

Yeni 5-(Dietilamino)-2-[(2-merkapt-1*H*-benzo[d]imidazol-5-il)imino)metil]fenol Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Hilal MEDETALİBEYOĞLU^{1*}, Faruk KARDAŞ², Murat BEYTUR¹, Onur AKYILDIRIM³

¹Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye

²Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Erzincan, Türkiye

³Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye

Geliş / Received: 26/02/2019, Kabul / Accepted: 11/07/2019

Öz

Bu makalede, yeni 5-(dietilamino)-2-[(2-merkapt-1*H*-benzo[d]imidazol-5-il)imino)metil]fenol bileşiğinin yapısal parametreleri (dihedral açıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları), HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjileri, titreşim frekansları, termodinamik ve elektronik özellikleri (termal kapasite, dönme sabitleri, entropi, toplam enerji, elektronegativite, elektron ilgisi, kimyasal yumuşaklık ve sertlik), Mulliken atomik yükleri ve ¹³C-¹H NMR kimyasal kayma verileri Gaussian09W programı kullanılarak hesaplanmıştır. Molekülün spektroskopik ve geometrik parametreleri yoğunluk fonksiyoneli metodu (B3LYP/B3PW91) ve Hartree-Fock (HF) metodu kullanılarak 6-311++G(d,p) baz seti ile gaz fazında temel halde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte infrared spektroskopisi ve ¹³C-¹H NMR kimyasal kayma değerleri deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, B3LYP, B3PW91, HF ve Elektronik Özellikler.

Investigation of Structural, Electronic and Spectroscopic Properties of Novel 5-(Diethylamino)-2-[(2-mercapto-1*H*-benzo[d]imidazol-5-yl)imino)methyl]phenol

Abstract

In this article, the structural parameters(dihedral angles, bond lengths and bond angles), HOMO (the highest occupied molecular orbital) and LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) energies, vibrational frequencies, thermodynamic and electronic properties (thermal capacity, rotation constants, entropy, total energy, electronegativity, electron affinity, chemical softness and hardness), Mulliken atomic charges and ¹³C-¹H NMR chemical shift values of novel 5-(diethylamino)-2-[(2-mercapto-1*H*-benzo[d]imidazol-5-yl)imino)methyl]phenol have been calculated by using Gaussian09W program. The spectroscopic and geometric parameters of the molecule in the ground state have been performed by using density functional method (B3LYP/B3PW91) and Hartree-Fock (HF) with the 6-311++G(d) basis set. However, theoretical vibration frequencies are compared with experimental results obtained vibrational frequencies.

Keywords: Schiff base, B3LYP, B2PW91, HF and Electronic Properties.

1. Giriş

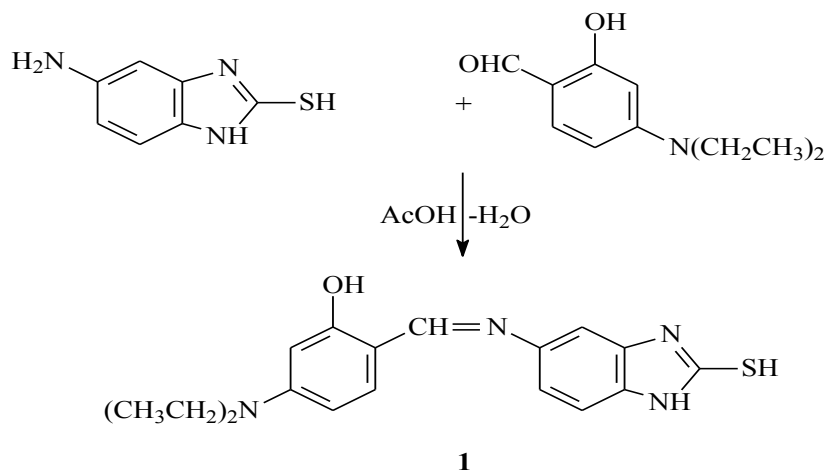
Heterosiklik kimyada, benzimidazol içeren bileşikler yaygın biyolojik aktivitelerinin çeşitliliğinden dolayı önemli bir yer tutmaktadır. Biyolojik sistemlerin aktif bölgelerinde yer alan benzimidazol türevleri ayrıca ligand görevi yaparak koordinasyon kimyasında önemli bir rol oynamaktadır (Mobinikhaledi ve ark., 2010; Li et al., 2011; Prasad et al., 2013; Al Zoubi and Al

Mohanna, 2014; Cheng et al., 2016; Goh et al., 2016; Dubet et al., 2017; Arya et al., 2019; Barwiolek, et al., 2019; Gozelle vd., 2019; Javidparvar et al., 2019; Senapak et al., 2019).

