

2-(3-Fenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-azometin Benzoik Asid Molekülünün Deneysel ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

Gül Kotan^{1*}, Haydar Yüksek²

¹Kafkas Üniversitesi, KMYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kars, Türkiye (ORCID: 0000-0002-4507-9029), gulkemer@hotmail.com

²Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye (ORCID: 0000-0003-1289-1800), hhigh61@gmail.com

(İlk Geliş Tarihi 23 Ekim 2020 ve Kabul Tarihi 31 Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.813597)

ATIF/REFERENCE: Kotan, G. & Yüksek, H. (2021). 2-(3-Fenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-azometin Benzoik Asid Molekülünün Deneysel ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (21), 649-659.

Öz

2-(3-Fenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-azometin benzoik asit molekülü DFT (B3LYP) ve HF yöntemlerinin 6-311G (d, p) temel seti kullanılarak optimize edilmiştir. Böylece, farklı metotlarla bileşimin en kararlı geometrik yapısı elde edilmiştir. ¹H/ ¹³C-NMR kimyasal kaymalar, titreşim dalga boyları, termodinamik parametreler, moleküler geometrik optimizasyonlar (bağ açıları, bağ uzunlukları), HOMO-LUMO analizleri, elektronik özellikler, mulliken yükleri, dipol momenti, molekülünün toplam enerjisi Gauss 09W paket yazılımı kullanılarak incelenmiştir. Gaussian sonuçları GaussView5.0 programı ile grafiksel olarak çizilmiştir. Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar, 6-311G (d,p) temel setinde DFT yönteminin B3LYP fonksiyonu ve HF ile gerçekleştirildi. ¹³C/ ¹H Nükleer Manyetik Rezonans spektral değerleri, gaz fazında ve DMSO solventinde GIAO yöntemine göre hesaplanmıştır. Molekülün teorik spektral değerleri, literatürden elde edilen deneysel verileri ile karşılaştırılmıştır. Veda4f programında titreşim türleri belirlenmiş ve harmonik titreşim frekansları farklı yöntemlerin belli skala faktörleri ile skala edilmiştir. Ayrıca termodinamik özellikler (ısı kapasitesi CV^0 , entropi S^0 ve entalpi H^0), elektronik özellikler (elektronegatiflik (χ), elektron ilgisi (A), küresel sertlik (η), yumuşaklık (σ), $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ enerji boşluğu (ΔE_g) ve iyonlaşma potansiyeli (I) hesaplanmıştır. Ayrıca, elektron spin potansiyeli (ESP), moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), toplam yoğunluk, elektron yoğunluğu, molekülün elektrostatik potansiyeli gibi moleküler yüzeyler görselleştirilmiştir.

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

Experimental and Quantum Chemical Calculations of 2-(3-Phenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-azomethine) Benzoic Acid Molecule

Abstract

2-(3-Phenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-yl)-azomethine) benzoic acid molecule has been optimized using the 6-311G(d,p) basis set of DFT(B3LYP) and HF methods. Thus, the most stable geometrical conformer of the compound with different methods was obtained. ¹H/ ¹³C-NMR chemical shifts, vibrational wavenumbers, thermodynamic parameters, molecular geometric optimizations (bond angles, bond lengths), HOMO-LUMO analyses, electronic properties, mulliken charges, dipole moment, total energy of the molecule were studied using Gaussian 09W software package. Gaussian results are drawn graphically with GaussView5.0 program. All quantum chemical computations were performed in the B3LYP functional of DFT method ve HF at the 6-311G(d,p) basis set. ¹H/ ¹³C Nuclear magnetic Resonance spectral values were calculated in gas phase and in DMSO solvent according to GIAO method. Theoretical spectral values of the molecule were compared with experimental data obtained from the literature. In the Veda4f program, vibration types were determined and harmonic vibration frequencies were scaled with certain scale factors of different methods. In addition, thermodynamics properties (heat capacity CV^0 , entropy S^0 and enthalpy H^0), electronic properties (electronegativity (χ), electron affinity (A), global hardness (η), softness (σ), $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ energy gap (ΔE_g) and ionization potential (I) were calculated. Also, the molecular surfaces such as the electron spin potential (ESP), molecular electrostatic potential (MEP), the total density, the electron density, the electrostatic potential of the molecule were visualized.

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

* Sorumlu Yazar: gulkemer@hotmail.com

1. Giriş

-C=N- (azometin) grubu içeren Schiff bazları organik kimyada önemli bileşiklerdir. Bu bileşikler genellikle yapısında karbonil (C=O) grubu taşıyan bileşikler ile aktif bir aminin (-NH₂) uygun şartlarda kondenzasyonu ile sentezlenmektedir. 1,2,4-triazol içeren Schiff bazlarının antioksidan (Gülbüz ve ark., 2020), antibakteriyel (Goszczyńska ve ark., 2015; Aktaş Yokuş ve ark., 2017), antifungal (Sumangala ve ark., 2013), antiinflamatuar (Hunashal ve ark., 2014), antitüberküloz (Hearn ve ark., 2009), antitümör (Guo-Qiang ve ark., 2008), antimikrobiyal (Ben Salah ve ark. 2015), antikonvülsant (Mohammad ve ark., 2010) ve herbisidal aktiviteler (Zhang & Shi, 2014) gibi geniş biyolojik özellikleri kaydedilmiştir. Ayrıca Schiff bazı bileşiklerin metal kompleksleri biyolojik aktivite yönünden daha kayda değer sonuçlar sağlamaktadır (Neelakantan ve ark., 2010). Aromatik aminler ile sentezi yapılan bileşiklerin kanser tedavisinde oksijen taşıyıcı rolü vardır ve tüm bunlara ek olarak bu bileşikler, antibiyotikler başta olmak üzere birçok ilacın yapısında, tarım ve böcek ilaçlarında, polimer ve boya endüstrisinde önemli bir rol oynamaktadır (Serin ve ark., 1988). Son zamanlarda moleküler sistemlerin yapısal, spektroskopik, termodinamik ve elektronik özelliklerini teorik olarak hesaplamak için kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri deneysel, yapısal ve spektroskopik çalışmaları destekler niteliktedir. Bu nedenle Schiff bazlarının teorik olarak bazı parametrelerinin incelenmesi özellikle spektral verilerin deneysel veriler ile mukayese edilmesi yönünden

avantaj sağlamaktadır ve bu yönde bir çok çalışma literatürde yer almaktadır (Zacharias ve ark., 2018; Sarac, 2020; Kotan ve ark., 2020; Şen ve ark., 2017; Beytur ve ark., 2019).

