

Araştırma Makalesi / Research Article

3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'un Bazı Deneysel Ölçümleri ve Teorik Çalışmaları

Hilal MEDETALİBEYOĞLU*, Haydar YÜKSEK

Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars

*Sorumlu yazar e-posta: hilalmedet@gmail.com ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-1310-6811

hhigh61@gmail.com ORCID ID: http://orcid.org/0000-0003-1289-1800

Geliş Tarihi: 15.04.2019;

Kabul Tarihi: 23.10.2019

Öz

Bu metot çalışmasında, öncelikle 3-metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği DFT (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metodu ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize edilen yapıdan geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, dihedral açıları ve bağ açıları), doğrusal olmayan optik özellikleri (NLO), titreşim frekansları, UV-vis, ¹H- ve ¹³C-NMR spektral değerleri üzerine deneysel ve teorik çalışmalar yürütülmüştür. ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri, GIAO ve CSGT metotlarına göre optimize edilen yapı üzerinden başlanarak gaz ve çözücü (CCl₄/DMSO) fazında Gaussian09W programı kullanılarak hesaplanmıştır. B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91 yöntemlerinde elde edilen titreşim frekansları deneysel frekanslarla mukayese edilmiştir. Ayrıca, bu bileşiğin mulliken atomik yükleri, elektronegatiflik, elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ve toplam enerjileri gibi elektronik ve termodinamik özellikleri aynı metot kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler

1,2,4 Triazol; B3LYP;
B3PW91; mPW1PW91;
6-311++G(d,p); MEP;
NLO.

Some Experimental Measurements and Theoretical Studies of 3-Methyl-4-[4-(dimethylamino)-benzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one**Abstract**

In this method study, primarily 3-methyl-4-[4-(dimethylamino)-benzylideneamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one compound is optimized by using DFT (B3LYP, B3PW91 and mPW1PW91) method and 6-311++ G (d,p) basis set. Experimental and theoretical studies on geometric parameters (bond lengths, dihedral angles and bond angles), Non-linear optical properties (NLO), vibration frequencies, UV-vis, ¹H- and ¹³C-NMR spectral values were carried out from the optimized structure. ¹H- and ¹³C-NMR chemical shifts were calculated by using Gaussian09W program in gas and solvent (CCl₄/DMSO) phase starting from the structure optimized according to GIAO and CSGT methods. The vibration frequencies obtained from B3LYP, B3PW91 and mPW1PW91 methods were compared with experimental frequencies. In addition, the electronic and thermodynamic properties such as mulliken atomic charges electronegativity, electron affinity, ionization potential, molecular softness, molecular hardness, dipole moments, HOMO and LUMO energies, molecular electrostatic potential (MEP) and total energies of this compound are calculated by using the same method.

Keywords

1,2,4 Triazole; B3LYP;
B3PW91; mPW1PW91;
6-311++G(d,p); MEP;
NLO.

1. Giriş

1H-1,2,4-Triazol-5-on türevli organik bileşikler farmasötik kimyada ve organik malzeme sentezinde büyük öneme sahiptir (Fan et al. 2018a, Xu et al.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi
2018, Chu et al. 2019). Özellikle tıbbi kimyada, 1H-1,2,4-triazol-5-on türevli Schiff bazlarının terapötik indekslerinin yüksek olması nedeniyle üzerinde yaygın olarak çalışılan maddelerdir. Çeşitli triazol

analogları, dihidrofolat redüktaz (DHFR) inhibitörleri, anti-alzheimer ajanları, anti-diyabetik aktivite, karbonik anhidraz aktivatörleri ve glikojen sentaz kinaz-3 β inhibitörleri gibi birçok enzimin inhibitörleri olarak da kullanılmıştır (Abdel-Wahab et al. 2015, El-Gazzar et al. 2017, Saeedi et al. 2017, Shahzad et al. 2019). 1,2,4-Triazol halkası içeren intrakonazol, vorikonazol ve flukonazol gibi birçok ilaç çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Yukarıdaki uygulamaların dışında, ayrıca analjezik/antiinflamatuvar özellikler de dahil olmak üzere mikrobiyal ve maya enfeksiyonlarına karşıda aktif olduğu tespit edilmiştir (Duc et al. 2017, Thakkar et al. 2017, Roy 2017, Fan et al. 2018b). Özellikle 1,2,4 triazol türevli birçok bileşik; antioksidatif, antifungal, antiinflamatuvar, antimalarial, analjezik, antikanser gibi birçok biyoaktiviteye sahiptir (Akhtar et al. 2017, Zhang et al. 2017). Bu bileşiklerin birçoğu alüminyum, bakır ve yumuşak çelik gibi metallere/alaşımlara karşıda korozyon önleyici özellik göstermiştir. Bununla birlikte, bu bileşiklerin teorik olarak titreşimsel, yapısal ve elektronik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmüştür [WK1][WK2][WK3] (Abosadiya et al. 2018, Jin et al. 2018, Liu et al. 2019).

Son zamanlarda yürütölen teorik hesaplamalarla bir bileşimin titreşimsel, yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri kolaylıkla açıklanmaktadır. Teorik hesapsal işlemler, çalışılması planlanan molekül için birçok güçlü kanıt sağlamaktadır. Molekülünün temel durumundaki geometrisinden yararlanarak çeşitli elektronik ve termodinamik özellikler için teorik hesapsal işlemlerden fazlaca yararlanılmaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalarda Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) metoduyla moleküler özellikler doğru ve etkin bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, tüm hesaplamalar DFT (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metodu ve 6-311++G(d,p) temel setiyle gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca ¹³C NMR ve ¹H NMR kimyasal kayma değerleri DFT (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metodu ve 6-311++G(d,p) baz seti ile GIAO ve CSGT metotlarına göre gerçekleştirilmiştir. Elektronik ve optik özelliklerinin

yanı sıra absorpsiyon dalga boyları, uyarılma enerjileri, dipol momentleri ve sınır moleküler orbital enerjileri, aynı metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MEP) incelenmiştir. Polarizebilite ve hiperpolarizebilite özellikleri aynı metot ve temel set ile hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar Gaussian09W programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Frisch et al. 2009).

Bu çalışma ile 3-metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin spektroskopik, elektronik, kuantum kimyasal hesaplamaları ve yapısal tayini gerçekleştirilmiş ve farklı teorilerin performansı test edilmiştir.

2. Materyal ve Method

2.1 Hesaplama Yöntemleri

Bu çalışmada, birçok teori ve temel set seçeneğine sahip olan Gaussian09W programı kullanılmıştır. (Frisch et al. 2009). Molekülün geometrik optimizasyonu DFT (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metotları ve 6-311++G(d,p) temel seti ile oluşturulmuştur. Bileşimin teorik NMR kimyasal kayma değerleri, infrared frekansları, elektronik özellikleri ve hiperkutuplanma gibi birçok özelliği de incelenmiştir.

Molekülün üç boyutlu yaklaşık geometrisi Gaussview 5.0 (Dennington et al. 2009) programında çizilmiş Gaussian09W programında (Frisch et al. 2009) gaz fazında optimize edilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri gaz ve çözücü ortamında (DMSO, CCl₄) gerçekleştirilirken, UV-vis değerleri etanollü ve asetonitrilli ortamda ve titreşim frekansları, bağ uzunlukları, dihedral açıları, bağ açıları, Mulliken atomik yükleri, dipol momentleri, elektronik özellikleri, toplam enerjileri, HOMO-LUMO enerjileri yoğunluk fonksiyonu teorileri olan B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91 metotları ile 6-311++G(d,p) difüze ve polarize temel set seçenekleriyle gerçekleştirilmiştir (Perdew 1986a, Perdew 1986b, Becke 1988, Perdew and Wang 1992, Becke 1993, Lee et al. 1988). Ayrıca, bileşimin çizgisel olmayan optik özellikleri; polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmış ve incelenmiştir.

3. Bulgular

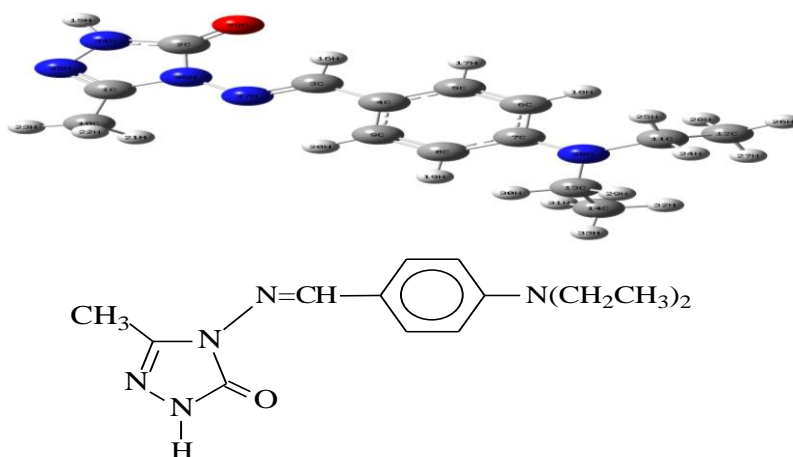
3.1 Molekül Geometrisi

3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin yaklaşık üç boyutlu geometrisi GaussView 5.0 programında (Dennington et al. 2009) görselleştirilmiştir. Çizilen bu geometriden Gaussian09W programı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi metotları (B3PW91, mPW1PW91 ve B3LYP), difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti ile gaz fazında optimize edilerek minimum enerjili, en kararlı uzay geometrisi tespit edilmiştir (Şekil 1).

Bileşiğin optimize edilen yapısı üzerinden, bağ uzunlukları (Çizelge 1), dihedral açıları (Çizelge 2), bağ açıları (Çizelge 3) teorik olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumu ise R^2 sonuçları üzerinden değerlendirilmiştir. 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinde C2-O39 bağ uzunluğu sırasıyla 1.22 Å (B3LYP), 1.22 Å (B3PW91) ve 1.22 Å (mPW1PW91) olarak gözlenmiştir. Bunun en önemli nedeni 1,2,4-triazol halkasındaki N-H grubunun sistemde konjuge durumda olmasıdır. Literatürde kayıtlı aromatik halka için C-C bağ uzunlukları 1.40 Å ve C-H bağ uzunlukları 1.08 Å olarak ölçülmüştür (Sudha et al. 2018). Bileşik için aromatik halkadaki C-C ve C-H bağ uzunluklarının ortalama değerleri alındığında ise

1.41 Å (B3LYP), 1.40 Å (B3PW91) ve 1.40 Å (mPW1PW91) değerlerine sahip olduğu kaydedilmiştir. Molekülün B3LYP, B3PW91 mPW1PW91/6-311++G(d,p) temel setiyle elde edilen yapısal parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bileşiğin teorik bağ uzunluklarının deneysel verilerle uyumu için R^2 sonuçları değerlendirildiğinde; 0.9844 (B3LYP), 0.9776 (B3PW91) ve 0.9855 (mPW1PW91) olarak tespit edilmiştir. Literatüre kayıtlı deneysel değerlerle (Sudha et al. 2018) teorik değerler arasında az da olsa farklılıkların olduğu gözlenirken en iyi değerlerin B3LYP ve mPW1PW91 baz setiyle elde edilen değerler olduğu gözlenmiştir.

