
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

BAZI 1,2,4 TRİAZOL TÜREVLERİNİN YAPISAL VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Sevcan UTAŞ COBULOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.

Sevcan UTAŞ COBULOĞLU

03/07/2025

BAZI 1,2,4 TRİAZOL TÜREVLERİNİN YAPISAL VE SPEKTRAL ÖZELLİKLERİNİN DFT YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Sevcan UTAŞ COBULOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2025

ÖZET

Schiff bazları (CH=N), antitümör, antibakteriyel, antipiretik, antiinflamatuar ve antifungal gibi önemli biyolojik özellikleri nedeniyle çok sayıda çalışmada dikkate alınmış ve kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Benzer şekilde; 1,2,4 triazoller ve türevleri, antibakteriyel, analjezik antitüberküloz, antiproliferatif, antiinflamatuar, CNS depresanı, anti-HIV, antiinflamatuar ve antikanser aktiviteleri gibi önemli özellikleri ile ilgi çekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada; Schiff bazı içeren 1,2,4 triazol türevleri (fluorobenzylidene-1,2,4-triazol-3-one türevleri); (E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-methil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (1) ,(E)-4-((3-florobenzilide)amino)-5-methil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (2) ve (E)-4-((4-florobenzilide)amino)-5-methil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (3) bileşikleri sentezlenmiş ve moleküler yapıları FTIR ve NMR spektroskopik yöntemleri ile doğrulanmıştır. Teorik çalışma, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi ve 6–311++G(d,p) temel setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin moleküler yapısı optimize edilmiş ve yapısal parametreler elde edilmiştir. Teorik IR ve NMR spektral verileri hesaplanmış ve yapısal ayrıntıları belirlemek için deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, DFT çalışmasının bileşiklerin moleküler yapılarını iyi bir şekilde ortaya koyduğunu ve deneysel verileri desteklediğini göstermektedir.

Bilim Kodu : 20203
Anahtar Kelimeler : 1,2,4 triazol, FTIR ve NMR spektroskopisi, DFT
Sayfa Adedi : 50
Danışman : Prof. Dr. Nevin SÜLEYMANOĞLU

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF SOME 1,2,4 TRIAZOLE DERIVATIVES BY DFT METHOD

(M. Sc. Thesis)

Sevcan UTAŞ COBULOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2025

ABSTRACT

Schiff bases (CH=N) have been considered and extensively investigated in many studies due to their important biological properties such as antitumor, antibacterial, antipyretic, anti-inflammatory and antifungal. Similarly; 1,2,4 triazoles and their derivatives attract attention with their important properties such as antibacterial, analgesic, antituberculosis, antiproliferative, anti-inflammatory, CNS depressant, anti-HIV, anti-inflammatory and anticancer activities. Therefore, in this study, 1,2,4 triazole derivatives containing Schiff base (fluorobenzylidene-1,2,4-triazole-3-one derivatives); (E)-4-((2-fluorobenzylidene)amino)-5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (1), (E)-4-((3-fluorobenzylide)amino)-5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (2) and (E)-4-((4-fluorobenzylide)amino)-5-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (3) compounds were synthesized and their molecular structures were confirmed by FTIR and NMR spectroscopic methods. Theoretical study was carried out using the density functional theory (DFT) method and 6–311++G(d,p) basis sets. The molecular structure of the compounds was optimized and structural parameters were obtained. Theoretical IR and NMR spectral data were calculated and compared with the experimental data to determine the structural details. The results show that the DFT study well reveals the molecular structures of the compounds and supports the experimental data.

Science Code : 20203
Key Words : 1,2,4 triazole, FTIR and NMR spectroscopy, DFT
Page Number : 50
Supervisor : Prof. Dr. Nevin SÜLEYMANOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez sürecinde tecrübelerini, yardımlarını, bilgisini, desteğini ve sabrını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Nevin SÜLEYMANOĞLU' na, her koşulda yanımda olan eşim Mustafa COBULOĞLU, annem Gülistan UTAŞ, kızım Zeynep Masal olmak üzere tüm aile bireylerine ve çok özlediğim rahmetli babam Asım UTAŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Tez çalışmasında kullandığım bileşikler, Prof. Dr. Yasemin ÜNVER (Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) tarafından sentezlenmiştir. Değerli hocama katkıları için çok teşekkür ederim. DFT hesaplamaları, TÜBİTAK Ulakbim Yüksek Başarımlı ve Grid hesaplama merkezinden destek alınarak ve Truba kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmiştir, katkıları için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

SİMGELER VE KISALTMALAR xi

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Schiff Bazları 3

2.1.1. Schiff bazı içeren triazol türevlerinin yapısı ve önemi 3

2.2. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar 4

2.2.1. Moleküler mekanik yöntemler 4

2.2.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel yöntemler 5

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi 7

2.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi 9

2.4. Temel Setler ve 6-311++G(d,p) Temel Seti 10

2.5. Geometrik Optimizasyon 10

2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF) 14

3. MATERYAL VE METOD 19

3.1. 1,2,4 Triazol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (1-3) 19

3.2. Moleküler Modelleme Hesaplamaları 20

3.2.1. Moleküler yapıların optimizasyonu 20

3.2.2. IR ve NMR spektral analizi 21

Sayfa

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 23

4.1. Deneysel IR ve NMR spektral verileri 23

4.2. Geometrik Optimizasyon 23

4.3. IR ve NMR hesaplamaları 28

4.4. Sınır Moleküler Orbitaller (HOMO-LUMO) 30

4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzeyleri 32

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 35

KAYNAKLAR 37

EKLER 43

ÖZGEÇMİŞ 49

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler 7

Çizelge 4.1. Bileşik 1 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler 25

Çizelge 4.2. Bileşik 2 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler 26

Çizelge 4.3. Bileşik 3 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler. 27

Çizelge 4.4. Bileşik 1-3'ün deneysel ve ölçeklenmiş teorik titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden). 29

Çizelge 4.5. ^{1}H- ve ^{13}C-NMR verileri, bileşik 1-3'ün deneysel ve teorik (ppm cinsinden) verileri..... 29

Çizelge 4.6. Bileşik 1,2,3 için hesaplanan enerji değerleri. 31

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1 Schiff bazı..... 3

Şekil 2.2. Triazol halkası a) 1,2,3- triazol b) 1,2,4- triazol..... 4

Şekil 2.3. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye olan bağımlılığı 11

Şekil 2.4. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi 13

Şekil 2.5. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı..... 18

Şekil 2.6. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması..... 18

Şekil 3.1. Bileşikler 1-3 için sentez mekanizması. 19

Şekil 4.1. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan optimize edilmiş moleküler yapılar; a) bileşik 1, b) bileşik 2 ve c) bileşik 3 25

Şekil 4.2. Bileşik 1-3 için N–H··O tipi güçlü moleküler arası hidrojen bağları..... 29

Şekil 4.3. HOMO-LUMO enerjileri a) bileşik 1, b) bileşik 2 ve c) bileşik 3. 31

Şekil 4.4. Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları: a) bileşik 1, b) bileşik 2 ve c) bileşik 3 33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
B3LYP	3 parametreli Becke, Lee, Yang, Parr fonksiyoneli
$C_{\mu i}$	Moleküler orbital açılım katsayısı
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
ε_i	Tek elektron orbital enerjisi
$\vec{E}$	Elektrik alan
E	Molekülün toplam enerjisi
$\mathbf{E^C}$	Korelasyon enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP enerjisi
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E_{B3LYP}^{XC}	B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
E_{LYP}^{C}	LYP korelasyon enerjisi
E_{VWN}^{C}	Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi
E^{J}	Coulomb enerjisi
E^{T}	Kinetik enerji
E_{D30}^{X}	Dirac değiş tokuş fonksiyoneli
E^{X}	Değiş tokuş enerjisi
$E_{Becke88}^{X}$	Becke88 değiş tokuş enerjisi
E_{F30}^{X}	Fock değiş tokuş enerjisi
E_{H28}^{T}	Hartree kinetik enerjisi
E_{LDA}^{X}	Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi
E_{TF27}^{T}	Thomas-Fermi kinetik enerjisi
E^{XC}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

Simgeler	Açıklamalar
E^V	Nükleer çekim enerjisi
F_{ij}	Kuvvet sabiti
g	Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü
G	Kuvvet sabiti matrisi, Hessian
GAUSSIAN 03W	Gaussian 03w paket programı
HF	Hartree-Fock metodu
$\hat{H}$	Moleküler hamiltoniyen
V	Potansiyel enerji
ρ	Elektron yoğunluğu
ρ_α	α spinli elektronların yoğunluğu
ρ_β	β spinli elektronların yoğunluğu
μ	Dipol moment
ϕ_μ	Atomik orbital
ψ	Moleküler orbital, dalga fonksiyonu
α_{ort}	Ortalama polarizebilite
$\Delta\alpha$	Anizotropik polarizebilite
β	Hiperpolarizebilite

1. GİRİŞ

Organik bileşikler, hem metabolik sistemler hem de doğa için çok önemlidir. 1,2,4-triazoller, malzeme bilimi, organik ve tıbbi kimya, tarım kimyası ve organik katalizörler gibi çeşitli alanlarda uygulama bulmaktadır [1-3]. 1,2,4-triazoller, biyolojik reseptörlerle hidrojen bağı kurarak ve dipol etkileşimleri yoluyla ana farmakoforlar olarak görev yapmaktadır [4,5]. Bu moleküllerin önemini genel bağlamda ele alan Aggarwal ve Sumran (2020), 1,2,4-triazollerin geniş spektrumlu farmakolojik aktivitelerini ve ilaç keşfindeki rollerini ayrıntılı bir derleme olarak sunmuşlardır [4]. Arora ve diğerleri, (2012) ise heterosiklik kimyanın genel önemi üzerinde durmuş ve özellikle triazol türevlerinin ilaç tasarımındaki yerini vurgulamıştır [2]. Ayrıca Shaikh ve diğerleri, (2018) tarafından yayımlanan çalışmada, azot içeren bileşiklerin uluslararası regülasyonlara göre değerlendirilmesi yapılmış, bu tür yapıların farmasötik önemi vurgulanmıştır [3].

Son yıllarda 1,2,4-triazol-3-on ve türevleri üzerine yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin deneysel ve teorik olarak detaylı şekilde incelenmesine olanak sağlamıştır. Örneğin Evecen ve diğerleri, tarafından yapılan bir çalışmada, 5-metil-4-(2-(piperazin-1-il)etil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on bileşiği sentezlenmiş ve enzim inhibisyonu, moleküler kenetlenme (docking) çalışmaları ile biyolojik aktivitesi desteklenmiştir [1]. Ünver ve diğerleri, tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Schiff ve Mannich bazlarını içeren yeni 1,2,4-triazol türevlerinin antioksidan ve antimikrobiyal etkileri deneysel olarak incelenmiştir [5].

1,2,4-triazol iskeletine sahip bazı bileşiklerin mükemmel antimikrobiyal, antiinflamatuvar, antihipertansif, antikanser ve antikonvülsan aktiviteler gösterdiği ortaya konulmuştur [6-10]. Triazol türevlerinin elektronik ve yapısal özellikleri, DFT gibi kuantum kimyasal yöntemlerle de analiz edilmiştir. Sancak ve diğerleri, (2010), sentezledikleri bazı imidazol ve triazol türevlerinin kristal yapıları yanında teorik hesaplamalarını da gerçekleştirmiş, UV–Vis spektrumları ve HOMO-LUMO analizleriyle elektronik yapıları değerlendirmiştir [7].

Anastrozol, Flukonazol ve Flupoksam gibi 1,2,4-triazol grubunu içeren ilaçlar tedavi amaçlı kullanılmaktadır [11-14]. Düşük toksisiteleri, geniş biyolojik aktiviteleri ve mükemmel farmakokinetik özellikleri nedeniyle 1,2,4-triazoller araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu nedenle yeni 1,2,4-triazol analoglarının sentezi devam etmektedir [15]. Ünver ve

arkadaşları, 1,2,4-triazol içeren karbazol türevlerinin asetilkolinesteraz inhibisyon aktivitelerini hem deneysel hem teorik olarak analiz etmişlerdir [11].

Schiff bazları (CH=N) da antitümör, antibakteriyel, antipiretik, antiinflamatuvar ve antifungal gibi önemli biyolojik özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [16-21]. Schiff bazlarının metal kompleksleri, antitümör ve herbisit ajanlar olarak kullanım amacıyla incelenmektedir [22]. Ayrıca Schiff bazları, katyon taşıyıcıları, iyon-seçici elektrot üretimi, korozyon önleme ve boya endüstrisi gibi birçok farklı alanda da kullanılmaktadır [23,24].

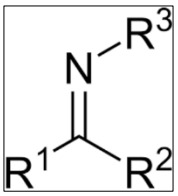
1,2,4-triazoller ve türevlerinin önemli biyolojik özellikleri dikkate alındığında, yeni 1,2,4-triazol türevlerinin sentezi ve sentezlenen bu yapıların ayrıntılı yapısal aydınlatılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, florobenziliden-1,2,4-triazol-3-on türevleri; (E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (1), (E)-4-((3-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (2) ve (E)-4-((4-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (3) sentezlenmiş ve moleküler yapıları FTIR ve NMR yöntemleri ile doğrulanmıştır. Tüm hesaplamalar DFT/B3LYP/6–311++G(d,p) seviyesinde yapılmıştır. Bileşiklerin (1–3) moleküler yapıları optimize edilmiş ve yapısal parametreleri elde edilmiştir. IR ve NMR spektral verileri hesaplanarak deneysel verilerle karşılaştırılmış ve yapısal ayrıntılar detaylı olarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, yapılarında karakteristik bir imin (C=N) grubu taşıyan organik bileşiklerdir. Genellikle birincil aminlerin aldehit veya ketonlarla yaptığı kondensasyon reaksiyonları sonucu oluşurlar. Bu bileşikler, sahip oldukları C=N bağı sayesinde hem kimyasal reaktivite hem de biyolojik aktivite açısından özgün özellikler sergilerler [16,17]. Schiff bazları, azot atomundaki serbest elektron çifti sayesinde geçiş metalleriyle güçlü koordinasyon kompleksleri oluşturabilen ligandlar olarak da dikkat çeker [5, 6, 18].

Bu özellikleri sayesinde koordinasyon kimyasında yaygın şekilde kullanılmakta, özellikle biyolojik aktiviteleri artırmak amacıyla metal kompleksleri sentezlenmektedir [16]. Schiff bazı bileşikleri; antimikrobiyal, antifungal, antitüberküloz, antikanser, antiviral ve antioksidan gibi birçok farmakolojik özelliğe sahiptir [17, 18, 20]. Yapısal olarak kolayca türevlendirilebilmeleri, geniş fonksiyonel grup çeşitliliği sunmaları ve sentezlerinin görece basit olması, bu bileşikleri hem akademik çalışmalarda hem de ilaç geliştirme süreçlerinde önemli hale getirmiştir [16, 18].

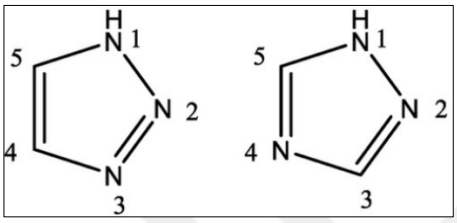


Şekil 2.1. Schiff bazı

2.1.1. Schiff bazı içeren triazol türevlerinin yapısı ve önemi

Triazoller, iki karbon ve üç azot atomu içeren beş üyeli heteroaromatik halkalardır. 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere başlıca iki izomerik formda bulunurlar [2, 4]. Özellikle 1,2,4-triazol halkası, yüksek elektron yoğunluğu ve hidrojen bağları kurabilme kapasitesi ile dikkat çeker [1, 4, 9]. Bu özellik, triazol halkasının Schiff bazları ile birleştirilmesinde kimyasal ve biyolojik açıdan işlevsel bileşiklerin elde edilmesine olanak tanır [5, 6, 11].