Günümüzde imin grubu içeren benzimidazol türevli bileşikler, farmasötik kimyada, nano teknolojide, boya ve plastik endüstrisinde, besin kimyasında, sıvı kristal teknolojisinde

ve birçok alanda önemli ölçüde çalışılmaktadır (Liang and Chen. 2013; Peng et al., 2013; Qin et al., 2013; Goh et al., 2016; Guo et al., 2017; Akyıldırım vd., 2017; Beytur vd., 2018; Sharma et al., 2019). Benzimidazol halkası içeren bileşiklerin farklı farmasötik etkilerinin ortaya çıkması üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu ilginin nedeni, benzimidazol yapısının kimyasal olarak aktif olması ve türevlerinin farklı biyolojik etki göstermesidir. Bu farmasötik etkiler arasında antiprotazol, antiülser, antikanser, antitüberküloz, antikonvülzan, antidiyabetik, antihipertansif, antioksidan, analjezik, antiinflamatuvar ve tirozin kinaz inhibitörü gibi birçok özellik yer almaktadır (Rajarajeswari et al., 2013; Song et al., 2014; Tajika et al., 2014; Banerjee and Chakravarty, 2015; Ghosh et al., 2015; Tajika et al., 2015; Halder et al., 2016; Sethi and Ahuja, 2016; Singh et al., 2016; Yan et al., 2016; King et al., 2017; Horaka et al., 2018; Menteşe vd., 2019; Ramezani et al., 2019). Bu yüzden, yeni benzimidazol türevli Schiff bazlarının geniş bir uygulama alanına sahip olması bu bileşiklerin araştırılmasını daha da önemli hale getirmektedir. Son zamanlarda, teorik hesaplama metodları hızla büyüyen bir popüleriteye sahip olup moleküllerin birçok özelliğini belirlemede yaygın şekilde kullanılmaktadır. Teorik hesaplama yöntemleri, moleküllerin yapısal, spektroskopik,

mekanik, elektronik ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesinde sıklıkla tercih edilen yöntemlerdir. Literatürde birçok araştırmacı, organik bileşiklerin yapısal, mekanik, termodinamik, elektronik ve spektroskopik özelliklerini incelemek için geniş kapsamlı kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanmaktadırlar. (Gökçe vd., 2017; Suman et al., 2017; Vlasenko et al., 2017; Yerrasani et al., 2017; Bing et al., 2018; Celik vd., 2019; Mohapatra et al., 2019). Yürütülen birçok çalışmada kullanılan bu yöntemler, organik bileşiklerin birçok özelliğini belirlemede oldukça etkin ve doğru değerlendirmeler sağlamaktadır. Bu kapsamda, öncelikle yeni 5-(dietilamino)-2-[[((2-merkapt-1*H*-benzo[d]imidazol-5-il)imino) metil]fenol (1) bileşiği, 4-(dietilamino) salisilaldehit ile 5-amino-2-merkapt-benzimidazol reaksiyonundan elde edilmiştir (Şema 1). Yeni 5-(dietilamino)-2-[[((2-merkapt-1*H*-benzo[d]imidazol-5-il)imino) metil]fenol(1) bileşiğinin moleküler geomet-risi, infrared spektroskopisi, ¹³C ve ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri, elektronegativite, elektron ilgisi, toplam enerji, kimyasal yumuşaklık ve sertlik gibi elektronik özellikleri, doğrusal olmayan optik özellikleri ve Mulliken atom yükleri Gaussian09W ve GaussView programları kullanılarak hesaplanmıştır. Hem deneysel hem de teorik olarak elde edilen spektral analiz verileri birbiriyle karşılaştırılmıştır.



Şema 1. Bileşiğin sentez mekanizması

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Deneyel Yöntem

Bu çalışmada kullanılan tüm çözücü ve kimyasal reaktantlar Merck, Aldrich ve Fluka'dan alınmıştır. Bileşiğin erime noktaları Stuart SMP30 marka erime noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. IR spektrumları ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresinde alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN marka 400 MHz'lik NMR cihazında alınmıştır.