Bu çalışmada, hedef molekülün tüm teorik parametreleri kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerinden Hartree Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel Alan teorisinin B3LYP (Lee-Yang-Parr korelasyon) fonksiyonu ile 6-311G (d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır (Frisch ve ark., 2009; Wolinski ve ark., 1990). Hesaplama aşamasında ilk olarak molekülün en kararlı formuna ulaşabilmek için molekül optimize edilmiştir ve diğer tüm teorik hesaplamalar optimize yapı kullanılarak yapılmıştır. Literatürde (Yüksek ve ark., 2006) var olan molekülün deneysel nükleer manyetik rezonans (¹H/ ¹³C-NMR) kimyasal kayma değerleri ve IR titreşim frekans değerleri hesaplama değerleri ile karşılaştırılmıştır ve bu verilere göre hesapsal spektrumlar çizilmiştir (Wolinski ve ark., 1990; Jamróz, 2004). Ayrıca, bağ parametreleri olan bağ uzunlukları ve açıları hesaplanmıştır. Termodinamik ve elektronik özellikler, Mulliken atomik yükler aynı temel set ve metotlar ile hesaplanmıştır (Mulliken, 1955). Bunlara ek olarak, molekülün elektron spin potansiyeli (ESP), moleküler elektron potansiyel (MEP), toplam yoğunluk ve contour haritaları çizilmiştir. Yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO) ile düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi (LUMO) değerleri ve orbital şekilleri elde edilmiş ayrıca bu orbitallerin enerji farkları (ΔE_g) hesaplanmıştır. ΔE_g değeri ne kadar küçükse orbitaller arası etkileşim o kadar iyi oranda olacaktır ve kimyasal reaksiyona girme eğilimleri yüksek olacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneysel

Tablo 1. Deneysel IR, ¹H/ ¹³C-NMR Analizi (Yüksek ve ark., 2006)

IR Verileri (KBr, cm ⁻¹)				
ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{1,2-disubstitue Benzen halkası}}$	$\nu_{\text{N mono-substitue Benzen halkası}}$
3221	1705	1589	762	759.689
¹ H-NMR (δ/ppm, DMSO-d ₆)				
Aromatik H			=CH	-NH
7.44-7.52 (m, 3H), 7.59-7.65 (m, 2H), 7.85-7.95 (m, 4H)			10.39 (s)	12.40 (s)
¹³ C-NMR (δ/ppm, DMSO-d ₆)				
C=O	Triazol C5	Triazol C3	Aromatik C	
167.81	155.24	144.67	126.49, 126.64, 127.32, 127.96, 128.18, 128.42, 130.03, 130.31, 130.92, 132.01, 132.25, 133.37	
				=CH
				151.18

2.2. Hesaplama Metotları

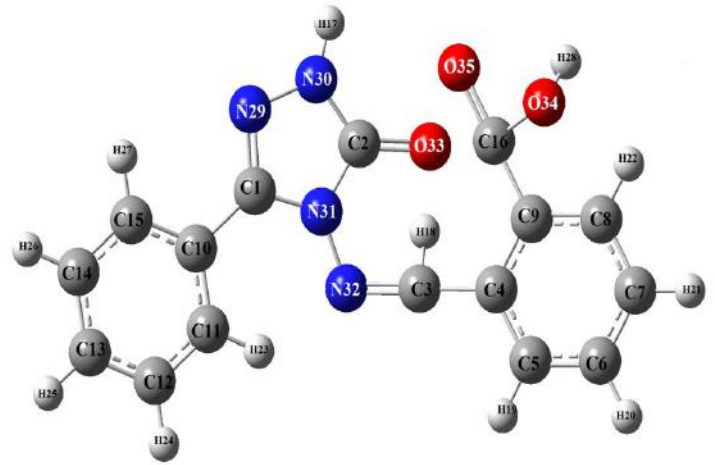
Çalışma için literatürde kayıtlı olan molekülün, öncelikle bilgisayar ortamında üç boyutlu Gauss-view görüntüsü Gaussview 5.0 programında oluşturulmuştur (Dennington ve ark., 2009). Molekül 6-311G(d,p) temel seti ve DFT/HF metotları için ayrı ayrı optimize edilmiştir (Frisch ve ark., 2009). Optimize yapıda bulunan her bir atoma verilen numaralar ile atomların kararlı dizilişlerinin var olduğu optimize yapı numaralandırılmıştır. Sonra optimize yapı için teorik olarak tüm parametreler belirtilen metotlar ve set ile hesaplanmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalarda daha belirgin ve daha güvenilir sonuçlar veren Yoğunluk Fonksiyonel Alan teorisi ve bunun yanı sıra sonuçları kıyaslama açısından Hatree Fock teorisi maddenin tüm hesapsal çalışmalarını yapmak için kullanılmıştır. Ayrıca temel set olarak 6-311G(d,p) setinde tüm hesaplamalar yapılmıştır. Seçilen temel set diğer setler (3-21G, 6-31G gibi) arasında deneysel verilere en yakın değerleri sunan settir ancak diğer temel setlere kıyasla hesaplama süresi oldukça uzundur.

Deneysel verilerle kıyaslanması mümkün olan proton/karbon nükleer manyetik rezonans kimyasal kayma değerlerini hesaplayabilmek için "GIAO" metodu kullanılmıştır (Wolinski ve ark., 1990). Çözücü (DMSO) varlığında ve gaz fazında hesaplanan ^{13}C ve ^1H NMR sayısal değerleri ile literatürden elde edilen deneysel değerler karşılaştırılarak regresyon analizleri yapılmıştır ve bunun sonucunda regresyon grafikleri çizilerek R^2 değerleri hesaplanmıştır. R^2 değerleri kıyaslanarak hangi metodun deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği tartışılmıştır. Ayrıca yapı karakterizasyonu için kullanılan bir analiz yöntemi de infrared (IR)'dir. Molekülün IR harmonik titreşim frekans değerleri "Veda4f" programı ile hesaplanmıştır (Jamróz, 2004). Hesapsal IR değerleri her bir yöntem ve temel set için farklılık gösteren skala faktörleri ile çarpılarak skalalı titreşim frekans değerleri elde edilmiştir (Merrick, 2007). Bu veriler kullanılarak teorik olarak oluşturulan spektrumlar deneysel IR titreşim frekans spektrumları ile kıyaslanarak spesifik piklerin değerleri kıyaslanmıştır. Son olarak hedef molekülün MEP, ESP, elektron potansiyeli ve elektron yoğunluk potansiyeli contour haritaları, toplam yoğunluk gibi yüzey şekilleri belirlenmiştir. Dipol moment (μ), termodinamik parametreleri, "HOMO-LUMO" enerjileri ve farkı (ΔE_g), geometrik özellikleri, elektronegativite (χ), kimyasal sertlik (η) ve yumuşaklık (S), iyonlaşma potansiyeli (I), Elektron ilgisi (A) gibi kuantum moleküler uygulamaları ve toplam enerji değerleri DFT(B3LYP) ve HF yöntemi ile 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Moleküler Geometri Hesaplamaları

Temel halde ve gaz ortamında atomların düşük enerjili en kararlı hali molekülün geometrik optimizasyon halidir. Molekülün optimize hali DFT(B3LYP) ve HF metotlarıyla 6-311G(d,p) baz seti kullanılarak oluşturulmuştur ve Şekil.1'de gösterildiği gibidir. Atomların dizilişi bakımından kararlı optimize yapıdan yola çıkarak molekülün bağ uzunluğu ve bağ açısı bulunmuştur. Hesaplamalarla elde edilen veriler, literatürde yeralan bazı uzunluk ve açı değerleriyle mukayese edilmiştir. DFT(B3LYP) / HF için sırası ile 6-311G(d,p) seti ile hesaplanan C1-N29; C1-N31; C2-N30; C2-N31; C3-N32 bağ uzunlukları 1.302, 1.269; 1.396, 1.384; 1.368; 1.346; 1.422, 1.390; 1.285, 1.256 Å olarak bulunmuştur ve Tablo 1'de gösterilmiştir. Literatüre kayıtlı bağ uzunlukları ise C=N; 1.27 Å ve C-N; 1.47 Å'dur (Ocak ve ark., 2003; Ustabaş ve ark., 2007). Yapıda mevcut olan benzen halkasındaki C-C ve C-H uzunlukları da literatürde olan uzunluklarla kıyaslanmıştır. Buna göre benzen halkasının B3LYP ve HF için 6-311G(d,p)/ 6-311G(d,p) seti ile elde edilen verilere göre sırası ile C-C bağ uzunlukları ortalama değerleri 1.39, 1.38; C-H ortalama bağ uzunluğu ise 1.08, 1.07 Å olarak hesaplanmıştır. Benzen halkasındaki C-C bağ uzunluklarının literatürdeki değerleri ise, 1.39 Å ve C-H; 1.08 Å olarak ölçülmüştür (Sudha ve ark., 2018). DFT(B3LYP)/ HF metodu ve 6-311G (d,p) seti ile hesaplanan bağ uzunluklarının sayısal verileri ile literatürden sağlanan verilerin mukayesesi sonucunda değerlerin aynı yada birbirine çok yakın olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 1. 2-(3-Fenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-azometin benzoik asit numaralandırılmış optimize moleküler yapısı

