarak ölçülmüştür (Fessenden ve Fessenden, 1986; İkizler, 1996). İlgili bileşiğinin yapısında bulunan fenil grubundaki C-H bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP 6-311G+(d,p) 1.103 \AA ve HF 6-311G+(d,p) 1.074 \AA olarak bulunmuştur. Fenil C-C bağ uzunlukları ortalamaları B3LYP ve HF temel setlerine göre sırasıyla 1.346 \AA ve 1.388 \AA olarak elde edilmiştir.



Şekil 1. 1 Bileşiğinin (6-311+G(d,p)) gaussian görünümü

Çizelge 1. Molekülün teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å⁰)

Bağ Uzunlukları		HF	B3LYP	Bağ Uzunlukları		HF	B3LYP
1	C1-N21	1.267	1.263	15	C6-O23	1.347	1.363
2	C1-S25	1.739	1.456	16	C7-C8	1.379	1.348
3	C1-S26	1.764	1.808	17	C7-24	1.333	1.376
4	C2-N20	1.272	1.270	18	C8-C9	1.393	1.342
5	C2-N22	1.381	1.270	19	C8-H14	1.072	1.102
6	C2-S25	1.739	1.470	20	C9-H15	1.076	1.104
7	C3-C4	1.463	1.349	21	C10-H17	1.079	1.113
8	C3-H12	1.083	1.104	22	C10-H18	1.086	1.113
9	C3-N22	1.264	1.267	23	C10-H19	1.086	1.113
10	C4-C5	1.403	1.345	24	C10-S24	1.401	1.409
11	C4-C9	1.377	1.344	25	H11-S26	1.331	1.343
12	C5-C6	1.366	1.345	26	H16-O23	0.941	0.971
13	C5-H13	1.075	1.103	27	N20-N21	1.362	1.252
14	C6-C7	1.412	1.350				

Çizelge 2. Molekülün bağ açıları (°)

Bağ Açları		HF	B3LYP	Bağ Açları		HF	B3LYP
1	N21-C1-S25	113.784	115.175	21	C8-C7-O24	125.075	124.886
2	N21-C1-S26	121.443	123.896	22	C7-C8-C9	120.373	122.296
3	S25-C1-S26	124.656	120.930	23	C7-C8-H14	120.434	120.990
4	N20-C2-N22	127.252	124.574	24	C9-C8-H14	119.193	116.714
5	N20-C2S-25	113.588	112.616	25	C4-C9-C8	120.528	121.012
6	N22-C2-S25	119.134	122.810	26	C4C-9-H15	120.278	120.785
7	C4-C3-H12	116.290	117.209	27	C8-C9-H15	119.194	118.203
8	C4-C3-N22	122.727	124.829	28	H17-C10-H18	109.300	108.089
9	H12-C3-N22	120.983	117.962	29	H17-C10-H19	109.302	108.103
10	C3-C4-C5	121.509	122.581	30	H17-C10-O24	105.994	107.752
11	C3-C4-C9	119.369	120.702	31	H18-C10-H19	109.651	111.958
12	C5-C4-C9	119.122	116.717	32	H18-C10O-24	111.251	110.397
13	C4-C5-C6	120.820	122.695	33	H19-C10-O24	111.253	110.395
14	C4-C5-H13	119.006	120.512	34	C2-N20-N21	113.336	111.271
15	C6-C5-H13	120.173	116.793	35	C1-N21-N20	113.411	108.474
16	C5-C6-C7	119.933	120.383	36	C2-N22-C3	117.748	124.899
17	C5-C6-O23	123.266	119.276	37	C6-O23-16	110.601	109.087
18	C7-C6-O23	116.801	120.340	38	C7-O24-C10	120.119	118.989
19	C6-C7-C8	119.224	116.896	39	C1-S25-C2	85.881	92.464
20	C6-C7-O24	115.702	118.218	40	C1-S26-H11	96.757	108.619