2.1.1. 5-(Dietilamino)-2-[[((2-merkapt-1*H*-benzo[d]imidazol-5-il)imino)metil]fenol Bileşiğinin Sentezi ve Spektral Verileri

5-(Dietilamino)-2-[[((2-merkapt-1*H*-benzo[d]imidazol-5-il)imino)metil]fenol (1) bileşiğinin sentezi için yuvarlak dipli bir balona 5-amino-2-merkapt-benzimidazol (0.005 mol) bileşiğinin 10 ml asetik asitteki çözeltisine 4-(dietilamino)salisilaldehit (0.005 mol) ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmıştır. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürülmüştür. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkanmış, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutulmuş ve etil alkolde birkaç kez kristallendirilmiştir. Verim: % 94.75. E.n. 323°C. IR: 3267 (OH), 3137 (NH), 2590 (SH), 1603, 1591 (C=N), 787 (1,2-disubstituebenzen) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 1.10 (t, 4H, 2CH₂CH₃, *J*=7.20 Hz), 2.48 (q, 6H, 2CH₂CH₃, *J*=7.60 Hz), 6.05 (d, 1H, Ar-H), 6.29 (d, 1H, Ar-H, *J*=8.80 Hz), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 7.10 (d, 1H, Ar-H, *J*=8.40 Hz), 7.32 (d, 1H, Ar-H, *J*=8.80 Hz), 8.68 (s, 1H, N=CH), 11.90 (s, 1H, NH), 12.59 (s, 1H, SH). ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 13.00 (2CH₂CH₃), 21.51 (2CH₂CH₃), 96.34

(2C), 97.87, 101.32, 104.19, 110.27, 116.84, 130.84, 133.62, 134.52 (Ar-C), 161.09 (C-OH), 163.44 (C-N), 169.01 (N=CH), 172.44 (C-SH).

2.1.2. Hesaplama Detayları

Bu makalede, bütün hesaplamalar çok sayıda temel set seçeneğine sahip Gaussian09W (Frisch et al., 2011) programıyla gerçekleştirilirken bileşiğin görselleştirilmesi için GaussView 5.0 (Dennington ve et al., 2009) programı kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar Hartree-Fock (HF) ve hibrit yöntemleri olan; B3LYP ve B3PW91 metodlarıyla 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DFT yöntemlerinde; Becke'in üç parametrelili hibrit fonksiyonu ile birleştirilmiş Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu (B3LYP) (Becke, 1988; Lee et al., 1988; Becke, 1993) ve orta derecede daha büyük moleküllerde moleküler geometri ve titreşim frekanslarında en iyi sonuçları elde etmek için; üç parametrelili değiş tokuş-korelasyon fonksiyonu olan Perdew ve Wang (PW91) (Perdew, 1986a and b; Perdew and Wang 1992; Weniger and Steinborn, 1983) fonksiyon teorileri ve Hartree-Fock metodu kullanılarak tüm hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan titreşim frekansları B3LYP, B3PW91, HF/6-311++ G(d,p) yöntemlerine uygun ölçekleme faktörleri ile çarpılmıştır. Molekülün titreşim frekanslarını elde etmek için Veda4f programından (Jamróz, 2004) yararlanılmıştır. Bileşiğin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kimyasal kayma değerleri, CSGT ve GIAO metodlarına göre gaz ve çözücülü (DMSO ve CCl₄) ortamda gerçekleştirilmiştir (Wolinski et al., 1990; Keith and Bader, 1992; Keith and Bader, 1993; Cheeseman et al., 1996). Elektronik ve termodinamik özellikleri; HOMO-LUMO enerjileri, termal kapasiteleri, dönme sabitleri, entropileri,

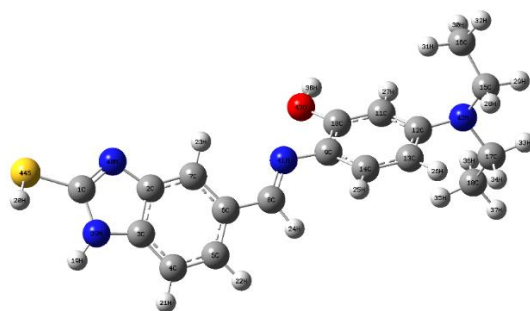
toplam enerjileri, elektronegatiflikleri, elektron ilgisi, kimyasal yumuşaklık ve sertlik gibi özellikleri de B3LYP, B3PW91 ve HF yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca molekülün MEP haritaları kullanılarak hem reaktif merkezleri hem de nükleofilik ve elektrofilik atakların gerçekleşeceği merkezler tespit edilebilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Geometri Optimizasyonu