Tablo 2. Bileşiğin DFT/B3LYP ve HF 6-311G(d,p) temel setleri ile hesaplanmış bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ Uzunlukları	B3LYP	HF	Bağ Açıları	B3LYP	HF
C(1)-N(29)	1.302	1.269	N(29)-C(1)-N(31)	110.679	110.928
C(1)-N(31)	1.396	1.384	N(29)-N(30)-H(17)	120.404	120.938
C(1)-C(10)	1.469	1.477	H(17)-N(30)-C(2)	125.036	125.371
N(29)-N(30)	1.371	1.364	N(30)-C(2)-O(33)	129.976	129.558
N(30)-H(17)	1.006	0.990	O(33)-C(2)-N(31)	128.733	128.402
N(30)-C(2)	1.368	1.346	N(30)-C(2)-N(31)	101.279	102.033
C(2)-N(31)	1.422	1.390	N(31)-C(1)-C(10)	126.775	125.856
C(2)-O(33)	1.213	1.193	C(1)-C(10)-C(11)	122.991	122.219
N(31)-N(32)	1.371	1.368	C(10)-C(11)-H(23)	119.942	120.288
C(10)-C(11)	1.401	1.389	C(10)-C(11)-C(12)	120.107	120.014
C(11)-H(23)	1.079	1.071	C(11)-C(12)-H(24)	119.407	119.552
C(11)-C(12)	1.392	1.383	H(24)-C(12)-C(13)	120.085	120.152
C(12)-H(24)	1.084	1.075	C(12)-C(13)-H(25)	120.185	120.065
C(12)-C(13)	1.392	1.384	H(25)-C(13)-C(14)	120.176	120.087
C(13)-H(25)	1.084	1.075	C(13)-C(14)-H(26)	120.136	120.204
C(13)-C(14)	1.394	1.385	H(26)-C(14)-C(15)	119.650	119.735
C(14)-H(26)	1.084	1.075	C(14)-C(15)-H(27)	120.622	10.416
C(14)-C(15)	1.388	1.382	H(27)-C(15)-C(10)	118.925	119.313
C(15)-H(27)	1.082	1.073	N(31)-N(32)-C(3)	118.664	118.516
C(15)-C(10)	1.403	1.390	N(32)-C(3)-H(18)	122.857	123.030
N(32)-C(3)	1.285	1.256	H(18)-C(3)-C(4)	119.343	118.999
C(3)-H(18)	1.080	1.069	C(3)-C(4)-C(5)	118.905	118.575
C(3)-C(4)	1.475	1.487	C(3)-C(4)-C(9)	122.710	122.733
C(4)-C(5)	1.402	1.389	C(4)-C(5)-H(19)	118.076	118.695
C(4)-C(9)	1.402	1.389	H(19)-C(5)-C(6)	120.539	120.272
C(5)-H(19)	1.082	1.072	C(4)-C(5)-C(6)	121.380	121.031
C(5)-C(6)	1.387	1.382	C(5)-C(6)-H(20)	119.716	119.611
C(6)-H(20)	1.084	1.075	H(20)-C(6)-C(7)	120.215	120.198
C(6)-C(7)	1.393	1.382	C(5)-C(6)-C(7)	120.064	120.188
C(7)-H(21)	1.083	1.074	C(6)-C(7)-H(21)	120.469	120.509
C(7)-C(8)	1.388	1.381	H(21)-C(7)-C(8)	119.957	119.960
C(8)-H(22)	1.081	1.071	C(7)-C(8)-H(22)	120.233	120.017
C(8)-C(9)	1.401	1.389	H(22)-C(8)-C(9)	118.763	119.207
C(9)-C(16)	1.490	1.491	C(7)-C(8)-C(9)	121.000	120.773
C(16)-O(34)	1.356	1.326	C(9)-C(16)-O(34)	126.023	125.145
C(16)-O(35)	1.208	1.184	O(34)-C(16)-O(35)	121.370	121.684
O(34)-H(28)	0.968	0.945	C(16)-O(34)-H(28)	105.862	107.906

3.2. Mulliken Atom Yük Verileri

Molekülde var olan C, H, N ve O atomlarının mulliken yük değerleri B3LYP ve HF metotları ve 6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır (Mulliken, 1955). Bu hesaplamada "C1, C2, C3, C16" atomları hesaplama metotları ve setine göre pozitif mulliken yük değerindeyken, diğer karbon atomları negatif değerde bulunmuştur. Bunun nedeni, C1 ve C16 atomlarının komşu iki tane elektronegatif N atomu; C2 atomunun komşu üç tane elektronegatif N atomu; C3 atomunun ise komşu bir tane N atomunun olmasıdır. Ayrıca N29, N30, N31, N32 atomlarının mulliken atomik yükleri negatif değerlerde çıkarken, moleküldeki tüm protonların mulliken yükleri her iki yöntemle göre pozitif olarak hesaplanmıştır. Bunu şöyle açıklayabiliriz, azot atomu elektronegatif atom olduğu için komşu atomlardan kolaylıkla elektron çekerek negatif mulliken yüke sahip olmuştur, ancak H atomları bunun tam aksine elektropozitifdir elektron vererek artı mulliken yük ile yüklenmiştir ve verilerin tümü Tablo 3'de listelenmiştir.

Tablo 3. Bileşiğin B3LYP ve HF 6-311G(d,p) ile hesaplanmış mulliken atom yükleri

	DFT	HF		DFT	HF
C1	0.421	0.556	H20	0.106	0.110
C2	0.523	0.712	H21	0.104	0.107
C3	0.133	0.224	H22	0.114	0.124
C4	-0.090	-0.090	H23	0.109	0.110
C5	-0.032	-0.046	H24	0.097	0.102
C6	-0.075	-0.062	H25	0.097	0.102
C7	-0.081	-0.088	H26	0.098	0.102
C8	-0.019	-0.011	H27	0.104	0.111
C9	-0.169	-0.232	H28	0.257	0.281
C10	-0.114	-0.044	N29	-0.225	-0.283
C11	-0.022	-0.095	N30	-0.303	-0.376
C12	-0.107	-0.088	N31	-0.401	-0.506
C13	-0.079	-0.087	N32	-0.205	-0.245
C14	-0.097	-0.059	O33	-0.375	-0.519
C15	-0.030	0.281	O34	-0.333	-0.421
C16	0.400	0.605	O35	-0.335	-0.458
H17	0.251	0.260			
H18	0.165	0.182			
H19	0.113	0.119			