Schiff bazı içeren triazol türevleri, hem imin (C=N) grubunun reaktivitesini hem de triazol halkasının aromatik ve polar yapısını bir arada barındırarak çok yönlü farmakolojik aktiviteler sergileyebilir. Literatürde bu bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antikanser, antiviral, anti-HIV, analjezik ve CNS depresanı gibi pek çok biyolojik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir [4, 12, 13, 21]. Ayrıca, metal kompleksleri oluşturmadaki etkinlikleri nedeniyle biyoinorganik kimya ve ilaç keşfi alanlarında yoğun ilgi görmektedirler [5, 7, 10, 11].



Şekil 2.2. Triazol halkası a) 1,2,3- triazol b) 1,2,4- triazol

2.2. Moleküler Modelleme ve Moleküler Modellemede Kullanılan Metotlar

Moleküler modelleme; bilgisayar aracılığıyla teorik metotlar kullanılarak moleküllerin sahip oldukları özelliklerin, davranışların hesaplanması ve simülasyon yoluyla analiz edilmesidir. Bu modelleme yöntemi kullanılarak moleküler geometrinin yanı sıra moleküllerin geçiş halleri ve özellikleri, fizikokimyasal özellikler, kimyasal reaktivite, spektral özellikleri (IR, UV ve NMR) hesaplanabilir. Elde edilen sonuçlar temel bilimler, malzeme bilimi, ilaç endüstrisi gibi çeşitli bilim dallarında önemli yere sahip olup geniş bir uygulama alanı vardır.

Moleküler modellemede Moleküler Mekanik Yöntemler ve Elektronik Yapı Hesabına dayanan yöntemler; ab inito yöntemler ve yarı deneysel (semiemprical) moleküler orbital yöntemler olmak üzere iki ana grupta toplanan birçok hesaplama yöntemi bulunmaktadır.

2.2.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik molekülün yapısı ile enerjisini saptamak amacıyla klasik fizik kurallarını kullanan bir hesaplama yöntemidir. Yöntemde molekülün toplam potansiyel enerjisinin en düşük olduğu yapı bulunur ve hesaplamalarda atomun elektronik yapısı dikkate alınmaz.

Atomlar arası etkileşmeler; kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış olan ve bağlanmamış olan atomlar arası etkileşmeler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Kimyasal bağlarla bağlanmış olan atomlar arası etkileşmeler burulma, açı bükümü, bağ gerilmesi, düzlem dışı açı bükülmesi iken kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış olan atomlar arası etkileşmeler Elektrostatik ve Van der Waals etkileşmeleri olarak sınıflandırılır. Molekülde bulunan bağlar ile açılar birbirinden bağımsız olmadıkları için bu etkileşimlerin dışında bükülme, gerilme veya burulma hareketi çevresindeki bağlar ile bu bağlar arasındaki açılara da bağlıdır. Bu tür etkileşimler bükülme-bükülme, gerilme-bükülme, burulma-bükülme gibi bağımlı etkileşmelerdir.

Atomlar arasında olan etkileşmeler potansiyel enerji ile tanımlanır. Bu etkileşimlerin potansiyel enerjilerinin toplamı molekülün toplam potansiyel enerjisini verir. Kuvvet alanı yaklaşımında (Force Field Method) veya moleküler mekanikte moleküler enerji;

$$E_{top} = E_{ger} + E_{bük} + E_{bur} + E_{vdw} + E_{el} + E_{etk} \quad (2.1)$$

ifadesi ile gösterilir. Toplam enerjiyi oluşturan bu terimler sırası ile E_{ger} : gerilme enerjisini, $E_{bük}$: bükülme enerjisini, E_{bur}: burulma enerjisini, E_{vdw}: Van der Waals enerjisini, E_{el}: elektrostatik enerjiyi, E_{etk}: etkileşme enerjisini ifade eder.

Moleküler mekanik yöntemleri kullanan ve kısa sürede temel haldeki sistemin enerjisini hesaplayabilen AMBER ve CHARMM gibi yazılımlar vardır. Bu yöntemlerle tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumunu veya kırılmasını içeren işlemler yapılamaz, elektronik yapı ya da elektronik yapıya bağlı olan özellikler hakkında bilgi edinilemez [25,26].

2.2.2. Elektronik yapı hesabına dayanan yöntemler: Ab initio ve Yarı deneysel yöntemler

Elektronik yapı hesabını temel alan yöntemlerde kuantum fizik yasaları kullanılır. Kuantum mekaniksel yöntemler ile yarı deneysel metotlar bir molekülün fiziksel büyüklükleri ve enerjisini Schrödinger denklemi kullanarak hesaplar. Denklem kapalı formda Eş. 2.2 ile verilmiştir.

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.2}$$

Bu denklemin çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemler için tam bir çözüm yoktur. Denklem ile yalnızca hidrojen atomu ile hidrojene yapısal olarak benzer olan iyonlar için tam olarak çözüm yapılabilir. Bu nedenle Ab initio metotları ile yarı deneysel metotlar olarak iki farklı yaklaşım metotu kullanılması gerekmektedir.

Ab initio ve yarı deneysel hesaplama metotları

Moleküller orbital metotlarından biri olan Ab initio; kuantum mekaniksel esasları temel alır ve bu metotlarla moleküler yapılar ve özellikleri hesaplanabilir. Moleküler mekanik metotlar ile kıyaslandığında hesaplama süresi daha uzundur. BLYP gibi DFT metodunun bazı türleri, Hartree-Fock (HF) metotu, ikinci mertebeden Möller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) vb. metotlar Ab initio hesaplama metotları arasında yer alır.

Yarı deneysel hesaplama metotlarında etkileşim integralleri için yaklaşık ifadeler kullanılır. Bu nedenle hesaplama süresi ab initio metotlara göre daha kısadır. Çok küçük ve büyük moleküler sistemler için kullanılabilir. Austin model1(AM1), PM2, CNDO vb. yarı deneysel elektronik yapı metotlarından bazılarıdır.

Ab initio ve yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinde orbitaller hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlanır. Dalga fonksiyonlarında Gaussian ve slater tipi orbitaller kullanılır. Kuantum mekaniksel ve yarı deneysel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN98W/03W, CADPAC, HONDO, Q-CHEM, HYPERCHEM, TURBOMOL gibi paket programlar kullanılmaktadır [25,26].

Enerji ifadesinin yazımı bütün hesaplama metotlarında önemlidir. Enerjinin türevleri alınarak diğer fiziksel büyüklükler hesaplanabilir. Çizelge 2.1.’ de enerjinin türevleri alınarak hesaplanabilen fiziksel özelliklerin bazıları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Enerjinin türevlerinden hesaplanabilen moleküler özellikler [27].

Türev	Hesaplanabilen parametreler
$\partial E_e / \partial R$	Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial R_j$	Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, İnfrared ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri
$\partial^2 E_e / \partial R_i \partial \varepsilon_\alpha$	Birincil hiperpolarizabilite, dipol momet türevleri, harmonik yaklaşımda İnfrared şiddeti
$\partial^3 E_e / \partial R_i \partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta$	Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti

Çizelge 2.1.'de Ee toplam elektronik enerji, R atomik koordinatlar, ε elektrik alan bileşenini ifade eder [27-29].

Kuantum mekaniksel metotlardan Hartree-Fock (HF) ile yoğunluk fonksiyonu teorisinde (DFT), spektroskopik büyüklüklerin hesabı için enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevleri alınmış; birinci türevlerinin hesaplanması geometrik optimizasyonu, ikinci türevlerinin hesaplanması ise kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir [27,29]. IR şiddetleri ise dipol momentlerin türevinden bulunur.

2.3. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT, DFT) taban durumdaki herhangi bir elektronik sistem için başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğunu (ρ) kullanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisi yardımıyla sistemin taban durum özellikleri belirlenebilir.

Kuantum mekaniğinde dalga fonksiyonu kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümlenmesiyle bir molekülün enerjisi ile fiziksel değerleri hesaplanır. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.3}$$

şeklinde ifade edilir. İfadede $\hat{H}$; molekül etkileşimlerini tanımlayan operatörü, ψ; moleküler dalga fonksiyonunu, E; moleküler yapının farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerini temsil eder [30].

Kuantum mekaniksel olarak moleküllerin hareketi incelenirken; çekirdeğin hareketi için ve elektronların hareketi için ayrı inceleme yapılır. Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden daha büyük olması sebebiyle hareketler birbirinden bağımsız incelenebilir. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün elektronik enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^j + E^{XC} \tag{2.4}$$

şeklinde kapalı formda yazılabilir. İfadeye göre E^T elektronların hareketlerinin sebep olduğu kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekim ile çekirdek çiftleri arasında meydana gelen itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme enerjisi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş $\left(E^X\right)$ ve korelasyon $\left(E^C\right)$ enerjisidir ve elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar.

Etkileşim enerjisinin dikkate alınmadığı Hartree-Fock (HF) modelinde enerji dalga fonksiyonuna (ψ) bağlı iken enerji ifadesinin elektron yoğunluğuna (ρ) bağlı olması yoğunluk fonksiyonu modeli (DFT) olarak bilinir.

$E_e = E^T + E^V + E^j + E^{XC}$ ifadesi ile tanımlanan enerji fonksiyonlarını detaylı olarak incelemek için

- Nükleer çekim fonksiyonu
- Coulomb fonksiyonu
- Hartree kinetik fonksiyonu
- Fock değiş-tokuş fonksiyonu
- Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu
- Dirac değiş tokuş fonksiyonu
- Vosko Wilk Nusair fonksiyonu
- Lee Yang Parr korelasyon fonksiyonu

fonksiyonlarının kullanılması gerekmektedir.

2.3.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Hartree Fock (HF) teorisinin kinetik enerjiyi doğru bir ifade ile tanımlaması, değiş tokuş enerjisinin sonucunu iyi vermemesi ile korelasyon enerjisini ihmal etmesi, saf DFT yöntemlerinin korelasyon enerjisi ile değiş-tokuş enerjisini daha doğru vermesinden dolayı enerjinin tam ifadesi için HF veya DFT' nin saf modelleri yerine hibrit model üretilmiştir. Bu modelde toplam elektronik enerji ifadesinde saf HF ve saf DFT modellerinin ikisinin de enerji ifadeleri kullanılmaktadır. Toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. büyüklükler saf modeller ile kıyaslandığında karma model ile daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde yaygın olarak kullanılan, kinetik, değiş tokuş ve korelasyon enerjileri için H28, TF27, F30, D30, B88, LYP, VWN, gibi enerji fonksiyonelleri bulunmaktadır. Bu enerji foksiyonellerini birleştirerek karma modelle yeni bir enerji elde edilebilir. Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için Becke aşağıdaki karma modeli önermiştir,

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \tag{2.5}$$

Becke tarafından önerilen hibrit modeller BLYP ve B3LYP modelleridir. Bu modeller arasında B3LYP doğru sonuçlar verdiği için sık tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu model LYP korelasyon enerjisini temel alan üç parametreli karma bir modelidir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^{X} + c_0(E_{HF}^{X} - E_{LDA}^{X}) + c_1 \Delta E_{B88}^{X} + E_{VWN3}^{C} + c_2(E_{LYP}^{C} - E_{VWN3}^{C}) \tag{2.6}$$

şeklinde tanımlanmaktadır. İfadede c_0, c_1 ve c_2 sabitler olup deneysel verilerden türetilmiştir, sırasıyla 0,2- 0,7-0,8 değerlerine sahiptir. Buna göre B3LYP modelinde, molekülün toplam elektronik enerjisi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \tag{2.7}$$

ifadesi ile verilir [31].

2.4. Temel Setler ve 6-311++G(d,p) Temel Seti

Moleküler orbital; molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin çizgisel kombinasyonudur ve

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i}\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}\left(\sum_{p} d_{\mu p} g_p\right) \tag{2.8}$$

ile ifade edilir. Dalga fonksiyonu veya moleküler orbital hesaplamalarında temel sorun çizgisel açılım katsayısı olan $c_{\mu i}$ değerinin her bir orbital için tek tek hesaplanmasıdır.

Ab initio ve yarı deneysel metotlarla yapılan hesaplamalarda, moleküler orbitallerin yapısı atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonları ile gösterilir. Bu orbitallerin matematiksel gösterimi için kullanılan fonksiyonlar bütününe temel set adı verilir. Kullanılan temel setlerden 6-311++G(d,p) ifadesinde; "6" sayısı dolu orbitaller için altı adet Gaussian tipi orbital kullanıldığını; "311" ifadesi valans orbitallerinin üçe ayrıldığını ve iç kısmının üç adet Gaussian tipi orbitalden, orta ve dış kısmının birer tane Gaussian tipi orbitalden oluştuğu anlamına gelmektedir. "++" elektron yoğunluğunun molekülün daha uzak bölgelerine kadar yayılmasının dikkate alındığını gösterir. İfadedeki " (d,p) ", diğer atomlar için d, hidrojen atomu için p orbitallerinin de hesaba katıldığını gösterir [25, 26, 32].

2.5. Geometrik Optimizasyon

Moleküler sistemin belirli bir geometride olduğu durumda geometrik optimizasyonda hesaplamalar gerçekleştirilir. Moleküllerde meydana gelen yapısal değişiklikler sistemin enerjisi ve birçok fiziksel, kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. Molekülün yapısında meydana gelen küçük konumsal değişikliklerinden kaynaklanan enerji farklılıklarının koordinata bağlı olarak gösterimi "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. PES moleküler yapı ile bu yapıya karşılık gelen toplam enerji ile olan ilişkidir.

Molekülün potansiyel enerji yüzeyi ya da eğrileri bilinirse, bu yüzey üzerindeki minimum enerjili nokta denge durumundaki geometriye karşılık gelir. Minimum enerji noktası, molekülün en kararlı yapısını temsil eder. Bağ gerilmesinin etkisiyle değişen elektronik enerji, iki atomlu bir molekül için Şekil 2.3'deki gibi grafiksel olarak gösterilebilir. Burada

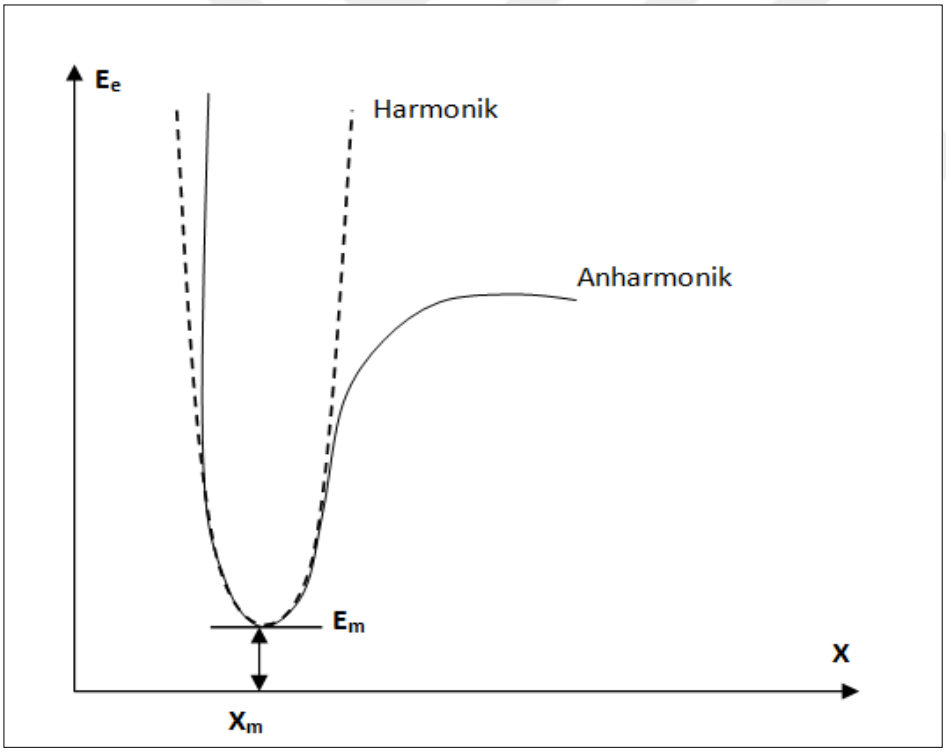
E_m ve X_m minimum enerjili noktayı göstermektedir. Potansiyel enerjinin harmonik kısmı, klasik mekanikte tanımlanan Hooke yasasıyla ifade edilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \tag{2.9}$$

Burada G kuvvet sabitidir ve enerjinin konuma (x) göre ikinci türevi ile elde edilir. Kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \tag{2.10}$$

ile ifade edilir.