İnfrared Spektrum Analizi

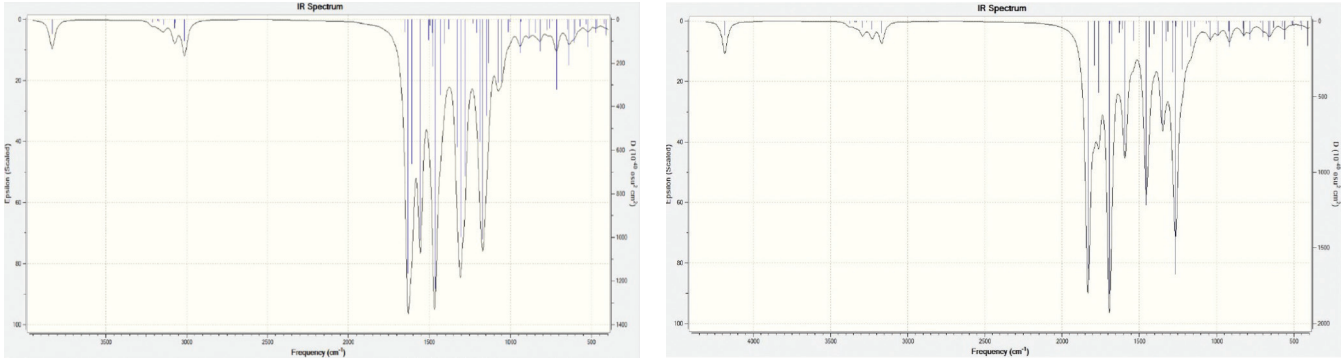
2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (**1**) B3LYP ve HF yöntemleri ve 6-311G+(d,p) temel setine göre teorik titreşim frekansları gaz fazında hesaplanmıştır. Hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. B3LYP ve HF'ye göre elde edilen değerler kullanılarak teorik IR spektrumları çizilmiş (Şekil 3) ve titreşim frekansları B3LYP/6-311G+(d,p) için 0.948 ve HF/6-311G+(d,p) metodu için 0.869 katsayıları ile çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik IR spektral değerleriyle deneysel

IR spektral değerleri mukayese edilip literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Lee, 1998; Beytur, 2014). Teorik olarak elde edilen titreşim verilerinin belirlenmesinde Veda4f programından yararlanılmıştır (Jamróz, 2004). 2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol bileşiminin düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıda olup 72 titreşimi vardır (Gans, 1971). İlgili bileşikte karbonil piki deneysel olarak 1743 cm^{-1} 'de görülürken teorik olarak karbonil (C=O) grubuna ait frekanslar B3LYP metodunda 1565 ve HF metodunda ise 1610 cm^{-1} olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3. Molekülün seçilmiş teorik frekans değerleri ve titreşim türleri