3.3. HOMO-LUMO Enerjileri ve Elektronik Özellikleri

HOMO-LUMO gibi Frontier Moleküler orbitalleri (FMO) moleküldeki elektron geçişlerini ve molekülün kimyasal reaktivitesini belirlemede bize yardımcı olur (Fukui, 1982). LUMO düşük enerjili boş moleküler orbitali, HOMO ise yüksek enerjili dolu moleküler orbitali ifade eder. Ayrıca "LUMO" elektron alan, "HOMO" elektron veren orbital olarak bilinir. Bu orbitaller arasındaki enerji boşluğu " ΔE " önemlidir ve ne kadar düşüğe molekül daha kararlıdır. Molekülün B3LYP, HF 6-311G(d,p) HOMO-LUMO enerjileri teorik olarak bulunmuştur. B3LYP/6-311G(d,p) için $\Delta E = 4.0835$ eV, HF/6-311G(d,p) için $\Delta E = 9.9398$ eV olarak hesaplanmıştır ve Şekil 2' de gösterilmiştir. Bunlara ek olarak, ΔE değeri kullanılarak denklem 1-9' da belirtilen elektronik parametreler hesaplanmıştır.

Elektron ilgisi (A), İyonlaşma potansiyeli (I), Enerji farkı (ΔE), Elektronegativite (χ), Kimyasal potansiyel (μ), Elektrofilik indeks (ω), Nükleofilik indeks (IP), Kimyasal yumuşaklık (S), Kimyasal sertlik (η) gibi elektronik tüm özellikler hesaplanmıştır ve Tablo 4'de değerleri gösterilmiştir. İyonlaşma potansiyeli (I) 6.43941 eV'dur ve bu değer yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO) bir elektron koparmak için 6.43941 eV'luk enerji gereklidir.

Elektron ilgisinin (A) değeri 2.3559 eV'dur ki bu değer düşük olması nükleofil yapılar ile reaktivitenin yüksek olması demektir. Ayrıca yüksek kimyasal sertlik (η) 2.0417 eV ve düşük yumuşaklık (S) 0.2448 eV değerleri molekülün yüksek sertlikte olduğunu ifade eder. Son olarak, elektrofilik indeks (ω) molekülün biyolojik aktivitesinin açıklanmasında bize yol gösterir.

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$$\Delta E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (3)$$

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (4)$$

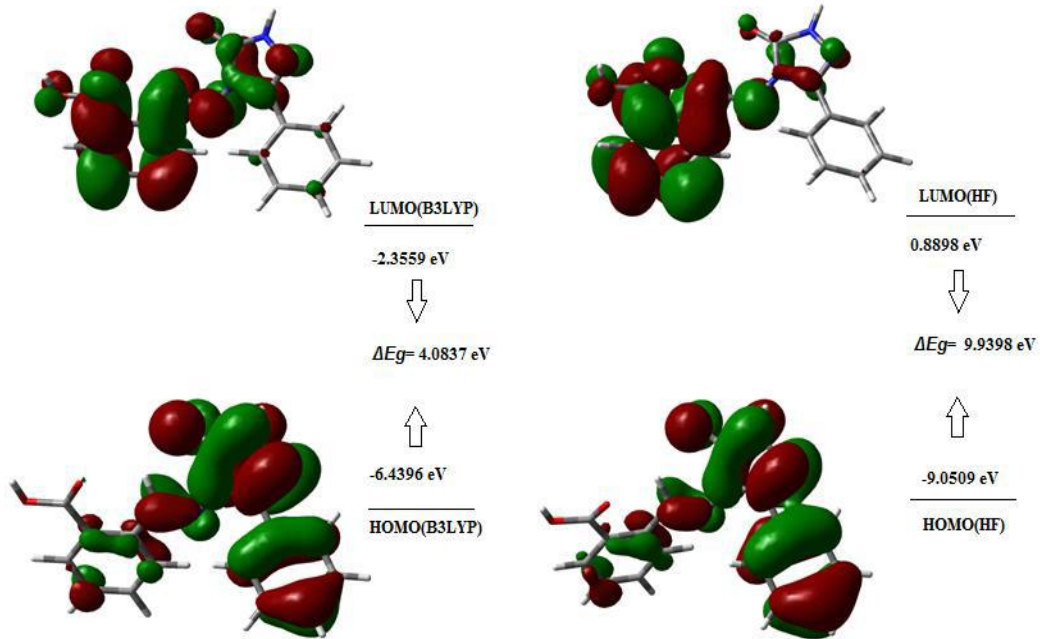
$$\sigma = 1/\eta \quad (5)$$

$$\chi = (I + A) / 2 \quad (6)$$

$$\mu = -\chi \quad (7)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (8)$$

$$\varepsilon = \mu \cdot \eta \quad (9)$$



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

3.4. Termodinamik Özellikler

Entropi: S (cal/molK), Entalpi: E (Kcal/mol), Isı Kapasitesi: CV (Cal/Mol-Kelvin) değerleri bir kimyasal reaksiyonda bilinmesi gereken önemli termodinamik parametrelerdir. Ancak bunların deneysel ölçümleri reaksiyonun türüne göre değişen zorluklarda olabilmektedir bu nedenle teorik olarak 298.15 K'de

ve 1 atm basınçta termodinamik özellikler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda görüldü ki, molekülün B3LYP, HF 6-311G(d,p) ile hesaplanan Entropi: S= 146.364/ 142.094 cal/molK, Entalpi: E= 175.943/ 187.788 Kcal/mol, Isı Kapasitesi: CV= 72.024/ 66.830 (Cal/Mol-Kelvin) ve sıfır noktasında titreşim enerji değerleri 164.19720/ 176.73255 Tablo 5' de gösterilmiştir.

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

Elektronik Özellikler	B3LYP/6-311G(d,p)
LUMO (eV)	-2.3559
HOMO (eV)	-6.4394
$\Delta E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$	4,0835
Elektron ilgisi (A)	2,3559
İyonlaşma potansiyeli (I)	6,4394
Elektronegativite (χ)	4,3976
Kimyasal potansiyel (μ)	-4,3976
Elektrofilik indeks (ω)	4.7359
Kimyasal yumuşaklık (S)	0,2448
Kimyasal sertlik (η)	2,0417