Şekil 2.3. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye olan bağımlılığı

Çok boyutlu yapılarda uygulanan türetilmiş Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right)^+ G\left(\underline{x} - \underline{x}^m\right) \tag{2.11}$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2}\left(\left[x_1 - x_1{}^m\right]\left[x_2 - x_2{}^m\right],\ldots\right)\begin{bmatrix} G_{11}G_{12}\ldots \\ G_{22}\ldots \\ \ldots\ldots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 - x_1{}^m \\ x_2 - x_2{}^m \\ . \\ . \end{bmatrix} \tag{2.12}$$

şeklinde matematiksel olarak tanımlanır. İfadede $\left(\underline{x} - \underline{x}_m\right)$ yer değiştirme vektörü ve G köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinden oluşan Hessian matrisi olarak tanımlanır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2}\ldots\ldots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2}\ldots\ldots\ldots \\ & . \quad \ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12}\ldots\ldots \\ & G_{22}\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \\ & \ldots\ldots\ldots \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

x_1^m ve x_2^m,.....konumlarına karşılık gelen en düşük enerjili noktalarının bulunması ile moleküler geometri optimizasyonu elde edilir. İlk adımda gradyent vektörü g elde edilir.

$$\langle g| \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \ldots\ldots\right) \tag{2.14}$$

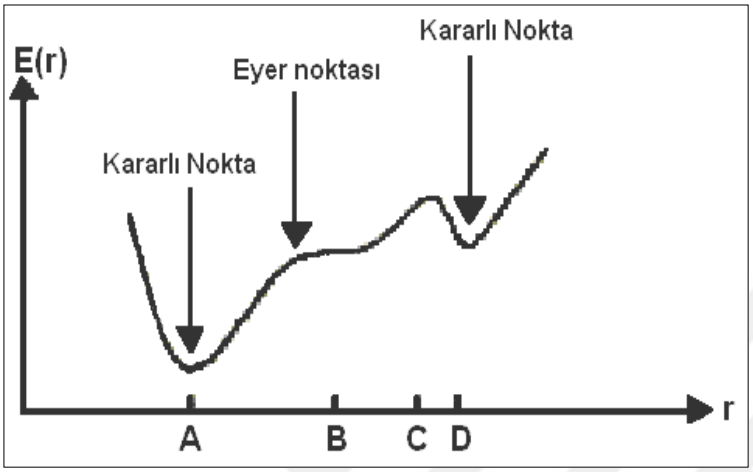
İkinci adımda bu vektörün sıfır olduğu noktalar belirlenir.

$$\langle g| = (0,0,\ldots\ldots) \tag{2.15}$$

Buna göre vektörün sıfır olduğu noktalar potansiyel enerji yüzeyindeki en düşük enerjideki konumunu verir ve bu konumdaki geometri denge durumu geometrisini temsil eder.

Potansiyel enerji yüzeyinde pek çok maksimum ve minimum noktalar gözlemlenir (Şekil 2.4). Maksimum ve minimum noktaların özellikleri ile anlamları molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlemesi için önemlidir.

Potansiyel enerji yüzeyinde bulunan minimumlar yapının dengede olduğu konumlardır. Bir molekül için pek çok farklı minimum vardır ve bunlar farklı yapılara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük noktalar bir yönde minimum özellikteyken diğer yönde maksimum özelliktedir. Bu noktalar "eyer noktaları" olarak tanımlanır ve iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısını gösterir.



Şekil 2.4. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları moleküler sistemlerin denge yapılarını potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak tahmin eder.

Eyer noktalarında ve minimum noktalarında potansiyel enerji yüzeylerinin birinci türevi olan gradyent sıfırdır. Gradyentin negatifine karşılık gelen kuvvet de bu noktalarda sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde bu noktalar " kararlı noktalar" olarak tanımlanır.

Geometri optimizasyonu öncelikle başlangıç geometrisindeki yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini tarar. Bu aşamada her noktada gradyenti ve enerjiyi hesaplayarak nereye ne kadar hareket edileceğine karar verir.

Kuvvet sabiti enerjinin atomik konumlarına göre ikinci dereceden türevinin alınması ile elde edilir. Bununla birlikte kuvvet sabitleri matrisi olan Hessianı hesaplanması veya tahmin edilmesinde de optimizasyon algoritmaları kullanılır.

Kuvvet sabitleri noktalardaki yüzeyin eğriliğini tanımlar bunlar da bir sonraki aşamanın belirlenmesinde yardımcı olur. Optimizasyon hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir

sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur. Bu hesaplamalar matris yapısı ile gösterilebilir. Böylece hesaplamalar kolaylaşırken birçok fiziksel özellik de kolaylıkla bulunabilir. [25,26,33].

2.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde Öz Uyumlu Alan Yöntemi (DFT SCF)

Kuantum mekaniğinde elektronik enerji ifadeleri bileşenlere ayrılarak yazılabilir;

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \tag{2.16}$$

Eşitlikteki terimler sırasıyla elektronik enerji, kinetik enerji, elektron-çekirdek etkileşim enerjisi, ρ elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi ve değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini temsil eder.

Bir moleküler orbital (ψ_i), atomik orbitallerin lineer kombinasyonları olarak yazılabilir.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}\phi_{\mu} \tag{2.17}$$

Toplam elektron yoğunluğu;

$$\rho = \sum_{i}^{n} \left|\psi_i\right|^2 \tag{2.18}$$

ile ifade edilir.

Eş.2.17 ve Eş.2.18' ın birlikte değerlendirilmesi sonucunda elektron yoğunluğunun temel setlere bağlı ifadesi,

$$\rho = \sum_{\mu}^{N}\sum_{\nu}^{N}\sum_{i}^{N} c_{\mu i}c_{\nu i}\phi_{\mu}\phi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}\phi_{\mu}\phi_{\nu} \tag{2.19}$$

şeklinde ifade edilir. Burada

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \tag{2.20}$$

ile verilen ifade yoğunluk matrisidir. Eş.2.21 'da ise değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi kapalı formda verilmektedir.

$$E^{XC} = \int f(p(\vec{r}), \vec{\nabla} p(\vec{r}))\vec{dr} \tag{2.21}$$

Bu değiş-tokuş ve korelasyon enerjisine karşılık gelen değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$v^{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{XC}(\vec{r})}{\delta p(\vec{r})} \tag{2.22}$$

formunda verilmektedir. Klasik varyasyonel yöntem uygulandığında aşağıdaki ifade elde edilir.

$$v^{XC} = \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{d}{dx}\frac{\partial f}{\partial p^x} - \frac{d}{dy}\frac{\partial f}{\partial p^y} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial p^z} \tag{2.23}$$

Burada $p^x = \partial p / \partial x$ tir. $E^{XC}[p]$ değerinin bilinmesi ile hesaplama kolaylıkla yapılabilir.

$$\hat{F}_{KS}\psi_i = \varepsilon_{i,KS}\psi_i \tag{2.24}$$

Kohn-Sham orbitalleri ψ_i tek-elektron denklemlerinin çözümü ile bulunabilir.

$$\sum_{\nu}^{N}(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu})c_{\nu i} = 0 \tag{2.25}$$

ε_i dolu orbitallere ait tek-elektron enerjilerini tanımlarken aşağıda verilen $S_{\mu i}$ çakışma matrisidir.

$$S_{\mu i} = \int \phi\mu(\vec{r})\phi\nu(r)d\vec{r} \tag{2.26}$$

Kohn-Sham operatörü, Fock tipi bir matris olarak,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{XC} \tag{2.27}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada,

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\vec{r}) \left(-1/2\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{\left|\vec{r} - \vec{R}_a\right|} \right) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.28}$$

$J_{\mu\nu}$ Coulomb matrisidir ve

$$J = \sum_{\lambda\sigma}^{N} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \frac{1}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} \phi_\lambda(\vec{r}) \phi_\sigma(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \tag{2.29}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Kohn-Sham operatörünün değiş-tokuş ve korelasyon terimi Eş.2.30'de verilen bağıntı ile tanımlanır.

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\begin{array}{l} \dfrac{\partial f}{\partial \rho\alpha} \phi_\mu \phi_\nu + \\ \left(2 \dfrac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} . \nabla \rho_\alpha + \dfrac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} . \nabla \rho_\chi \right) . \nabla (\phi_\mu \phi_\nu) \end{array} \right] d\vec{r} \tag{2.30}$$

Benzer şekilde $F_{\mu\nu}^{XC\beta}$ de yazılabilir. Eş.2.22 daki ν^{XC} potansiyel ifadesi ile bu matris elemanları özdeştir.

Aşağıda verilen ardışık öz uyumlu alan yöntemi ile bu ifadeler çözülür.

Eş.2.16' den Kohn-Sham elektronik enerji ifadesi,

$$E = \sum_{\mu\nu}^{N} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{core} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + E^{XC} \tag{2.31}$$

olarak bulunur.

Molekülün enerjisi ile geometrik parametrelerinin hesaplanmasında DFT modelinde SCF metodu kullanılır. Bu yöntemin uygulama adımları aşağıda verilmiştir.

Başlangıçta atomik orbitallerin çizgisel kombinasyonuna dayanan yaklaşık giriş değeri olarak bir moleküler orbital formu tahmin edilir (Eş.2.17). Hesaplamalarda 6-31++G** temel seti atomik orbital olarak kullanılır.

Burada moleküler orbitalden elektron yoğunluğu bulunur ve giriş değeri olarak alınır (Eş.2.18).

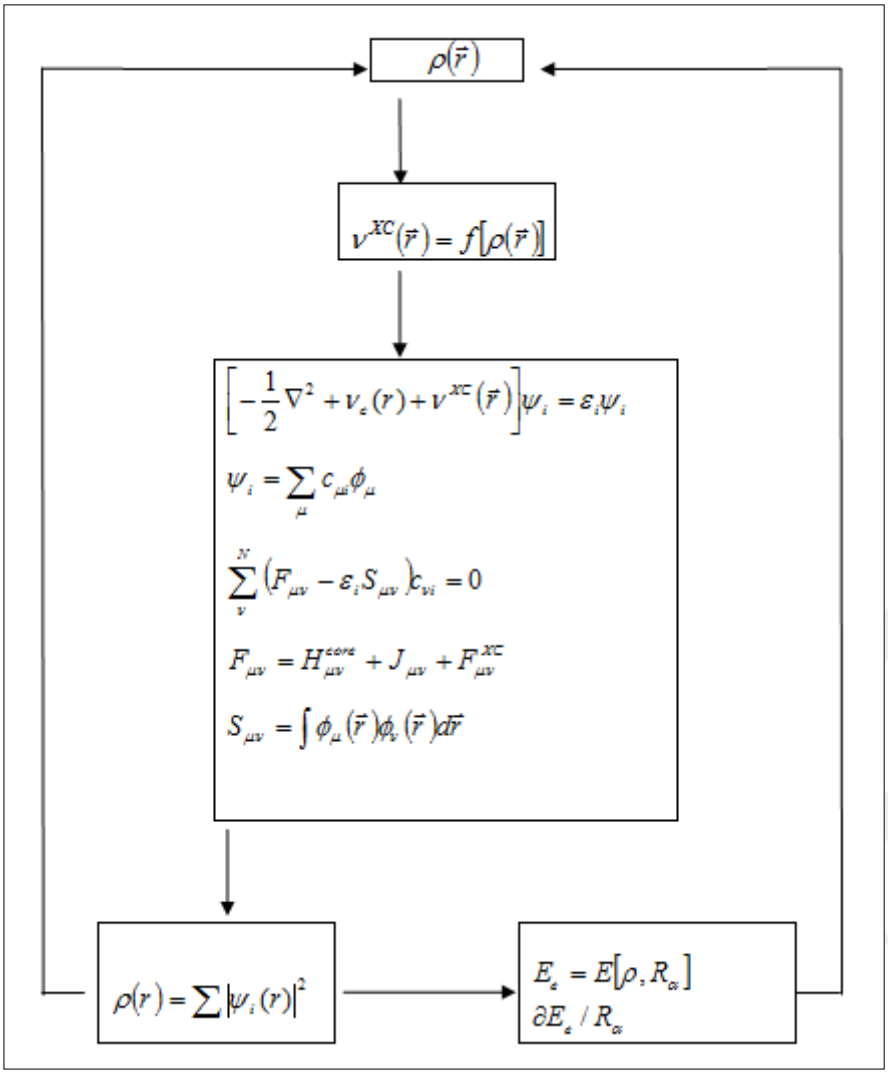
Daha sonra tahmin edilen enerji ifadesi bulunur (Eş. 2.31).

$S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, J_{\mu\nu}, F_{\mu\nu}^{XC}$ değerlerinin hesaplanmasının ardından $F_{\mu\nu}$ değeri bulunur (Eş. 2.25 ve Eş. 2.30).

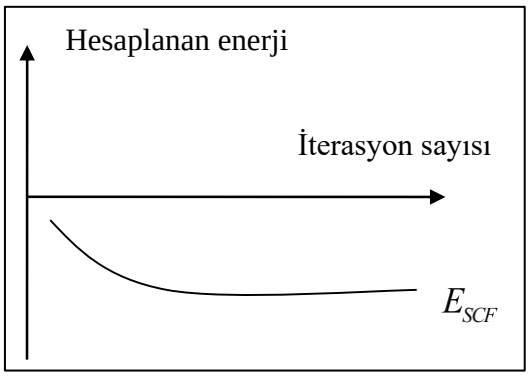
Hesaplamaların en önemli aşamalardan biri olan ε_i ve c_{vi} değerleri Eş. 2.25' deki denklemler ile hesaplanır. c_{vi} değerlerinden sonra ψ_i ler yeniden hesaplanır. Yapılan başlangıç değer hesaplamalarının ardından SCF çevrimi yeniden başlar. Bu işlem, hesaplanan büyüklüklerin değeri ile bir önceki hesaplama değeri arasındaki fark kabul edilebilir bir seviyeye inene kadar devam ettirilir.

Şekil 2.5' de anlatılan işlemin iş akış diyagramı verilmiştir [25,26,30].