Titreşim türleri	Deneysel	Skalalı DFT	Skalalı HF
ν S ₂₆ C ₁ (21), δ S ₂₅ C ₁ N ₂₁ (15), τ S ₂₆ S ₂₅ N ₂₁ C ₁ (11)	399	399	405
τ O ₂₄ C ₆ C ₈ C ₇ (11), τ O ₂₃ C ₅ C ₇ C ₆ (10)	432	442	445
τ C ₁ N ₂₁ N ₂₀ C ₂ (55), δ O ₂₄ C ₇ C ₈ (13)	479	569	576
τ N ₂₁ N ₂₀ C ₂ N ₂₂ (11), τ C ₂ N ₂₂ C ₃ C ₄ (40), τ C ₁ N ₂₁ N ₂₀ C ₂ (39)	631	615	632
ν C ₇ C ₈ (10), δ S ₂₅ C ₁ N ₂₁ (11), C δ C ₉ C ₈ (17)	673	680	690
ν O ₂₄ C ₇ (32), τ H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₇ (14), δ N ₂₀ N ₂₁ C ₂ (16)	757	733	731
τ O ₂₄ C ₆ C ₈ C ₇ (12), τ H ₁₅ C ₉ C ₈ C ₇ (32)	786	775	806
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (12), τ H ₁₃ C ₅ C ₆ C ₇ (65)	811	840	871
τ H ₁₁ S ₂₆ C ₁ (79), τ H ₁₂ C ₃ N ₂₂ C ₂ (81)	863	887	915
τ C ₇ C ₈ C ₉ C ₄ (11), τ H ₁₅ C ₉ C ₈ C ₇ (45)	924	891	922
ν N ₂₁ N ₂₀ (21), ν S ₂₆ C ₁ (27), δ S ₂₅ C ₁ N ₂₁ (10), δ C ₁ N ₂₀ N ₂₁ (10)	1016	1019	1043
ν C ₆ C ₅ (12), ν C ₉ C ₈ (33), ν S ₂₅ C ₁ (10), δ H ₁₆ O ₂₃ C ₆ (12), δ H ₁₅ C ₉ C ₈ (15)	1051	1075	1071
δ H ₁₇ C ₁₀ H ₁₉ (14), δ H ₁₈ C ₁₀ H ₁₇ (38), τ H ₁₇ C ₁₀ O ₂₄ C ₇ (36)	1111	1108	1125
ν N ₂₂ C ₂ (20), δ H ₁₃ C ₅ C ₆ (16), δ N ₂₀ N ₂₁ C ₂ (16)	1215	1214	1185
ν C ₇ C ₈ (10), δ H ₁₆ O ₂₃ C ₆ (20), δ H ₁₃ C ₅ C ₆ (10), δ H ₁₅ C ₉ C ₈ (11)	1269	1256	1261
ν N ₂₂ C ₃ (10), δ H ₁₂ C ₃ N ₂₂ (64)	1342	1334	1352
ν C ₆ C ₅ (20), ν C ₉ C ₈ (12), ν C ₅ C ₄ (13), ν O ₂₃ C ₆ (32), δ H ₁₅ C ₉ C ₈ (11)		1355	1398
δ H ₁₇ C ₁₀ H ₁₉ (28), δ H ₁₈ C ₁₀ H ₁₇ (38), δ H ₁₉ C ₁₀ H ₁₈ (27)	1374	1388	1412
ν N ₂₁ C ₁ (23), ν N ₂₂ C ₂ (30)	1451	1424	1485
ν N ₂₂ C ₂ (33),	1506	1473	1487
ν C ₆ C ₅ (27), ν C ₄ C ₉ (27)	1671	1546	1574
ν N ₂₂ C ₃ (68), δ H ₁₂ C ₃ N ₂₂ (10)	1743	1565	1610
ν S ₂₆ H ₁₁ (100)	2555	2537	2519
ν C ₁₀ H ₁₈ (50), ν C ₁₀ H ₁₉ (45)	2623	2855	2784
ν C ₁₀ H ₁₈ (50), ν C ₁₀ H ₁₉ (50)	2743	2912	2840
ν C ₂ H ₁₂ (99)	2764	2915	2872
ν C ₅ H ₁₃ (99)	3015	3012	2938
ν C ₈ H ₁₄ (95)	3135	3046	2968
ν O ₂₃ H ₁₆ (100)	3242	3632	3679

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



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

NMR Spektral Analiz

Bu çalışmada, 2-(3-hidroksi-4-metoksiben-zilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için öncelikle en kararlı optimize edilmiş yapılar elde edilmiştir. Bu optimize yapılar sayesinde kimyasal kayma değerleri, HF ve B3LYP metotlarında GIAO NMR yaklaşımı (Wolinski, 1990)

ile 6-311G+(d,p) temel seti kullanılarak DMSO'da oluşturulmuştur (Çizelge 4). $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ Kimyasal kayma değerleri deneysel ve teorik olarak mukayese edilmiş ve aynı metod ve temel setlere göre DMSO çözücülü ortamda incelenen molekülün deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmüştür.