Tablo 5. Bileşiğin termodinamik özellikleri

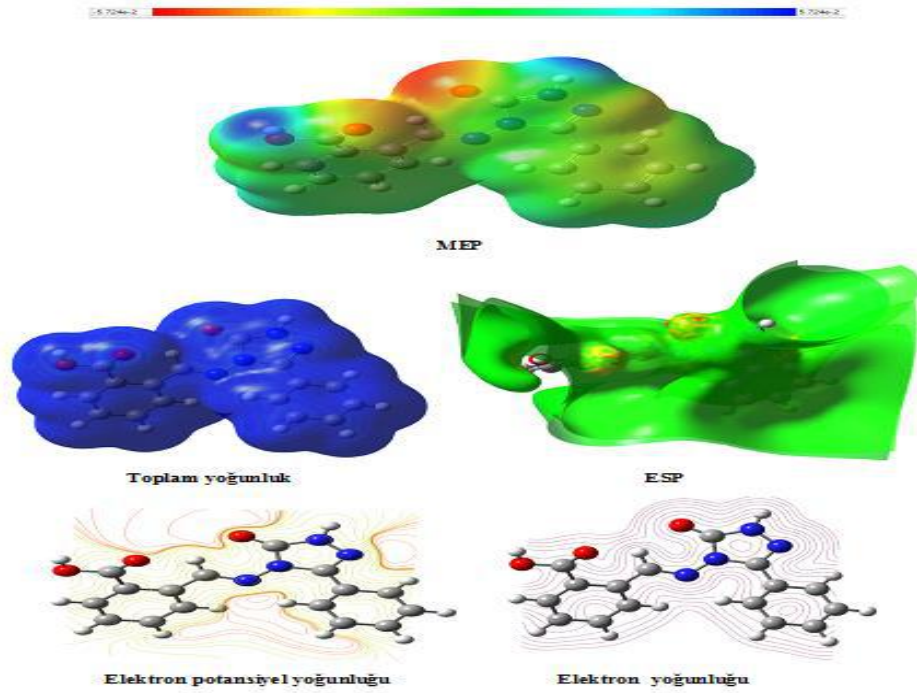
Dönme Sıcaklık Sabitleri (Kelvin)	DFT	HF
A	0.01950	0.01896
B	0.00745	0.00764
C	0.00583	0.00618
Dönme Sabitleri (GHZ)		
A	0.40632	0.39501
B	0.15515	0.15917
C	0.12155	0.12868
Entalpi E(kcal/mol)		
Dönme	0.889	0.889
Ötelenme	0.889	0.889
Titreşim	174.165	186.011
Toplam	175.943	187.788
Isı Kapasitesi CV(cal/mol-K)		
Dönme	2.981	2.981
Ötelenme	2.981	2.981
Titreşim	66.063	60.869
Toplam	72.024	66.830
Entropy S(cal/mol-K)		
Dönme	43.072	43.072
Ötelenme	34.994	34.940
Titreşim	68.298	64.082
Toplam	146.364	142.094
Sıfır noktası ısı sabiti (Hartree/Particle)		
Enerji ısı sabiti	0.261665	0.281641
Entalpi ısı sabiti	0.280383	0.299260
Serbest Gibbs Enerjisi ısı sabiti	0.281327	0.300204
	0.211784	0.232690
Elektronik ve sıfır nokta Enerjilerinin toplamı	-1061.601444	-1055.216725
Elektronik ve Termal enerjinin toplamı	-1061.582727	-1055.199107
Elektronik ve termal enerjilerin toplamı	-1061.581782	-1055.198162
Elektronik ve Termal Serbest Enerjilerin Toplamı	-1061.651325	-1055.265676
Sıfır nokta titreşim enerjisi (Kcal/mol)	164.19720	176.73255

3.5. Yüzey Haritaları

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) boşlukta molekülün atomlarının elektrofilik ve nükleofilik bölgelere ayrılmasıyla oluşur. MEP analizi molekülün biyolojik tanımlamalarında ve molekül içi hidrojen bağlarının bağlanış yerlerinin belirlenmesinde, ayrıca elektronca yoğun ve az olan bölgelerin belirlenmesinde kullanılır. MEP molekülün nispi polaritesini anlamak için görsel bir yöntem sağlar (Choi & Kertesz, 1998). MEP elektronik yoğunluklarla ilişkilidir ve hidrojen bağı etkileşim bölgelerini, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyon bölgelerini belirlemek için büyük fayda sağlar (Murray ve ark., 1999). Elektrostatik enerji dipol moment, elektronegativite, parçacık yükleri ve molekülünde enerjinin

dağılımını açıklar. Bunun için çalışılan molekülün B3LYP/ HF metotlarının 6-311G(d,p) temel seti ile MEP haritası çizilerek molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirlenmiştir. Elektrostatik enerjinin farklı değerleri farklı renklerle gösterilir. Kırmızı çok negatif elektrostatik enerjinin olduğunu, mavi çok pozitif elektrostatik enerjinin bulunduğu anlamına gelir. MEP haritası incelendiğinde, O33 ve O35 atomlarının bulunduğu bölge kırmızı, N30-H17 ile O34-H28 atomlarının bulunduğu bölge mavi renkte iken, diğer bölgeler sarı-yeşil renktedir.

Ayrıca molekülün elektron spin potansiyeli, toplam yoğunluk, elektron potansiyel yoğunluğu ve elektron yoğunluğu gibi yüzey haritaları oluşturulmuştur ve Şekil 3' de gösterilmiştir.



Şekil 3. Bileşiğin B3LYP/6-311G(d,p) seviyesine göre yüzey haritaları

3.6. IR Analizi

Teorik olarak çalışılan molekülün titreşim frekans değerleri de B3LYP/ HF6-311G(d,p) temel seti ile hesaplanmıştır ve elde edilen hesapsal titreşim frekans değerleri her yönetime ve temel sete göre farklılık gösteren skala faktörleri ile çarpılarak skalalı değerler elde edilmiştir (Merrick, 2007). Ayrıca skalalı teorik titreşim frekans değerleri ve deneysel veriler karşılaştırılarak çalışılan yöntemlerin deneyselle uygunluğu tartışılmıştır. Deneysel N-H gerilme titreşimi 3221 cm^{-1} 'de, B3LYP /6-311G(d,p) ile 3562 cm^{-1} 'de, HF/6-311G(d,p) ile 3226 cm^{-1} 'de; deneysel O-H gerilme titreşimi 3310 cm^{-1} 'de, B3LYP /6-311G(d,p) ile 3652 cm^{-1} 'de, HF/6-311G(d,p) ile 3308 cm^{-1} 'de;

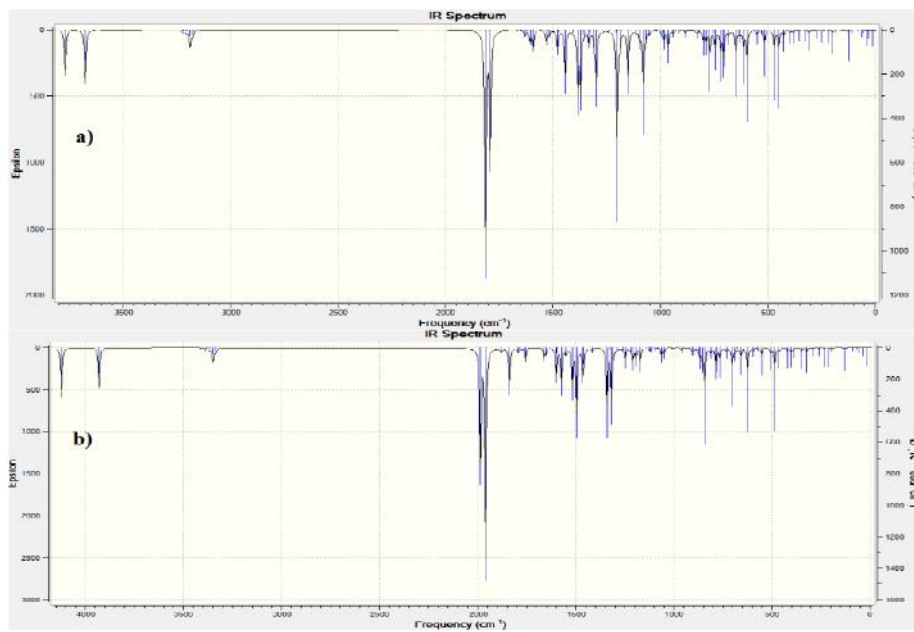
deneysel C=O gerilme titreşimi 1705 cm^{-1} 'de, B3LYP /6-311G(d,p) ile 1737 cm^{-1} 'de, HF/6-311G(d,p) ile 1573 cm^{-1} 'de; deneysel N=C gerilme titreşimi 1589 cm^{-1} 'de, B3LYP /6-311G(d,p) ile 1580 cm^{-1} 'de, HF/6-311G(d,p) ile 1432 cm^{-1} 'de; iki süstituent takılı benzen halkasındaki aromatik deneysel C-H gerilme titreşimleri 762 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-311G(d,p) ile 746 cm^{-1} 'de, HF/6-311G(d,p) ile 676 cm^{-1} 'de; tek süstituent takılı benzen halkasındaki aromatik deneysel C-H gerilme titreşimleri 759, 689 cm^{-1} 'de, B3LYP/6-311G(d,p) ile 763 cm^{-1} 'de, HF/6-311G(d,p) ile 691 cm^{-1} 'de gözlenmiştir ve Tablo 6' da gösterilmiştir. Ayrıca teorik olarak infrared spektrumları çizilmiştir ve Şekil 4'de gösterilmiştir.

