



## 3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol Molekülünün DFT(B3LYP/B3PW91)/HF ile Spektroskopik, Geometrik, Termodinamik ve Elektronik Analizi

Gül Kotan<sup>1\*</sup>, Haydar Yüksek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, KMYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kars, Türkiye (ORCID: 0000-0002-4507-9029)

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye (ORCID: 0000-0003-1289-1800)

(İlk Geliş Tarihi 5 Kasım 2019 ve Kabul Tarihi 13 Aralık 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.643080)

**ATIF/REFERENCE:** Kotan, G. & Yüksek, H. (2019). 3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol Molekülünün DFT(B3LYP/B3PW91)/HF ile Spektroskopik, Geometrik, Termodinamik ve Elektronik Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (17), 933-943.

### Öz

3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol bileşiğinin moleküler geometrik optimizasyonu 6-311G(d,p) ve 3-21G temel setinde DFT(B3LYP, B3PW91)/ HF metodları kullanılarak elde edilmiştir. Böylece, bileşiğin en kararlı geometrik şekli çeşitli metod ve setlerle bulunmuştur. Deneysel spektral incelenmeler FT-IR değerleri ve <sup>1</sup>H/ <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geometrik yapı analizleri (bağ açıları, bağ uzunlukları), Proton/ Karbon NMR kimyasal kaymaları, termodinamik parametreler, HOMO-LUMO analizleri, elektronik özellikler, mulliken yükleri, titreşimsel dalgalanmalar, dipol momenti, başlıca molekülünün toplam enerjisi "Gaussian 09W" paket programı kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, GaussView5.0 programında değerlendirilmiştir. Hesaplamalı IR verileri Veda4f programında belirlenmiş ve bu harmonik titreşim frekansları belirli faktörler ile ölçeklendirilmiştir. Deneysel değerler literatürden alınmıştır. Deneysel spektral değerler hesaplanan IR verileri ile karşılaştırılmıştır. Proton Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) ve Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>13</sup>C-NMR) spektral değerleri, gaz fazında ve DMSO çözücüsünde GIAO yöntemine göre hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel proton / karbon nmr verileriyle karşılaştırılmış ve sonuçlara göre regresyon analizi yapılmıştır. Ayrıca farklı yöntemlerle elde edilen ve fonksiyonel olan teorik sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bundan başka, HOMO-LUMO enerji hesaplamaları ile kimyasal sertlik ( $\eta$ ), elektronegatiflik ( $\chi$ ), iyonlaşma potansiyeli (I), kimyasal yumuşaklık ( $\sigma$ ), elektron ilgisi (A) gibi parametreler belirlenmiştir. Elektron yoğunluğu moleküler yüzeyler, elektron spin potansiyeli (ESP), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), toplam yoğunluk ve kontur haritaları belirlenmiştir. Böylece farklı metodlar, fonksiyonlar ve setler ile molekülün tüm teorik parametreleri hesaplanmıştır. Sonuçta bu veriler karşılaştırılmış ve en uygun yöntem ve set bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** 1,2,4-Triazol, B3LYP, B3PW91, HOMO-LUMO, GIAO.

## Spektroscopic, Geometric, Thermodynamic and Electronic Analysis with DFT(B3LYP/B3PW91)/HF of 3-Phenyl-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole Molecule

### Abstract

The molecular geometric optimization of 3-Phenyl-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole compound was obtained using DFT(B3LYP, B3PW91)/ HF methods at the 6-311G(d,p) and 3-21G basis sets. Thus, the most stable geometric conformer of the compound was found by various methods and sets. The experimental spectral investigations were performed using FT-IR values and <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR chemical shifts. Geometric structure analyses (bond angles, bond lengths), Proton/Carbon NMR chemical shifts, thermodynamic parameters, HOMO-LUMO analyses, electronic properties, mulliken charges, vibrational wavenumbers, dipole moment, total energy

\* Sorumlu Yazar: Kafkas Üniversitesi, KMYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kars, Türkiye ORCID: 0000-0002-4507-9029, [gulkemer@hotmail.com](mailto:gulkemer@hotmail.com)

of the title molecule were calculated using Gaussian 09W software package. The results were improved at the GaussView5.0 program.

Computation IR data was determined at the Veda4f program and these harmonic vibrational frequencies were scaled with definite factor. Experimental data obtained from the literature. The experimental spectral values were compared with computed IR data. Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) and Carbon-13 Nuclear magnetic Resonance ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) spectral values was calculated in gas phase and in DMSO solvent according to GIAO method. These values were compared with experimental proton/carbon NMR data and regression analysis were performed according to the results. Also, the theoretical results obtained with different methods and functional were compared with each other. Furthermore, parameters such as chemical hardness ( $\eta$ ), electronegativity ( $\chi$ ), ionization potential (I), chemical softness ( $\sigma$ ), electron affinity (A) were determined with HOMO-LUMO energies calculations. The molecular surfaces such as the electron density, the electron spin potential (ESP), molecular electrostatic potential (MEP), the total density and contour maps were designated. Thus, all theoretical parameters of molecule were calculated with different methods, functionals and sets. In the result, these data were compared and the most appropriate method and set were found.

**Keywords:** 1,2,4-Triazole, B3LYP, B3PW91, HOMO-LUMO, GIAO.

## 1. Giriş

3,5-Disübstitüe-1,2,4-triazol bileşiklerin sentezi için genel metod, alkilhidrazinler ile imin esterlerin kondenzasyonudur (Postovskii & Vereshchagina, 1954; Brown & Polya, 1962) Aril sübstütientlerini taşıyan 1,2,4-triazol türevleri, alkil gruplarını taşıyanlara nazaran daha kararlıdır ve reaksiyona girme yatkınlıkları daha fazladır. 1,2,4-Triazol içeren Schiff bazları ilaç ve koordinasyon kimyası için önemli bileşiklerdir ve antibiyotik, antitümör, antipsikolojik, antiallerjik gibi bazı önemli ilaçların sentezinde başlatıcı madde olarak kullanılmışlardır (Barton & Ollis, 1979; Ingold, 1969; Layer, 1963). Ayrıca, günümüzde bilinen antifungal ajanların (Patel & Park, 2014) yapısında 1,2,4-triazol taşıyan moleküller vardır bu yapılar tarımsal mantarların tedavisinde etkindir ve bu amaç için 1,2,4-triazol türevleri birçok sebze ve mahsülün üretimini arttırmak için kullanılır (Fletcher ve ark., 2010). Ek olarak, antibakteriyel (Mari ve ark., 2008) antikanser (Krzysztof ve ark., 2008) antiinflammatör (Tozkoparan ve ark., 2007), antioksidan (Yüksek ve ark., 2011) aktivite de gösterirler ve anastrozole (Buzdar, 2002; Wellington & Faulds, 2002) estazolam (Vogel & Morris, 1992; Cohn ve ark., 1992) ribavirin (Hong & Cameron, 2002; Rockstroh, 2002; Graci, 2002) triazolam (Kanamitsu ve ark., 2000; Lobo & Greene, 1997) gibi önemli ilaçların yapılarında 1,2,4-triazol halkası bulunmaktadır. Bundan başka boya ve plastik endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Casaszar ve ark., 1985; Sheikhshoae & Sharif, 2006). Bu yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı 1,2,4-triazol türevlerinin dizaynı ve sentezi giderek artmıştır. 1,2,4-Triazol bileşiklerini içeren birçok çalışma mevcuttur. Bu bileşiklerin metal kompleksleri, eczacılık, tıp ve biyolojik sistemlerde yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve oksidasyon, epoksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite sergilemişlerdir (Prakash & Adhikari, 2011; Gupta & Sutar, 2008; Jia & Li, 2014; Himeda ve ark., 2003; Cozzi, 2004).