Mulliken atomik yük analizi bir bileşiğin polarlığı, yük transferini sağlayan dörör ve akseptör çiftleri, elektronik yapısı, atomlar üzerindeki yük dağılımı ve ayrıca moleküler yapı hakkında birçok bilgi sunmaktadır (Mulliken 1955). Sonuçlar incelendiğinde C1, C2, C3 ve C7 numaralı karbon atomlarının elektronegatif komşu atomlarla çevrelendiğinden pozitif alanda oldukları tespit edilmiştir. Tüm elektronegatif atomların N34, N35, N36, N37, N38 ve O39 negatif alanda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bileşikteki tüm hidrojen atomları pozitif alandadır. B3LYP/B3PW91 ve mPW1PW91 6-311++G(d) temel setinde hesaplanan Mulliken atomik yük populasyon analizi sonuçları Çizelge 2'te ve Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Molekül formülü ve B3PW91/6-311++G(d,p) temel setine göre optimize edilmiş GaussView yapısı

Çizelge 1. Bileşiğe ait parametreler (Bağ Uzunluğu, Bağ Açısı, Dihedral Açısı)

1				2				3			
	a	b	c		a	b	c		a	b	c
C1-C10	1.49	1.48	1.48	C10-C1-N35	125.09	125.22	125.33	N35-C1-C10-H21	120.62	120.63	120.63
C1-N35	1.30	1.30	1.29	C10-C1-N36	123.46	123.40	123.31	N35-C1-C10-H22	-120.17	-120.16	-120.21
C1-N36	1.39	1.38	1.38	N35-C1-N36	111.45	111.38	111.36	N35-C1-C10-H23	0.22	0.23	0.20

C2-N34	1.37	1.37	1.36	N34-C2-N36	101.35	101.27	101.32	N36-C1-C10-H21	-59.32	-59.32	-59.33
C2-N36	1.42	1.41	1.41	N34-C2-O39	129.63	129.65	129.65	N36-C1-C10-H22	59.89	59.89	59.82
C2-O39	1.22	1.22	1.22	N36-C2-O39	129.02	129.09	129.03	N36-C1-C10-H23	-179.72	-179.72	-179.76
C3-C4	1.46	1.45	1.45	C4-C3-H16	117.44	117.60	117.65	C10-C1-N35-N34	-180.00	179.99	179.99
C3-H16	1.09	1.09	1.09	C4-C3-N37	120.96	120.81	120.74	N36-C1-N35-N34	-0.06	-0.06	-0.04
C3-N37	1.29	1.29	1.28	H16-C3-N37	121.60	121.59	121.61	C10-C1-N36-C2	-179.99	-179.99	-179.99
C4-C5	1.40	1.40	1.40	C3-C4-C5	119.33	119.34	119.35	C10-C1-N36-N37	-0.34	-0.33	-0.24
C4-C9	1.41	1.40	1.40	C3-C4-C9	123.46	123.40	123.33	N35-C1-N36-C2	0.06	0.05	0.04
C5-C6	1.39	1.38	1.38	C5-C4-C9	117.21	117.26	117.32	N35-C1-N36-N37	179.71	179.71	179.79
C5-H17	1.09	1.09	1.09	C4-C5-C6	121.95	121.92	121.89	N36-C2-N34-H15	-179.95	-179.95	-179.98
C6-C7	1.42	1.41	1.41	C4-C5-H17	119.27	119.26	119.26	N36-C2-N34-N35	-0.01	-0.01	0.00
C6-H18	1.08	1.08	1.08	C6-C5-H17	118.78	118.82	118.85	O39-C2-N34-H15	0.07	0.07	0.03
C7-C8	1.42	1.42	1.42	C5-C6-C7	121.12	121.08	121.04	O39-C2-N34-N35	-179.98	-179.99	-179.99
C7-O38	1.38	1.38	1.37	C5-C6-H18	118.25	118.32	118.35	N34-C2-N36-C1	-0.03	-0.03	-0.03
C8-C9	1.38	1.38	1.38	C7-C6-H18	120.63	120.61	120.60	N34-C2-N36-N37	-179.64	-179.63	-179.74
C8-H19	1.08	1.08	1.08	C6-C7-C8	116.65	116.73	116.79	O39-C2-N36-C1	179.95	179.96	179.97
C9-H20	1.08	1.08	1.08	C6-C7-N38	121.77	121.73	121.71	O39-C2-N36-N37	0.34	0.35	0.25
C10-H21	1.09	1.09	1.09	C8-C7-N38	121.58	121.54	121.50	H16-C3-C4-C5	-0.74	-0.75	-0.64
C10-H22	1.09	1.09	1.09	C7-C8-C9	121.52	121.48	121.45	H16-C3-C4-C9	179.63	179.59	179.71
C10-H23	1.09	1.09	1.09	C7-C8-H19	120.31	120.27	120.28	N37-C3-C4-C5	179.38	179.40	179.49
C11-C12	1.53	1.53	1.53	C9-C8-H19	118.17	118.24	118.28	C37-C3-C4-C9	-0.25	-0.27	-0.16
C11-H24	1.09	1.09	1.09	C4-C9-C8	121.54	121.52	121.49	C4-C3-N37-N36	179.83	179.81	179.83
C11-H25	1.09	1.10	1.09	C4-C9-H20	118.96	118.89	118.89	H16-C3-N37-N36	-0.04	-0.04	-0.04
C11-N38	1.46	1.46	1.45	C8-C9-H20	119.49	119.59	119.62	C3-C4-C5-C6	-179.88	-179.87	-179.85
C12-H26	1.09	1.09	1.09	C1-C10-H21	110.89	110.88	110.82	C3-C4-C5-H17	-0.10	-0.09	-0.09
C12-H27	1.09	1.09	1.09	C1-C10-H22	110.90	110.89	110.82	C9-C4-C5-C6	-0.22	-0.19	-0.18
C12-H28	1.09	1.09	1.09	C1-C10-H23	108.60	108.59	108.59	C9-C4-C5-C17	179.56	179.59	179.58
C13-C14	1.53	1.53	1.53	H21-C10-H22	107.38	107.40	107.42	C3-C4-C9-C8	179.91	179.91	179.88
C13-H29	1.09	1.09	1.09	H21-C10-H23	109.53	109.54	109.60	C3-C4-C9-C20	0.18	0.17	0.13
C13-H30	1.09	1.10	1.09	H22-C10-H23	109.51	109.53	109.59	C5-C4-C9-C8	0.27	0.24	0.22
C13-O38	1.46	1.46	1.45	C12-C11-H24	109.31	109.44	109.46	C5-C4-C9-C20	-179.46	-179.50	-179.53
C14-H31	1.09	1.09	1.09	C12-C11-H25	109.96	110.06	110.08	C4-C5-C6-C7	-0.62	-0.61	-0.58
C14-H32	1.09	1.09	1.09	C12-C11-O38	115.08	115.05	114.98	C4-C5-C6-H18	179.34	179.39	179.34
C14-H33	1.09	1.09	1.09	H24-C11-H25	105.85	105.70	105.71	H17-C5-C6-C7	179.61	179.61	179.66
H15-N34	1.01	1.01	1.00	H24-C11-N38	107.10	107.10	107.12	H17-C5-C6-H18	-0.44	-0.40	-0.42
N34-N35	1.38	1.37	1.37	H25-C11-N38	109.11	109.05	109.04	C5-C6-C7-C8	1.34	1.29	1.24
N36-N37	1.38	1.37	1.36	C11-C12-H26	110.01	110.12	110.16	C5-C6-C7-N38	-177.97	-177.91	-177.96
				C11-C12-H27	111.17	111.21	111.17	H18-C6-C7-C8	-178.62	-178.71	-178.68
				C11-C12-H28	111.49	111.45	111.41	H18-C6-C7-N38	2.08	2.10	2.12
				H26-C12-H27	108.02	107.98	107.99	C6-C7-C8-C9	-1.29	-1.24	-1.20
				H26-C12-H28	108.11	108.09	108.12	C6-C7-C8-H19	178.44	178.52	178.59
				H27-C12-H28	107.92	107.85	107.85	N38-C7-C8-C9	178.01	177.96	178.00
				C14-C13-H29	109.27	109.39	109.43	N38-C7-C8-H19	-2.26	-2.29	-2.21
				C14-C13-H30	109.98	110.07	110.10	C6-C7-N38-C11	-2.29	-2.67	-2.64
				C14-C13-O38	115.16	115.15	115.03	C6-C7-N38-C13	179.24	179.53	-179.48
				H29-C13-H30	105.82	105.67	105.68	C8-C7-N38-C11	178.44	178.17	178.20
				H29-C13-O38	107.13	107.13	107.13	C8-C7-N38-C13	-0.03	0.38	1.36
				H30-C13-O38	109.03	108.97	109.03	C7-C8-C9-C4	0.51	0.49	0.49
				C13-C14-H31	111.52	111.48	111.43	C7-C8-C9-H20	-179.76	-179.76	-179.76
				C13-C14-H32	111.19	111.23	111.18	H19-C8-C9-C4	-179.22	-179.26	-179.30
				C13-C14-H33	110.02	110.13	110.17	H19-C8-C9-H20	0.51	0.48	0.45
				H31-C14-H32	107.92	107.86	107.85	H24-C11-C12-H26	-61.23	-61.53	-61.65
				H31-C14-H33	108.11	108.09	108.12	H24-C11-C12-H27	58.38	58.13	58.03
				H32-C14-H33	107.96	107.92	107.96	H24-C11-C12-H28	178.84	178.52	178.36
				C2-N34-H15	125.20	125.04	125.04	H25-C11-C12-H26	54.57	54.21	54.14
				C2-N34-N35	114.33	114.50	114.46	H25-C11-C12-H27	174.18	173.88	173.81
				H15-N34-N35	120.47	120.45	120.51	H25-C11-C12-H28	-65.36	-65.74	-65.85
				C1-N35-N34	104.61	104.60	104.60	N38-C11-C12-H26	178.24	177.87	177.75
				C1-N36-C2	108.26	108.25	108.26	N38-C11-C12-H27	-62.14	-62.47	-62.57
				C1-N36-N37	120.89	120.93	120.94	N38-C11-C12-H28	58.32	57.92	57.76
				C2-N36-N37	130.84	130.82	130.80	C12-C11-N38-C7	-80.35	-79.61	-79.50
				C3-N37-N36	118.74	118.69	118.66	C12-C11-N38-C13	98.17	98.25	97.44
				C7-O38-C11	121.01	120.89	120.85	H24-C11-N38-C7	157.92	158.51	158.62
				C7-O38-C13	121.25	121.13	121.08	H24-C11-N38-C13	-23.56	-23.62	-24.44
				C11-O38-C13	117.72	117.95	118.00	H25-C11-N38-C7	43.77	44.57	44.66
							H25-C11-N38-C13	-137.71	-137.56	-138.40	
							H29-C13-C14-H31	-179.07	-178.80	-178.70	
							H29-C13-C14-H32	-58.57	-58.37	-58.35	
							H29-C13-C14-H33	60.98	61.22	61.30	
							H30-C13-C14-3H1	65.18	65.51	65.56	
							H30-C13-C14-H32	-174.33	-174.06	-174.08	
							H30-C13-C14-H33	-54.77	-54.46	-54.44	
							N38-C13-C14-H31	-58.48	-58.12	-58.07	
							N38-C13-C14-H32	62.02	62.31	62.28	
							N38-C13-C14-H33	-178.43	-178.10	-178.08	
							C14-C13-N38-C7	82.93	82.15	81.01	
							C14-C13-N38-C11	-95.59	-95.71	-95.92	