Enerjinin yakınsaması ile işlem sayısı arasındaki ilişki Şekil 2.6' de verilmiştir.



Şekil 2.5. SCF DFT metodu ile enerji hesabı ve geometrik optimizasyon iş akış diyagramı

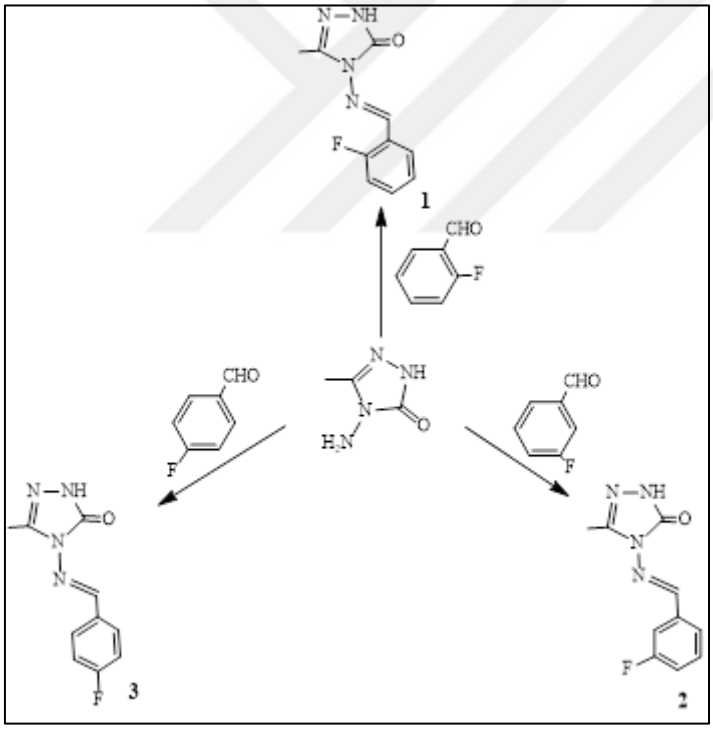


Şekil 2.6. SCF yönteminde enerjinin yakınsaması

3. MATERYAL VE METOD

3.1. 1,2,4 Triazol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (1-3)

Bu çalışmada; 1,2,4 triazol türevleri (E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (1), (E)-4-((3-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (2) ve (E)-4-((4-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (3) sentezlenmiş ve bileşiklerin moleküler yapısı FTIR, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bileşik 3 literatürde mevcuttur ve literatüre göre yeniden sentezlenmiştir [34]. Bileşiklerin sentez diyagramları Şema 1'de verilmektedir. Bileşiklerin FTIR, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumları, bileşik 1 için Şekil E1-E3, bileşik 2 için Şekil E4-E6 ve bileşik 3 için Şekil E7-E8' de sunulmaktadır.



Şekil 3.1. Bileşikler 1-3 için sentez mekanizması

(E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (1):

Verim: 89.65%, Erime Noktası: 221-223^{0}C. IR (KBr, cm^{-1}): 3170 (NH), 3042 (=CH), 1698 (C=O), 1615 (C=N), 1601 (C=C); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 2,29 (s, CH_3, 3H), F-C_6H_4- [7,32-7,37 (m, 2H), 7,55-7,61 (m, 1H), 7,99 (t,1H)], 9,98 (s, N=CH, 1H), 11,86 (s,

NH, 1H); ^{13}C NMR (100 Hz, DMSO-d_6) δ: 11,36 (CH3), F-$\underline{C}_6H_4$ [116,58; 116,78 (CH), 121,58; 121,61 (C), 125,49; 125.52 (CH), 126,79; 126,82 (CH), 160,55; 163,05 (C)], 144,76 (C=N), 146,28 (N=CH), 151,65 (C=O).

(E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (2):

Verim: 94.52%, Erime Noktası :225-227^{0}C. IR (KBr, cm^{-1}): 3172 (NH), 3039 (=CH), 1698 (C=O), 1610 (C=N), 1598 (C=C); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 2.29 (s, CH_3, 3H), F-$C_6\underline{H}_4$- [7,34-7,39 (m, 1H), 7,53-7,58 (m, 1H), 7,67-7,69 (m,1H)], 9,76 (s, N=CH, 1H), 11,85 (s, NH, 1H); ^{13}C NMR (100 Hz, DMSO-d_6) δ: 11,08 (CH_3), F-$\underline{C}_6H_4$ [113,82; 114,05 (CH), 118,52; 118,73 (CH), 124,73; 124,76 (CH), 131,51; 131,60 (CH), 136,55; 136,63 (C), 161,61; 164,08 (C)], 144,70 (C=N), 152,41 (N=CH), 151,56 (C=O).

(E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (3):

Verim: 88.75%, Erime Noktası: 238-240^{0}C. IR (KBr, cm^{-1}): 3165 (NH), 3048 (=CH), 1691 (C=O), 1619 (C=N), 1600 (C=C); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 2.27 (s, CH_3, 3H), F-$C_6\underline{H}_4$- [7,32-7,36 (m, 2H), 7,89-7,92 (m, 2H)], 9,72 (s, N=CH, 1H), 11,83 (s, NH, 1H); ^{13}C NMR (100 Hz, DMSO-d_6) δ: 11,65 (CH_3), F-$\underline{C}_6H_4$ [116,45; 116,67 (CH), 130,46; 130,55 (CH), 130,64; 130,55 (C), 163,14; 165,62 (C)], 144,74 (C=N), 151,68 (N=CH), 152,95 (C=O).

3.2. Moleküler Modelleme Hesaplamaları

DFT hesaplamaları, DFT/B3LYP/6–311++G(d,p) düzeyde [35,36], Gaussian 09 [37] yazılım paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşikler 1-3'ün yapısal parametreleri elde edilmiş, teorik IR ve NMR spektral verileri hesaplanmıştır. Optimize edilen bileşikler GausView 5 programı [38] kullanılarak görselleştirilmiştir.

3.2.1. Moleküler yapıların optimizasyonu

Bileşikler 1-3'ün moleküler yapıları DFT/B3LYP düzeyde [35,36] ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimize edilmiş ve yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) elde edilmiştir.

3.2.2. IR ve NMR spektral analizi

IR ve NMR hesaplamaları DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve spektral veriler elde edilmiştir. IR verileri gaz fazında hesaplanmış ve deneysel olanlarla karşılaştırılabilmeleri amacıyla ölçeklendirilmiştir. Ölçeklendirme 1700 cm^{-1} altındaki değerler için 0,983 ve 1700 cm^{-1} üstündeki değerler için 0,958 katsayısı ile çarpılarak yapılmıştır [39,40]. NMR hesaplamaları için, öncelikle bileşikler DMSO çözücü ortamında tekrar optimize edilmiş, hesaplamalar bu yapılar üzerinden ve DMSO çözücü ortamında GIAO [41,42] yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel NMR verilerinin teorik olanlarla karşılaştırılabilmesi için; hesaplanan ^{1}H kayma değerleri 31,9681 ppm ve ^{13}C-NMR kayma değerleri 184,0184 ppm değerlerinden çıkarılmıştır [43].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel IR ve NMR spektral verileri

Bileşiklerin 1-3'ün FTIR spektrumlarında, aldehit (C=O) ve amin (NH2) gruplarına rastlanmamıştır (Şekiller E1, E4 ve E7). İmin grubu (CH=N) için ^{1}H-NMR verileri, bileşik 1-3 için sırasıyla 9,98; 9,76 ve 9,72 ppm olarak gözlenmiştir (Şekiller E2, E5 ve E8). Bu gruba ait karbon pikleri ise bileşik 1-3 için sırasıyla 146,28; 152,41 ve 151,68 ppm'de kaydedilmiştir. Triazol halkasındaki NH protonlarının sinyalinin, sırasıyla 11,86; 11,85 ve 11,82 ppm'de tekli yapı gösterdiği tespit edilmiştir. Triazol halkasındaki C=N ve C=O karbon pikleri ^{13}C-NMR spektrumlarında sırasıyla 144,76; 144,70 ve 144,74 ppm ile 151,65; 151,56 ve 152,95 ppm'de gözlenmiştir (Şekiller E3, E6 ve E9). Bileşikler 1-3 moleküler yapılarına ait alifatik ve aromatik karbon ve hidrojen sinyalleri beklenen bölgelerdedir, bu haliyle spektral veriler yapıları doğrulamaktadır.

4.2. Geometrik Optimizasyon

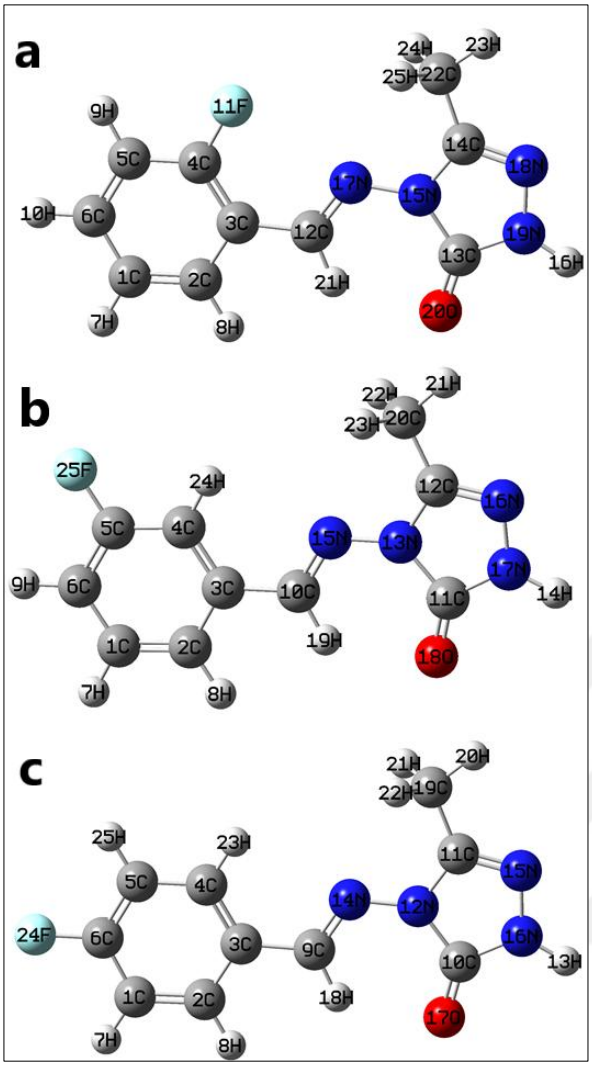
Geometri optimizasyonu, bileşiklerin kararlı durumlarına karşılık gelen yapısal parametreleri elde etmek için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak yapılmıştır. Bileşikler 1-3 için elde edilen yapısal parametreler Çizelge 4.1-4.3'de, optimize edilmiş moleküler yapılar Şekil 4.1'de sunulmaktadır.

Bileşikler 1-3, yapılarında bir benzene halkası ve bir triazol halkası içermektedir. Bileşikleri birbirinden ayıran özellik, benzen halkasına bağlı F atomunun konumunun değişmesidir. Bileşik 1 için F atomu benzen halkasında 1 konumunda, diğerlerinde ise sırasıyla 2 ve 3 konumundadır (C4–F11; C5–F25; C6–F24).

F atomunun benzen halkasındaki konumuna bağlı olarak; bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları ve dihedral açıları üzerindeki indüktif ve mezomerik etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.1-4.3 incelendiğinde, benzene halkalarındaki C–C bağ uzunluklarının sırasıyla 1,385–1,407; 1,380–1,404 ve 1,385–1,405 Å arasında değiştiği görülmektedir. Bileşikler 1-3'ün C5–C4–C3 ve C4–C3–C12/C10/C9 bağ açıları sırasıyla 122,5/118,6/120,7 ve 126,1/122,0/122,6° olarak belirlenmiştir. Bileşikler 1-3'ün benzen ve triazol halkaları arasındaki C–C–N–N torsiyon açıları Çizelge 4.1-4.3'de -180,0° olarak gösterilmiştir.

Bileşikler 1-3'ün moleküler yapılarındaki benzen ve triazol halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla 0,04; 0,02 ve 0,01°'dir. Sonuç olarak, bileşiklerdeki benzen ve triazol halkaları aynı düzlemdedir. Bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları ve dihedral açıların sonuçlarına dayanarak, F atomunun bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerinde indüktif ve mezomerik bir etkisi olduğu görülmüştür. Torsiyon açıları ve dihedral açılar ise tüm bileşiklerde aynıdır. Bu nedenle, F atomu torsiyon açıları ve dihedral açılar üzerinde herhangi bir indüktif ve mezomerik etki göstermemektedir.

Bileşikler 1-3'ün triazol halkalarındaki N–N ve C=N bağ uzunlukları sırasıyla 1,381; 1,380; 1,380 ve 1,296; 1,296; 1,297 Å olarak belirlenmiştir. Bileşikler 1-3'ün triazol halkalarına bağlı C=O bağ uzunlukları ise sırasıyla 1,219; 1,218; 1,218 Å olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin benzene halkalarına bağlı C–F bağ uzunlukları sırasıyla 1,347; 1,356; 1,353 Å olarak bulunmuştur. Yapısal parametreler gaz fazında hesaplandığı için, literatürde verilen katı fazdaki X-ışını verileri ile karşılaştırılmıştır. Literatürde, triazol halkalarındaki N–N, C=N bağ uzunlukları ve triazol halkalarına bağlı C=O bağ uzunlukları sırasıyla 1,388 (2); 1,389 (3); 1,301 (2); 1,290 (3) ve 1,235 (2); 1,239 (3) [44,45] Å olarak, benzen halkalarına bağlı C-F bağ uzunlukları ise 1,352 (3) ve 1,354 (4) [46,47] Å olarak verilmiştir. Hesaplanan bağ uzunlukları literatürdeki bağ uzunluklarına çok yakındır. Bu durum, üç bileşiğin optimizasyonu için seçilen yöntem ve temel fonksiyonların doğru olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.1. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanan optimize edilmiş moleküler yapılar; a) bileşik 1, b) bileşik 2 ve c) bileşik 3

Çizelge 4.1. Bileşik 1 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1–C2	1,389	C5–C6	1,393	C14–N18	1,296
C1–C6	1,394	C5–H9	1,083	C14–C22	1,485
C1–H7	1,083	C6–H10	1,084	N15–N17	1,369
C2–C3	1,407	C12–N17	1,285	N16–H19	1,006
C2–H8	1,085	C12–H21	1,087	N18–N19	1,381
C3–C4	1,404	C13–N15	1,419	O20–H21	2,167
C3–C12	1,463	C13–N19	1,367	C22–H23	1,089
C4–C5	1,385	C13–O20	1,219	C22–H24	1,092
C4–F11	1,347	C14–N15	1,390	C22–H25	1,092
Bağ Açıları (°)					
C2–C1–C6	119,66	C6–C5–H9	121,74	C13–N15–N17	130,90
C2–C1–H7	119,98	C1–C6–C5	119,94	C14–N15–N17	120,78
C6–C1–H7	120,35	C1–C6–H10	120,43	C12–N17–N15	118,69
C1–C2–C3	121,96	C5–C6–H10	119,63	C14–N18–N19	104,87

Çizelge 4.1. (devam) Bileşik 1 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler

C1–C2–H8	119,82	C3–C12–N17	122,29	C13–N19–H16	125,27
C3–C2–H8	118,21	C3–C12–H21	116,03	C13–N19–N18	114,35
C2–C3–C4	116,51	N12–C12–H21	121,68	H16–N19–N18	120,38
C2–C3–C12	117,42	N15–C13–N19	101,27	C14–C22–H23	108,62
C4–C3–C12	126,07	N15–C13–O20	128,71	C14–C22–H24	110,88
C3–C4–C5	122,46	N19–C13–O20	130,01	C14–C22–C25	110,88
C3–C4–F11	120,15	N15–C14–N18	111,19	H23–C22–H24	109,64
C5–C4–C11	117,38	N15–C14–C22	123,33	H23–C22–H25	109,63
C4–C5–C6	119,46	N18–C14–C22	125,49	H24–C22–H25	107,18
C4–C5–H9	118,80	C13–N15–C14	108,32		
Torsiyon Açıları (°)					
C6–C1–C2–C3	0,00	C4–C3–C12–N17	0,01	O20–C13–N19–H16	0,10
C6–C1–C2–H8	-179,99	C4–C3–C12–H21	-179,99	O20–C13–N19–N18	179,98
H7–C1–C2–C3	-179,99	C3–C4–C5–C6	-0,00	N18–C14–N15–C13	-0,02
H7–C1–C2–H8	0,00	C3–C4–C5–H9	-180,00	N18–C14–N15–N17	-179,97
C2–C1–C6–C5	-0,00	F11–C4–C5–C6	180,00	C22–C14–N15–C13	179,99
C2–C1–C6–H10	179,99	F11–C4–C5–H9	0,00	C22–C14–N15–N17	0,04
H7–C1–C6–C5	-180,00	C4–C5–C6–C1	0,00	N15–C14–N18–N19	0,00
H7–C1–C6–H10	-0,00	C4–C5–C6–H10	180,00	C22–C14–N18–N19	179,98
C1–C2–C3–C4	-0,00	H9–C5–C6–C1	180,00	N15–C14–C22–H23	-179,97
C1–C2–C3–C12	-180,00	H9–C5–C6–H10	0,00	N15–C14–C22–H24	-59,43
H8–C2–C3–C4	179,99	C3–C12–N17–N15	-179,99	N15–C14–C22–H25	59,50
H8–C2–C3–C12	-0,00	H21–C12–N17–N15	0,01	N18–C14–C22–H23	0,04
C2–C3–C4–C5	0,00	N19–C13–N15–C14	0,03	N18–C14–C22–H24	120,59
C2–C3–C4–F11	-180,00	N19–C13–N15–N17	179,97	N18–C14–C22–H25	-120,48
C12–C3–C4–C5	180,00	O20–C13–N15–C14	-179,98	C13–N15–N17–C12	0,05
C12–C3–C4–F11	-0,00	O20–C13–N15–N17	-0,03	C14–N15–N17–C12	179,99
C2–C3–C12–N17	-179,99	N15–C13–N19–H16	-179,91	C14–N18–N19–C13	0,02
C2–C3–C12–H21	0,01	N15–C13–N19–N18	-0,03	C14–N18–N19–H16	179,90

Çizelge 4.2. Bileşik 2 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1–C2	1,393	C5–C6	1,390	N12–C16	1,296
C1–C6	1,392	C5–F25	1,356	C12–C20	1,485
C1–H7	1,084	C6–H9	1,083	N13–N15	1,368
C2–C3	1,402	C10–N15	1,285	H14–N17	1,006
C2–H8	1,084	C10–H19	1,087	N17–N16	1,380
C3–C4	1,404	N11–C13	1,419	O18–H19	2,178
C3–C10	1,467	C11–N17	1,367	C20–H21	1,089
C4–C5	1,380	C11–O18	1,218	C20–H22	1,093
C4–H24	1,082	C12–N13	1,390	C20–H23	1,093
Bağ Açıları (°)					
C2–C1–C6	120,38	C6–C5–F25	118,38	C11–N13–N15	130,44
C2–C1–H7	120,00	C1–C6–C5	118,19	C12–N13–N15	121,25
C6–C1–H7	119,62	C1–C6–H9	122,01	C10–N15–N13	119,31
C1–C2–C3	120,48	C5–C6–H9	119,79	C12–N16–N17	104,92
C1–C2–H8	120,00	C3–C10–N15	120,09	C11–N17–H14	125,27
C3–C2–H8	119,51	C3–C10–H19	117,72	C11–N17–N16	114,35
C2–C3–C4	119,40	N15–C10–H19	122,19	H14–N17–N16	120,37
C2–C3–C10	118,56	N13–C11–N17	101,26	C12–C20–H21	108,57

Çizelge 4.2. (devam) Bileşik 2 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler

C4–C3–C10	122,03	N13–C11–O18	128,65	C12–C20–H22	110,94
C3–C4–C5	118,64	N17–C11–O18	130,09	C12–C20–H23	110,94
C3–C4–H24	120,84	N13–C12–N16	111,17	H21–C20–H22	109,45
C5–C4–C24	120,52	N13–C12–C20	123,55	H21–C20–H23	109,44
C4–C5–C6	122,89	N16–C12–C20	125,28	H22–C20–H23	107,48
C4–C5–F25	118,73	C11–N13–C12	108,30		
Torsiyon Açıları (°)					
C6–C1–C2–C3	-0,00	C4–C3–C10–N15	0,01	O18–C11–N17–H14	0,14
C6–C1–C2–H8	-180,00	C4–C3–C10–H19	180,00	O18–C11–N17–N16	179,97
H7–C1–C2–C3	-180,00	C3–C4–C5–C6	0,00	N16–C12–N13–C11	-0,01
H7–C1–C2–H8	0,00	C3–C4–C5–F25	-180,00	N16–C12–N13–N15	179,98
C2–C1–C6–H8	0,00	H24–C4–C5–C6	-179,99	C20–C12–N13–C11	179,99
C2–C1–C6–H9	180,00	H24–C4–C5–F25	-0,00	C20–C12–N13–N15	-0,01
H7–C1–C6–C5	-180,00	C4–C5–C6–C1	0,00	N13–C12–N16–N17	-0,01
H7–C1–C6–H9	0,00	C4–C5–C6–H9	-180,00	C20–C12–N16–N17	179,98
C1–C2–C3–C4	0,00	F25–C5–C6–C1	180,00	N13–C12–C20–H21	-180,0
C1–C2–C3–C10	-179,99	F25–C5–C6–H9	0,00	N13–C12–C20–H22	59,69
H8–C2–C3–C4	180,0	C3–C10–N15–N13	180,00	N13–C12–C20–H23	59,70
H8–C2–C3–C10	-0,00	H19–C10–N15–N13	0,01	N16–C12–C20–H21	0,00
C2–C3–C4–C5	-0,00	N17–C11–N13–C12	0,03	N16–C12–C20–H22	120,31
C2–C3–C4–H24	-180,0	N17–C11–N13–N15	-179,96	N16–C12–C20–H23	-120,30
C10–C3–C4–C5	179,99	O18–C11–N13–C12	-179,98	C11–N13–N15–C10	-0,02
C10–C3–C4–H24	-0,00	O18–C11–N13–N15	0,02	C12–N13–N15–C10	179,98
C2–C3–C10–N15	180,02	N13–C11–N17–H14	-179,87	C12–N16–N17–C11	0,03
C2–C3–C10–H19	0,01	N13–C11–N17–N16	-0,04	C12–N16–N17–H14	179,87

Çizelge 4.3. Bileşik 3 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler.

Bağ Uzunlukları (Å)					
C1–C2	1,392	C5–C6	1,390	C11–N15	1,297
C1–C6	1,385	C5–H25	1,083	C11–C19	1,485
C1–H7	1,083	C6–F24	1,353	N12–N14	1,371
C2–C3	1,402	C9–N14	1,286	H13–N16	1,006
C2–H8	1,085	C9–H18	1,087	N15–N16	1,380
C3–C4	1,405	C10–N12	1,418	O17–H18	2,173
C3–C9	1,465	C10–N16	1,367	C19–H20	1,089
C4–C5	1,387	C10–O17	1,218	C19–H21	1,093
C4–H23	1,083	C11–N12	1,390	C19–H22	1,093
Bağ Açıları (°)					
C2–C1–C6	118,28	C6–C5–H25	119,62	C10–N12–N14	130,48
C2–C1–H7	121,78	C1–C6–C5	122,42	C11–N12–N14	121,22
C6–C1–H7	119,94	C1–C6–F24	118,91	C9–N14–N12	119,14
C1–C2–C3	121,06	C5–C6–F24	118,66	C11–N15–N16	104,86
C1–C2–H8	119,42	C3–C9–N14	120,32	C10–N16–H13	125,26
C3–C2–H8	119,53	C–-C9–H18	117,71	C10–N16–N15	114,34
C2–C3–C4	118,86	N14–C9–H18	121,96	C13–N16–N15	120,40
C2–C3–C9	118,57	N12–C10–N16	101,28	C11–C19–H20	108,56
C4–C3–C9	122,57	N12–C10–O17	128,70	C11–C19–H21	110,94
C3–C4–C5	120,71	N16–C10–O17	130,02	C11–C19–H22	110,94
C3–C4–H23	119,13	N12–C11–N15	111,22	H20–C19–H21	109,45

Çizelge 4.3. Bileşik 3 için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilen yapısal parametreler.

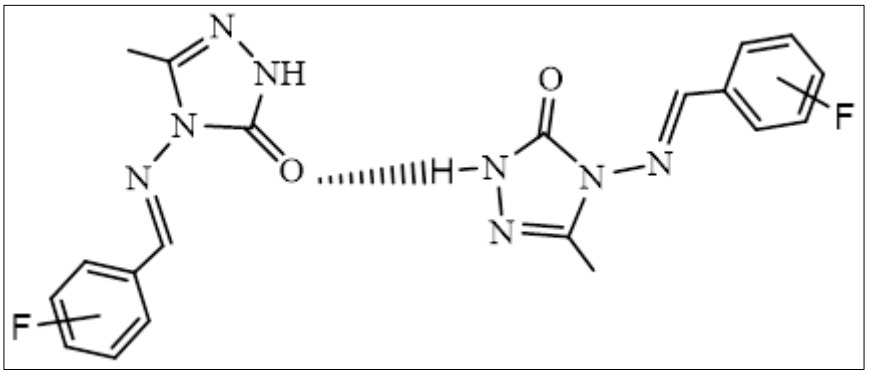
C5–C4–H23	120,16	N12–C11–C19	123,57	H20–C19–H22	109,44
C4–C5–C6	118,67	N15–C11–C19	125,21	H21–C19–H22	107,49
C4–C5–H25	121,71	C10–N12–C11	108,30		
Torsiyon Açıları (°)					
C6–C1–C2–C3	-0,00	C4–C3–C9–N14	0,02	O17–C10–N16–H13	0,13
C6–C1–C2–H8	-180,00	C4–C3–C9–H18	180,02	O17–C10–N16–N15	179,97
H7–C1–C2–C3	-180,00	C3–C4–C5–C6	0,00	N15–C11–N12–C10	-0,01
H7–C1–C2–H8	0,00	C3–C4–C5–H25	179,99	N15–C11–N12–N14	179,98
C2–C1–C6–C5	0,00	H23–C4–C5–C6	-179,99	C19–C11–N12–C10	179,99
C2–C1–C6–F24	180,00	H23–C4–C5–H25	-0,00	C19–C11–N12–N14	-0,01
H7–C1–C6–C5	-180,00	C4–C5–C6–C1	0,00	N12–C11–N15–N16	-0,01
H7–C1–C6–F24	0,00	C4–C5–C6–F24	-180,00	C19–C11–N15–N16	179,98
C1–C2–C3–C4	0,00	H25–C5–C6–C1	180,00	N12–C11–C19–H20	-180,00
C1–C2–C3–C9	-179,99	H25–C5–C6–F24	0,00	N12–C11–C19–H21	-59,70
H8–C2–C3–C4	180,00	C3–C9–N14–N12	180,00	N12–C11–C19–H22	59,71
H8–C2–C3–C9	0,00	H18–C9–N14–N12	0,01	N15–C11–C19–H20	0,00
C2–C3–C4–C5	-0,00	N16–C10–N12–C11	0,03	N15–C11–C19–H21	120,30
C2–C3–C4–H23	-180,00	N16–C10–N12–N14	-179,97	N15–C11–C19–H22	-120,28
C9–C3–C4–C5	179,99	O17–C10–N12–C11	-179,98	C10–N12–N14–C9	-0,02
C9–C3–C4–H23	-0,00	O17–C10–N12–N14	0,02	C11–N12–N14–C9	179,98
C2–C3–C9–N14	180,02	N12–C10–N16–H13	-179,88	C11–N15–N16–C10	0,03
C2–C3–C9–H18	0,02	N12–C10–N16–N15	-0,03	C11–N15–N16–H13	179,88

4.3. IR ve NMR hesaplamaları

Bileşikler 1-3 için, IR ve NMR verileri DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile elde edilmiştir. Deneysel veriler ve ölçeklendirilmiş teorik veriler Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te sunulmaktadır.

Çizelge 4.4'te, bileşikler 1, 2, 3 için; N–H, N=C–H ve C=O bantlarının FTIR spektrumlarında (Şekiller E1, E4 ve E7) sırasıyla, 3170, 3172, 3165 cm^{-1}, 3042, 3039, 3048 cm^{-1} ve 1698, 1698, 1691 cm^{-1} olarak gözlendiği görülebilir. Bu bantlar sırasıyla 3523, 3524, 3523 cm^{-1}, 3011, 3021, 3016 cm^{-1} ve 1708, 1712, 1710 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.5'ten de görülebileceği gibi, ^{1}H-NMR spektrumlarında (Şekiller E2, E5 ve E8) N–H protonları sırasıyla 11,86; 11,85; 11,83 ppm'de gözlenmiş ve teorik olarak sırasıyla 7,75; 7,79; 7,74 ppm olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik veriler arasındaki sapmalar, N–H için 353, 352, 358 ppm ve N–H proton sinyali için 4,11; 4,06; 4,06 ppm olarak hesaplanmıştır. Teorik IR ve NMR hesaplamalarında, moleküler etkileşimler dikkate alınmamaktadır. Bu nedenle, birbirlerini destekleyecek şekilde N–H bandında ve N–H protonu için gözlenen ve deneysel değerlerden dikkate değer bu sapmalar, bileşikler 1-3'ün

moleküler yapılarında N–H··O tipi güçlü intermoleküler hidrojen bağlarının varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Bileşik 1-3 için N–H··O tipi güçlü moleküler arası hidrojen bağları

Çizelge 4.4. Bileşik 1-3'ün deneysel ve ölçeklenmiş teorik titreşim frekansları (cm^{-1} cinsinden).

Seçilen titreşim frekansları*	Bileşik 1		Bileşik 2		Bileşik 3	
	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan	Deneysel IR (cm^{-1})	Hesaplanan
ν(N–H)	3170	3523	3172	3524	3165	3523
ν(C–H)arom.	3042	3068-3038	3039	3078-3041	3048	3073-3041
ν(N=C–H)	3042	3011	3039	3021	3048	3016
ν(C=O)	1698	1708	1698	1712	1691	1710
ν(N=C–H)+ν(N=C–H3)	1615	1637,1621, 1613	1610	1635,1622	1619	1635,1619
ν(N=C–H)+ν(C=C)arom	1601	1613,1581	1598	1589	1600	1611,1592

* ν; gerilme.

Çizelge 4.5. ^{1}H- ve ^{13}C-NMR verileri, bileşik 1-3'ün deneysel ve teorik (ppm cinsinden) verileri.