Son yıllarda, hesaplamalı kimyanın gelişmesi ve moleküler modellemeye duyulan ihtiyacın artmasıyla teorik hesaplama metotları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. 1,2,4-Triazol bileşiklerinin de teorik tüm parametreleri incelenmiştir (Pokharia ve ark., 2017; Yüksek ve ark., 2017; Kotan & Yüksek, 2016; Karunakaran & Balachandran, 2012; Suvitha ve ark., 2014). Bunun için Kuantum kimyası hesaplamalarının temelini oluşturan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Hatree Fock (HF) yöntemlerinden yararlanılmıştır (Frisch ve ark., 2009; Wolinski ve ark., 1990). Üç parametrelili değiş tokuş-korelasyon fonksiyonu olan Perdew ve Wang (PW91) ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu (B3LYP), elektron yoğunluğunu hesaplamayı hedefleyen DFT metodunun fonksiyonlarıdır (Becke, 1988; Becke, 1993; Lee ve ark., 1988; Perdew, 1986a; Perdew, 1992). Daha detaylı ve güvenilir sonuçlar sağlayan 6-311G(d,p) ve daha kısa sürede sonuçlanan 3-21G gibi temel setler ile hesaplama yapılmaktadır. Seçilen yöntemler ve setler ile bir molekülün yapısal özelliklerini, geometrisini, iç enerjisini, spektroskopik özelliklerini, elektronik ve termodinamik özelliklerini belirlemek mümkündür.  $^{13}\text{C}/^1\text{H-NMR}$  ve IR spektral verileri (Wolinski ve ark., 1990) teorik olarak aynı yöntem ve metodlar ile hesaplanarak, literatürden (Bahçeci ve ark., 2005) alınan deneysel spektral veriler ile karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Deneysel

#### *3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol Deneysel Spektral Verileri*

Reaksiyon sıcaklığı: 200-205  $^{\circ}\text{C}$ , Verim: 2.00 g (%90), E.n: 236-37  $^{\circ}\text{C}$ ; IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3180 (NH), 1615-1595 (C=N), 755, 695 (monosübstitüe benzen);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ : 7.35-8.50 (m, 9H, Ar-H), 14.30 (s, 1H, NH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ : 121.60, 127.52, 127.98, 129.40, 129.77, 130.68, 133.60, 135.00, 140.90, 151.92, 154.70 (Ar-C), 158.20, 160.71 (Triazol-C).

### 2.2. Hesaplama Detayları

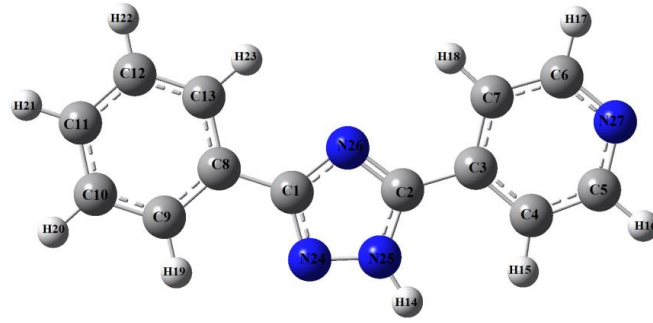
Sentezi gerçekleştirilmiş bir molekülün deneysel verilerini destekler nitelikte olan bu çalışma da, tüm hesaplamalar çok sayıda metod ve temel set seçeneğine sahip olan Gaussian 09W paket programı ile gerçekleştirilmiştir. DFT(B3LYP, B3PW91) ve HF metodlarıyla 6-311G(d,p) ve 3-21G baz setleri kullanılarak molekülün geometrik, elektronik, spektroskopik ve termodinamik

parametreleri hesaplanmıştır (Frisch ve ark., 2009; Wolinski ve ark., 1990). Bu aşamada öncelikle, molekülün düşük enerjili, en kararlı üç boyutlu yapısına ulaşmak gereklidir bunun için "Gaussview 5.0" programında (Dennington ve ark., 2009) molekül çizilmiştir ve Gaussian 09W programında seçtiğimiz metod ve temel set ile molekül optimize edilmiştir. Bu en kararlı yapıdan yola çıkarak tüm hesaplamalar yapılmıştır. Karbon ve proton NMR kimyasal kayma değerleri değerleri GIAO metodu ile gaz fazında ve çözücü (DMSO) varlığında hesaplanmış deneysel veriler ile karşılaştırılarak regrasyon analizleri yapıp grafikleri çizilmiştir. Yine yapı aydınlatılmasında yaygın bir analiz yöntemi olan IR harmonik titreşim frekans değerleri "Veda4F" programı ile hesaplanmıştır (Jamróz, 2004). Elde edilen veriler her metod ve set için belirlenmiş olan skala faktörleri ile çarpılarak skalalı değerlere ulaşılmıştır (Merrick, 2007). Titreşim frekans değerleri kullanılarak teorik IR spektrumları oluşturulmuştur ve deneysel spektrumlar ile karşılaştırılmıştır. Başlıca molekülün geometrik özellikleri (bağ uzunluğu, açısı), elektronegativite ( $\chi$ ), toplam enerji, atomik yükler, dipol moment ( $\mu$ ), kimyasal sertlik ( $\eta$ ) ve yumuşaklık (S), iyonlaşma potansiyeli (I), enerji farkı ( $\Delta E_g$ ), dönme sabitleri, entropi değerleri, termal enerjisi ve termal kapasitesi gibi özellikleri DFT(B3LYP, B3PW91) ve HF yöntemi ile 6-311G(d,p) ve 3-21G farklı iki temel setde hesaplanmıştır. Ayrıca moleküler elektron potansiyel (MEP), yüzey haritaları (elektron potansiyeli ve elektron yoğunluk potansiyeli), toplam yoğunluk gibi yüzey şekilleri belirlenmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Geometri Optimizasyonu

Molekülün geometrik optimizasyonu, gaz ortamında ve temel halde atomların düşük enerjili en kararlı konumlarıdır. Molekülün optimizasyonu DFT(B3LYP, B3PW91) ve HF metodlarıyla 6-311G(d,p) ve 3-21G baz setleri kullanılarak elde edilmiştir ve Şekil.1' de gösterilmiştir. Optimize Gauss-view görüntüsünden geometrik özellikler (bağ açısı ve bağ uzunluğu) bulunmuştur. Bağ uzunlukları ve bağ açılarının literatürde kayıtlı veriler ile kıyaslaması yapılmıştır. DFT (B3LYP, B3PW91), HF için sırası ile 6-311G(d,p)/3-21G setlerine göre hesaplanan C1-N24; C1-N26; C2-N25; C2-N26; C5-N27; C6-N27 bağ uzunlukları 1.331, 1.329,1.296/ 1.347, 1.347, 1.307; 1.365, 1.360, 1.357/ 1.384, 1.381, 1.375; 1.357, 1.353, 1.332/1.367, 1.364, 1.345; 1.323, 1.320, 1.298/ 1.339, 1.338, 1.309; 1.337, 1.334, 1.320/ 1.353,1.351, 1.332; 1.335, 1.332, 1.317/ 1.349,1.347, 1.328 Å olarak bulunmuştur ve Tablo 1'de gösterilmiştir. Literatüre kayıtlı bağ uzunlukları ise C=N; 1,27 Å ve C-N; 1.47 Å'dur. Ayrıca literatürdeki veriler ile kıyaslanacak bir başka bağ uzunlukları ise benzen halkasındaki C-C ve C-H uzunluklarıdır. Moleküldeki benzen halkasının C-C bağ uzunlukları ortalama değerleri B3LYP, B3PW91 ve HF için 6-311G(d,p)/ 3-21G setlerine göre sırası ile 1.39, 1.39, 1.38/ 1.39, 1.39, 1.38 olarak; C-H ortalama bağ uzunluğu ise 1.083, 1.084, 1.074/ 1.082, 1.083, 1.074 Å olarak hesaplanmıştır. Literatürde benzen halkasındaki bağ uzunlukları C-C; 1.39 Å ve C-H; 1.08 Å olarak ölçülmüştür. Bağ uzunlukları verileri kendi aralarında metodlara göre değerlendirildiğinde 6-311G(d,p) ve 3-21G setlerinin her ikisinde DFT fonksiyonları B3LYP, B3PW91 ile hesaplanan bağ uzunluk değerleri kendi aralarında ve literatürle uyumludur.