Çizelge 1. (Devam) Bileşiğe ait parametreler (Bağ Uzunluğu, Bağ Açısı, Dihedral Açısı)

H29-C13-N38-C7	-155.31	-155.94	-157.11
H29-C13-N38-C11	26.17	26.19	25.96
H30-C13-N38-C7	-41.23	-42.07	-43.19
H30-C13-N38-C11	140.26	140.07	139.88

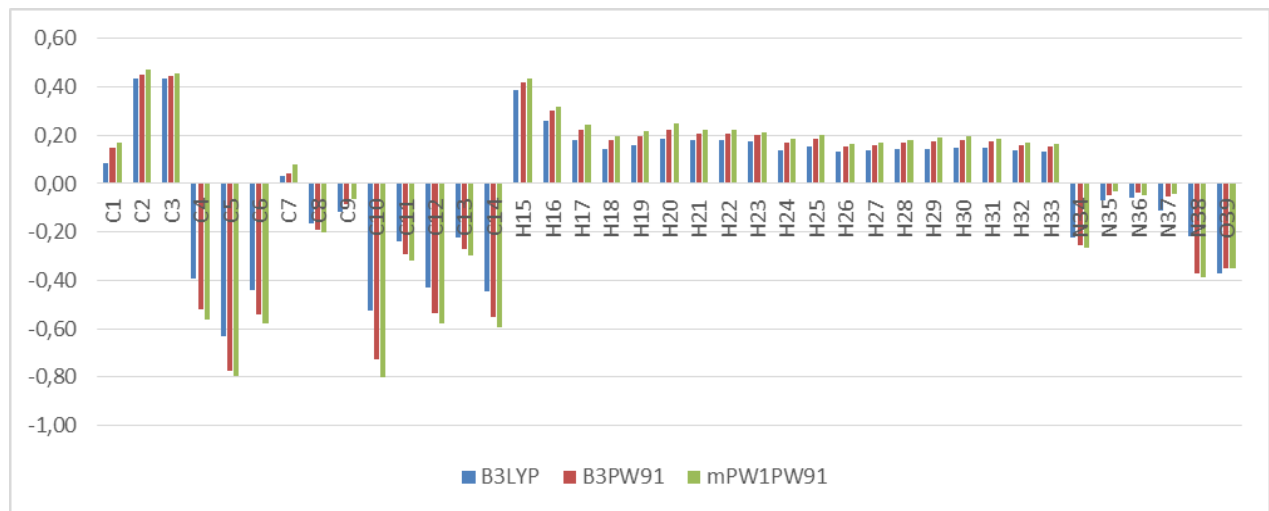
C2-N34-N35-C1	0.04	0.04	0.02
C15-N34-N35-C1	179.99	179.98	-179.99
C1-N36-N37-C3	179.35	179.34	179.53
C2-N36-N37-C3	-1.09	-1.09	-0.79

*1: Bağ Uzunluğu (Å); 2: Bağ Açısı (°); 3: Dihedral Açısı (°)

*a: B3LYP; b: B3PW91; c: mPW1PW91

Çizelge 2. Bileşiğe ait Mulliken Atomik Yükleri

Atomlar	B3LYP	B3PW91	mPW1PW91
C1	0.09	0.15	0.17
C2	0.43	0.45	0.47
C3	0.43	0.45	0.46
C4	-0.39	-0.52	-0.56
C5	-0.63	-0.77	-0.80
C6	-0.44	-0.54	-0.58
C7	0.03	0.04	0.08
C8	-0.16	-0.19	-0.20
C9	-0.12	-0.09	-0.06
C10	-0.53	-0.73	-0.80
C11	-0.24	-0.29	-0.32
C12	-0.43	-0.54	-0.58
C13	-0.22	-0.27	-0.30
C14	-0.44	-0.55	-0.59
H15	0.39	0.42	0.44
H16	0.26	0.30	0.32
H17	0.18	0.22	0.24
H18	0.14	0.18	0.20
H19	0.16	0.20	0.22
H20	0.18	0.22	0.25
H21	0.18	0.21	0.22
H22	0.18	0.21	0.22
H23	0.17	0.20	0.21
H24	0.14	0.17	0.19
H25	0.15	0.18	0.20
H26	0.13	0.16	0.16
H27	0.14	0.16	0.17
H28	0.15	0.17	0.18
H29	0.14	0.18	0.19
H30	0.15	0.18	0.20
H31	0.15	0.17	0.19
H32	0.14	0.16	0.17
H33	0.13	0.15	0.16
N34	-0.22	-0.25	-0.27
N35	-0.07	-0.05	-0.03
N36	-0.06	-0.04	-0.05
N37	-0.11	-0.05	-0.04
N38	-0.22	-0.37	-0.39
O39	-0.37	-0.35	-0.35

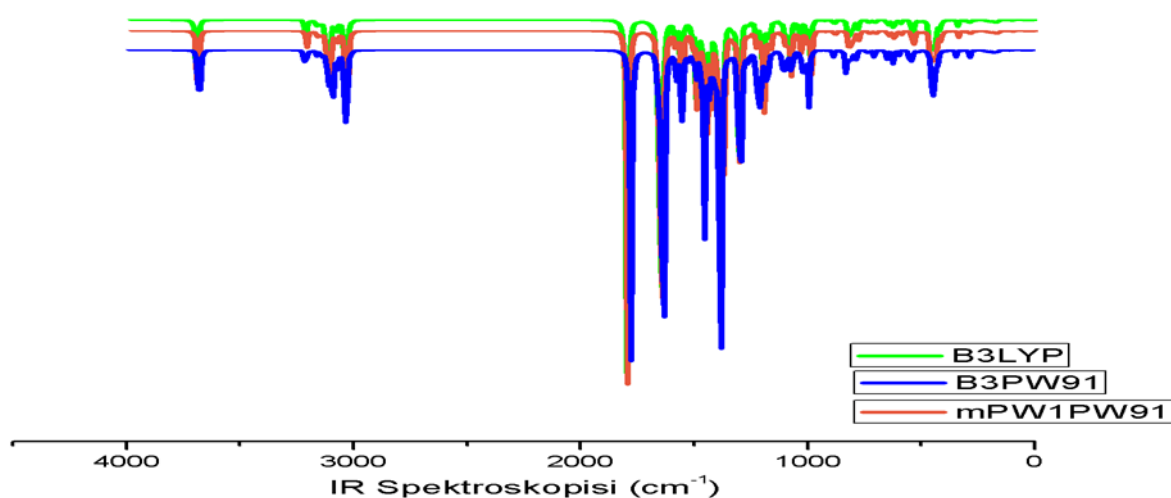


Şekil 2. Mulliken Atomik Yük Grafiği

3.1. Infrared Spektrum Analizleri

3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin titreşim frekansları B3PW91, mPW1PW91 ve B3LYP metotları ve 6-311++G(d,p) temel setine göre gaz fazında gerçekleştirilmiştir. 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 111 titreşimi (Çizelge 3) gözlenmiştir (Gans 1971). Sonuçlarda negatif frekansın olmayışı yapının kararlı olduğunu göstermektedir. Bileşiğin teorik ve deneysel IR

spektrumları çizilmiş (Şekil 3) ve titreşim frekansları için Pearson korelasyon katsayıları; B3LYP; 0.9937, B3PW91; 0.9941 ve mPW1PW91; 0.9942 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4). Pearson korelasyon değerleri incelendiğinde sonuçların birbirine çok yakın olduğu ve en iyi sonucun ise mPW1PW91 yöntemiyle elde edilen sonuç olduğu gözlenmiştir. Molekülün deneysel olarak $\nu(\text{N-H})$ piki; 3180, $\nu(\text{C=O})$ piki; 1688 ve $\nu(\text{C=N})$ piki; 1590 cm^{-1} 'de bulunmuştur (Alkan et al. 2008).