Bileşiğin moleküler geometrisi gaz fazında taban durumunda B3LYP, B3PW91, HF teorileri ve 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiğin optimize edilmiş geometrik yapısı Şekil 1’de verilmiştir. Elde edilen teorik dihedral açıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları, (Sudha et al., 2018) sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Hesaplanan molekül geometri, atomlar arası bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral açıları ve toplam enerjileri bileşik hakkında birçok önemli veriyi sağlamaktadır. Bu heterosiklik bileşikteki C1-S44 bağ uzunluğu B3LYP, B3PW91 ve HF/6-311++G(d,p) seviyelerine göre sırasıyla 1.769, 1.760 ve 1.762 Å dur. Bileşikteki H20-S44 bağ uzunluğunun ise sırasıyla 1.351, 1.350, 1.332 Å olduğu gözlenmiştir. Benzimidazol halkasında ki H38-O43, C1-N40, C1-N39 bağ uzunlukları oldukça önemlidir. Bu mesafeler sırasıyla

O43-H38; 0.963, 0.962, 0.941 Å, C1-N40; 1.301, 1.300, 1.275 Å ve C1-N49; 1.385, 1.379, 1.367 Å olarak tespit edilmiştir. Literatüre kayıtlı bağ uzunlukları ise O-H; 0.96 Å, C=N; 1,27 Å ve C-N; 1.47 Å’dur. Moleküldeki benzen halkasının C-H bağ uzunlukları ve C-C bağ uzunlukları da literatüre kayıtlı olan verilerle karşılaştırılmıştır. Literatürde benzen halkasındaki bağ uzunlukları C-H; 1.08 Å ve C-C; 1.39 Å olarak ölçülmüştür (Sudha et al., 2018). Bileşiğin yapısında bulunan benzen halkasında ki ortalama C-H bağ uzunlukları B3LYP 6-311++G(d,p); 1.09 Å, B3PW91 6-311++G(d,p); 1.09 Å ve HF 6-311++G(d,p); 1.08 Å ve ortalama C-C bağ uzunlukları; B3LYP 6-311++G(d,p); 1.47 Å, B3PW91 6-311++G(d,p); 1.46 Å ve HF 6-311++G(d,p); 1.45 Å olarak bulunmuştur. Literatüre kayıtlı verilerle (Sudha et al., 2018) B3LYP, B3PW91 ve HF yöntemleriyle elde edilen sonuçlar arasındaki uyumu görmek için R² (ortalama karesel hata) değerleri hesaplanmıştır. Molekülün bağ uzunlukları için R² değerleri, B3LYP 6-311++G(d,p); 0.9888, B3PW91 6-311++G(d,p); 0.9896 ve HF 6-311++G(d,p); 0.8619 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan R² sonuçlarına göre, bileşiğin B3LYP, B3PW91 ve HF yöntemleriyle elde edilen en iyi deneysel karşılıkların (Sudha et al., 2018) B3LYP ve B3PW91 metotlarıyla elde edilen sonuçlar olduğu gözlemlenmiştir.



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

Tablo 1. Bileşğın B3LYP, B3PW91 ve HF 6-311G(d,p) temel setine göre hesaplanmış bağ uzunlukları (Å⁰)

Bağ Uzunlukları	B3LYP	B3PW91	HF	Bağ Uzunlukları	B3LYP	B3PW91	HF
1 C1-N39	1,385	1,379	1,367	24 C11-H27	1,086	1,087	1,076
2 C1-N40	1,301	1,300	1,275	25 C12-C13	1,398	1,396	1,384
3 C1-S44	1,769	1,760	1,762	26 C12-N42	1,444	1,438	1,434
4 C2-C3	1,416	1,414	1,395	27 C13-C14	1,392	1,389	1,387
5 C2-C3	1,390	1,389	1,383	28 C13-H26	1,084	1,085	1,075
6 C2-C4	1,392	1,386	1,389	29 C14-H25	1,084	1,086	1,076
7 C3-C4	1,393	1,391	1,385	30 C15-C16	1,526	1,520	1,523
8 C3-N39	1,384	1,379	1,379	31 C15-H28	1,105	1,106	1,094
9 C4-C5	1,389	1,387	1,381	32 C15-H29	1,094	1,096	1,085
10 C4-H21	1,084	1,085	1,075	33 C15-N42	1,473	1,466	1,461
11 C5-C6	1,414	1,411	1,402	34 C16-C3	1,093	1,094	1,086
12 C5-H22	1,085	1,086	1,076	35 C16-H31	1,092	1,093	1,084
13 C6-C7	1,400	1,397	1,388	36 C16-H32	1,094	1,094	1,087
14 C6-C8	1,468	1,464	1,478	37 C17-C18	1,526	1,521	1,523
15 C7-H23	1,082	1,084	1,073	38 C17-H33	1,094	1,095	1,085
16 C8-H24	1,100	1,101	1,088	39 C17-H34	1,105	1,106	1,094
17 C8-N41	1,276	1,275	1,252	40 C17-N42	1,471	1,464	1,461
18 C9-C1	1,410	1,408	1,397	41 C18-H35	1,092	1,093	1,084
19 C9-C14	1,402	1,400	1,386	42 C18-H36	1,093	1,093	1,086
20 C9-N41	1,400	1,395	1,405	43 C18-H37	1,094	1,094	1,087
21 C10-C11	1,393	1,392	1,383	44 H19-N39	1,007	1,007	0,992
22 C10-O43	1,365	1,358	1,348	45 H20-S44	1,351	1,350	1,332
23 C11-C12	1,396	1,394	1,388	46 H38-O43	0,963	0,962	0,941