Şekil 1. Bileşiğin B3PW91/6-311G(d,p) seviyesine göre optimize yapı geometrisi

**Tablo 1.** Bileşiğin B3LYP, B3PW91 ve HF 6-311G(d,p)/ 3-21G temel setleri ile hesaplanmış bağ uzunlukları ( $A^0$ )

Bağ Uzunlukları	6-311G(d,p)			3-21G		
	B3LYP	B3PW91	HF	B3LYP	B3PW91	HF
C(1)-C(8)	1.496	1.465	1.476	1.459	1.456	1.461
C(1)-N(24)	1.331	1.329	1.296	1.347	1.347	1.307
C(1)-N(26)	1.365	1.360	1.357	1.384	1.381	1.375
N(24)-N(25)	1.348	1.339	1.337	1.404	1.397	1.391
N(25)-C(2)	1.357	1.353	1.332	1.367	1.364	1.345
C(2)-N(26)	1.323	1.320	1.298	1.339	1.338	1.309
N(25)-H(14)	1.007	1.007	0.991	1.010	1.010	0.992
C(2)-C(3)	1.463	1.460	1.475	1.457	1.455	1.462
C(3)-C(4)	1.398	1.396	1.386	1.403	1.401	1.386
C(4)-H(15)	1.081	1.082	1.071	1.081	1.082	1.068
C(4)-C(5)	1.389	1.387	1.382	1.390	1.389	1.379
C(5)-H(16)	1.086	1.087	1.075	1.083	1.084	1.369
C(5)-N(27)	1.337	1.334	1.320	1.353	1.351	1.332
N(27)-C(6)	1.335	1.332	1.317	1.349	1.347	1.328
C(6)-H(17)	1.086	1.087	1.076	1.084	1.085	1.069
C(6)-C(7)	1.391	1.389	1.383	1.393	1.392	1.382
C(7)-H(18)	1.084	1.085	1.074	1.083	1.084	1.070
C(3)-C(7)	1.399	1.396	1.386	1.401	1.400	1.385
C(8)-C(9)	1.399	1.397	1.387	1.401	1.399	1.386
C(9)-H(19)	1.082	1.083	1.073	1.082	1.083	1.069
C(9)-C(10)	1.391	1.389	1.384	1.393	1.392	1.382
C(10)-H(20)	1.084	1.085	1.075	1.083	1.084	1.071
C(10)-C(11)	1.393	1.391	1.383	1.397	1.396	1.384
C(11)-H(21)	1.084	1.085	1.075	1.083	1.084	1.071
C(11)-C(12)	1.394	1.392	1.386	1.398	1.397	1.385
C(12)-H(22)	1.084	1.085	1.075	1.083	1.084	1.071
C(12)-C(13)	1.389	1.387	1.381	1.392	1.391	1.381
C(13)-H(23)	1.082	1.084	1.073	1.082	1.084	1.070
C(13)-C(8)	1.401	1.398	1.390	1.402	1.400	1.387

**Tablo 2.** Bileşiğin B3LYP, B3PW91 ve HF 6-311G(d,p)/ 3-21G temel setleri ile hesaplanmış bağ açıları ( $^{\circ}$ )

Bağ Açılı	6-311G(d,p)			3-21G		
	B3LYP	B3PW91	HF	B3LYP	B3PW91	HF
N(24)-C(1)-N(26)	113.791	113.882	113.647	114.055	114.055	113.129
N(24)-N(25)-C(2)	110.802	110.945	110.061	110.353	110.485	109.441
N(24)-N(25)-H(14)	119.352	119.361	119.961	118.838	118.740	119.339
H(14)-N(25)-C(2)	129.846	129.694	129.978	130.809	130.775	131.220
N(25)-C(2)-C(3)	125.277	125.316	125.125	126.151	126.267	125.937
N(26)-C(2)-C(3)	126.080	126.027	125.542	124.854	124.754	124.905
N(25)-C(2)-N(26)	108.643	108.657	109.333	108.995	108.979	109.158
N(24)-C(1)-C(8)	122.795	122.680	123.347	123.084	123.034	124.137
N(26)-C(1)-C(8)	123.415	123.438	123.006	122.861	122.912	122.734
C(1)-C(8)-C(9)	120.069	120.020	120.049	119.664	119.601	119.657
C(1)-C(8)-C(13)	120.601	120.567	120.482	120.509	120.490	120.430
C(8)-C(9)-H(19)	118.961	118.909	119.345	118.601	118.604	119.022
H(19)-C(9)-C(10)	120.820	120.914	120.463	121.436	121.470	121.037
H(20)-C(10)-C(11)	120.052	120.055	120.109	120.002	120.014	120.066
C(10)-C(11)-H(21)	120.148	120.136	120.134	120.080	120.074	120.065
H(21)-C(11)-C(12)	120.117	120.109	120.086	120.040	120.035	120.025
H(22)-C(12)-C(13)	119.709	119.714	119.735	119.826	119.817	119.814
C(12)-C(13)-H(23)	120.596	120.663	120.336	121.020	121.036	120.725
H(23)-C(13)-C(8)	119.191	119.166	119.447	119.016	119.049	119.299
C(2)-C(3)-C(4)	119.556	119.410	119.440	118.583	118.415	118.619
C(2)-C(3)-C(7)	122.887	122.983	122.572	123.191	123.299	122.693
C(3)-C(4)-C(5)	118.805	118.741	118.430	118.872	118.822	118.656
C(3)-C(4)-H(15)	119.799	119.739	120.392	119.087	119.066	119.619
H(15)-C(4)-C(5)	121.396	121.520	121.179	122.041	122.111	121.724
C(4)-C(5)-N(27)	123.980	124.046	123.790	123.401	123.437	122.627
C(4)-C(5)-H(16)	120.015	119.988	119.977	120.233	120.232	120.638
H(16)-C(5)-N(27)	116.005	115.966	116.233	116.366	116.330	116.735
C(5)-N(27)-C(6)	116.896	116.846	117.582	117.272	117.243	118.771
N(27)-C(6)-H(17)	116.170	116.123	116.394	116.522	116.468	116.882
N(27)-C(6)-C(7)	123.856	123.941	123.633	123.417	123.482	122.568
C(6)-C(7)-H(18)	119.051	119.050	119.099	119.523	119.486	119.491
H(18)-C(7)-C(3)	122.044	122.131	122.324	121.666	121.785	121.820

### 3.2. Mulliken Atom Yük Verileri

Molekülün atomlarının mulliken yük değerleri B3LYP ,B3PW91 ve HF metodları ve 6-311G(d,p) ve 3-21G farklı iki temel set ile hesaplanmıştır. Muliken atom yük verileri ile dipol moment değerleri elde edilmiştir. DFT(B3LYP, B3PW91) ve HF 6-311G(d,p)/