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

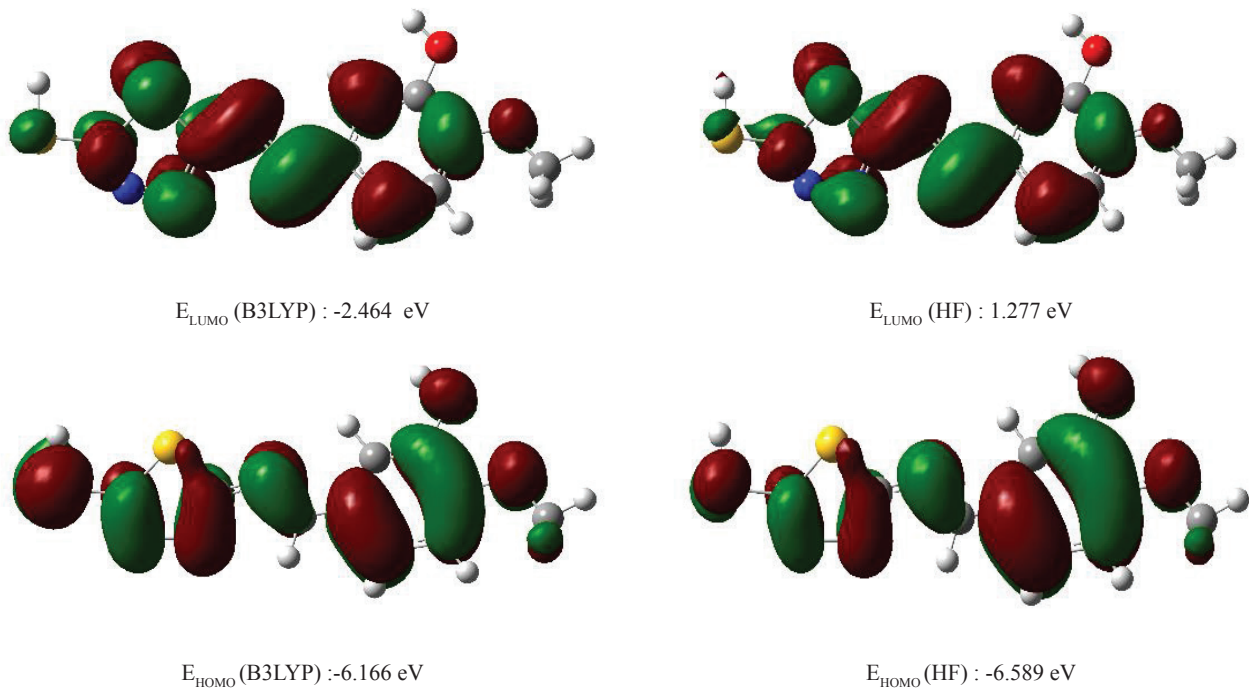
No	Deneysel	DFT/631d/DMSO	Fark/DMSO	HF/631d/DMSO	Fark/DMSO
C1	167,92	172,26	-4,34	174,53	-6,61
C2	191,34	185,31	6,03	187,07	4,27
C3	161,47	167,36	-5,89	180,88	-19,41
C4	124,30	132,66	-8,36	133,69	-9,39
C5	113,62	115,45	-1,83	122,97	-9,35
C6	147,00	152,34	-5,34	153,28	-6,28
C7	153,33	160,25	-6,92	163,40	-10,07
C8	111,58	114,62	-3,04	118,18	-6,60
C9	129,88	135,53	-5,65	143,30	-13,42
C10	55,78	56,40	-0,62	54,63	1,15
H11	13,21	4,86	8,35	4,01	9,20
H12	9,78	9,21	0,57	9,03	0,75
H13	7,69	7,87	-0,18	7,69	0,00
H14	7,11	7,03	0,08	6,60	0,51
H15	7,28	7,48	-0,20	7,40	-0,12
H16	9,58	4,64	4,94	3,73	5,85
H17	3,88	3,87	0,01	3,16	0,72
H18	3,88	3,92	-0,04	3,16	0,72
H19	3,88	4,27	-0,39	3,61	0,27

Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

HOMO enerjisi bu kimyasal reaksiyonlarda elektron verme eğilimi (π -donor), LUMO enerjisi ise elektron alma eğilimi (π -acceptor) olarak tanımlanır (Fukui, 1982) (Şekil 5). Moleküle 6-311G+(d,p) difüze ve polarize temel seti uygulanarak B3LYP ve HF yöntemleriyle elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjilerinden moleküler parametreler (I; İyonlaşma potansiyeli, A; elektron ilgisi, η ; moleküler sertlik, S; moleküler yumuşaklık

ve χ ; elektronegatiflik), toplam enerjiler, dipol moment ve Mulliken atomik yük (Mulliken, 1955) yük değerleri belirlenmiştir (Çizelge 5 ve 6).