Tablo 2. Bileşğın teorik olarak elde edilen bağ açıları (°)

Bağ Açıları	B3LYP	B3PW91	HF	Bağ Açıları	B3LYP	B3PW91	HF
1 N39-C1-N40	113,445	113,551	114,015	39 C14-C13-H26	119,555	119,650	119,385
2 N39-C1-S44	122,982	122,922	122,670	40 C9-C14-C13	121,762	121,808	121,797
3 N40-C1-S44	123,469	123,421	123,262	41 C9-C14-H25	118,429	118,310	118,721
4 C3-C2-C7	120,249	120,169	120,513	42 C13-C14-H25	119,752	119,821	119,453
5 C3-C2-N40	110,131	110,251	109,828	43 C16-C15-H28	109,505	109,548	109,471
6 C7-C2-N40	129,615	129,575	129,657	44 C16-C15-H29	109,095	109,220	108,647
7 C2-C3-C4	122,393	122,502	122,445	45 C16-C15-N42	113,261	113,185	113,324
8 C2-C3-N39	104,651	104,593	104,730	46 H28-C15-H29	106,552	106,468	106,606
9 C4-C3-N39	132,956	132,905	132,824	47 H28-C15-N42	111,514	111,493	111,634
10 C3-C4-C5	116,568	116,482	116,465	48 H29-C15-N42	106,633	106,648	106,865
11 C3-C4-H21	122,217	122,262	122,254	49 C15-C16-H30	110,681	110,704	110,590
12 C5-C4-H21	121,215	121,256	121,281	50 C15-C16-H31	111,767	111,688	111,955
13 C4-C5-C6	122,157	122,145	122,066	51 C15-C16-H32	109,849	109,946	109,619

14	C4-C5-H22	119,117	119,156	118,917	52	H30-C16-H31	108,231	108,214	108,327
15	C6-C5-H22	118,727	118,699	119,017	53	H30-C16-H32	108,380	108,357	108,367
16	C5-C6-C7	120,463	120,585	120,531	54	H31-C16-H32	107,824	107,822	107,876
17	C5-C6-C8	118,429	118,425	118,468	55	C18-C17-H33	109,149	109,284	108,635
18	C7-C6-C8	121,109	120,990	121,001	56	C18-C17-H34	109,607	109,668	109,492
19	C2-C7-C6	118,171	118,115	117,980	57	C18-C17-N42	112,877	112,740	113,256
20	C2-C7-H23	121,627	121,764	121,496	58	H33-C17-H34	106,385	106,252	106,587
21	C6-C7-H23	120,202	120,120	120,524	59	H33-C17-N42	106,633	106,633	106,893
22	C6-C8-H24	115,527	115,668	115,438	60	H34-C17-N42	111,911	111,986	111,686
23	C6-C8-N41	123,070	122,909	123,015	61	C17-C18-H35	111,673	111,569	111,921
24	H24-C8-N41	121,399	121,419	121,545	62	C17-C18-H36	110,585	110,596	110,578
25	C10-C9-C14	117,779	117,833	117,986	63	C17-C18-H37	110,007	110,133	109,663
26	C10-C9-H41	118,927	118,899	118,980	64	H35-C18-H36	108,157	108,125	108,296
27	C14-C9-H41	123,173	123,154	122,935	65	H35-C18-H37	107,871	107,872	107,896
28	C9-C10-C11	120,273	120,157	120,178	66	H36-C18-H37	108,443	108,440	108,380
29	C9-C10-N43	117,625	117,676	117,975	67	C1-N39-C3	106,640	106,667	106,252
30	C11-C10-N43	122,082	122,145	121,836	68	C1-N39-H19	126,087	126,084	126,027
31	C10-C11-C12	121,366	121,415	121,430	69	C3-N39-H19	126,857	126,876	127,039
32	C10-C11-H27	120,245	120,317	120,004	70	C1-N40-C2	105,130	104,934	105,168
33	C12-C11-H27	118,389	118,268	118,566	71	C8-N41-C9	120,205	119,830	119,699
34	C11-C12-C13	118,698	118,735	118,633	72	C12-N42-C15	113,279	113,016	113,872
35	C11-C12-N42	118,579	118,567	118,418	73	C12-N42-C17	113,596	113,443	113,871
36	C13-C12-N42	122,718	122,693	122,947	74	C15-N42-C17	111,931	111,782	112,174
37	C12-C13-C14	120,110	120,039	119,963	75	C10-O43-H38	109,149	108,868	110,538
38	C12-C13-H26	120,327	120,302	120,648	76	C1-S44-H20	95,964	95,833	96,637