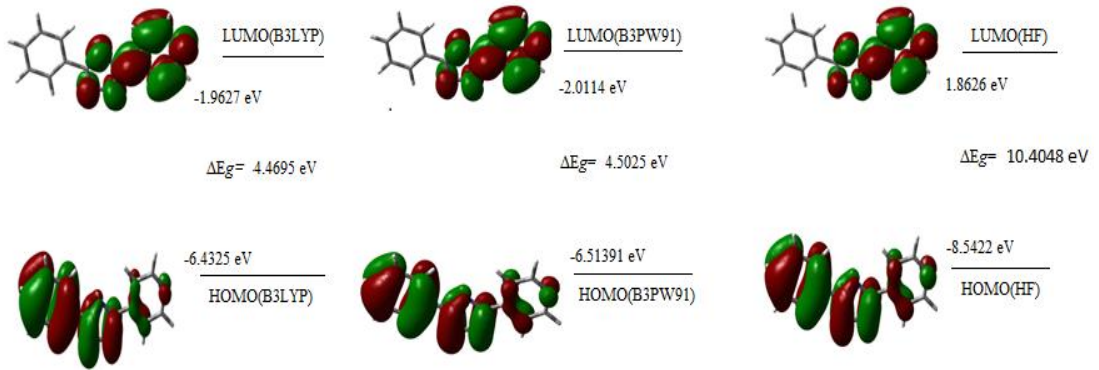
3-21G ile hesaplama sonuçlarına göre moleküldeki N24, N25, N26, N27 elektronegatif atomlarının mulliken atomik yükleri negatif, moleküldeki tüm protonların mulliken yükleri her iki yöntem ve metoda göre pozitif olarak hesaplanmıştır. Ayrıca "C1, C2, C5, C6" atomları tüm metod ve setlerde pozitif mulliken yük değerindeyken, diğer karbon atomları negatif değerde bulunmuştur. Bunun nedeni, C1, C2 atomlarına komşu iki tane elektronegatif azot atomu , C5, C6 atomlarına komşu bir tane elektronegatif azot atomu vardır.

**Tablo 3.** Bileşiğin B3LYP, B3PW91 ve HF 6-311G(d,p)/ 3-21G temel setleri ile hesaplanmış mulliken atom yükleri

	6-311G(d,p)			3-21G		
	B3LYP	B3PW91	HF	B3LYP	B3PW91	HF
C1	0.290	0.339	0.477	0.485	0.491	0.637
C2	0.438	0.486	0.595	0.656	0.668	0.835
C3	-0.102	-0.117	-0.082	-0.016	-0.039	-0.082
C4	-0.108	-0.126	-0.182	-0.217	-0.240	-0.285
C5	0.076	0.094	0.169	0.072	0.051	0.131
C6	0.070	0.087	0.166	0.078	0.057	0.137
C7	-0.127	-0.146	-0.206	-0.246	-0.269	-0.313
C8	-0.196	-0.234	-0.225	-0.055	-0.279	-0.161
C9	-0.021	-0.019	-0.060	-0.182	-0.203	-0.207
C10	-0.097	-0.108	-0.081	-0.182	-0.213	-0.235
C11	-0.080	-0.088	-0.093	-0.182	-0.212	-0.234
C12	-0.095	-0.106	-0.079	-0.182	-0.213	-0.235
C13	-0.026	-0.026	-0.058	-0.187	-0.207	-0.209
H14	0.243	0.252	0.253	0.353	0.373	0.402
H15	0.119	0.131	0.128	0.227	0.258	0.296
H16	0.116	0.127	0.117	0.218	0.247	0.266
H17	0.113	0.123	0.114	0.216	0.244	0.264
H18	0.079	0.090	0.083	0.175	0.205	0.237
H19	0.103	0.115	0.111	0.209	0.240	0.275
H20	0.095	0.105	0.098	0.188	0.219	0.242
H21	0.095	0.105	0.098	0.188	0.218	0.242
H22	0.095	0.105	0.098	0.188	0.219	0.242
H23	0.099	0.110	0.107	0.206	0.237	0.271
N24	-0.212	-0.235	-0.291	-0.320	-0.321	-0.380
N25	-0.298	-0.322	-0.358	-0.587	-0.611	-0.746
N26	-0.383	-0.424	-0.513	-0.583	-0.590	-0.731
N27	-0.285	-0.318	-0.386	-0.521	-0.531	-0.659

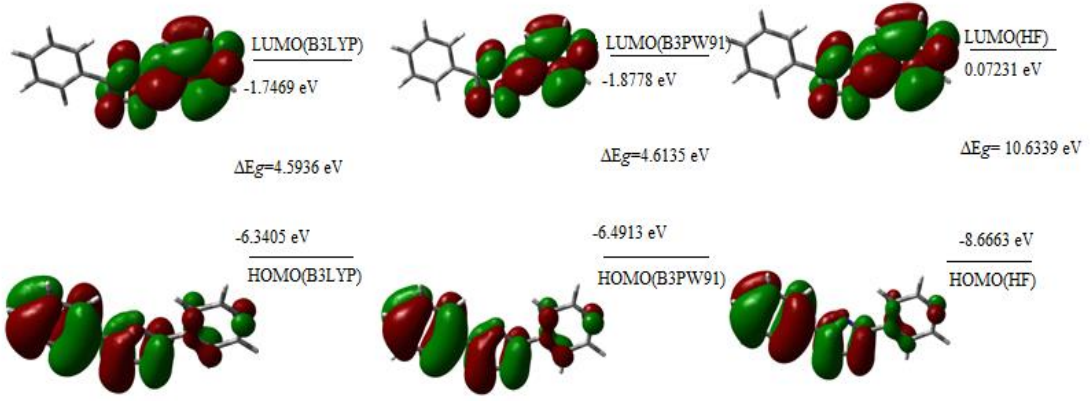
### 3.3. HOMO-LUMO Enerjileri ve Elektronik Özellikleri

Frontier Moleküler orbitalleri (FMO) olan Homo-Lumo kinetik kararlılığı, elektron geçişlerini, elektrik ve optik özellikleri açıklar. HOMO yüksek enerjili dolu moleküler orbitali, LUMO ise düşük enerjili boş moleküler orbitali ifade eder. Ayrıca HOMO elektron veren, LUMO ise elektron alan ifadelerini karşılar ve bu iki orbitalin enerji boşluğu " $\Delta E_g$ " kinetik kararlılık için çok önemlidir. " $\Delta E_g$ " enerji farkı ne kadar düşükse molekül daha karardır. Molekülün B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p)/ 3-21G ile HOMO-LUMO enerjileri teorik olarak bulunmuştur. B3LYP/6-311G(d,p) için  $\Delta E_g= 4.4695$  eV, B3PW91/6-311G(d,p) için  $\Delta E_g=4.5025$  eV, HF/6-311G(d,p) için  $\Delta E_g= 10.4048$  eV; B3LYP/ 3-21G için  $\Delta E_g= 4.5936$  eV, B3PW91/ 3-21G için  $\Delta E_g= 4.6135$  eV, HF/ 3-21G için  $\Delta E_g= 10.6339$  eV olarak hesaplanmıştır ve Şekil 2, 3'de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen HOMO-LUMO enerji farkından faydalanarak molekülün tüm elektronik parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 4).