Atom	Bileşik 1		Bileşik 2		Bileşik 3	
	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
(N= CH)	146,28	158,07	152,41	157,34	151,68	157,35
(C= O)triaz.	151,65	157,84	151,56	157,73	152,95	158,88
(N= C– CH3)triaz.	144,76	155,26	144,70	155,28	144,74	155,12
(C– CH3)triaz.	11,36	14,04	11,08	13,83	11,65	13,94
($C_{1,2,3,4,5,6}$)arom.	116,58;12,58; 125,49;126,79; 133,89;160,35	131,32; 142,26; 129,61; 171,95; 123,34; 140,02	113,82; 118,32; 124,73; 131,51; 136,55; 161,61	137,67; 135,52; 144,74; 116,21; 174,24; 125,22	116,45;116,67 130,46; 130,55 130,64;130,55 163,14;165,62	121,94; 141,46; 138,62; 133,11; 122,56; 175,48
N–H) triaz.	11,86	7,75	11,85	7,79	11,83	7,74
(N= C–H)	9,98	10,40	9,76	10,31	9,72	10,31
(C– H)benz.	7,32; 7,37; 7,55; 7,61; 7,99	7,59; 7,76; 7,48; 7,81	7,34; 7,39; 7,53; 7,58; 7,67; 7,69	7,75; 7,54; 7,53; 8,22	7,32; 7,36 7,89; 7,92	7,45; 7,76; 8,63; 7,48
(C– CH3)triaz	2,29	2,22; 2,49; 2,51	2,29	2,28; 2,55; 2,55	2,27	2,23; 2,53; 2,53

4.4. Sınır Moleküler Orbitaller (HOMO-LUMO)

Bileşik 1–3'ün sınır moleküler orbitalleri, DFT/B3LYP/6-311G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. En yüksek dolu moleküler orbitaller (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitaller (LUMO) Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Bileşik 1, 2, 3 için, E_{HOMO} ve E_{LUMO} enerji değerleri sırasıyla -6,425 ve -2,055 eV ; -6,526 ve -2,210 eV / -6,441 ve -2,057 eV olarak bulunmuştur. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark, bileşikler 1, 2, 3 için sırasıyla 4,370; 4,316; 4,384 eV olarak hesaplanmıştır.

İyonlaşma potansiyeli, I (eV)=- E_{HOMO} (eV) ve elektron ilgisi, A (eV)=- E_{LUMO} (eV) olmak üzere; kuantum kimyasal parametreler, kimyasal potansiyel, μ (eV), elektronegatiflik, χ (eV), kimyasal sertlik, η (eV), yumuşaklık, σ $(eV)^{-1}$, elektrofiliklik, ω (eV), nükleofililik, ε $(eV)^{-1}$ değerleri hesaplanmış ve elde edilen kuantum kimyasal parametreler Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Hesaplamalarda kullanılan bağıntılar aşağıda verilmektedir [48-50].

$$\chi = -\frac{E_{HOMO}+E_{LUMO}}{2} \quad (4.1)$$

$$\mu = -\chi \quad (4.2)$$

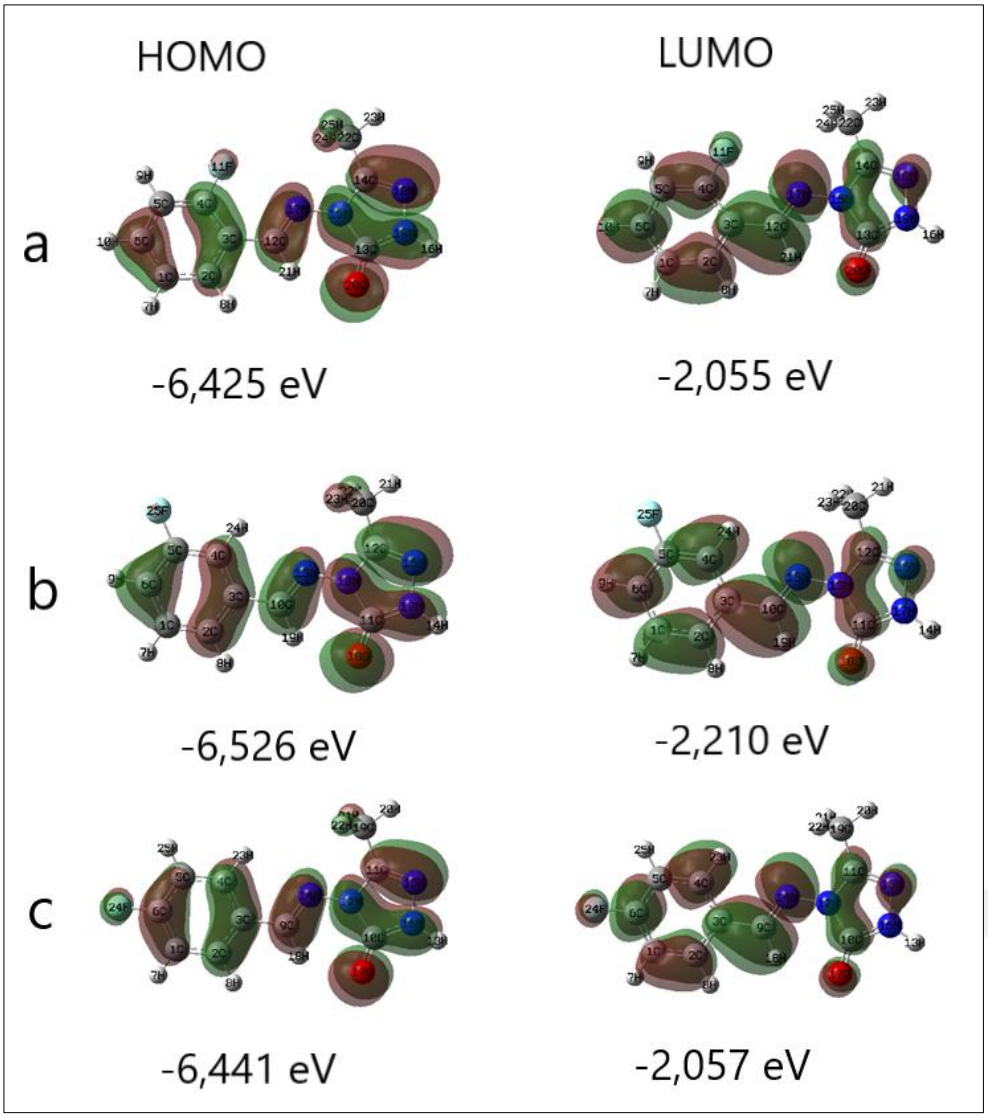
$$\eta = \frac{E_{HOMO}-E_{LUMO}}{2} \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (4.4)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (4.5)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \quad (4.6)$$

Çizelge 4.6'de görülebileceği gibi, bileşikler 1, 2 ve 3 için; kimyasal sertlik (η) (eV)/ yumuşaklık (σ) $(eV)^{-1}$ değerleri sırasıyla; 2,185/0,458; 2,158/0,463 ve 2,192/0,456 olarak elde edilmiştir. Bu değerler ve ayrıca, HOMO ve LUMO arasında sırasıyla; 4,370; 4,316 ve 4,384 eV olarak hesaplanan geniş enerji aralıkları bileşiklerin kararlı olduğunu göstermektedir [51].



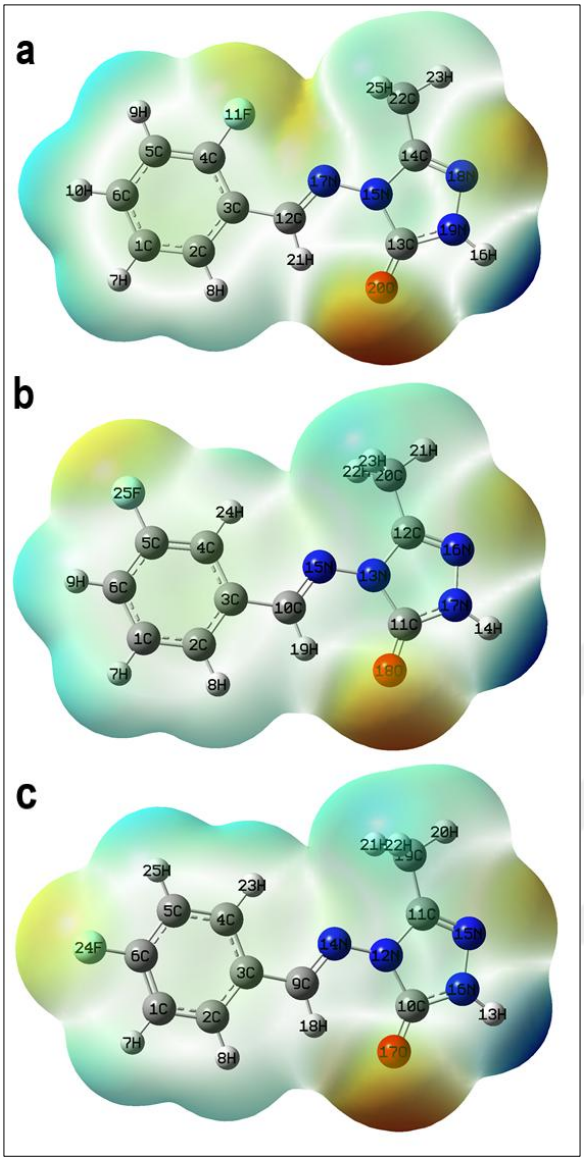
Şekil 4.3. HOMO-LUMO enerjileri a) bileşik 1, b) bileşik 2 ve c) bileşik 3.

Çizelge 4.6. Bileşik 1,2,3 için hesaplanan enerji değerleri.

Parametreler	Bileşik 1	Bileşik 2	Bileşik 3
E_{HOMO} (eV)	-6,425	-6,526	-6,441
E_{LUMO} (eV)	-2,055	-2,210	-2,057
Enerji farkı (eV)	4,370	4,316	4,384
İyonlaşma potansiyeli, I (eV)	6,425	6,526	6,441
Elektron ilgisi, A (eV)	2,055	2,210	2,057
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-4,240	-4,368	-4,249
Elektronegatiflik, χ (eV)	4,240	4,368	4,249
Kimyasal sertlik, η (eV)	2,185	2,158	2,192
Yumuşaklık, σ $(eV)^{-1}$	0,458	0,463	0,456
Elektrofiliklik, ω (eV)	4,113	4,421	4,118
Nükleofililik, ε $(eV)^{-1}$	0,243	0,226	0,243

4.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzeyleri

Bileşikler 1-3'ün MEP haritaları DFT/B3LYP/6–311++G(d, p) metodu kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.4'te verilen MEP haritalarındaki renk kodları sırasıyla $-5{,}312\times10^{-2}$–$5{,}312\times10^{-2}$, $-5{,}565\times10^{-2}$–$5{,}565\times10^{-2}$ ve $-5{,}460\times10^{-2}$–$5{,}460\times10^{-2}$ a.b. (atomik birim) aralığındadır. Bileşiklerin MEP haritalarında, kırmızı renk en negatif bölgeyi temsil etmektedir ve O atomu üzerinde bulunmaktadır. Mavi renk ise en pozitif bölgeyi göstermektedir ve NH protonu üzerinde görülmektedir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası, moleküllerin kimyasal reaktivitesi hakkında bilgi verir. MEP, elektronik yoğunlukla ilişkilidir ve hidrojen bağı etkileşimleriyle birlikte [52], nükleofilik ve elektrofilik reaksiyonların yerini belirlemek için oldukça faydalıdır [50]. Böylece, bileşikler 1-3'ün MEP haritaları, kimyasal olarak aktif bölgeleri işaret ederek N–H··O şeklinde moleküller arası hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir. Bu nedenle, bileşikler 1-3'ün MEP haritaları, IR ve NMR sonuçlarını oldukça iyi bir şekilde desteklemektedir.



Şekil 4.4. Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları: a) bileşik 1, b) bileşik 2 ve c) bileşik 3

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fluorobenzylidene-1,2,4-triazol-3-one türevleri; yeni sentezlenmiş (E)-4-((2-florobenziliden)amino)-5-methil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (1), (E)-4-((3-florobenzilide)amino)-5-methil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (2) ve literatüre göre yeniden sentezlenmiş (E)-4-((4-florobenzilide)amino)-5-methil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-one (3) bileşikleri için DFT çalışması yapılmış ve benzen halkasına bağlı F atomunun konumunun değişimine bağlı olarak yapısal ve spektral parametrelerin değişimi teorik olarak araştırılmıştır. Moleküler yapıları FTIR ve NMR spektroskopik yöntemleri ile doğrulanmış bileşiklerin teorik çalışması, 6–311++G(d,p) temel seti kullanılarak DFT yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin moleküler yapısı optimize edilmiş ve yapısal parametreleri bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları belirlenmiştir. Bu veriler literatürde benzer bileşiklerin tek kristal X-ışını çalışmalarından elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır ve oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuç, bileşiklerin optimizasyonu için seçilen yöntem ve temel setin uygun olduğunu göstermektedir.

Teorik spektral verileri elde etmek için, IR hesaplamaları gaz fazında ve NMR hesaplamaları DMSO çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. NMR hesaplamaları için moleküler yapılar DMSO çözücü ortamında optimize edilmiş ve kimyasal kayma değerleri bu yapılar üzerinden elde edilmiştir. Teorik IR titreşim frekansları ve NMR kimyasal kayma değerleri ölçeklendirilmiş ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. IR ve NMR verilerinin genel olarak oldukça uyumlu olduğu fakat N-H bandı ve N-H proton sinyali için deneysel değerlerden dikkate değer sapmalar olduğu görülmüştür. Hesaplamalarda moleküler etkileşimler dikkate alınmadığı için, bu sapmalar, bileşikler 1-3'ün moleküler yapılarında moleküller arası güçlü N–H··O tipi hidrojen bağlarının varlığını ortaya koymaktadır. Bu şekilde, moleküler yapı teorik olarak doğrulanmış ve yapısal detaylar belirlenmiştir. Bileşiklerin MEP haritaları üzerinde kimyasal olarak aktif bölgeler, en negatif O atomu ve en pozitif NH protonu olarak görülmektedir. Dolayısıyla, MEP haritaları, deneysel ve teorik IR ve NMR sonuçlarının karşılaştırılması ile önerilen N–H··O tipi hidrojen bağlarının varlığını güçlü bir şekilde desteklemektedir.

Sonuçlar, DFT yönteminin bileşiklerin moleküler yapılarını doğrulamak ve yapısal özelliklerini belirlemek için vazgeçilmez ve çok güvenilir bir araç olduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

1. Evecen, M., Çelik, F., Bektaş, E., Güler, H. İ. and Ünver, Y. (2023). Experimental and theoretical investigations, enzyme inhibition activity and docking study of 5-methyl-4-(2-(piperazin-1-yl)ethyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134679.

2. Arora, P., Arora, V., Lamba, H. S. and Wadhwa, D. (2012). Importance of heterocyclic chemistry: a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 3(9), 2947–2954.

3. Shaikh, A. R., Farooqui, M., Satpute, R. H. and Abed, S. (2018). Overview on nitrogen containing compounds and their assessment based on 'International Regulatory Standards'. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 8(1), 424–428.

4. Aggarwal, R. and Sumran, G. (2020). An insight on medicinal attributes of 1,2,4-triazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 205, 112652.

5. Ünver, Y., Deniz, S., Çelik, F., Akar, Z., Küçük, M. and Sancak, K. (2016). Synthesis of new 1,2,4-triazole compounds containing Schiff and Mannich bases (morpholine) with antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(3S), 89–95.