Tablo 3. Bileşğin teorik olarak elde edilen dihedral açıları (⁰)

Dihedral Açılı		B3LYP	B3PW91	HF	Dihedral Açılı		B3LYP	B3PW91	HF
1	N40-C1-N39-C3	-0,268	-0,174	-0,823	54	C14-C9-N41-C8	-44,648	-44,215	-50,727
2	N40-C1-N39-H19	-173,253	-173,526	-171,869	55	C9-C10-C11-C12	-1,156	-1,245	-1,042
3	S44-C1-N39-C3	176,131	176,198	176,609	56	C9-C10-C11-H27	178,821	178,715	179,091
4	S44-C1-N39-H19	3,146	2,845	5,563	57	O43-C10-C11-C12	-179,481	-179,503	-179,809
5	N39-C1-N40-C2	0,572	0,528	0,880	58	O43-C10-C11-H27	0,495	0,457	0,323
6	S44-C1-N40-C2	-175,807	-175,823	-176,535	59	C9-C10-O43-H38	178,703	178,908	178,023
7	N39-C1-S44-H20	39,932	40,620	34,574	60	C11-C10-O43-H38	-2,929	-2,793	-3,183
8	N40-C1-S44-H20	-144,030	-143,366	-148,231	61	C10-C11-C12-C13	0,282	0,316	0,189
9	C7-C2-C3-C4	-0,007	-0,001	-0,114	62	C10-C11-C12-N42	-178,976	-178,823	-179,450
10	C7-C2-C3-N39	179,783	179,827	179,626	63	H27-C11-C12-C13	-179,695	-179,645	-179,942
11	N40-C2-C3-C4	-179,285	-179,244	-179,614	64	H27-C11-C12-N42	1,048	1,216	0,420
12	N40-C2-C3-N39	0,505	0,584	0,126	65	C11-C12-C13-C14	0,442	0,472	0,236
13	C3-C2-C7-C6	0,148	0,144	0,206	66	C11-C12-C13-H26	-178,543	-178,439	-178,970
14	C3-C2-C7-H23	179,970	179,967	179,993	67	N42-C12-C13-C14	179,667	179,574	179,857
15	N40-C2-C7-C6	179,268	179,223	179,596	68	N42-C12-C13-H26	0,682	0,663	0,651

**Yeni 5-(Dietilamino)-2-[[((2-merkaptotoluen-4-yl)imino)metil]fenol Bileşiğinin Yapısal,
Elektronik ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**