**Şekil 2.** Bileşiğin B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p) seviyesine göre HOMO-LUMO enerjileri





Şekil 3. Bileşiğin B3LYP, B3PW91, HF 3-21G seviyesine göre HOMO-LUMO enerjileri

Tablo 4. Bileşiğin B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p)/ 3-21G temel setleri ile hesaplanmış elektronik özellikleri

	B3LYP 6-311G(d,p) eV	B3PW91 6-311G(d,p) eV	HF 6-311G(d,p) eV	B3LYP 3-21G eV	B3PW91 3-21G eV	HF 3-21G eV
<b>LUMO</b>	-1,96271	-2,01141	1,86257	-1,74693	-1,87781	1,96761
<b>HOMO</b>	-6,43234	-6,5137	-8,54198	-6,34037	-6,49111	-8,66606
<b>A</b> Elektron ilgisi	1,96271	2,01141	-1,86257	1,74693	1,87781	-1,96761
<b>I</b> İyonlaşma potansiyeli	6,43234	6,5137	8,54198	6,34037	6,49111	8,66606
<b>ΔE</b> Enerji farkı	4,46963	4,50228	10,4046	4,59344	4,6133	10,6337
<b>χ</b> Elektronegativite	4,19752	4,26256	3,33971	4,04365	4,18446	3,34923
<b>Pi</b> Kimyasal potansiyel	-4,19752	-4,26256	-3,33971	-4,04365	-4,18446	-3,34923
<b>ω</b> Elektrofilik indeks	0,02659	0,02762	0,03918	0,02536	0,02727	0,04027
<b>IP</b> Nükleofilik indeks	-0,34474	-0,35264	-0,6385	-0,3413	-0,35472	-0,65442
<b>S</b> Moleküler yumuşaklık	331,313	328,91	142,327	322,383	320,994	139,26
<b>η</b> Moleküler sertlik	2,23481	2,25114	5,20228	2,29672	2,30665	5,31683

### 3.4. Termodinamik Özellikler

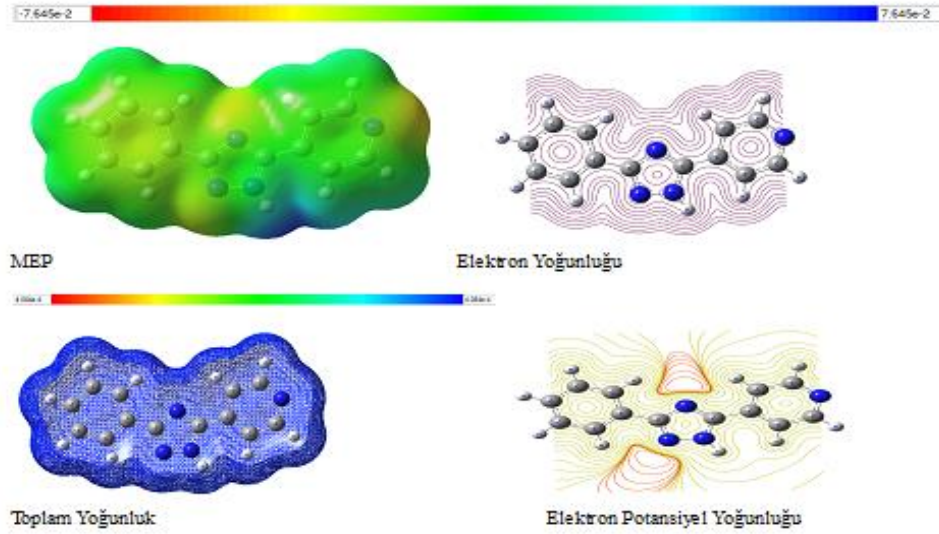
Başlıca molekülün B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p)/ 3-21G ile termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Bir kimyasal tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi edinmemize termodinamik ısı etkileri katkı sağlar. Bu sebeple organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarını incelemek için bu termodinamik verilerden faydalanılır. Reaksiyonların ısı oluşum değerlerini belirlemek için kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılmıştır ve Dönme sabitleri (GHz), Entropi: S (cal/molK), Termal Enerji: E(Kcal/mol), Termal Kapasite: CV(Cal/Mol-Kelvin) değerleri bulunmuştur (Tablo 5).

Tablo 5. Bileşiğin B3LYP, B3PW91/6-311G(d,p)/ 3-21G temel setleri ile hesaplanmış termodinamik özellikleri

Parametreler	B3LYP/ 6-311G(d,p)	B3PW91/ 6-311G(d,p)	HF/ 6-311G(d,p)	B3LYP/ 3-21G	B3PW91/ 3-21G	HF/ 3-21G
Sıfır nokta titreşim enerjisi (Kcal/mol)	131.2880	131.8256	140.8077	132.2233	132.6497	142.6072
Toplam enerji (a.u)	720.5840	720.2975	716.0624	716.4189	716.1450	711.8797
Dönme sabitleri (GHz)						
<b>A</b>	1.69438	1.70207	1.72017	1.63275	1.63627	1.66610
<b>B</b>	0.20371	0.20471	0.20629	0.20490	0.20567	0.20811
<b>C</b>	0.18184	0.18273	0.18420	0.18206	0.18270	0.18500
Entropi: S (cal/molK)						
<b>Dönme</b>	42.096	42.096	42.096	42.096	42.096	42.096
<b>Ötelenme</b>	32.904	32.890	32.864	32.934	32.925	32.883
<b>Titreşim</b>	41.017	41.050	31.518	38.364	38.586	35.620
<b>Toplam</b>	116.018	116.036	106.478	113.394	113.607	110.599
Termal Enerji: E(Kcal/mol)						
<b>Dönme</b>	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889
<b>Ötelenme</b>	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889
<b>Titreşim</b>	137.436	137.970	145.883	138.179	138.608	147.991
<b>Toplam</b>	139.213	139.748	147.661	139.956	140.386	149.768
Termal Kapasite: CV(Cal/Mol-Kelvin)						
<b>Dönme</b>	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981
<b>Ötelenme</b>	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981	2.981
<b>Titreşim</b>	43.651	43.528	37.735	42.767	42.643	38.180
<b>Toplam</b>	49.613	49.489	43.696	48.729	48.605	44.142

### 3.5. Yüzeý Haritaları

B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p)/ 3-21G metodlar ve temel setler kullanılarak molekülün üç boyutlu yüzeý haritaları belirlenmiştir. MEP ' in üç boyutlu şekilleri Moleküler elektrostatik potansiyel haritası olarak bilinmektedir. MEP haritasının yüzeyinde moleküler yüzeý, boyut, yük dağılımı, elektrostatik potansiyel değerleri gösterilmiştir. Molekülde var olan elektronegatif atomların çevresi kırmızı, elektropozitif atomların çevresi mavi ve diğery atomların çevreleri ise yeşil renktedir. Molekülde elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölge N26, N27 atomlarının çevresidir, elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölge ise N-H protonunun çevresidir. Ayrıca, toplam yoğunluk ve yüzeý haritaları belirlenerek Şekil 4'de gösterilmiştir.