Şekil 3. Molekülün IR Spektrumu (cm^{-1})

Çizelge 3. Bileşiğe ait Titreşim Frekansları (cm^{-1})

Titreşim Frekansları	B3LYP	B3PW91	mPW1PW91
τ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ C ₉ (37), τ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ C ₆ (13), τ N ₃₇ C ₁ C ₂ N ₃₆ (17)	18	18	15
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (34), τ C ₄ C ₃ N ₃₆ N ₃₇ (12), τ C ₅ C ₉ C ₃ C ₄ (17)	33	32	32
τ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ C ₆ (20), τ C ₁₂ C ₁₁ N ₂₈ C ₇ (32)	38	36	35
δ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (22), δ C ₄ C ₃ N ₃₇ (32)	54	52	52
τ C ₃ N ₃₇ C ₃₆ C ₁ (11), τ C ₄ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (15), τ C ₁₃ C ₁₁ C ₇ N ₃₈ (14), τ N ₃₇ C ₁ C ₂ N ₃₆ (26), τ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ C ₁ (11)	77	75	74
τ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ (47), τ C ₁₃ C ₁₁ C ₇ N ₃₈ (13)	99	97	97
τ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ C ₆ (23), τ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ C ₆ (21)	107	107	107
τ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ C ₁ (11), τ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (15), τ C ₁₃ C ₁₁ C ₇ N ₃₈ (16), τ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ C ₆ (11)	115	112	112
τ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (23), τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (60)	151	143	144
τ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (19), τ C ₁₀ N ₃₆ N ₃₅ C ₁ (23)	159	156	155
δ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (11), δ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (12)	169	165	165
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (17)	180	174	173
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (19)	197	191	189
τ H ₂₈ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (11), τ H ₃₂ C ₁₄ C ₁₃ N ₃₈ (34)	210	204	203
δ C ₁₀ C ₁ N ₃₅ (18), τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (12)	215	208	207
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (13), τ C ₄ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (18), τ N ₃₇ C ₁ C ₂ N ₃₆ (22)	262	260	259
τ N ₃₆ C ₁ N ₃₅ N ₃₄ (12), τ N ₃₆ C ₁ N ₃₅ N ₃₄ (17), τ C ₁₀ N ₃₆ N ₃₅ C ₁ (35), τ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (20), τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (10)	283	277	276
τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (16), δ N ₃₈ C ₇ C ₈ (14), δ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ (19), δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (13)	288	286	287

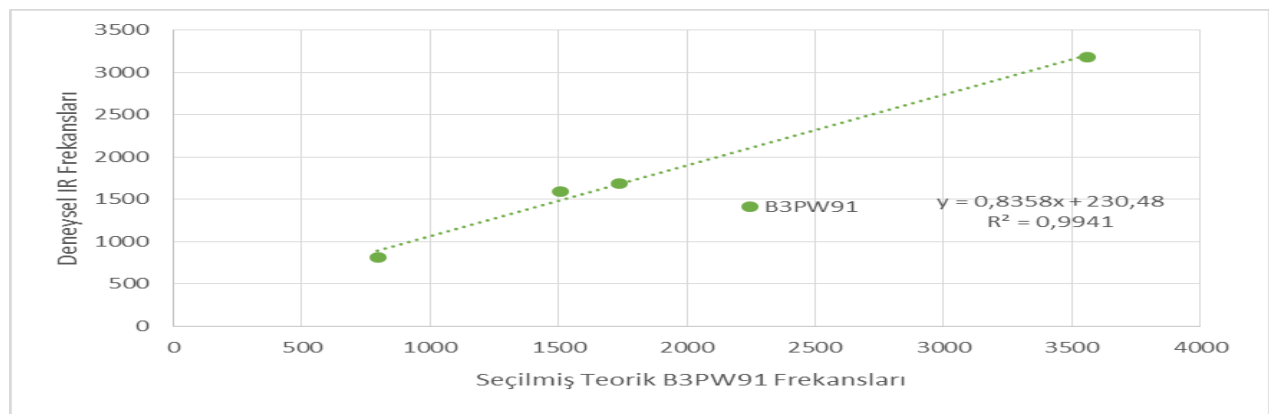
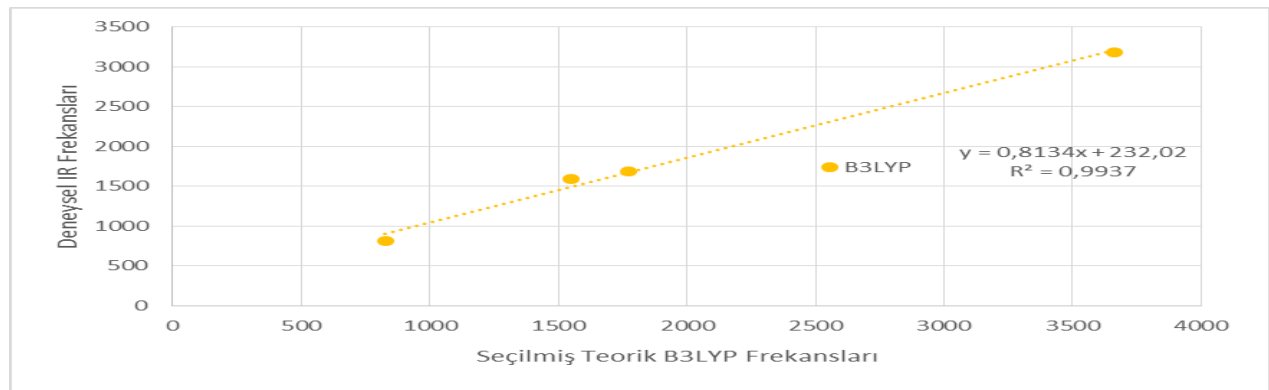
δ C ₁₀ C ₁ N ₃₅ (14), δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (39), δ N ₃₈ C ₇ C ₈ (11)	320	309	307
δ C ₁₀ C ₁ N ₃₅ (14), δ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (12), δ O ₃₉ C ₂ N ₃₄ (12), δ N ₃₈ C ₇ C ₈ (10)	344	333	332
δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (14), τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (18), τ C ₄ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (19)	389	379	378
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (19)	423	408	407
τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (12)	429	415	414
δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (10), τ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (17)	440	428	427
δ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ (18), τ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (20)	448	436	434
δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (16), τ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (22),	455	450	452
δ N ₃₈ C ₇ C ₈ (12), δ C ₁₁ N ₃₈ C ₂ (24), δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (12)	510	494	492
τ H ₁₇ C ₅ C ₆ C ₇ (10), τ N ₃₈ C ₆ C ₈ C ₇ (35), τ C ₅ C ₉ C ₃ C ₄ (14)	537	520	519
δ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ (11), δ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (14)	546	527	525
ν N ₃₄ C ₂ (13), δ O ₃₉ C ₂ N ₃₄ (36), δ C ₁₀ C ₁ N ₃₅ (10)	595	578	576
ν C ₁₀ C ₁ (26), δ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ (27)	622	607	606
δ C ₅ C ₄ C ₉ (36), τ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (11), τ N ₃₆ C ₁ N ₃₅ N ₃₄ (54),	649	626	623
δ C ₅ C ₄ C ₉ (14), τ C ₁₀ N ₃₆ N ₃₅ C ₁ (11)	650	631	631
ν N ₃₈ C ₇ (10), ν N ₃₈ C ₁₁ (22), δ C ₅ C ₄ C ₉ (11)	701	684	683
τ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (10), τ O ₃₉ N ₃₄ N ₃₆ C ₂ (80)	726	707	707
τ N ₃₈ C ₁ C ₂ N ₃₆ (32), τ C ₅ C ₉ C ₃ C ₄ (21), τ C ₆ C ₅ C ₄ C ₉ (14)	736	713	712
τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (11)	782	755	752
τ H ₂₈ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (25), τ H ₃₂ C ₁₄ C ₁₃ N ₃₈ (15), δ H ₂₄ C ₁₁ C ₁₂ (10), τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (14)	787	757	754
δ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ (10), δ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (13)	799	776	775
ν N ₃₄ C ₂ (16), ν N ₃₄ N ₃₅ (13), δ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ (24)	806	780	780
τ H ₁₇ C ₅ C ₆ C ₇ (83)	807	787	786
τ H ₁₇ C ₅ C ₆ C ₇ (71)	825	797	796
ν C ₄ C ₅ (24), δ C ₄ C ₃ N ₃₇ (16), δ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (10)	882	857	855
ν C ₁₂ C ₁₁ (20), ν C ₅ C ₄ (10)	905	881	879
ν C ₁₂ C ₁₁ (63)	917	896	895
τ H ₁₇ C ₅ C ₆ C ₇ (56)	948	914	914
τ H ₁₇ C ₅ C ₆ C ₇ (63)	971	938	938
τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (38), δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (14), δ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (13)	990	958	956
τ H ₁₆ C ₃ N ₃₇ N ₃₆ (81)	1008	974	974
δ C ₅ C ₄ C ₉ (30)	1013	980	977
ν N ₃₈ C ₁₁ (27), ν C ₁₂ C ₁₁ (49)	1019	1002	1002
δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (21), τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (57)	1059	1018	1014
ν N ₃₄ C ₂ (16), ν C ₁₀ C ₁ (10), ν N ₃₄ N ₃₅ (12), δ N ₃₄ N ₃₅ C ₁ (20)	1066	1044	1044
ν C ₁₂ C ₁₁ (29), τ H ₂₈ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (14)	1077	1047	1045
ν C ₁₂ C ₁₁ (11), τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (11), τ H ₂₈ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (22)	1093	1057	1054
δ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ (11), τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (17), ν N ₃₄ N ₃₅ (28), δ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ (11)	1100	1071	1069
τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (11), τ H ₃₂ C ₁₄ C ₁₃ N ₃₈ (17), ν N ₃₈ C ₁₁ (22)	1107	1087	1091
δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (20), ν C ₅ C ₄ (13)	1148	1110	1106
τ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ C ₇ (10)	1173	1134	1130
ν N ₃₄ C ₂ (16), ν N ₃₄ N ₃₅ (13), δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (10), δ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ (13)	1193	1158	1154
δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (18)	1207	1176	1177
τ H ₂₈ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (12), ν N ₃₈ C ₁₁ (35)	1217	1187	1187
δ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ (13), δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (13)	1255	1222	1220
ν N ₃₄ N ₃₅ (18), δ C ₂ N ₃₄ N ₃₅ (17)	1288	1258	1254

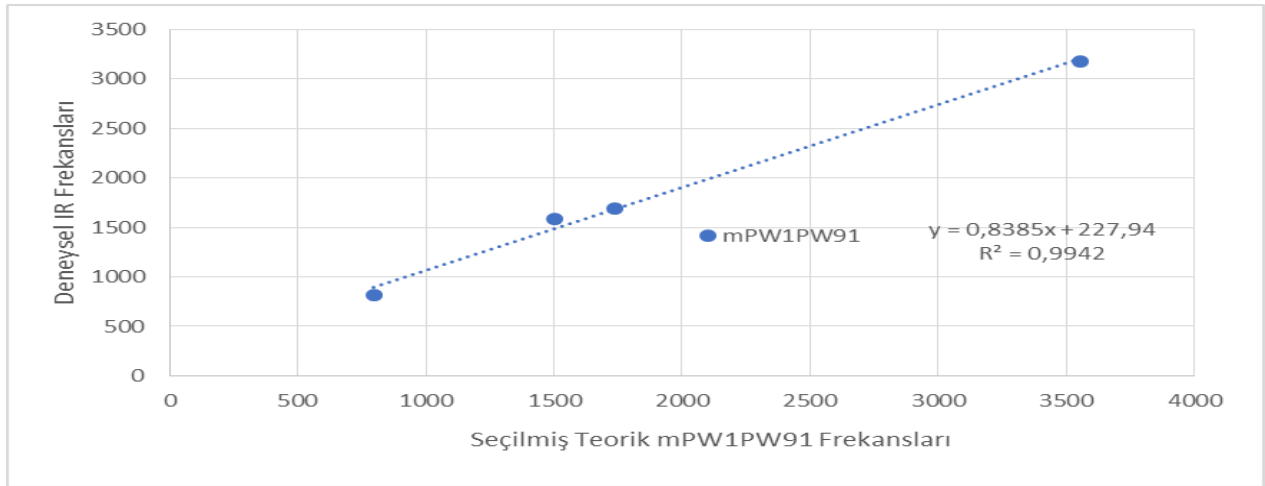
Çizelge 3. (Devam) Bileşiğe ait Titreşim Frekansları (cm⁻¹)