Ayrıca, molekülün dipol momentler ve çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar ΔE enerjileri değerleri bulunduktan sonra çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebiliteleri, hiperpolarizebiliteler değeri hesaplanmıştır (Çizelge 7).



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

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

Elektronik Özellik	B3LYP	HF
I; İyonlaşma Potansiyeli (kcal.mol ⁻¹)	142.20	194.94
A; Elektron İlgisi (kcal.mol ⁻¹)	56.81	-29.44
η ; Moleküler Sertlik (kcal.mol ⁻¹)	42.70	112.19
S; Moleküler Yumuşaklık (kcal.mol ⁻¹)	0.0234	0.0089
χ ; elektronegatiflik (kcal.mol ⁻¹)	99.50	82.75
Pi; Kimyasal potansiyel	-99.50	-82.75
Toplam Enerji (a.u.)	-1497.75	-1492.16
ΔE ; Enerji Boşluğu (eV)	3.702	7.866

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

	HF	B3LYP		HF	B3LYP		HF	B3LYP
C1	-0.494	-0.094	C10	-0.169	-0.220	H19	0.132	0.150
C2	0.276	0.180	H11	0.052	0.052	N20	-0.471	-0.247
C3	0.369	0.193	H12	0.154	0.126	N21	0.326	0.128
C4	0.603	0.334	H13	0.135	0.128	N22	-0.034	0.208
C5	0.121	0.346	H14	0.141	0.128	O23	-0.370	-0.255
C6	-0.810	-0.619	H15	0.131	0.126	O24	-0.308	-0.173
C7	0.123	-0.045	H16	0.269	0.261	S25	0.536	0.127
C8	-0.048	-0.142	H17	0.151	0.167	S26	-0.351	-0.363
C9	-0.623	-0.645	H18	0.131	0.149			

Çizelge 7. Molekülün (B3LYP/6-311+G(d,p) (a) ve HF/6-311+G(d,p) (b)) hesaplanan dipol moment, polarizabilite ve hiperpolarizabilite değerleri

	B3LYP	HF		B3LYP	HF
μ_x	-3.5984 debye	-3.1388 debye	β_{xxx}	-2361.58 a.u.	-1715.14 a.u.
μ_y	1.5092 debye	1.6152 debye	β_{xyy}	-125.85 a.u.	-96.75 a.u.
μ_z	0.9581 debye	0.0187 debye	β_{yyy}	-9.83 a.u.	11.34 a.u.
μ_{Toplam}	4.0179 debye	3.5300 debye	β_{yyy}	-137.92 a.u.	-119.67 a.u.
α_{xx}	61.999 a.u.	45.308 a.u.	β_{xxx}	76.32 a.u.	28.24 a.u.
α_{yy}	27.782 a.u.	23.502 a.u.	B_{yyz}	-13.01 a.u.	-18.24 a.u.
α_{zz}	15.693 a.u.	15.024 a.u.	B_{yyz}	17.38 a.u.	1.94 a.u.
α	34.491x10 ⁻²⁴ esu	27.945x10 ⁻²⁴ esu	β_{zzz}	-90.96 a.u.	-54.07 a.u.
$\Delta\alpha$	42.176x10 ⁻²⁴ esu	27.060x10 ⁻²⁴ esu	β_{yzz}	-40.22 a.u.	-36.36 a.u.
β_x	-2683 a.u.	-2073 a.u.	B_{zzz}	62.80 a.u.	54.91 a.u.
β_y	-2544 a.u.	-2116 a.u.	β	20.806x10 ⁻³⁰ esu	3.046x10 ⁻³⁰ esu
β_z	1309 a.u.	712 a.u.			