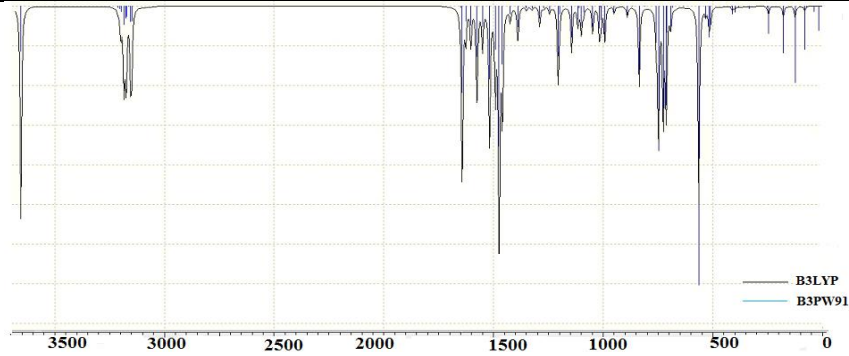
Şekil 4. Bileşiğın B3PW91/6-311G(d,p) seviyesine göre yüzeý haritaları

### 3.6. IR Analizi

Molekülün Infrared titreşim frekans değerleri B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p) temel setleri ile hesaplanmıştır ve elde edilen veriler uygun skala faktörleri ile çarpılarak skalalı değerlere ulaşılmıştır. Deneysel N-H gerilme titreşimi 3180  $\text{cm}^{-1}$ 'de, B3LYP /6-311G(d,p) ile 3541  $\text{cm}^{-1}$ 'de, B3PW91/6-311G(d,p) ile 3557  $\text{cm}^{-1}$ 'de, HF/6-311G(d,p) ile 3553  $\text{cm}^{-1}$ 'de; deneysel C=N gerilme titreşimi 1615-1595  $\text{cm}^{-1}$ 'de, B3LYP/6-311G(d,p) ile 1600-1592  $\text{cm}^{-1}$ 'de, B3PW91/6-311G(d,p) ile 1614-1607  $\text{cm}^{-1}$ 'de, HF/6-311G(d,p) ile 1644-1634  $\text{cm}^{-1}$ 'de; benzen halkasındaki aromatik deneysel C-H gerilme titreşimleri 755-695  $\text{cm}^{-1}$ 'de, B3LYP/6-311G(d,p) ile 735-688  $\text{cm}^{-1}$ 'de, B3PW91/6-311G(d,p) ile 736-689  $\text{cm}^{-1}$ 'de, HF/6-311G(d,p) ile 755-695  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir ve Tablo 6' da gösterilmiştir. Ayrıca teorik olarak infrared spektrumları çizilmiştir ve Şekil 5'de gösterilmiştir.

Tablo 6. Molekülün seçilmiş titreşim frekans değerleri ve türleri

Titreşim türleri	skalalı B3LYP	skalalı B3PW91	skalalı HF
$\tau$ CCNC(40)	18	18	21
$\tau$ CCCN(15), $\tau$ CNNC(15)	38	38	32
$\delta$ CCC(17), $\delta$ CCN(62)	69	67	70
$\tau$ CCNC(24), $\tau$ CCCN(19), $\tau$ CNNC(26)	79	79	75
$\tau$ CCCC(13), $\tau$ CNNC(29)	122	121	125
$\delta$ CCC(33), $\delta$ CCN(34)	173	170	177
$\tau$ CCCC(18), $\tau$ CNCC(13)	239	239	243
$\nu$ CC(33), $\delta$ CNN(10)	245	245	246
$\tau$ CCCC(19), $\tau$ CNNC(29)	325	326	339
$\delta$ CCN(30)	662	659	663
$\nu$ CC(10), $\delta$ CNC(33), $\delta$ CCC(16)	671	669	670
$\tau$ HCCC(16), $\tau$ CCCC(29)	688	689	695
$\tau$ HNNC(11), $\tau$ HCCC(11), $\tau$ CNNC(17)	691	694	700
$\nu$ CC(17), $\delta$ CCC(11), $\delta$ CNC(16)	704	703	710
$\tau$ HCCC(16), $\tau$ NCNN(19), $\tau$ CCCC(10)	725	725	740
$\tau$ HCCN(24), $\tau$ CCNC(12)	735	736	755
$\nu$ NC(13), $\delta$ HCC(17), $\delta$ HCN(27)	1471	1474	1506
$\nu$ CC(22), $\delta$ HCC(22)	1502	1512	1549
$\nu$ NC(17), $\nu$ CC(15), $\delta$ HNN(10)	1526	1541	1577
$\nu$ NC(21), $\nu$ CC(24), $\delta$ CCC(10)	1553	1569	1597
$\nu$ CC(23), $\delta$ CCC(10)	1576	1589	1615
$\nu$ CC(14), $\delta$ CCC(14), NC(17)	1592	1607	1634
$\nu$ CC(46), $\delta$ HCC(17), $\nu$ NC(21)	1600	1614	1644
$\nu$ CH(56)	3051	3061	3006
$\nu$ CH(53)	3056	3066	3012
$\nu$ CH(43)	3064	3076	3018
$\nu$ CH(80)	3074	3086	3018
$\nu$ CH(43)	3077	3089	3030
$\nu$ CH(51)	3086	3097	3036
$\nu$ CH(62)	3098	3108	3047
$\nu$ CH(17)	3103	3112	3052
$\nu$ CH(32)	3113	3121	3067
$\nu$ NH(100)	3541	3557	3553



Şekil 5. Bileşiğin B3PW91/ B3LYP 6-311G(d,p) seviyesine göre IR Spektrumları

### 3.7. NMR Spektral Analizi

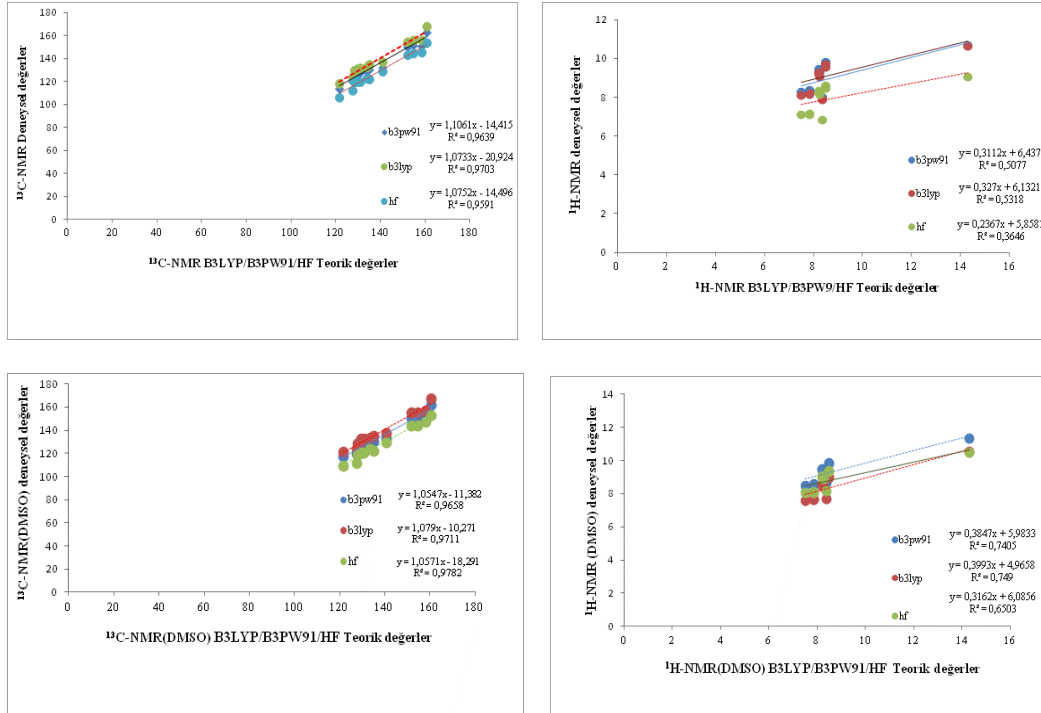
3-Fenil-5-(4-ridil)-1,2,4-triazol bileşiğinin B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p)/ 3-21G ile  $^{13}\text{C}$  / $^1\text{H}$ -NMR teorik kimyasal kayma değerleri gaz ortamında ve çözücülü (DMSO) ortamda hesaplanmıştır ve literatürden alınan deneysel değerler ile karşılaştırılarak Tablo 7'de gösterilmiştir. Moleküldeki benzen halkasının protonlarının (H19-H23) deneysel kimyasal kayma değerleri 7.50-8.20 ppm aralığında, piridin halkasının protonları (H15-H18) 8.26-8.48 ppm aralığındadır ve N-H protonunun (H14) kimyasal kayma değeri 14.30 ppm'dir. B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p) temel seti ile elde edilen teorik  $^1\text{H}$  kimyasal kayma değerleri benzen halkasının protonları (H19-H23) için gaz ortamında sırası ile 8.11-9.30, 8.29-9.49, 7.13-8.35 ppm aralığında, çözücülü (DMSO) ortamda 7.59-8.58, 8.49-9.49, 8.07- 9.08 ppm aralığındadır, piridin halkasının protonları (H15-H18) gaz ortamında sırası ile 7.89-9.72, 8.06-9.87, 6.88-8.62 ppm aralığında iken, çözücülü (DMSO) ortamda 7.71-8.95, 8.62-9.87, 8.16-9.36 ppm aralığındadır, N-H protonunun (H14) teorik kimyasal kayma değeri gaz ortamında 10.65, 10.73, 9.78 ppm iken, çözücülü (DMSO) ortamda 10.54, 11.35, 10.47 ppm'dir.  $^{13}\text{C}$ -NMR deneysel analizinde benzen halkasının karbonları (C8-C13) 127.98-135.00 ppm'de, Piridin halkasının karbonları (C3- C7) 121.60-154-70 ppm' de, Triazol halkasının karbonları (C1, C2) 160.71, 158.20 ppm'de gözlemlenmiştir. B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p) temel seti ile gaz ortamında hesaplanan benzen halkasının karbonları (C8-C13) için  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ise sırası ile; 129.75-135.72, 125.85-130.30, 119.87-122.40 ppm'de, çözücülü ortamda ise 128.97- 135.19, 125.09-130.25, 119.39-123.60 ppm'dir. B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p) temel seti ile gaz ortamında hesaplanan piridin halkasının karbonları (C3-C7) 118.15-156.15, 114.13-151.97, 106.55-144.85 ppm'dir, çözücülü (DMSO) ortamda ise 121.43-155.15, 117.39-151.35, 109.52-143.95 ppm'dir. B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p) temel seti ile gaz ortamında hesaplanan Triazol halkasının karbonları (C1, C2) 168.23, 156.15; 162.77, 150.83; 153.76, 145.77 ppm'dir, çözücülü (DMSO) ortamda ise 167.28, 157.37; 161.77, 152.00; 153.12, 147.13 ppm'dir. Deneysel