Tablo 6. Molekülün titreşim frekans değerleri ve türleri

Titreşim Frekansları	skalalı dft	skalalı hf
τ CNNC(28), τ CCCN(29)	12	11
τ CNNC(21)	31	28
τ CCCN(14), τ OCCC(26), τ CNNC(13)	36	33
δ CCN(11), τ CNNC(20)	62	56
τ NNCN(22), τ NNCC(19), τ CCCC(15)	79	71
τ CCCN(14), τ OCCC(14)	106	96
τ CNNC(36)	119	108
δ NCC(10), τ CCCN(13), τ CCCC(20)	126	114
δ CCC(15)	178	161
δ NCN(16), τ CCCN(14), τ CCCC(14)	192	174
τ NNCN(14)	241	218
δ OCC(25), δ CCC(25)	268	242
ν CC(11), δ HCC(28), τ HNNC(10), τ NNCN(15)	299	271
τ CCCN(13), τ CCNN(26)	345	312
ν CC(24), δ CCC(13)	368	333
δ NCC(10), δ CCC(13)	384	348
τ HCCC(17), τ CCCC(75)	401	363
τ CCCN(14), τ CCCC(10)	413	374
δ OCN(11), τ HNNC(19)	436	395
τ HNNC(29)	456	413
τ HNNC(19), τ CCCC(17)	500	453
τ HCCC(11), τ NCCC(16)	511	463

$\delta OCC(24), \delta CCC(10)$	534	484
$\tau HCCC(82)$	579	524
$\delta CCC(22)$	594	538
$\delta NCC(13), \delta OCN(23)$	610	553
$\delta CCC(15)$	615	558
$\delta OCO(42), \delta CCC(11)$	629	570
$\delta CCC(24)$	663	600
$\tau HCCC(16), \tau NNCN(16), \tau NNCC(29)$	683	619
$\tau HCCC(22), \tau CCCC(21)$	685	621
$\tau HCCC(10), \tau ONNC(17), \tau CCCC(10)$	698	632
$\tau ONNC(41)$	722	654
$\tau HCCC(17)$	728	659
$\tau HCCC(36)$	746	676
$\tau HCCC(16), \tau NNCC(10), \tau CCCC(19)$	763	691
$\delta CNN(26)$	775	702
$\tau HCCC(25), \tau ONNC(25), \tau CCCC(17)$	793	718
$v NC(11), v NN(14), \delta NCN(10)$	804	728
$\tau HCCC(99)$	832	753
$\delta CCN(14)$	858	777
$\tau HCCC(26)$	884	801
$\tau HCCC(31)$	912	826
$\delta CCC(27), \tau HCNN(14)$	934	846
$\tau HCNN(45), \tau HCCC(13)$	953	863
$\tau HCCC(71), \tau CCCC(10)$	958	868
$\tau HCNN(27), \tau HCCC(25)$	962	872
$\tau HCCC(40), \tau CCCC(28)$	975	884
$\tau HCCC(38)$	983	891
$v CC(38), \delta CCC(12)$	986	893
$v CC(22), \delta HCC(22), \delta CCC(14)$	1019	924
$v CC(43), \delta HCC(17)$	1036	939
$v OC(31), \delta CCC(14)$	1046	948
$v CC(14), v NN(20)$	1063	963
$v CC(10), v NN(13), \delta HCC(16)$	1080	978
$v CC(13), v OC(12), \delta HCC(23)$	1115	1010
$\delta NCN(10)$	1116	1011
$v CC(13), \delta HCC(38)$	1147	1039
$v CC(12), \delta HCC(74)$	1152	1044
$v CC(18), \delta HOC(36), \delta HCC(10)$	1165	1055
$v NC(16), v NN(12), \delta HCC(19)$	1167	1057
$\delta HCC(56)$	1171	1061
$v NC(10), v CC(12)$	1201	1088
$v NN(16), \delta HCC(15)$	1258	1139
$v CC(11), \delta HCC(28)$	1267	1147
$v CC(30), \delta HCC(16)$	1287	1166
$v CC(38)$	1292	1170
$\delta HCC(53), v CC(16)$	1315	1191
$v OC(15), v CC(14), \delta HOC(32), \delta OCO(12)$	1329	1204
$v NC(20), \delta HNN(19), \delta HCN(24)$	1341	1215
$\delta HNN(46), \delta HCN(19)$	1363	1235
$v NC(13), \delta HCN(26)$	1398	1266
$v CC(21), \delta HCC(43)$	1430	1295
$\delta HCC(19)$	1433	1299
$\delta HCC(38), \delta CCC(38)$	1470	1332
$\delta HCC(53)$	1483	1344
$v NC(33), v CC(10)$	1543	1397
$v CC(17)$	1556	1409
$v NC(16), v CC(12)$	1575	1427
$v NC(17), v CC(14)$	1580	1432
$v OC(54)$	1596	1446
$v CC(20), \delta HCC(19)$	1602	1452
$v OC(54)$	1737	1573
$v OC(51), v NC(10)$	1758	1592
$v CH(46)$	3066	2777
$v CH(34)$	3073	2784
$v CH(29)$	3077	2787
$v CH(49)$	3088	2797
$v NC(22)$	3088	2798
$v CH(42)$	3103	2811
$v CH(31)$	3107	2814
$v CH(32)$	3118	2825
$v CH(34)$	3119	2825
$v CH(34)$	3126	2832
$v NH(100)$	3562	3226
$v OH(100)$	3652	3308

* τ , Dönme, v , gerilme; δ , eğilme.