δ H ₂₄ C ₁₁ C ₁₂ (26), ν N ₃₈ C ₇ (13)	1297	1265	1263
δ H ₂₄ C ₁₁ C ₁₂ (39)	1308	1268	1269
ν C ₅ C ₄ (17), δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (15)	1335	1292	1287
δ H ₂₄ C ₁₁ C ₁₂ (23), ν C ₅ C ₄ (15)	1357	1319	1313
δ H ₁₆ C ₃ N ₃₇ (10), τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (15), δ H ₁₆ C ₃ N ₃₇ (10)	1373	1328	1325
ν N ₃₄ C ₂ (13), δ H ₁₆ C ₃ N ₃₇ (13), τ H ₂₈ C ₁₂ C ₁₁ N ₃₈ (12)	1375	1333	1329
δ H ₂₄ C ₁₁ C ₁₂ (12), τ H ₂₄ C ₁₁ N ₃₈ C ₁₃ (16)	1384	1337	1332
δ H ₁₅ N ₃₄ N ₃₅ (57), δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (18)	1388	1348	1343
δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (25), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (32)	1401	1348	1346
δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (25), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (28)	1405	1353	1348
δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (55), δ H ₁₆ C ₃ N ₃₇ (17)	1415	1366	1363
ν N ₃₈ C ₇ (15), δ H ₂₄ C ₁₁ C ₁₂ (31)	1426	1382	1379
ν N ₃₄ C ₂ (10), δ H ₁₆ C ₃ N ₃₇ (17), δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (19)	1447	1403	1399
ν C ₅ C ₄ (22), δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (10)	1458	1408	1402
δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (77), τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (21)	1463	1414	1410
δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (21), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (21)	1480	1425	1419
δ H ₂₁ C ₁₀ H ₂₃ (19), τ H ₂₁ C ₁₀ C ₁ N ₃₆ (19)	1482	1432	1426
δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (24), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (26)	1487	1433	1426
τ H ₃₂ C ₁₄ C ₁₃ N ₃₈ (11), δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (20)	1488	1439	1436
δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (34), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (26)	1497	1442	1438

δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (17), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (18)	1501	1445	1439
δ H ₂₅ C ₁₁ H ₂₄ (14), δ H ₃₀ C ₁₃ H ₂₉ (13)	1519	1461	1455
ν N ₃₇ C ₃ (17), ν C ₄ C ₃ (11), δ C ₅ C ₄ C ₉ (30), δ H ₁₇ C ₅ C ₆ (13)	1547	1506	1504
ν C ₅ C ₄ (16), ν C ₄ C ₃ (13), δ C ₇ C ₆ C ₅ (12)	1571	1535	1536
ν N ₃₅ C ₁ (23), ν C ₅ C ₄ (20)	1625	1589	1591
ν N ₃₅ C ₁ (37)	1636	1601	1604
ν N ₃₅ C ₁ (33), ν C ₅ C ₄ (29)	1652	1615	1616
ν O ₃₉ C ₂ (72), ν N ₃₄ C ₂ (10)	1770	1737	1737
ν C ₁₂ H ₂₈ (11), ν C ₁₄ H ₃₂ (64)	3014	2926	2915
ν C ₁₁ H ₂₄ (67), ν C ₁₂ H ₂₈ (17)	3017	2928	2916
ν C ₁₁ H ₂₄ (67), ν C ₁₂ H ₂₈ (14)	3017	2930	2918
ν C ₁₂ H ₂₈ (46)	3023	2931	2919
ν C ₁₀ H ₂₁ (92)	3029	2942	2931
ν C ₁₁ H ₂₄ (26), ν C ₁₂ H ₂₈ (41)	3050	2965	2954
ν C ₁₁ H ₂₄ (27), ν C ₁₂ H ₂₈ (19)	3059	2972	2962
ν C ₁₁ H ₂₄ (17), ν C ₁₄ H ₃₂ (60)	3077	2998	2987
ν C ₁₁ H ₂₄ (31), ν C ₁₂ H ₂₈ (13)	3081	3001	2990
ν C ₁₀ H ₂₁ (99)	3083	3003	2993
ν C ₁₂ H ₂₈ (51), ν C ₁₄ H ₃₂ (16)	3092	3010	2999
ν C ₁₁ H ₂₄ (17), ν C ₁₂ H ₂₈ (27)	3097	3014	3003
ν C ₁₀ H ₂₁ (92)	3123	3032	3021
ν C ₃ H ₁₆ (30)	3129	3042	3031
ν C ₃ H ₁₆ (39)	3146	3055	3044
ν C ₉ H ₂₀ (89)	3170	3077	3065
ν C ₃ H ₁₆ (36)	3196	3099	3087
ν C ₃ H ₁₆ (45)	3198	3100	3088
ν N ₃₄ H ₁₅ (100)	3662	3562	3553

* τ , Dönme, ν , gerilme; δ , eğilme.