değerler ile teorik değerleri mukayese etmek için regresyon analizleri yapılarak  $R^2$  (ortalama küresel hata) değerleri bulunarak grafikler oluşturulmuştur ve Şekil 6' da gösterilmiştir.

**Tablo 7.** Bileşiğin deneysel ve B3LYP, B3PW91/6-311G(d,p) temel setleri ile hesaplanmış  $^1H/^{13}C$ -NMR verileri

No	Deney.	B3LYP Vakum	B3LYP Fark Vakum	B3LYP DMSO	Fark B3LYP DMSO	B3PW91 vakum	Fark B3PW91 Vakum	B3PW91 DMSO	Fark B3PW91 DMSO	HF Vakum	Fark HF Vakum	HF DMSO	Fark HF DMSO
C1	160.71	168.23	-7.52	167.28	-6.57	162.77	-2.06	161.77	-1.06	153.76	6.95	153.12	7.59
C2	158.20	156.15	2.05	157.37	0.83	150.83	7.37	152.00	6.2	145.77	12.43	147.13	11.07
C3	140.90	136.98	3.92	137.47	3.43	132.06	8.84	132.53	8.37	129.02	11.88	129.39	11.51
C4	127.52	123.71	3.81	123.87	3.65	119.78	7.74	119.93	7.59	112.07	15.45	111.93	15.59
C5	154.70	156.15	-1.45	155.5	-0.8	151.97	2.73	151.35	3.35	144.85	9.85	144.36	10.34
C6	151.92	154.53	-2.61	155.15	-3.23	150.33	1.59	151.00	0.92	143.14	8.78	143.95	7.97
C7	121.60	118.15	3.45	121.43	0.17	114.13	7.47	117.39	4.21	106.55	15.05	109.52	12.08
C8	135.00	135.22	-0.22	135.19	-0.19	130.30	4.7	130.24	4.76	122.40	12.60	122.27	12.73
C9	129.40	130.76	-1.36	129.88	-0.48	126.80	2.6	125.94	3.46	121.44	7.96	120.56	8.84
C10	130.68	131.69	-1.01	132.53	-1.85	127.72	2.96	128.61	2.07	119.97	10.71	120.96	9.72
C11	133.60	132.96	0.64	133.65	-0.05	128.99	4.61	129.72	3.88	122.94	10.66	123.6	10
C12	129.77	131.57	-1.8	132.45	-2.68	127.60	2.17	128.53	1.24	119.87	9.90	120.87	8.9
C13	127.98	129.75	-1.77	128.97	-0.99	125.85	2.13	125.09	2.89	120.33	7.65	119.39	8.59
H14	14.30	10.65	3.65	10.54	3.76	10.73	3.57	11.35	2.95	9.08	5.22	10.47	3.83
H15	8.26	9.09	-0.83	8.4	-0.14	9.29	-1.03	9.31	-1.05	8.17	0.09	8.89	-0.63
H16	8.48	9.72	-1.24	9	-0.52	9.87	-1.39	9.87	-1.39	8.62	-0.14	9.36	-0.88
H17	8.48	9.59	-1.11	8.95	-0.47	9.74	-1.26	9.82	-1.34	8.49	-0.01	9.32	-0.84
H18	8.36	7.89	0.47	7.71	0.65	8.06	0.3	8.62	-0.26	6.88	1.48	8.16	0.2
H19	8.20	9.30	-1.1	8.58	-0.38	9.49	-1.29	9.49	-1.29	8.35	-0.15	9.08	-0.88
H20	7.85	8.22	-0.37	7.69	0.16	8.40	-0.55	8.59	-0.74	7.17	0.68	8.11	-0.26
H21	7.50	8.11	-0.61	7.59	-0.09	8.29	-0.79	8.49	-0.99	7.14	0.36	8.08	-0.58
H22	7.85	8.16	-0.31	7.63	0.22	8.34	-0.49	8.54	-0.69	7.13	0.72	8.07	-0.22
H23	8.20	9.20	-1	8.5	-0.3	9.39	-1.19	9.41	-1.21	8.26	-0.06	8.98	-0.78