SONUÇLAR

2-(3-Hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (1) molekülünün geometrik, IR ve NMR gibi spektroskopik özellikleri ve elektronik özellikleri teorik olarak B3LYP/6-311G+(d,p) ve HF/6-311G+(d,p) difüze ve polarize temel setleri kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle molekülün en kararlı yapısının bulunabilmesi amacıyla, gaz fazı geometri optimizasyonu öncelikle MM2 yöntemi ve onu takip eden yarı empirik PM3 kendi içinde tutarlı moleküler orbital metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra daha ileri geometri optimizasyonu B3LYP/6-

311G+(d,p) düzeyleri kullanılarak elde edilmiştir. Optimize yapıdan yola çıkarak molekülün titreşim frekansları hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekansa rastlanmamış olması yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları uygun uyum faktörleriyle çarpılıp teorik IR değerleri ile deneysel olarak elde edilen IR değerleri mukayese edilerek teorik bulguların deneysel verilerle ve literatürdeki benzer bileşiklerle ilgili yapılan benzer çalışmalarda elde edilen değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

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

daha düşük olduğu görölmüştür. Ayrıca, hesaplanan HOMO-LUMO enerji farkları ve bu enerji farklarından moleküler parametreler (İyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler sertlik, moleküler yumuşaklık ve elektronegatiflik) ve Mulliken atomik yük değerleri belirlenmiştir.

Bu çalışmada son olarak, 2-(3-hidroksi-4-metoksibenzilidenamino)-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (1) bileşiminin çizgisel olmayan optik özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Lineer olmayan optik özellik gösteren bileşiklerde üre referans olarak kullanılmaktadır. Ürenin hiperpolarizabilite değeri 0.77×10^{-30} esu olarak bilinmektedir (Zyss, 1994). İlgili molekülün üreden daha yüksek hiperpolarizabilite değerine sahip olduğu görölmüştür.

KAYNAKLAR

- Apaydın F, 1991. Magnetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi, 3: 6-8.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchangeenergy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 3098-3100.
- Beytur M, 2014. Bazı yeni beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 709s.
- Dani RK, Bharty MK, Kushawaha, SK, Prakash O, Singh RK, Singh NK, 2013. Hydration process as an activation of trans- and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 26 (9): 907-914.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- El-Gohary NS, Shaaban MI, 2013. Synthesis, antimicrobial, antiquorum-sensing, antitumor and cytotoxic activities of new series of fused [1,3,4]thiadiazoles, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 63: 185-195.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli CJ, Ochterski W, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox D J, 2009. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Fessenden RJ, Fessenden JS, 1986. "Organic Chemistry", Third Edition, Brooks, Cole Publishing Company, California.
- Fukui K, 1982, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science*, 747-754.
- Gans P, 1971. Vibrating molecules. Chapman and Hall, 18-59.
- Gökçe H, Akyıldırım O, Bađçeli S, Yüksek H, Gürsoy Kol O, 2014. The 1-acetyl-3-methyl-4-[3-methoxy-4-(4-methylbenzoxy)benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecule investigated by a joint spectroscopic and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1056-1057: 273-284.
- Gümüş PH, Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015. 4-(Metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3: 303-311.
- Gür M, Muđlu H, Çavuş MS, Güder A, Sayın HS, Kandemirli F, 2017. Synthesis, characterization, quantum chemical and evaluation of antioxidant properties of 1,3,4-thiadiazole derivatives including 2- and 3-methoxy cinnamic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1134: 40-50.
- İkizler AA, 1996. Organik Kimyaya Giriş, Dördüncü Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon, Türkiye, 398s.
- Jamróz MH, 2004. Vibrational energy distribution analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- Kaczor AA, Pitucha M, Karczmarzyk Z, Wysocki W, Rzymowska J, Matosiuk D, 2013. Structural and molecular docking studies of 4-benzyl-3-[(1-methylpyrrol-2-yl)methyl]-4,5-dihydro-1h-1,2,4-triazol-5-one with anticancer activity. *Medicinal Chemistry*, 9 (3): 313-328.
- Lee C, Yang W, R. Parr G, 1998. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 785-789.
- Lee SY, 1998. Molecular structure and vibrational spectra of biphenyl in the ground and the lowest triplet states. *Density Functional Theory Study*, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 19(1): 93-98.