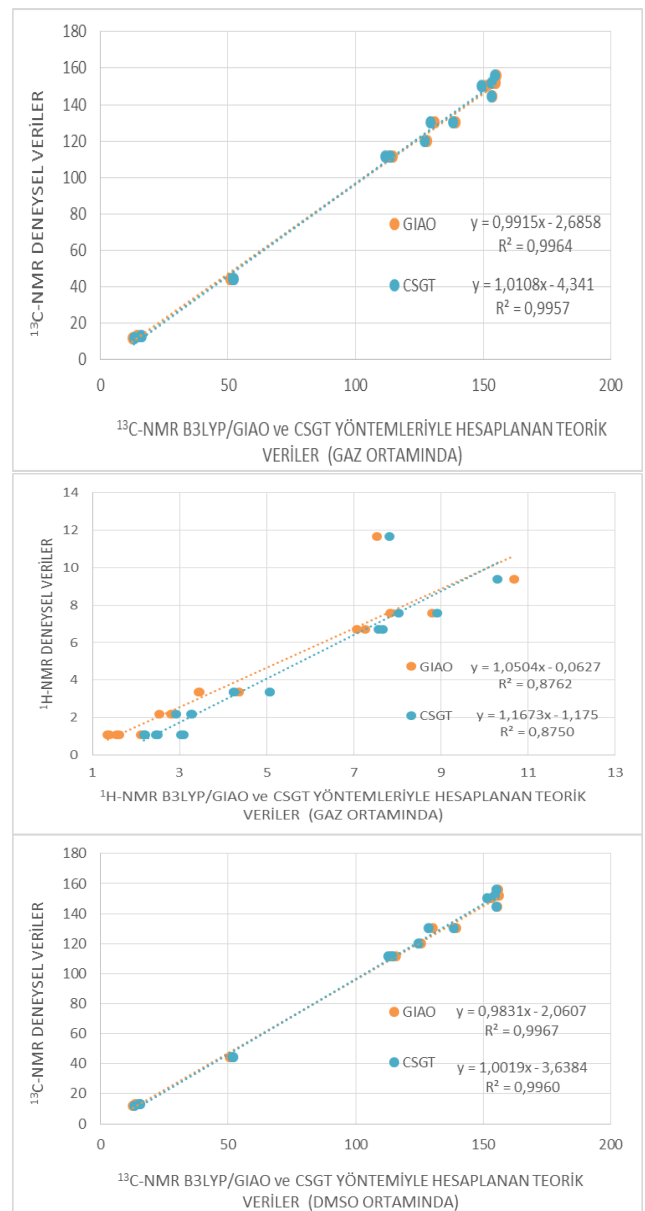


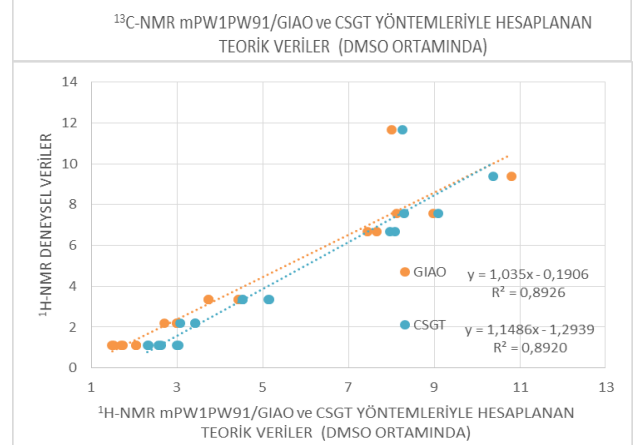
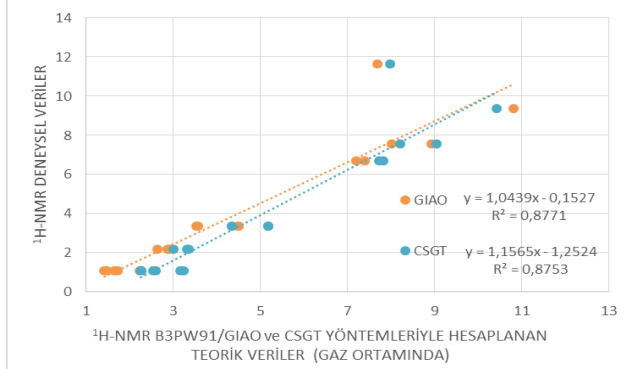
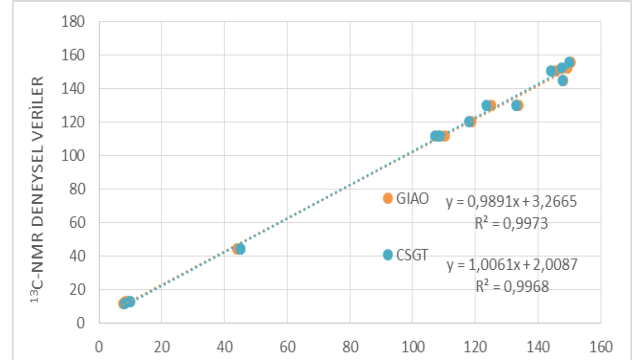
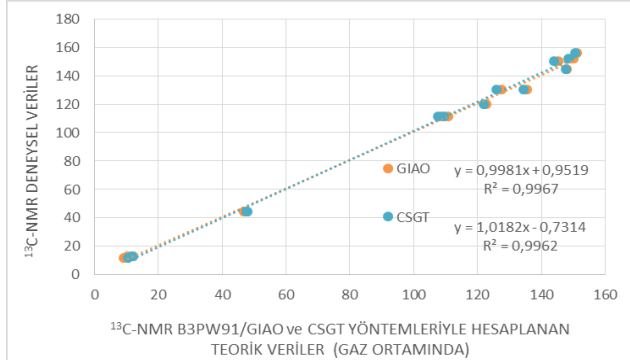
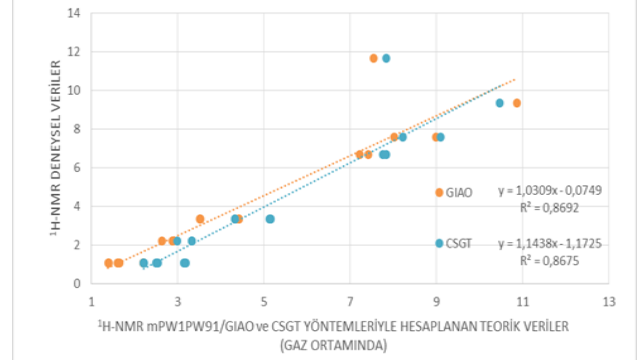
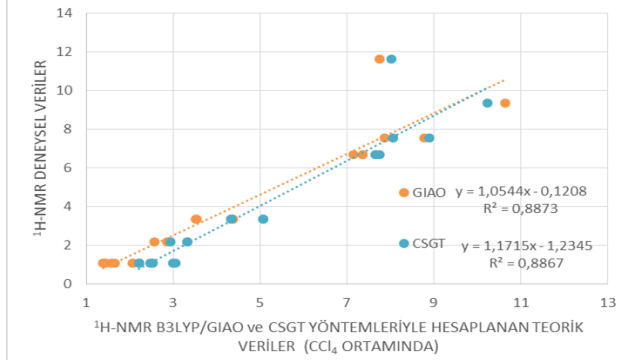
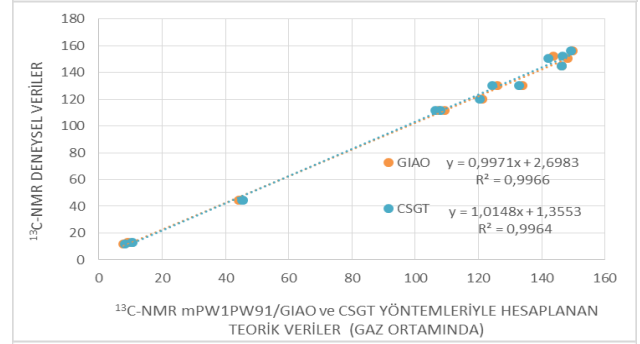
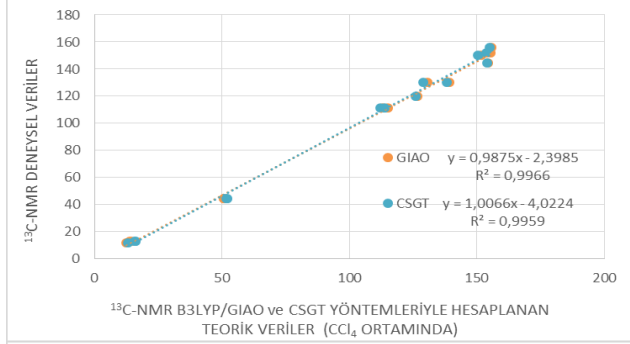
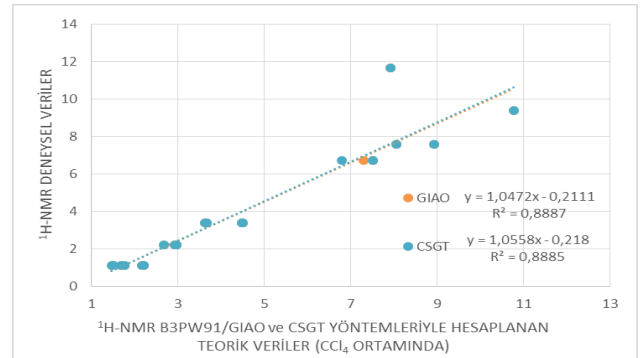
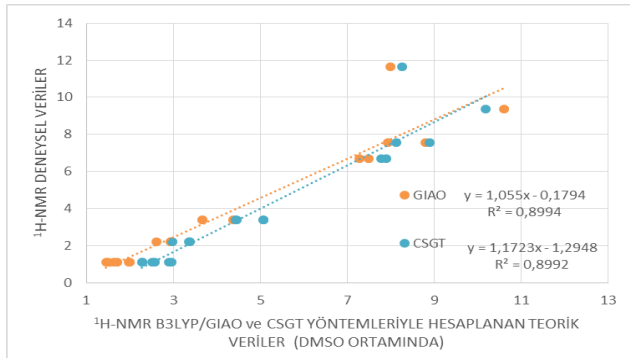


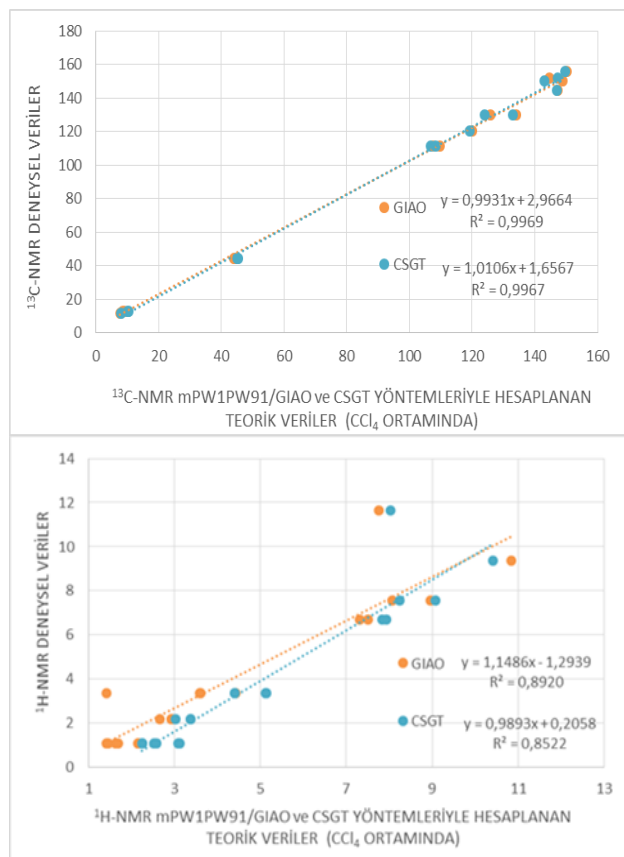
Şekil 4. Molekülün seçilmiş titreşim frekansları ve Pearson Korelasyon grafiği

3.2 NMR Kimyasal Kayma Değerleri

3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri B3PW91, mPW1PW91 ve B3LYP yöntemlerinde bulunan GIAO ve CSGT yaklaşımlarına göre (Wolinski et al. 1990) 6-311++G(d,p) temel setiyle gaz fazında ve çözücü ortamında (DMSO, CCl_4) gerçekleştirilmiştir. ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri teorik ve deneysel olarak tespit edilmiş ve çözücülü ve çözücsüz ortama ait Pearson korelasyon katsayıları tespit edilmiş ve bileşiğin hesaplanan korelasyon değerleri Çizelge 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. ^{13}C -NMR'da gaz fazında ve CCl_4 çözücü ortamındaki en iyi sonucun GIAO metoduna göre olduğu B3PW91 yöntemiyle ve DMSO ortamında ise; en iyi sonuç GIAO metodunda mPW1PW91 yöntemiyle elde edilen değerler olduğu gözlenmiştir. ^1H NMR deneysel değerler ile hesapsal değerler kaydedilmiş ve korelasyon değerlerinde ise sapmalar gözlenmiştir; bu sapmanın nedeni N34-H15 protonunun asidik karakter göstermesidir. Pearson korelasyon değerleri incelendiğinde en iyi sonucun GIAO metodunda DMSO ortamında elde edilen değerler olduğu görülmüştür. Diğer tüm sonuçlar değerlendirildiğinde deneysel parametrelerin teorik verilerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.





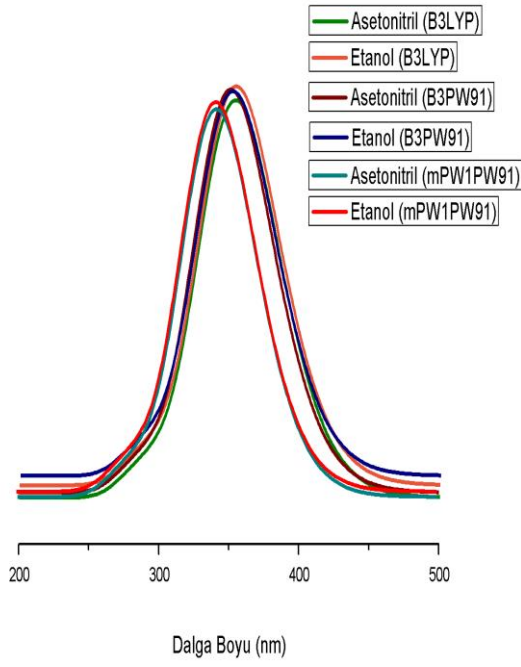
Şekil 5. Molekülün ¹³C ve ¹H NMR değerlerinin Pearson Korelasyon grafikleriÇizelge 4. Molekülün ¹³C ve ¹H-NMR R² değerleri

	B3LYP	B3PW91	mPW1PW91
¹³C-NMR (Gaz Ortamında)			
GIAO	0.9964	0.9967	0.9966
CGST	0.9957	0.9962	0.9964
¹H-NMR (Gaz Ortamında)			
GIAO	0.8762	0.8771	0.8692
CGST	0.8750	0.8753	0.8675
¹³C-NMR (DMSO Ortamında)			
GIAO	0.9967	0.9970	0.9973
CGST	0.9960	0.9964	0.9968
¹H-NMR (DMSO Ortamında)			
GIAO	0.8994	0.9009	0.8926
CGST	0.8992	0.8996	0.8920
¹³C-NMR (CCl₄ Ortamında)			
GIAO	0.9966	0.9970	0.9969
CGST	0.9959	0.9969	0.9967
¹H-NMR (DMSO Ortamında)			
GIAO	0.8873	0.8887	0.8798
CGST	0.8867	0.8885	0.8522