16	N40-C2-C7-H23	-0,911	-0,955	-0,617	69	C11-C12-N42-C15	110,364	109,626	114,047
17	C3-C2-N40-C1	-0,662	-0,684	-0,605	70	C11-C12-N42-C17	-120,467	-121,791	-115,625
18	C7-C2-N40-C1	-179,852	-179,835	179,954	71	C13-C12-N42-C15	-68,862	-69,477	-65,575
19	C2-C3-C4-C5	-0,229	-0,231	-0,156	72	C13-C12-N42-C17	60,307	59,106	64,754
20	C2-C3-C4-H21	179,949	179,969	-179,994	73	C12-C13-C14-C9	-0,299	-0,337	0,196
21	N39-C3-C4-C5	-179,952	179,997	-179,813	74	C12-C13-C14-H25	-177,507	-177,433	-177,803
22	N39-C3-C4-H21	0,226	0,196	0,349	75	H26-C13-C14-C9	178,694	178,581	179,413
23	C2-C3-N39-C1	-0,157	-0,256	0,372	76	H26-C13-C14-H25	1,486	1,485	1,413
24	C2-C3-N39-H19	172,757	173,028	171,299	77	H28-C15-C16-H30	177,563	177,524	178,206
25	C4-C3-N39-C	179,601	179,546	-179,928	78	H28-C15-C16-H31	-61,720	-61,819	-60,891
26	C4-C3-N39-H19	-7,485	-7,170	-9,001	79	H28-C15-C16-H32	57,921	57,833	58,782
27	C3-C4-C5-C6	0,331	0,326	0,333	80	H29-C15-C16-H30	61,303	61,270	62,151
28	C3-C4-C5-H22	-179,664	-179,643	-179,672	81	H29-C15-C16-H31	-177,980	-178,073	-176,946
29	H21-C4-C5-C6	-179,845	-179,872	-179,827	82	H29-C15-C16-H32	-58,339	-58,421	-57,272
30	H21-C4-C5-H22	0,160	0,160	0,169	83	N42-C15-C16-H30	-57,286	-57,375	-56,465
31	C4-C5-C6-C7	-0,201	-0,193	-0,247	84	N42-C15-C16-H31	63,432	63,282	64,438
32	C4-C5-C6-C8	179,812	179,828	179,919	85	N42-C15-C16-H32	-176,928	-177,066	-175,888
33	H22-C5-C6-C7	179,795	179,776	179,757	86	C16-C15-N42-C12	-61,868	-61,348	-61,149
34	H22-C5-C6-C8	-0,193	-0,203	-0,077	87	C16-C15-N42-C17	168,118	169,214	167,685
35	C5-C6-C7-C2	-0,049	-0,052	-0,033	88	H28-C15-N42-C12	62,194	62,696	63,011
36	C5-C6-C7-H23	-179,873	-179,877	-179,822	89	H28-C15-N42-C17	-67,820	-66,741	-68,155
37	C8-C6-C7-C2	179,938	179,926	179,797	90	H29-C15-N42-C12	178,129	178,528	179,211
38	C8-C6-C7-H23	0,114	0,101	0,008	91	H29-C15-N42-C17	48,114	49,091	48,045
39	C5-C6-C8-H24	-0,071	-0,190	0,825	92	H33-C17-C18-H35	178,319	178,483	177,083
40	C5-C6-C8-N41	179,245	179,089	-179,790	93	H33-C17-C18-H36	-61,186	-61,125	-62,084
41	C7-C6-C8-H24	179,942	179,832	-179,008	94	H33-C17-C18-H37	58,576	58,721	57,377
42	C7-C6-C8-N41	-0,743	-0,890	0,376	95	H34-C17-C18-H35	62,172	62,384	61,047
43	C6-C8-N41-C9	175,844	175,774	177,888	96	H34-C17-C18-H36	-177,333	-177,223	-178,119
44	H24-C8-C41-C9	-4,881	-4,988	-2,764	97	H34-C17-C18-H37	-57,571	-57,377	-58,659
45	C14-C9-C10-C11	1,265	1,345	1,429	98	N42-C17-C18-H35	-63,297	-63,128	-64,317
46	C14-C9-C10-O43	179,664	179,679	-179,757	99	N42-C17-C18-H36	57,198	57,264	56,517
47	N41-C9-C10-C11	177,390	177,571	177,929	100	N42-C17-C18-H37	176,960	177,110	175,977
48	N41-C9-C10-O43	-4,212	-4,095	-3,257	101	C18-C17-N42-C12	62,064	61,493	61,372
49	C10-C9-C14-C13	-0,553	-0,571	-1,023	102	C18-C17-N42-C15	-168,087	-169,294	-167,462
50	C10-C9-C14-H25	176,690	176,567	176,991	103	H33-C17-N42-C12	-178,094	-178,579	-179,025
51	N41-C9-C14-C13	-176,501	-176,625	-177,375	104	H33-C17-N42-C15	-48,244	-49,365	-47,858
52	N41-C9-C14-H25	0,743	0,514	0,639	105	H34-C17-N42-C12	-62,150	-62,755	-62,804
53	C10-C9-N41-C8	139,449	139,771	132,956	106	H34-C17-N42-C15	67,700	66,458	68,362

3.2. Mulliken Atomik Yük Değerleri

Mulliken atomik yük dağılımı popülasyon analizinde en yaygın kullanılan metottur. Yük dağılımı metodu ile molekülün