6. Ünver, Y., Sancak, K., Çelik, F., Birinci, E., Küçük, M., Soylu, M. S. and Arslan, N. B. (2014). New thiophene-1,2,4-triazole-5(3)-ones: Highly bioactive thiosemicarbazides, structures of Schiff bases and triazole-thiols. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 84, 639–650.

7. Sancak, K., Ünver, Y., Tanak, H., Değirmencioğlu, İ., Dügdü, E., Er, M. and Işık, Ş. (2010). The synthesis of some new imidazole and triazole derivatives: Crystal structure and DFT-TDDFT investigation on electronic structure. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 67(3–4), 325–334.

8. Moulin, A., Bibian, M., Blayo, A. L., El Habnouni, S., Martinez, J. and Fehrentz, J. A. (2010). Synthesis of 3,4,5-trisubstituted-1,2,4-triazoles. *Chemical Reviews*, 110(2), 1809–1827.

9. Çelik, F. and Ünver, Y. (2022). 1,2,4-Triazole derivative containing thiophen ring: Comparison of theoretical IR and NMR data with experimental. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(6), 100455.

10. Blayo, A. L., Brunel, F., Martinez, J. and Fehrentz, J. A. (2011). Synthesis of various chiral 1,2,4-triazole-containing α-amino acids from aspartic or glutamic acids. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011, 4293–4297.

11. Ünver, Y., Süleymanoğlu, N., Ustabaş, R., Güler, H. İ., Bektaş, E., İnan Bektaş, K. and Çelik, F. (2022). New carbazol derivatives containing 1,2,4-triazole: Synthesis, characterization, DFT study, acetylcholinesterase activity and docking study. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(10), 100690.

12. Fuh, M. T., Tseng, C. C., Li, S. M., Tsai, S. E., Chuang, T. J., Lu, C. H., Yang, Y. C., Tsai, H. J. and Wong, F. F. (2021). Design, synthesis and biological evaluation of glycolamide, glycinamide, and β-amino carbonyl 1,2,4-triazole derivatives as DPP-4 inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 114, 105049.

13. Jahani, R., Abtahi, S. R., Nematpour, M., Dastjerdi, H. F., Chamanara, M., Hami, Z. and Paknejad, B. (2020). Design, synthesis, and pharmacological evaluation of novel 1,2,4-triazol-3-amine derivatives as potential agonists of GABAA subtype receptors with anticonvulsant and hypnotic effects. *Bioorganic Chemistry*, 104, 104212.

14. 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., Kukulowicz, J. and Bajda, M. (2019). Identification of 1,2,4-triazoles as new thymidine phosphorylase inhibitors: Future anti-tumor drugs. *Bioorganic Chemistry*, 85, 209–220.

15. Bakri, Y. E., Marmouzi, I., Jemli, M. E., Anouar, E. H., Karthikeyan, S., Harmaoui, A., Faouzi, M. E. A., Mague, J. T. and Essassi, E. M. (2019). Synthesis, biological activity and molecular modeling of a new series of condensed 1,2,4-triazoles. *Bioorganic Chemistry*, 92, 103193.

16. Hameed, A., Al-Rashida, M., Uroos, M., Abid Ali, S. and Khan, K. M. (2017). Schiff-bases in medicinal chemistry – A patent review (2010–2015). *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 27, 63–79.

17. Da Silva, C. M., Da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., De Resende, M. A., Martins, V. A. and De Fatima, A. (2011). Schiff base: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research*, 2(1), 1–8.

18. Süleymanoğlu, N., Esmer, E., Demir, E., Direkel, Ş. and Ünver, Y. (2020). Theoretical study and antimicrobial activities of new Schiff base derivatives with thiophene. *Journal of Molecular Structure*, 1218, 128522.

19. Süleymanoğlu, N., Ustabaş, R., Ünver, Y., Alpaslan, Y. B., Direkel, Ş. and Karaman, Ü. (2014). 5-Phenyl thiophene amino phenol derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization, computational study and antimicrobial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1182, 36–46.

20. Ünver, Y., Tuluk, M., Kahriman, N., Emirik, M., Bektaş, E. and Direkel, Ş. (2019). New chalcone derivatives with Schiff base-thiophene: Synthesis, biological activity, and molecular docking studies. *Russian Journal of General Chemistry*, 89(4), 794–799.

21. Süleymanoğlu, N., Af, C., Direkel, Ş., Çelik, F. and Güler, H. İ. (2024). New bis 4-bromobenzene sulphonate compound: Synthesis, characterizaton, DFT study, antibacterial and leishmanicidal activity. *Journal of the Indian Chemical Society*, 101(12), 101490.

22. Rehman, W., Baloch, M. K., Muhammad, B., Badshah, A. and Khan, K. M. (2004). Characteristic spectral studies and in vitro antifungal activity of some Schiff bases and their organotin (IV) complexes. *Chinese Science Bulletin*, 49, 119–122.

23. Emregül, K. C., Düzgün, E. and Atakol, O. (2006). The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 48, 3243–3260.

24. Serbest, K., Özen, A., Ünver, Y., Er, M., Değirmencioğlu, İ. and Sancak, K. (2009). Spectroscopic and theoretical study of 1,2,4-triazole-3-one based salicyaldimine complexes and evaluation of superoxide-scavenging properties. *Journal of Molecular Structure*, 922, 1–10.

25. Höltje, H. D., Rognan, D. and Folkers, G. (2003). *Molecular modelling*. New York: Willey, 18–78.

26. Jensen, F. (1999). *Introduction to computational chemistry*. New York: John Willey & Sons Ltd., 26–38.

27. Pulay, P. (1987). *Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-11*, Ed. K. P. Lawley. John Wiley & Sons Ltd., New York, 43–78.

28. Bahat, M. (2000). *Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20–50.

29. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B. and Binkley, J. S. (1979). Derivatite studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories. *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, 13, 225–233.

30. Gill, P. M. W. (1996). DFT, HF and self consistent field. In: *Encyclopedia of Computational Chemistry*. New York: Wiley & Sons Ltd., 65–87.

31. Becke, A. D. (1988). Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Physical Review A*, 38, 3098–3112.

32. Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. R. and Pople, J. A. (1986). *Ab initio molecular orbital theory*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

33. Csizmadia, G. L. (1990). Computational advances in organic chemistry. In: Öğretir, C. and Csizmadia, G. L. (Eds.), *Molecular Structure and Reactivity*, NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, 125.

34. Kahveci, B., Bekircan, O., Serdar, M. U. and Ikizler, A. A. (2003). Synthesis of some 4-(arylmethylamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones. *Indian Journal of Chemistry B*, 42B(6), 1527–1530.

35. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.

36. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B: Condensed Matter*, 37(2), 785–789.

37. 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. and Fox, D. J. (2009). *Gaussian 09 Revision A.1*. New York: Gaussian Inc., 78-85.

38. Dennington, R. D. II, Keith, T. A. and Millam, J. M. (2009). *GaussView, Version 5.0*. New York: Semichem Inc., 22-48.

39. Ditchfield, R. J. (1972). Molecular orbital theory of magnetic shielding and magnetic susceptibility. *The Journal of Chemical Physics*, 56(11), 5688–5691.

40. Abbas, A., Gökçe, H., Bahçeli, S. and Naseer, M. N. (2014). Spectroscopic (FT-IR, Raman, NMR and UV–vis.) and quantum chemical investigations of (E)-3-[4-(pentyloxy) phenyl]-1-phenyl prop-2-en-1-one. *Journal of Molecular Structure*, 1075, 352–364.

41. Gökçe, H., Öztürk, N., Taşan, M., Alpaslan, Y. B. and Alpaslan, G. (2016). Spectroscopic characterization and quantum chemical computations of the 5-(4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-3-thiol molecule. *Spectroscopy Letters*, 49(3), 167–179.

42. Wolinski, K., Hinton, J. F. and Pulay, P. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23), 8251–8260.

43. İskeleli, N. O., Alpaslan, Y. B., Direkel, Ş., Ertürk, A. G., Süleymanoğlu, N. and Ustabaş, R. (2015). The new Schiff base 4-[(4-Hydroxy-3-fluoro-5-methoxy-benzylidene)amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one: experimental, DFT calculational studies and in vitro antimicrobial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139, 356–366.

44. Ünver, Y., Ustabaş, R., Çoruh, U., Sancak, K. and Vázquez-López, E. M. (2006). 3,3′-Bis(2-thienylmethyl)-4,4′-(butane-1,4-diyl)bis(4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one). *Acta Crystallographica Section E*, 62(9), o3938–o3939.

45. Yılmaz, I., Arslan, N. B., Kazak, C., Sancak, K. and Ünver, Y. (2006). 4-(2-Pyridylmethyleneamino)-3-(2-thienylmethyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one. *Acta Crystallographica Section E*, 62(7), o3067–o3068.

46. El-Agrody, A. M., Al-Omar, M. A., Amr, A. G., Ng, S. W. and Tiekink, E. R. (2013). 2-(4-Fluorobenzylidene)propanedinitrile: monoclinic polymorph. *Acta Crystallographica Section E*, 69(4), o515.

47. Tahir, M. N., Tariq, M. I. and Tariq, R. H. (2011). 5-[(E)-(2-Fluorobenzylidene)amino]-2-hydroxybenzoic acid. *Acta Crystallographica Section E*, 67(9), o2372.

48. Parr, R. G. and Pearson, R. G. (1983). Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512–7516.

49. Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: Applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423–1430.

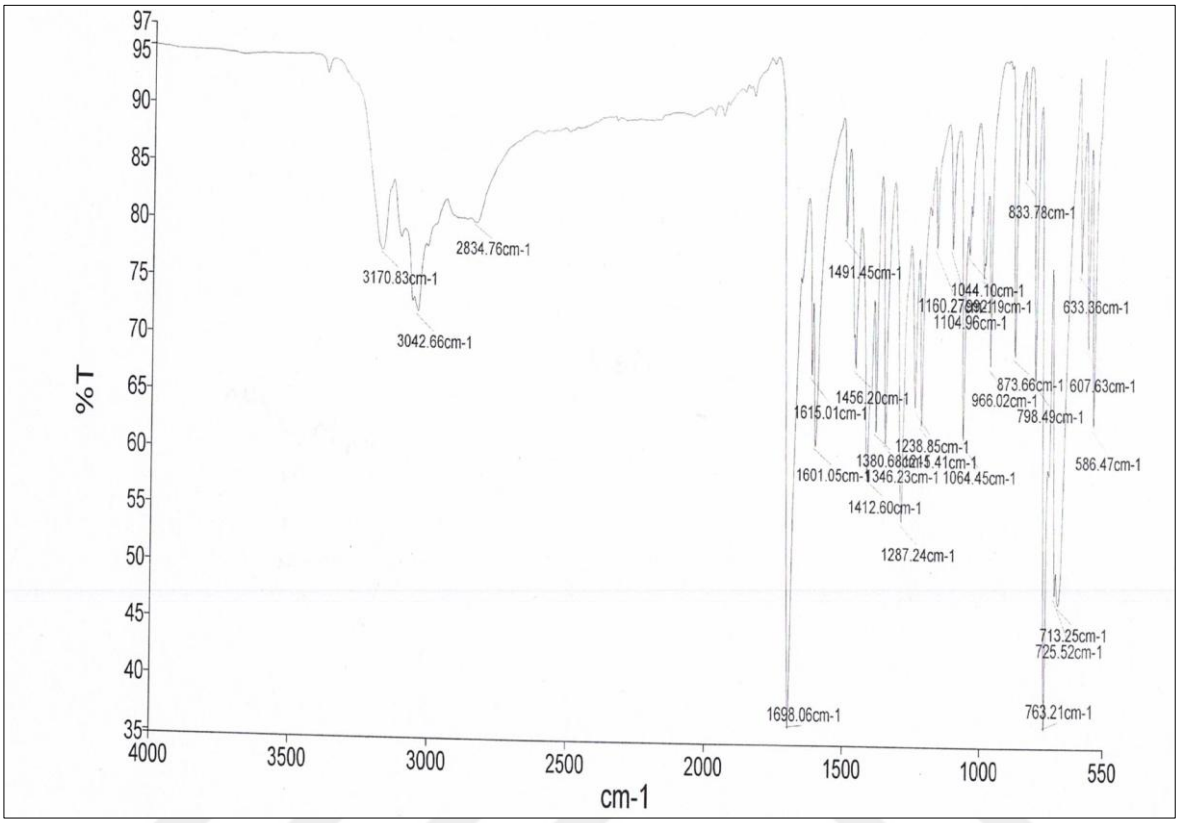
50. Vanasundari, K., Balachandran, V., Kavimani, M. and Narayana, B. (2017). Spectroscopic investigation, vibrational assignments, Fukui functions, HOMO-LUMO, MEP and molecular docking evaluation of 4–[(3,4–dichlorophenyl)amino]2–methylidene 4–oxo butanoic acid by DFT method. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 136–147.

51. Sevvanthi, S., Muthu, S. and Raja, M. (2018). Molecular docking, vibrational spectroscopy studies of (RS)-2-(tert-butylamino)-1-(3-chlorophenyl)propan-1-one: A potential adrenaline uptake inhibitor. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 251–260.

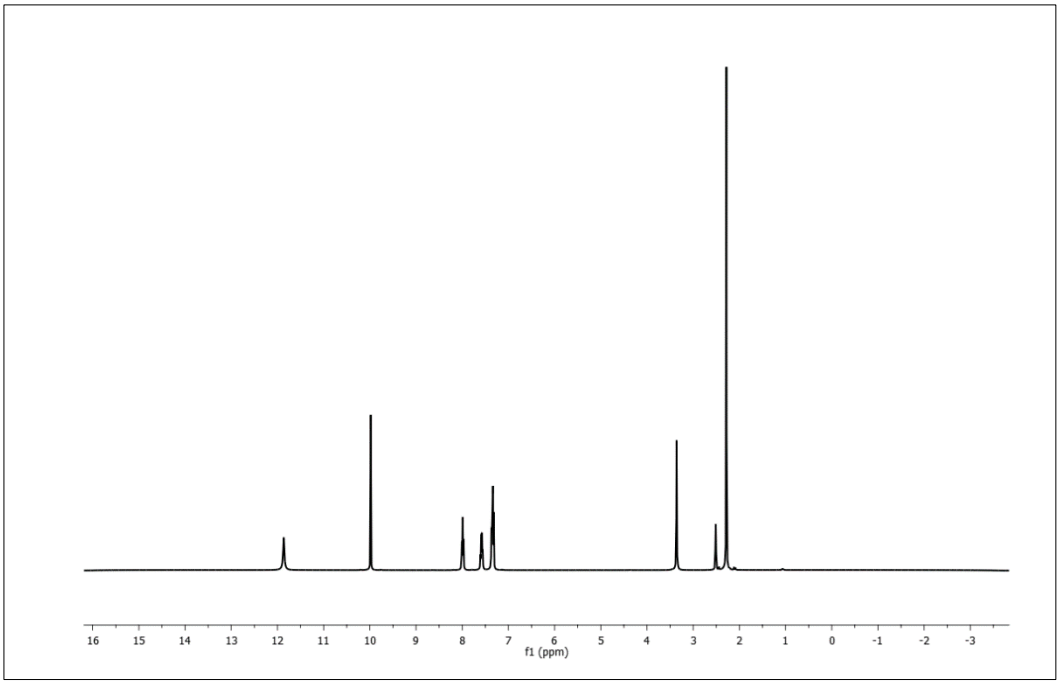
52. Sakthivel, S., Alagesan, T., Muthu, S., Abraham, C. S. and Geetha, E. (2018). Quantum mechanical, spectroscopic study (FT-IR and FT-Raman), NBO analysis, HOMO-LUMO, first order hyperpolarizability and docking studies of a non-steroidal anti-inflammatory compound. *Journal of Molecular Structure*, 1156, 645–656.