Şekil 4. Bileşiğin B3LYP 6-311G(d,p)(a), HF 6-311G(d,p)(b) seviyesine göre IR Spektrumları

3.7. NMR Spektral Analizi

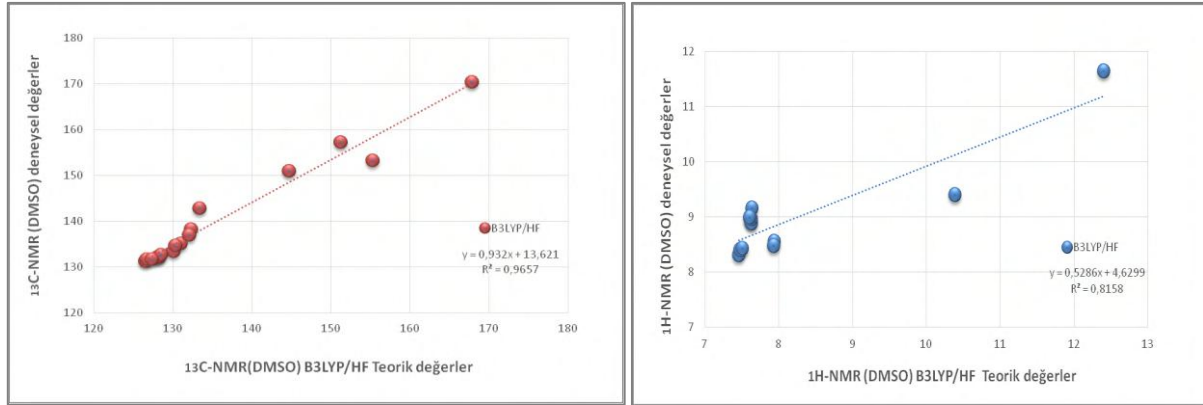
2-(3-Fenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-azometin benzoik asit molekülünün ^{13}C / ^1H -NMR teorik kimyasal kayma değerleri B3LYP, HF 6-311G(d,p) ile çözünürlü (DMSO) ortamında GIAO metodu ile hesaplanmıştır (Wolinski ve ark., 1990) ve literatürde mevcut olan deneysel nükleer manyetik rezonans değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu deneysel değerlerin teorik değerlerden çıkarılmasıyla elde edilen sonuçlar Tablo 7' de gösterilmiştir. Deneysel ve teorik veriler mukayesesi ile regrasyon analizi yapılarak ortalama küresel hata (R^2) değerleri bulunmuştur ve regrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Moleküldeki iki benzen halkasının protonlarının (H19-H22) ve (H23-H27) deneysel kimyasal kayma değerleri sırasıyla 7.63-8.94 ve 7.46-7.90 ppm aralığında, N-H protonunun (H17) kimyasal kayma değeri 12.4 ppm' dir. B3LYP/ HF 6-311G(d,p)

temel seti ile elde edilen teorik ^1H kimyasal kayma değerleri benzen halkasının protonları (H19-H22) ve (H23-H27) dmsö çözünürlü ortamda sırası ile 8.47-9.15/ 8.19-8.90 ve 8.30-8.95/ 7.92-8.60 ppm aralığındadır. N-H protonunun (H17) teorik kimyasal kayma değeri gaz ortamında ve çözünürlü (DMSO) ortamda 11.63, 11.54 ppm'dir. ^{13}C -NMR deneysel analizinde benzen halkasının karbonları (C10-C15) 126.64-130.31 ppm aralığında, ikinci benzen halkasının karbonları (C4-C9) 126.49-132.25 ppm aralığında iken, B3LYP, HF 6-311G(d,p) temel seti ile çözünürlü ortamda hesaplanan benzen halkasının karbonları (C10-C15) ve (C4-C9) için ^{13}C -NMR verileri ise sırası ile; 131.56-134.59/135.58-143.05 ve 131.13-142.69/ 135.48- 148.29 ppm'de, triazol halkasının karbonları deneysel olarak (C1, C2) 144.67, 155.24 ppm'de iken; B3LYP, HF 6-311G(d,p) temel seti ile çözünürlü (DMSO) ortamda hesaplanan triazol halkasının karbonları (C1, C2) 150.85, 153.21/ 159.57, 160.17 ppm'dir.

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

No	Deneysel	B3LYP/6311 (d,p)/DMSO	Fark B3LYP DMSO	HF/6311(d,p)/ DMSO	Fark HF DMSO
C1	144,67	150,85	-6,18	159,57	-14,9
C2	155,24	153,21	2,03	160,17	-4,93
C3	151,18	157,2	-6,02	167,41	-16,23
C4	133,37	142,69	-9,32	148,29	-14,92
C5	128,18	132,05	-3,87	138,39	-10,21
C6	132,25	138,2	-5,95	146,35	-14,1
C7	130,92	135,01	-4,09	139,93	-9,01
C8	132,01	136,82	-4,81	144,08	-12,07
C9	126,49	131,13	-4,64	135,48	-8,99
C10	126,64	131,56	-4,92	135,58	-8,94
C11	130,03	133,28	-3,25	141,96	-11,93
C12	127,96	131,97	-4,01	137,16	-9,2
C13	130,31	134,59	-4,28	143,05	-12,74
C14	128,42	132,54	-4,12	138,05	-9,63
C15	127,32	131,59	-4,27	140,55	-13,23
C16	167,81	170,27	-2,46	171,95	-4,14
H17	12,4	11,63	0,77	11,54	4,86
H18	10,39	9,39	1,00	10,47	-0,08
H19	7,92	8,92	-1,3	8,32	-0,7
H20	7,85	8,54	-0,6	8,31	-0,37

H21	7,63	8,47	-0,54	8,19	-0,26
H22	7,94	9,15	-1,51	8,90	-1,26
H23	7,90	8,88	-1,25	8,27	-0,64
H24	7,46	8,30	-0,84	7,92	-0,46
H25	7,48	8,39	-0,91	8,19	-0,71
H26	7,51	8,42	-0,91	8,10	-0,59
H27	7,64	8,95	-1,32	8,60	-0,97
H28	7,61	8,98	-1,37	6,28	1,33



Şekil 5. Bileşiğin çözücülü (DMSO) ortamda regrasyon analiz grafikleri ve R^2 değerleri

4. Sonuç

Çalışmada, 2-(3-Fenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on-4-il)-azometin benzoik asit bileşiğinin B3LYP, HF 6-311G(d,p) setleri ile yapılan teorik analizlerde (geometrik, spektroskopik, elektronik, termodinamik) elde edilen sonuçlar sunulmuştur ve mevcut olan deneysel veriler ile kıyaslaması yapılarak uygun sonuçlar elde edilerek grafikler çizilmiştir. Molekülün Gauss-view görüntüsü olan en kararlı halinden faydalanılarak tüm hesaplamalar yapılmıştır ve sonucunda, molekülün yapısal aydınlatılmasında kullanılan en değerli verilerden biri olan infrared titreşim frekansları için teorik ve deneysel verilerin kıyaslanması ile deneyselle en yakın verileri sunan HF 6-311G(d,p) temel setinin olduğu görülmüştür. ^{13}C -NMR verileri için, DFT/HF 6-311G (d,p) temel setleri ile DMSO çözücülü ortamda R^2 değeri 0.9657' dir. ^1H -NMR kimyasal kayma sonuçlarında ise grafiklerden anlaşıldığı üzere bir sapma gözlenmiştir, buna sebep olan N-H asidik protonudur ve R^2 değeri 0.8158'dir. Ayrıca hesaplanan skalalı titreşim frekans verilerinde negatif değer bulunmamaktadır bu sonuç çalışılan molekülün kararlı olduğunu göstermektedir. Molekülün düşük enerjide boş orbitalleri ile yüksek enerjideki dolu orbitalleri arasındaki enerji farkı DFT 6-311G(d,p) ile 4.0837 eV'dur. Ayrıca, E_{HOMO} ve E_{LUMO} orbital enerjileri kullanarak elektron ilgisi (A), iyonlaşma potansiyeli (I), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilik indeks (ω), kimyasal yumuşaklık (S) ve kimyasal sertlik (η) gibi birçok elektronik parametre hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak, termodinamik özellikleri incelenmiştir, bağ açısı ve uzunluk teorik değerleri hesaplanmıştır ve literatürde var olan uzunluk verileri ile karşılaştırılmıştır sonucunda literatüre DFT(B3LYP) metodu ile yapılan hesaplamaların daha yakın olduğu bulunmuştur. Son olarak, MEP yüzey haritası çizilmiştir ve molekülün elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri belirlenmiştir, elektronegatif ve elektropozitif atomların tespiti yapılmıştır.