- Li P, Shi L, Gao MN, Yang X, Xue W, Jin LH, Hu DY, Song BA, 2015. Antibacterial activities against rice bacterial leaf blight and tomato bacterial wilt of 2-mercapto-5-substituted-1,3,4-oxadiazole/thiadiazole derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(3): 481-484.
- Luszczki JJ, Karpińska M, Matysiak J, Niewiadomy A, 2015. Characterization and preliminary anticonvulsant assessment of some 1,3,4-thiadiazole derivatives. *Density Functional Theory Study, Pharmacological Reports*, 67 (3): 588-592.
- Merrick JP, Moran D, Radom L, 2007. An Evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(45): 11683-11700.
- Mulliken RS, 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-1840.
- Polkam N, Kummari B, Rayam P, Brahma U, Naidu VGM, Balasubramanian S, Anireddy JS, 2017. Synthesis of 2,5-Disubstituted-1,3,4-oxadiazole Derivatives and Their Evaluation as Anticancer and Antimycobacterial Agents, *Medicinal Chemistry & Drug Discovery*, 2: 5492-5496.
- Preat J, Jacquemin D, Wathélet V, Andre JM, Parpete EA, 2006. TD-DFT Investigation of the UV Spectra of Pyranone Derivatives, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (26): 8144-8150.
- Ragab FA, Heiba HI, El-Gazzar MG, Abou-Seri SM, El-Sabbagh WA, El-Hazek RM, 2016. Anti-inflammatory, analgesic and COX-2 inhibitory activity of novel thiadiazoles in irradiated rats, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 166: 285-300.
- Romano E, Ladetto MF, Brandán SA, 2013. Structural and vibrational studies of the potential anticancer agent, 5-difluoromethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino by DFT calculations, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1011: 57-64.
- Shahcheragh, S. M., Habibi, A., Khosravi, S. 2017. Straightforward synthesis of novel substituted 1,3,4-thiadiazole derivatives in choline chloride-based deep eutectic solvent, *Tetrahedron Letters* 58, 855-859.
- Shokhmkar M, Raissi H, Mollania F, 2014. Molecular structure, conformational stability, energetic and intramolecular hydrogen bonding in ground, and electronic excited state of 3-mercapto propeneselenal. *Structural Chemistry*, 25 (4): 1153-1164.
- Tamer Ö, Avcı D, Atalay Y, 2015. The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136: 644-650.
- Thanigaimani K, Khalib NC, Temel E, Arshad S, Razak IA, 2015. Hydration process as an activation of trans- and cisplatin complexes in anticancer treatment. DFT and ab initio computational study of thermodynamic and kinetic parameters. *Journal of Molecular Structure*, 1099: 246-256.
- Toledo TA, Costa RC, Al-Maqtari HM, Jamalis J, Pizani PS, 2017. Temperature dependence of the Raman spectrum of 1-(4-chlorophenyl)-3-(2-thienyl)prop-2-en-1-one. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 180: 9-17.
- Turhan Irak Z, Gümüş S, 2017. Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7):80-89.
- Uğurlu G, Yüksek H, Beytur M, Necefoğlu H, 2016. Theoretical molecular structure, NLO, NMR and HOMO-LUMO analysis of isonicotinic acid (ortho-, meta- and para-hydroxybenzylidene)-hydrazides. *International Journal of Thales Natural Sciences*, 1(2): 1-9.
- Wolinski K, Hilton JF, Pulay P, 1990. *Journal of the American Chemical Society*, 112: 8251.
- Yusuf M, Khan RA, Ahmed B, 2008. Syntheses and anti-depressant activity of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16: 8029-8034.
- Yüksek H, Çakmak İ, Sadi S, Alkan M, 2005. Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts. *International Journal of Molecular Sciences*, 6: 219-229.
- Zarei M, 2017. One-pot synthesis of 1,3,4-thiadiazoles using Vilsmeier reagent as a versatile cyclodehydration agent, *Tetrahedron*, 73: 1867-1872.
- Zyss J, 1994. *Molecular Non linear Optics: materials, physics and devices*, Academic Press, Boston.