3.2. Termodinamik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

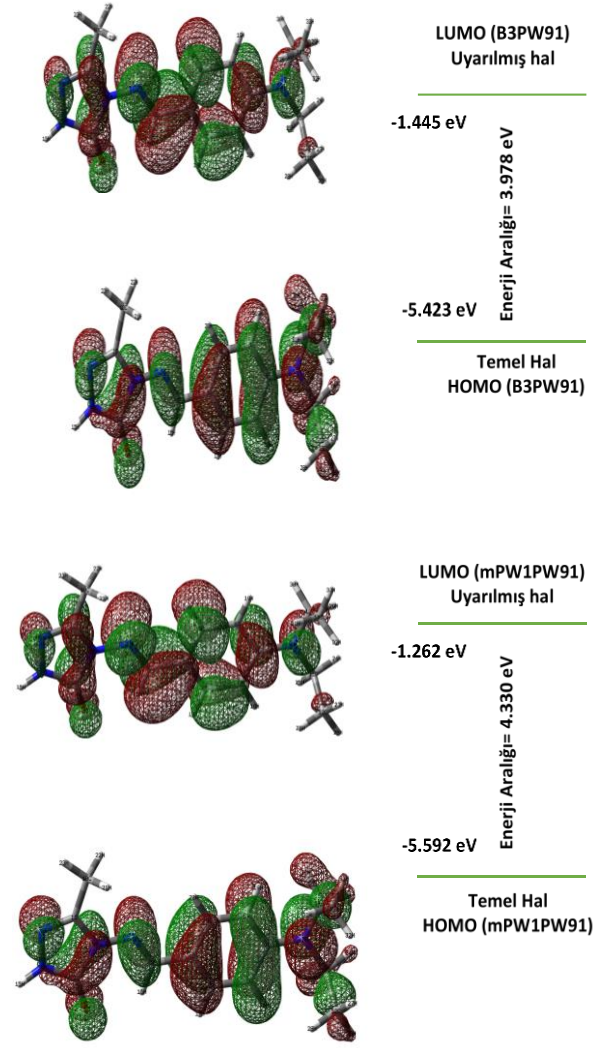
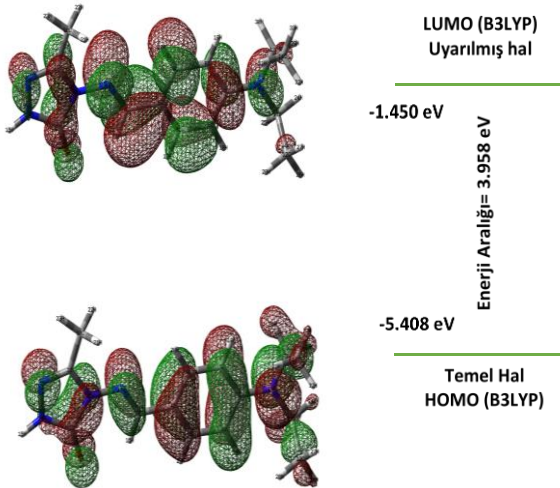
HOMO (elektron verme eğilimi; π -dönör), ve LUMO enerjisi (elektron alma eğilimi; π -akseptör) (Fukui, 1982) (Şekil 7) difüze ve polarize temel set seçeneği olan 6-311++G(d,p) göre B3PW91, B3LYP ve mPW1PW91 metotlarıyla termodinamik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Molekülün çözücü ortamında (asetonitril ve etanol) deneysel/teorik UV-vis grafikleri çizilmiştir (Şekil 6). UV-vis absorpsiyon spektroskopisinin absorpsiyon dalga boyları (λ), osilatör gücü (f), uyarılma enerjileri TD-SCF (B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91) metotlarına göre çözücölü ortamda hesaplanmış ve deneysel verilerle teorik veriler arasında Pearson korelasyon sonuçları değerlendirilmiştir. Korelasyon değerleri; B3LYP (Etanol); 0.9963, B3LYP (Asetonitril); 0.9966, B3PW91 (Etanol); 0.9985, B3PW91 (Asetonitril); 0.9871, mPW1PW91 (Etanol); 0.9871 ve mPW1PW91 (Asetonitril); 0.9985 olarak

bulunmuştur. Hesaplanan değerler incelendiğinde sonuçların birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri referans alınarak moleküler parametreler olan; Enerji Aralığı (ΔE), Elektrofilik (ω), Elektronegativite (χ), Kimyasal Sertlik (η), Kimyasal Potansiyel (μ), Kimyasal Yumuşaklık (σ), İyonizasyon Potansiyeli (I), Elektron İlgisi (A), Nükleofilik (IP) tayin edilmiştir (Çizelge 5). Molekül için çizgisel olmayan optik özellikleri, tek nokta enerji hesabı ile polar hesaplamaları gerçekleştirilerek polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri incelenmiştir (Çizelge 6). Organik bileşikler için termokimyasal açıdan ısı oluşumu oldukça önemli özelliklerdir. Bu yüzden kuantum kimyasal teorik hesaplamalar, reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında önemli bilgiler verilebilir. Organik kimyada reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde teorik hesaplamalar önemli ölçüde kullanılmaktadır (Çizelge 7).



DeneySEL	357	230	207
λ (nm) B3LYP (Etanol)	354	295	279
λ (nm) B3PW91 (Etanol)	352	293	279
λ (nm) mPW1PW91 (Etanol)	343	287	267
λ (nm) B3LYP (Asetonitril)	355	295	279
λ (nm) B3PW91 (Asetonitril)	342	286	266
λ (nm) mPW1PW91 (Asetonitril)	352	293	279
Uyarma Enerjisi (eV) B3LYP (Etanol)	3.4935	4.2025	4.4484
Uyarma Enerjisi (eV) B3PW91 (Etanol)	3.5223	4.2351	4.4413
Uyarma Enerjisi (eV) mPW1PW91 (Etanol)	3.6201	4.3275	4.6450
Uyarma Enerjisi (eV) B3LYP (Asetonitril)	3.4945	4.2020	4.4498
Uyarma Enerjisi (eV) B3PW91 (Asetonitril)	3.5234	4.2345	4.4424
Uyarma Enerjisi (eV) mPW1PW91 (Asetonitril)	3.6213	4.3270	4.6462
f (Osilatör gücü) B3LYP (Etanol)	0.9431	0.0852	0.0075
f (Osilatör gücü) B3PW91 (Etanol)	0.9568	0.0847	0.0064
f (Osilatör gücü) mPW1PW91 (Etanol)	0.9678	0.0916	0.0079
f (Osilatör gücü) B3LYP (Asetonitril)	0.9385	0.0852	0.0077
f (Osilatör gücü) B3PW91 (Asetonitril)	0.9522	0.0846	0.0065
f (Osilatör gücü) mPW1PW91 (Asetonitril)	0.9633	0.0915	0.0080

Şekil 6. Molekülün UV-vis Spektrumları ve değerleri



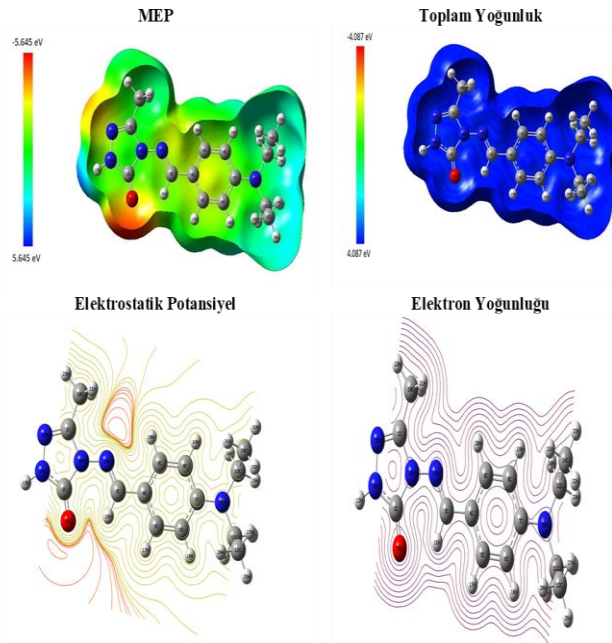
Şekil 7. Molekülün B3LYP, B3PW91 ve mPW1PW91 6-311++G(d,p) yöntemlerine göre HOMO-LUMO enerjileri

Çizelge 5. Molekülün elektronik özellikleri

	eV(B3LYP)	eV(B3PW91)	eV(mPW1PW91)
E_{LUMO}	-1.450	-1.445	-1.262
E_{HOMO}	-5.408	-5.423	-5.592
A	1.450	1.445	1.262
I	5.408	5.423	5.592
ΔE	3.958	3.978	4.330
χ	3.429	3.434	3.427
μ	-3.429	-3.434	-3.427
ω	0.016	0.016	0.017
IP	-0.249	-0.251	-0.273
σ	374.185	372.214	342.015
η	1.979	1.989	2.165

Çizelge 6. Molekülün polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

	B3LYP	B3PW91	mPW1PW91
μ_x	5.4271 Debye	5.3760 Debye	5.2957 Debye
μ_y	1.9293 Debye	1.9177 Debye	1.9313 Debye
μ_z	-0.1260 Debye	-0.1046 Debye	-0.1055 Debye
μ_{Toplam}	5.7612 Debye	5.7088 Debye	6.8619 Debye
α_{xx}	57.515 a.u.	56.951 a.u.	55.703 a.u.
α_{yy}	31.158 a.u.	30.742 a.u.	30.500 a.u.
α_{zz}	18.984 a.u.	18.684 a.u.	18.630 a.u.
α	35.885x10 ⁻²⁴ esu	35.459x10 ⁻²⁴ esu	34.944x10 ⁻²⁴ esu
$\Delta\alpha$	34.114x10 ⁻²⁴ esu	33.887x10 ⁻²⁴ esu	32.791x10 ⁻²⁴ esu
β_x	-24166 a.u.	-24608 a.u.	-23046 a.u.
β_y	94 a.u.	35 a.u.	7 a.u.
β_z	-466 a.u.	119 a.u.	80 a.u.
β_{xxx}	-3348.76 a.u.	-3346.18 a.u.	-3165,55 a.u.
β_{xxy}	-139.84 a.u.	-131.08 a.u.	-139,82 a.u.
β_{xyy}	330.12 a.u.	290.98 a.u.	294,77 a.u.
β_{yyy}	126.71 a.u.	112.01 a.u.	116,33 a.u.
β_{xxz}	6.12 a.u.	57.29 a.u.	54,06 a.u.
β_{xyz}	-6.17 a.u.	-6.11 a.u.	-4,08 a.u.
β_{yyz}	-30.92 a.u.	-25.71 a.u.	-26,44 a.u.
β_{xzz}	131.17 a.u.	114.93 a.u.	117,09 a.u.
β_{yzz}	24.33 a.u.	23.30 a.u.	24,31 a.u.
β_{zzz}	-30.92 a.u.	-17.35 a.u.	-18,03 a.u.
β	24.17x10 ⁻³⁰ esu	24.61x10 ⁻³⁰ esu	23.05x10 ⁻³⁰ esu