Kaynakça

- Aktaş Yokuş, Ö., Yüksek, H., Manap, S., Aytemiz, F., Alkan, M., Beytur, M., Gürsoy Kol, Ö. (2017). In-vitro biological activity of some new 1,2,4-triazole derivatives with their potentiometric titrations, Bulgarian Chemical Communications, 49 (1), 98-106.
- Ben Salah, B., Chaari, N., Rekik, A., Ben Hsouna, A., Trigui, M., & Kossentini, M. (2015). Synthesis, Crystal Structure, and Antibacterial Activity of 1, 2, 4-Triazoles and 1, 2, 4-Triazol-3-one. Journal of Heterocyclic Chemistry, 52(6), 1769-1775.
- Beytur, M., Turhan Irak, Z., Manap, S., Yüksek, H. (2019). Synthesis, Characterization and Theoretical Determination of Corrosion Inhibitor Activities of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives, Heliyon, 5 (6), 01809, 1-8.
- Choi, C.H., Kertesz, M., (1998). Bond length alternation and aromaticity in large annulenes, J. Chem. Phys., 108, 6681-6688.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J. (2009). GaussView. Version 5. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.
- Fukui, K., (1982). Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. Science, 747-754.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X. et al., (2009). Gaussian 09. Revision C.01. Gaussian. Inc. Wallingford. CT.
- Goszczyńska, A., Kwiecień, H., Fijałkowski, K. (2015). Med. Chem. Res., 24, pp 3561.
- Guo-Qiang, H., Li-Li, H., Song-Qiang, X., Wen-Long, H. (2008). Design, synthesis and antitumor activity of asymmetric bis(s-triazole Schiff-base)s bearing functionalized side-chain, Chin J. Chem, 26, 1145-1149.
- Gürbüz, A., Alkan, M., Manap, S., Kol, Ö. G., Özdemir, G., & Yüksek, H. (2020). Yeni 2-Metoksi-6-[(3-alkil/aril-4, 5-dihidro-1H-1, 2, 4-triazol-5-on-4-il)-azometin] fenil Furan-

- 2-karboksilat Türevlerinin Sentezi ve in vitro Antioksidan Aktiviteleri, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 18, 1004-1011.
- Hearn, M.J., Cynamon, M.N., Chen, M.F., Coppins, R., Davis, J., Kang, H.J.O., Noble, A., Tusekine, B., Terrot, M.S., Trombino, D., Thai, M., Webster, E.R., Wilson, R. (2009). *Eur.J.Med. Chem.*, 44,4169.
- Hunashal, R. D., Ronad, P. M., Maddi, V. S., Satyanarayana, D., & Kamadod, M. A. (2014). Synthesis, anti-inflammatory and analgesic activity of 2-[4-(substituted benzylideneamino)-5-(substituted phenoxyethyl)-4H-1, 2, 4-triazol-3-yl thio] acetic acid derivatives, *Arabian Journal of Chemistry*, 7(6), 1070-1078.
- Jamroz, M. H. (2004). Vibrational Energy Distribution Analysis. VEDA 4 program, Warsaw.
- Kotan, G., Yüksek, H. (2019). 3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol Molekülünün DFT(B3LYP/B3PW91)/HF ile Spektroskopik, Geometrik, Termodinamik ve Elektronik Analizi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 17, 933-943.
- Mahdavi, M., Akbarzadeh, T., Sheibani, V., Abbasi, M., Firoozpour, L., Tabatabai, S. A., Foroumadi, A. (2010). Synthesis of two novel 3-amino-5-[4-chloro-2-phenoxyphenyl]-4H-1, 2, 4-triazoles with anticonvulsant activity, *Iranian journal of pharmaceutical research*, IJPR, 9(3), 265.
- Merrick, J. P., Moran, D., Radom, L. (2007). An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of Physical Chemistry*, 111(45), 11683-11700.
- Mulliken, R. S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *International Journal of Chemical Physics.*, 23, 1833-1840.
- Murray, J.S., Peralta-Inga, Z., Pelitzer, P., (1999). *Int. J. Quant. Chem.*, 75 (3), 267-273.
- Neelakantan, M. A., Esakkiammal, M., Mariappan, S. S., Dharmaraja, J., & Jeyakumar, T. (2010). Synthesis, characterization and biocidal activities of some schiff base metal complexes, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 72(2), 216.
- Ocak, N., Çoruh, U., Kahveci, B., Şaşmaz, S., Vazquez-Lopez, E. M., Erdönmez, A. (2003). 1-Acetyl-3-(p-chlorobenzyl)-4-(p-chlorobenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1, 2, 4-triazol-5-one. *Acta Cryst. Sec. E.*, 59(6), 750-752.
- Sarac, K. (2020). Synthesis, Experimental and Theoretical Characterization of 4-(((4-Ethyl-5-(Thiophene-2-yl)-4H-1, 2, 4-Triazol-3-yl) Thio) Methyl)-6-Methoxycoumarin, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 14, 19-28.
- Serin, S., Gök, Y., (1988), Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, *T. Kimya D.C.*, 12, 325-331.
- 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.
- Sumangala, V., Poojary, B., Chidananda, N., Arulmoli, T., & Shenoy, S. (2013). Synthesis and biological evaluation of some Schiff bases of 4-amino-5-(4-methylsulfonyl) benzyl-2, 4-dihydro-3H-[1, 2, 4]-triazole-3-thione, *Medicinal Chemistry Research*, 22(6), 2921-2928.
- Şen, F., Dinçer, M., Yılmaz, İ., Çukurovalı, A. (2017). Spectral and structural analysis on 2-(4-Allyl-5-Mercapto-4H-1,2,4-Triazol-3-yl) Acetic acid: Experimental and theoretical (HF and DFT) studies, *Journal of Molecular Structure*, 1137, 193-205.
- Ustabas, R., Çoruh, U., Sancak, K., Ünver, Y., Vazquez-Lopez, E.M. (2007). 1-(benzoylmethyl)-4-[(2,4-dichlorobenzylidene)amino]-3-(2-thienylmethyl)-4,5-dihydro-1H-1, 2, 4-triazol-5-one. *Acta Cryst. Sec. E.*, 63, 2982-3051.
- Wolinski, K., .Hilton, J. F., Pulay, P. J. (1990). Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 512.
- Yüksek, H., Akdeniz, F., Bahçeci, Ş. (2006). Bazı Potansiyel biyolojik aktif 4,5-dihidro-1H-1, 2, 4-triazol-5-on Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, *Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı*, OKS-03.
- Zacharias, A. O., Varghese, A., Akshaya, K. B., Savitha, M. S., & George, L. (2018). DFT, spectroscopic studies, NBO, NLO and Fukui functional analysis of 1-(1-(2, 4-difluorophenyl)-2-(1H-1, 2, 4-triazol-1-yl) ethylidene) thiosemicarbazide, *Journal of Molecular Structure*, 1158, 1-13.
- Zhang, H. Y., & Shi, D. Q. (2014). Synthesis and Herbicidal Activities of 3-Trifluoromethyl-5-[3-(trifluoromethyl) phenoxy]-1, 2, 4-Triazol-4-Schiff Bases, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 51(S1), E344-E348.