**Şekil 6.** Bileşiğin gaz ortamında ve çözücülü (DMSO) ortamda regresyon analiz grafikleri ve  $R^2$  değerleri

#### 4. Sonuç

Çalışmada, 3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol bileşiğinin B3LYP, B3PW91, HF 6-311G(d,p)/ 3-21G setleri ile spektroskopik, elektronik, termodinamik ve geometrik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Optimize yapıdan yola çıkarak kapsamlı ve karşılaştırmalı bir şekilde yapılan hesaplamalar sonucunda, molekülün  $^{13}C$ -NMR verileri için, HF 6-311G (d,p) temel seti ile DMSO çözücülü ortamda  $R^2$  değerleri 0.9782' dir ve diğer setlerle kıyaslandığında 1'e en yakın değer budur. Bu da gösteriyorki, HF/6-311G (d,p) temel seti ile  $^{13}C$ -NMR (DMSO) sonuçları deneysel daha yakındır.  $^1H$ -NMR kimyasal kayma sonuçlarında ise grafiklerden anlaşıldığı üzere bir sapma gözlenmiştir. Bunun nedeni yapıda bulunan N-H asidik protonudur. IR titreşim frekansları yine iki farklı metot ve yöntemle teorik olarak hesaplanmıştır ve değerler uygun katsayılar ile çarpılarak deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır ve kapsamlı bir set olan B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan değerlerin deneysel ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Teorik IR verilerinde negatif değerlere rastlanmamıştır bu da bize molekülün kararlı olduğunu göstermiştir. Molekülün HOMO-LUMO

orbitallerinin enerji değerleri arasında en düşük  $\Delta E_g$  değeri B3LYP/ 6-311G((d,p) ile elde edilen 4.4695 eV'dur ve bu sonuç da yapının kararlı olduğunu bize söyler. Ayrıca, HOMO-LUMO orbital enerjilerini kullanarak elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, nükleofilik özellikler, moleküler sertlik-yumuşaklık hesaplanmıştır. Molekülün termodinamik değerleri bulunmuştur, geometrik parametreleri hesaplanmıştır ve bağ uzunlukları literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda 6-311G(d,p) setinin DFT (B3LYP ve B3PW91) fonksiyonları ile elde edilen verilerin kendi aralarında ve deneysel veriler ile uyumu görülmüştür. Ayrıca, moleküler yüzey haritaları oluşturulmuş ve MEP haritasından molekülün nükleofilik ve elektrofilik bölgeleri tespit edilmiştir.

## Kaynakça

- Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Serdar, M. (2005). Reactions of amidines with some carboxylic acid hydrazides. *Indian Journal of Chemistry*, Volum 44B, pp 568-572.
- Barton, D., Ollis, W.D. (1979). *Comprehensive Organic Chemistry*, vol. 2. (Oxford:Pergamon).
- Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A: General physics*, 38(6), 3098-3100.
- Becke, A.D. (1993). Density-functional thermochemistry III. The role of exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 372-377.
- Brown, E.J. & Polya, J.B. (1962). *J.Chem. Soc.*, 5149.
- Buzdar, A.U. (2002). Anastrozole (Arimidex™) in clinical practice versus the old 'gold standard'. *tamoxifen Expert Rev. anticancer Ther.*, 2 pp. 623-629.
- Casaszar, J., Morvay, J., Herczeg, O. (1985). *Acta Phys.Chem.*, 31, 717-722.
- Cohn, M.A., Morris, D.D., Juan, D. (1992). Effects of estazolam and flurazepam on cardiopulmonary function in patients with chronic obstructive pulmonary disease *Drug Saf*, 7 pp, 152-158
- Cozzi, P.G. (2004). *Chem. Soc. Rev.* 33 (7), 410-421.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J. (2009). *GaussView. Version 5.* Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- Fletcher, R.A., Gilley, A., Sankhla, N., Davis, T.D. (2010). Triazoles as plant growth regulators and stress protectants, *Hortic. Rev.*, 24 pp, 55-138.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X. et al. (2009). *Gaussian 09. Revision C.01.* Gaussian, Inc. Wallingford. CT.
- Graci, J.D., Cameron, C.E. (2002). Quasispecies. error catastrophe and the antiviral activity of ribavirin *Virology*, 298, pp. 175-180.
- Gupta, K., Sutar, A.K., (2008). *Coord.Chem. Rev.*, 252 (12), 1420-1450.
- Himeda, Y., Onozawa-Komatsuzaki, N., Sugihara, H., Arakawa, H., Kasuga, K. (2003). *J. Mol Catal A Chem.*, 195 (1), 95-100.
- Hong, Z., Cameron C.E. (2002). Pleiotropic mechanisms of ribavirin antiviral activities *Progress in Drug Research*. Springer, pp. 41-69.
- Ingold, C.K.(1969). *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd Edition.
- Jamróz, M.H. (2004). *Vibrational Energy Distribution Analysis. VEDA 4 program*, Warsaw.
- Jia, Y., Li, J. (2014). *Chem. Rev.*, 115 (3), 1597-1621.
- Kanamitsu, S.-i., Ito, K., Green, C.E., Tyson, C.A., Shimada, N., Sugiyama, Y. (2000). Prediction of in vivo interaction between triazolam and erythromycin based on in vitro studies using human liver microsomes and recombinant human CYP3A4 *Pharm. Res.*, 17, pp. 419-426.
- Karunakaran, V., Balachandran, V. (2012). *Spectrochim. Acta A*, 98, 229-239.
- Krzysztof, S., Tomasz, T., Jolanta, R., Kazimierz, P., Martyna, K. (2008). Synthesis, determination of the lipophilicity, anticancer and antimicrobial properties of some fused 1,2,4-triazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 43, 404-419.
- Kotan, G., Yüksek, H. (2016). Theoretical and Spectroscopic Studies of (*E*)-3-Benzyl-4-((4-Isopropylbenzylidene)-Amino)-1-(Morpholinomethyl)-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-one Molecule, *JOTCSA*, 3(3), 381-392.
- Layer, R.W. (1963). *Chem. Rev.* 63, 489-510.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review*, 37, 785-789.
- Lobo, B.L., Greene, W.L. (1997). Zolpidem: distinct from triazolam *Ann. Pharmacother*, 31 pp. 625-632
- Mari, S.K., Bantwal, S.H., Nalilu, S.K. (2008). *Eur. J. Med. Chem.* 43, 309-314.S.
- Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry*, 111(45), 11683-11700.
- Patel, R.V., Park. S.W. (2014). *Eur. J. Med. Chem.* 71, 24-30.
- Perdew, J. P. (1986a). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33, 8822. (b) Perdew, J.P. (1986b). *Physical Review B*, 34, 7406.
- Perdew, J.P. and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244.
- Pokharia, M., Yadav, S.K., Mishra, H., Pandey, N., Tilak, R., Pokharia, S. (2017). *J. Mol.Struct.*, 1144, 324-337.
- Postovskii, I.Y. & Vereshchagina N.N. (1954). *Z. Obshch Khim*, 229, 2139.
- Prakash, A., Adhikari, D. (2011). Application of Schiff bases and their metal complexes-A review. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 3 (4), 1891-1896.
- Rockstroh, J.K., Mudar, M., Lichterfeld, M., Nischalke, H.D., Klausen, G., Götz, J., Dupke, S., Notheis, G., Stein, L., Mauss, S. (2002). Pilot study of interferon alpha high-dose induction therapy in combination with ribavirin for chronic hepatitis C in HIV-co-infected patients *AIDS*, 16, pp. 2083-2085.

- Sheikhshoaie, I., Sharif, M.A. (2006). *Acta Crystallogr. E* 62, 3563-3565.
- Suvitha, A., Periandy, S., Boomadevi, S., Govindarajan, M. (2014). *Spectrochim. Acta A*, 117, 216–224.
- Tozkoparan, B., Küpeli, E., Yesilada, E., Ertan, M. (2007). Preparation of 5-aryl-3-alkylthio-1,2,4-triazoles and corresponding sulfones with antiinflammatory analgesic activity. *Bioorg Med Chem.*, 15, 1808-1814.
- Wellington, K., Faulds, D.M. (2002). *Anastrozole Drugs.*, 62 pp, 2483-2490.
- 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.
- Vogel, G.W., Morris, D. (1992). The effects of estazolam on sleep performance and memory: a long-term sleep laboratory study of elderly insomniacs. *J. Clin. Pharmacol*, 32 pp, 647-651.
- 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.
- 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.