**Şekil 8.** Molekülün yüzey haritaları**Çizelge 7.** Molekülün Termodinamik parametreleri

Parametreler	B3LYP	B3PW91	mPW1PW91
Sıfır-nokta titreşim enerjisi (Kcal/mol)	202.540	203.180	204.538
Toplam enerji (a.u.)	-894.132	-893.782	-893.909
Termal Enerji E(Kcal/Mol)			
Ötelenme	0.889	0.889	0.889
Dönme	0.889	0.889	0.889
Titreşim	213.242	213.844	215.138
Toplam	215.020	215.621	216.915
Dönme Sıcaklıkları (Kelvin)			
A	0.04448	0.04469	0.04487

Çizelge 7. (Devam) Molekülün Termodinamik parametreleri

B	0.00571	0.00576	0.00579
C	0.00517	0.00521	0.00524
Dönme sabitleri (GHz)			
A	0.92675	0.93125	0.93495
B	0.11905	0.12006	0.12065
C	0.10765	0.10854	0.10909
Termal Kapasite CV (Cal/Mol-Kelvin)			
Ötelenme	2.981	2.981	2.981
Dönme	2.981	2.981	2.981
Titreşim	68.384	68.198	67.719
Toplam	74.346	74.160	73.680
Entropi: S (Cal/Mol-Kelvin)			
Ötelenme	42.713	42.713	42.713
Dönme	34.558	34.537	34.523
Titreşim	72.142	71.889	71.829
Toplam	149.413	149.140	149.065
Gibbs Serbest Enerji	0.272609	0.273698	0.275795
Termal Düzeltme			
Elektronik ve Sıfır Nokta Enerjilerinin Toplamı	-893.809	-893.459	-893.582
Elektronik ve Termal Enerjilerin Toplamı	-893.789	-893.439	-893.563
Elektronik ve Termal Entalpilerin Toplamı	-893.788	-893.437	-893.562
Elektronik ve Termal Serbest Enerjilerin Toplamı	-893.859	-893.509	-893.633

4. Tartışma ve Sonuç

1,2,4-Triazol türevli bileşiğin teorik ve deneysel olarak bazı davranışları incelenmiştir. 3-Metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin geometrik, elektronik ve termodinamik özellikleri teorik olarak B3PW91/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), mPW1PW91/6-311++G(d,p) ve deneysel/teorik olarak spektroskopik özellikleri aynı difüze ve polarize temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiğin en kararlı yapısı için gaz fazında yarı empirik hesaplamalar ile gerçekleştirilmiş ve sonrasında da ileri hesaplama teknikleri olan B3PW91, B3LYP ve mPW1PW91 yöntemleri kullanılarak 6-311++G(d,p) temel setiyle geometrik optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Bileşiğin optimize yapısından yola çıkarak termodinamik, elektronik ve spektroskopik tüm özellikler incelenmiştir. Molekülün titreşim frekansları hesaplanmış ve her bir değer uygun ölçeklendirme faktörü ile çarpılmıştır. Elde edilen değerlerde negatif frekansa rastlanmaması yapının kararlı olduğunu göstermiştir. Teorik ve deneysel spektrumlar üst üste karşılaştırılmış ve sonuçların deneysel olarak elde edilen sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri B3PW91/6-311++G(d,p), B3LYP/6-

311++G(d,p) ve mPW1PW91/6-31++G(d,p) gaz ve çözücü ortamında hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve R² değerleri hesaplanmıştır. R² değerleri incelendiğinde en iyi sonuçların çözücülü ortamda ve GIAO metoduyla elde edilen sonuçlar olduğu gözlenmiştir. Molekülün minimum enerjili geometrik yapısından bağ uzunlukları, dihedral açıları ve bağ açıları belirlenmiştir. Teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları literatürde kayıtlı bağ uzunlukları ile karşılaştırılmış mPW1PW91 ve B3LYP metotları ile elde edilen sonuçların literatüre kayıtlı olan değerlere daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte HOMO ve LUMO enerjilerini doğru bir şekilde tanımlamak için DFT metotları ile hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve mPW1PW91 ve B3LYP bu sistem için en iyi performansı sağlamıştır. Sonuç olarak, 3-metil-4-[4-(dimetilamino)-benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin teorik olarak çizgisel olmayan optik özellikleri hesaplanmış ve referans olarak kabul edilen ürenin hiperpolarizabilite değerinden yüksek değerler elde edilmiş ve en yaklaşık sonucun ise mPW1PW91 metoduna ait olduğu tespit edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Abdel-Wahab, B.F., Mohamed, H.A., Awad, G.E.A., 2015. Synthesis and Biological Activity of Some New 1,2,3-Triazole Hydrazone Derivatives. *European Chemical Bulletin*, **4**, 106–109.
- Abosadiya, H.M., Anouar, E.H., Abusaadiya, S.M., Hasbullah, S.A., Yamin, B.M., 2018. Synthesis, characterization, crystal structures and DFT studies of some new 1,2,4-triazole and triazolidin derivatives. *Journal of Molecular Structure*, **1151**, 315-326.
- Akhtar, J., Khan, A.A., Ali, Z., Haider, R., Yar, M.S., 2017. Structure-activity relationship (SAR) study and design strategies of nitrogen-containing heterocyclic moieties for their anticancer activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **125**, 143-189.
- Alkan, M., Yüksek, H., Gürsoy-Kol, Ö., Calapoğlu, M., 2008. Synthesis, Acidity and Antioxidant Properties of Some Novel 3,4-disubstituted-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives. *Molecules*, **13(1)**, 107-121.
- Aromi, G., Barrios, L.A., Roubeau, O., Gamez, P., 2011. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 485-546.
- 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.
- Chu, X.M., Wang, C., Wang, W.L., Liang, L.L., Liu, W., Gong, K.K., Sun, K.K., 2019. Triazole derivatives and their antiplasmodial and antimalarial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **166**, 206-223.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., 2009. Gaussview, Version 5 Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Duc Y. L., Licsandru, E., Vullo, D., Barboiu, M., Supuran C.T., 2017. Carbonic anhydrases activation with 3-amino-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamides: Discovery of subnanomolar isoform II activators *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **25**. 1681–1686.
- El-Gazzar, Y.I., Georgey, H.H., El-Messery, S.M., Ewida, H.A., Hassan, G.S., Raafat, M.M., Ewida, M.A., El-Subbagh, H.I., 2017. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling study of new (1,2,4-triazole or 1,3,4-thiadiazole)-methylthio-derivatives of quinazolin-4(3H)-one as DHFR inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, **72**, 282–292.
- Fan, Y.L., Ke, X., Li, M., 2018a. Coumarin-triazole hybrids and their biological activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **55**, 791-802.
- Fan, Y.L., Cheng, X.W., Wu, J.B., Liu, M., Zhang, F.Z., Xu, Z., Feng, L.S., 2018b. Antiplasmodial and antimalarial activities of quinolone derivatives: An overview. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **146**, 1-14.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A.,

- Nakatsuji, H., Caricato, M., Li X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr. J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brother, s E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S, Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, N.J., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. 2009. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Fukui, K., 1982. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Science*, 747-754.
- Gans, P., 1971. Vibrating Molecules. Chapman and Hall, 18-59.
- Jin, R.Y., Zeng C.Y., Liang X.H., Sun, X.H., Liu Y.F., Wang, Y.Y., Zhou, S., 2018. Design, synthesis, biological activities and DFT calculation of novel 1,2,4-triazole Schiff base derivatives. *Bioorganic Chemistry*, **80**, 253-260.
- 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 B*, **37**, 785-789.
- Liu, M., Liang, G., Zheng, H., Zheng, N., Ge H., Liu W., 2019. Triazoles bind the C-terminal domain of SMO: Illustration by docking and molecular dynamics simulations the binding between SMO and triazoles. *Life Sciences*, **217**, 222-228
- 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., Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, **45**, 13244.
- Roy, K.K., 2017. Targeting the active sites of malarial proteases for antimalarial drug discovery: approaches, progress and challenges. *International Journal of Antimicrobial Agents*, **50**, 287-302.
- Saeedi, M., Safavi, M., Karimpour-Razkenari, E., Mahdavi, M., Edraki, N., Moghadam, F.H., Khanavi, M., Akbarzadeh, T., 2017. Synthesis of novel chromenones linked to 1,2,3-triazole ring system: Investigation of biological activities against Alzheimer's disease. *Bioorganic Chemistry*, **70**, 86-93.
- Shahzad, S.A., Yar M., Khan, Z.A. Shahzadi, L., Naqvi, S.A.R., Mahmood, A., Ullah, S., Shaikh, A.J., Sherazi, T.A., Bale, A.T., Kukułowicz, J., Bajda, M., 2019. Identification of 1,2,4-triazoles as new thymidine phosphorylase inhibitors: Future anti-tumor drugs. *Bioorganic Chemistry*, **85**, 209-220.
- Sudha, N., Abinaya, B., Kumar, R.A., Mathammal, R., 2018. Synthesis, Structural, Spectral, Optical and Mechanical Study of Benzimidazolium Phthalate crystals for NLO Applications. *Journal of Lasers Optics & Photonics*, **5(2)**, 1-6.
- Thakkar S. S., Thakor, P., Doshi, H., Ray, A., 1,2,4-Triazole and 1,3,4-oxadiazole analogues: Synthesis, MO studies, *in silico* molecular docking studies, antimalarial as DHFR inhibitor and antimicrobial activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **25**, 4064-4075.
- Wolinski, K., Hilton, J.F., Pulay, P., 1990. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **112**, 8251-8260.
- Xu, J.H., Fan, Y.L., Zhou, J., 2018. Quinolone-triazole hybrids and their biological activities. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **55**, 1854-1862.
- Zhang, S., Xu, Z., Gao, C., Ren, Q.C., Chang, L., Lv, Z.S., Feng, L.S., 2017. Triazole derivatives and their anti-tubercular activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **138**, 501-513.