EKLER

EK-1. Bileşikler 1-3'ün FTIR ve NMR spektrumları

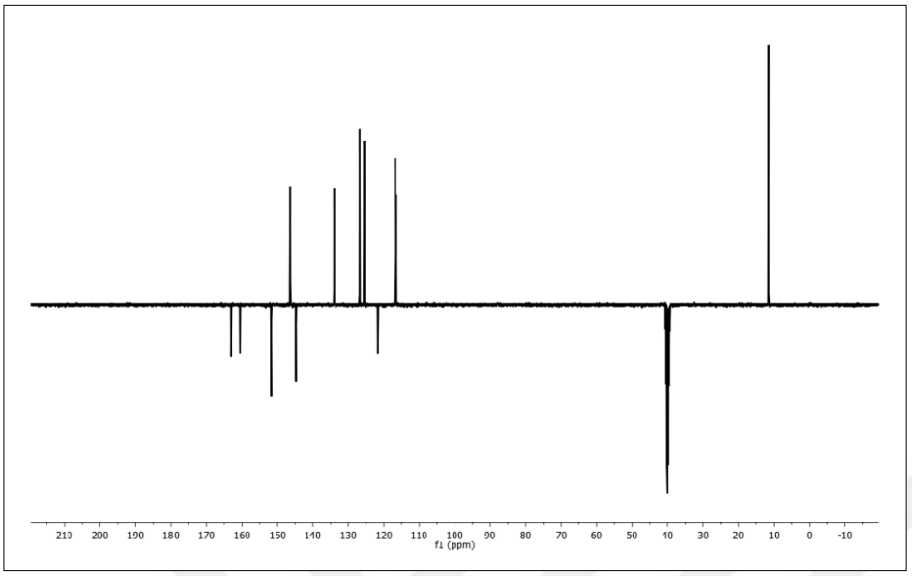


Şekil 1.1. Bileşik 1'in FTIR spektrumu

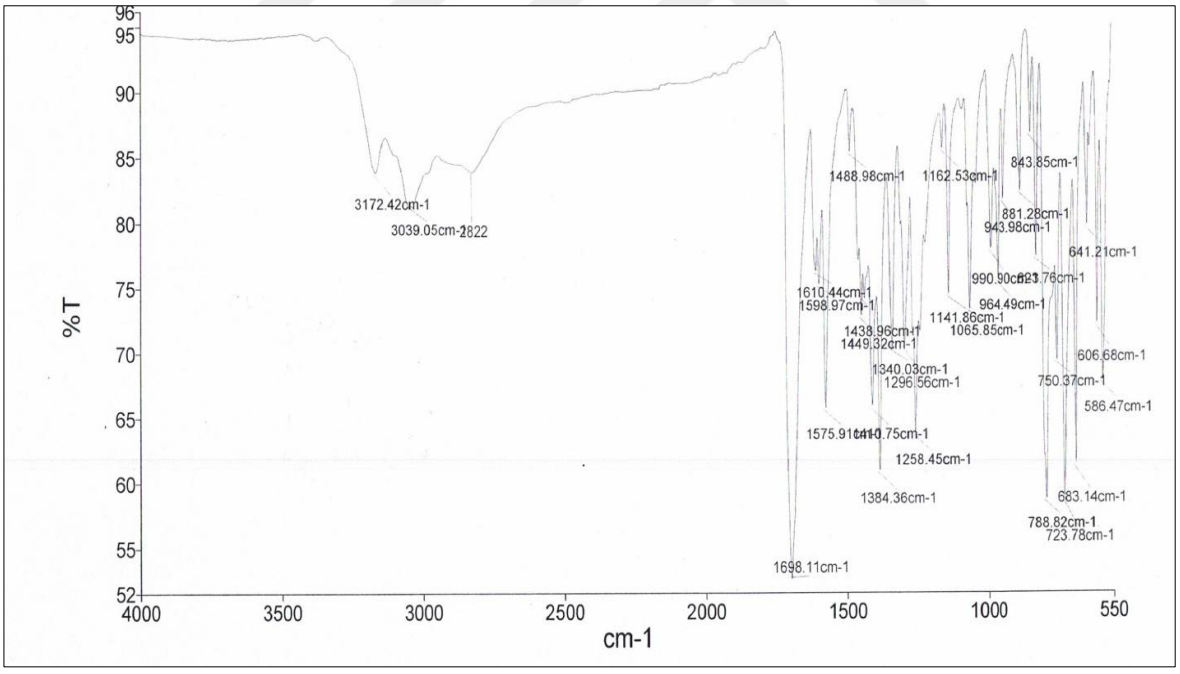


Şekil 1.2. Bileşik 1'in ^{1}H-NMR spektrumu

EK-1. (devam) Bileşikler 1-3'ün FTIR ve NMR spektrumları

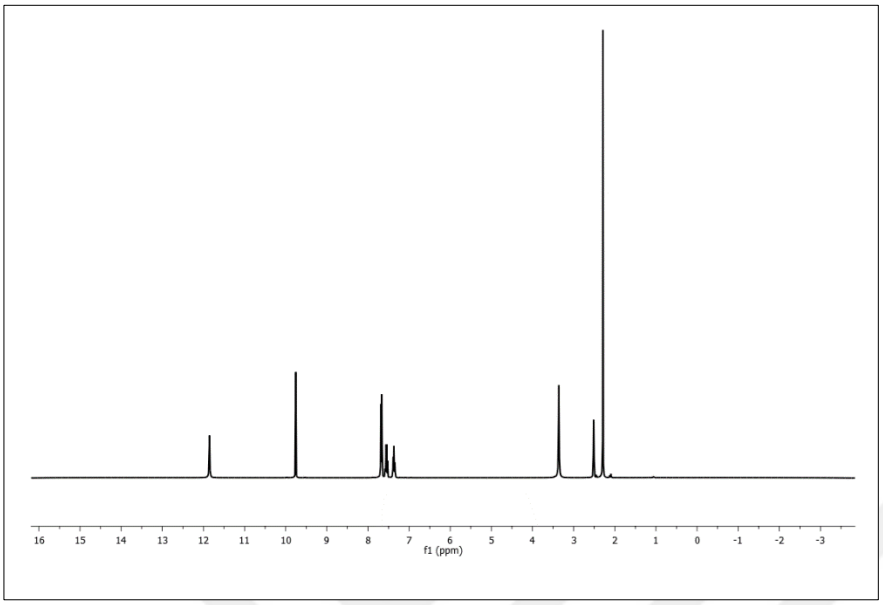


Şekil 1.3. Bileşik 1'in ^{13}C-NMR (APT) spektrumu

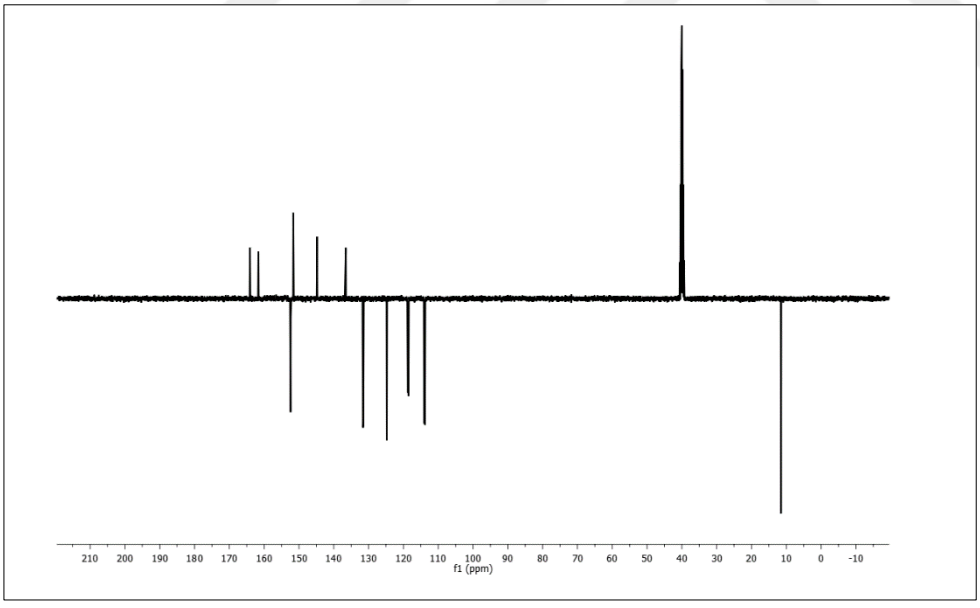


Şekil 1.4. Bileşik 2'in FTIR spektrumu

EK-1. (devam) Bileşikler 1-3'ün FTIR ve NMR spektrumları

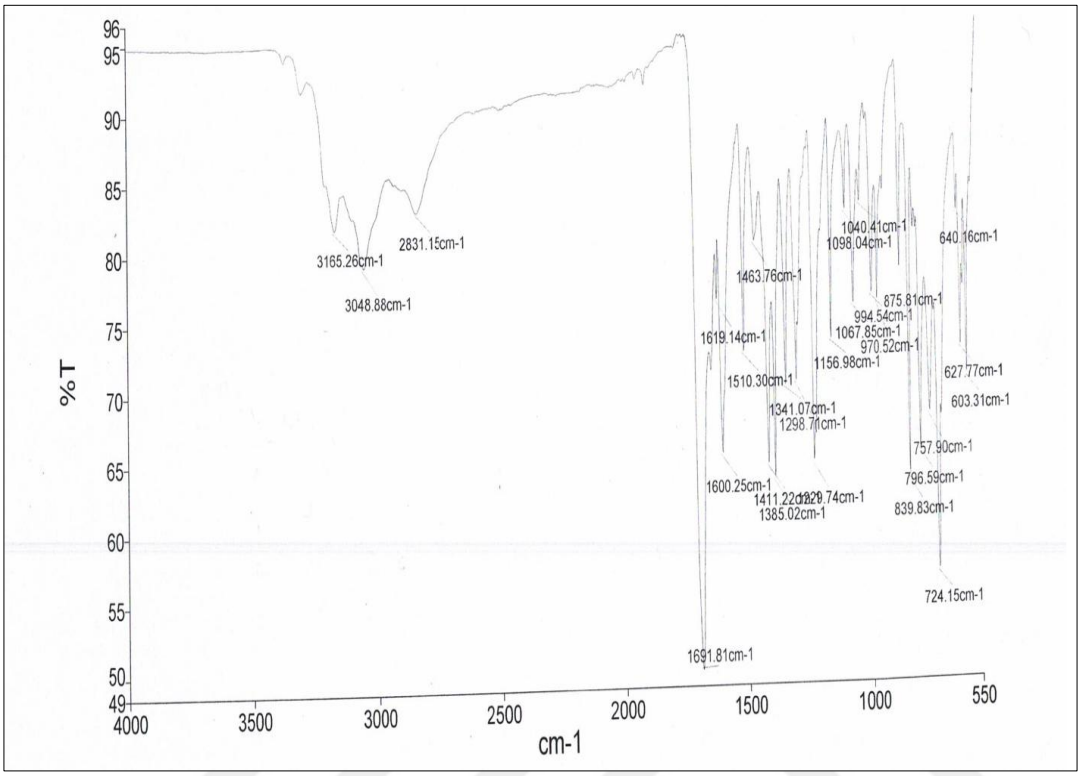


Şekil 1.5. Bileşik 2'nin ^{1}H-NMR spektrumu

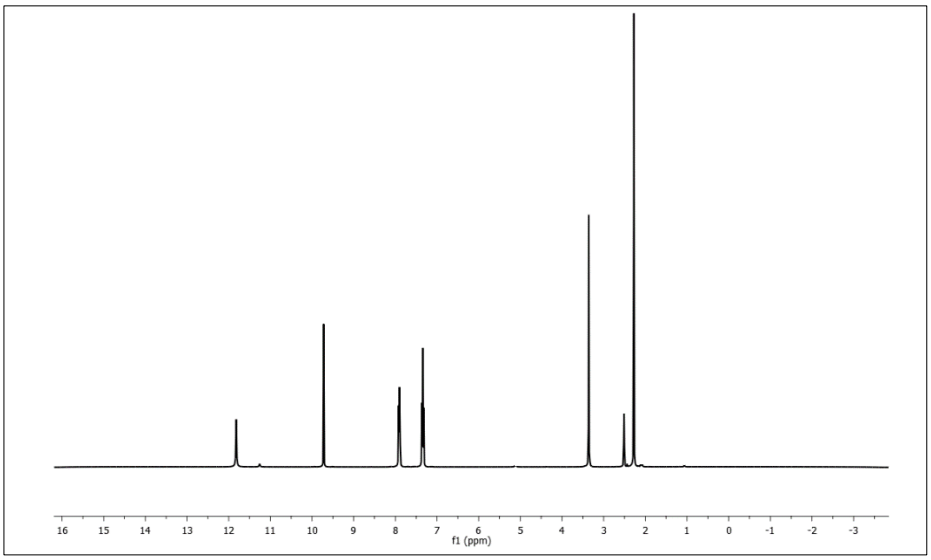


Şekil 1.6. Bileşik 2'nin ^{13}C-NMR (APT) spektrumu

EK-1. (devam) Bileşikler 1-3'ün FTIR ve NMR spektrumları

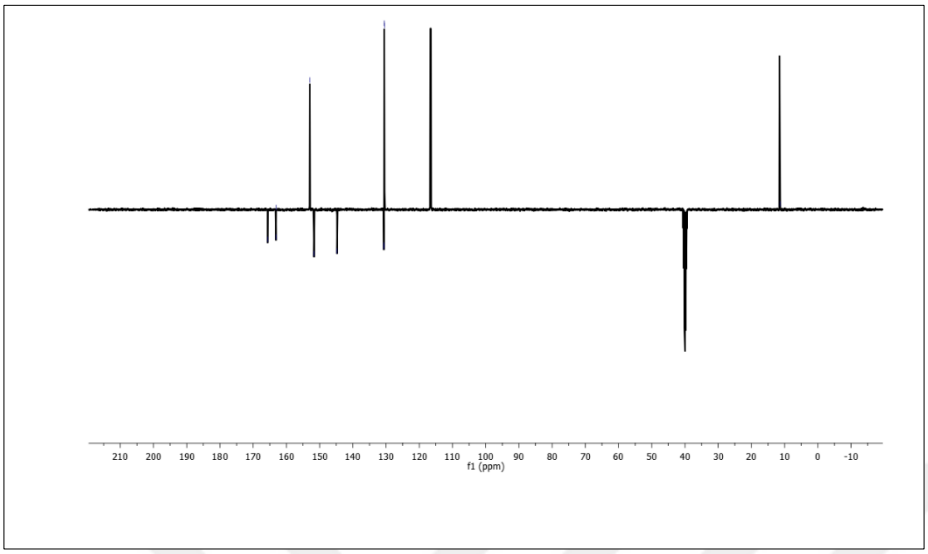


Şekil 1.7. Bileşik 3'ün FTIR spektrumu



Şekil 1.8. Bileşik 3'ün ^{1}H-NMR spektrumu

EK-1. (devam) Bileşikler 1-3'ün FTIR ve NMR spektrumları



Şekil 1.9. Bileşik 3'ün ^{13}C-NMR (APT) spektrumu



Gazili olmak ayrıcalıktır…