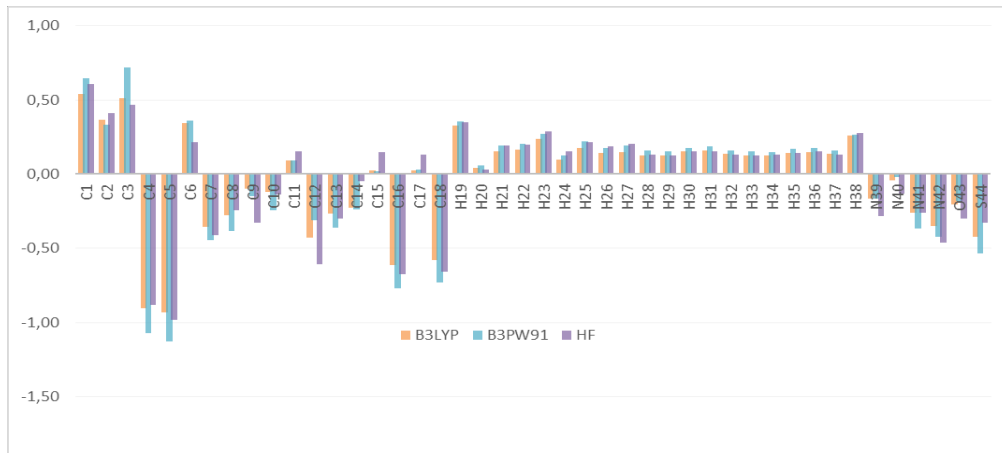
elektronik yapısı, atomik yapıların dipol momenti, polarlık, atomlar üzerindeki yük dağılımı ve molekülde yük transferi sağlayan donör ve akseptör çiftleri gibi birçok özellik

hakkında geniş bilgi sağlamaktadır. Bileşiğin mulliken atomik yük değerleri hesaplanmış ve molekülde ki N39 ve N40, N41, N42, O43 ve S44 atomlarının negatif değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi atomların elektronegatif özelliğe sahip olmasıdır. Ayrıca C1 karbon atomunun mulliken atomik yük değeri diğer karbon atomlarına oranla

daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çünkü C1 atomunun komşu atomlarının N39, N40 ve S44 olması nedeniyle en yüksek pozitif değerde olduğu gözlemlenmiştir. B3LYP, B3PW91 ve HF/6-311++G(d,p) temel seviyesine göre hesaplanan mulliken atomik yük değerleri Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 4. Molekülün mulliken atomik yük değerleri

Atomlar	B3LYP	B3PW91	HF	Atomlar	B3LYP	B3PW91	HF
C1	0,54	0,65	0,61	H23	0,24	0,27	0,29
C2	0,36	0,33	0,41	H24	0,10	0,13	0,16
C3	0,51	0,72	0,47	H25	0,18	0,22	0,22
C4	-0,90	-1,07	-0,88	H26	0,14	0,18	0,19
C5	-0,93	-1,13	-0,98	H27	0,15	0,19	0,20
C6	0,34	0,36	0,22	H28	0,13	0,16	0,13
C7	-0,35	-0,45	-0,41	H29	0,13	0,16	0,12
C8	-0,28	-0,38	-0,24	H30	0,15	0,18	0,15
C9	-0,10	-0,15	-0,33	H31	0,16	0,19	0,15
C10	-0,12	-0,24	-0,14	H32	0,14	0,16	0,13
C11	0,09	0,09	0,15	H33	0,13	0,16	0,12
C12	-0,43	-0,31	-0,61	H34	0,12	0,15	0,13
C13	-0,27	-0,36	-0,30	H35	0,14	0,17	0,14
C14	-0,23	-0,24	-0,05	H36	0,15	0,17	0,15
C15	0,03	0,02	0,15	H37	0,14	0,16	0,13
C16	-0,61	-0,77	-0,67	H38	0,26	0,26	0,28
C17	0,02	0,03	0,13	N39	-0,17	-0,16	-0,29
C18	-0,58	-0,73	-0,65	N40	-0,04	-0,02	-0,13
H19	0,32	0,35	0,35	N41	-0,26	-0,37	-0,26
H20	0,04	0,06	0,03	N42	-0,35	-0,42	-0,46
H21	0,16	0,19	0,19	O43	-0,20	-0,18	-0,30
H22	0,16	0,20	0,20	S44	-0,42	-0,53	-0,32



Şekil 2. Molekülün mulliken atomik yük grafiği

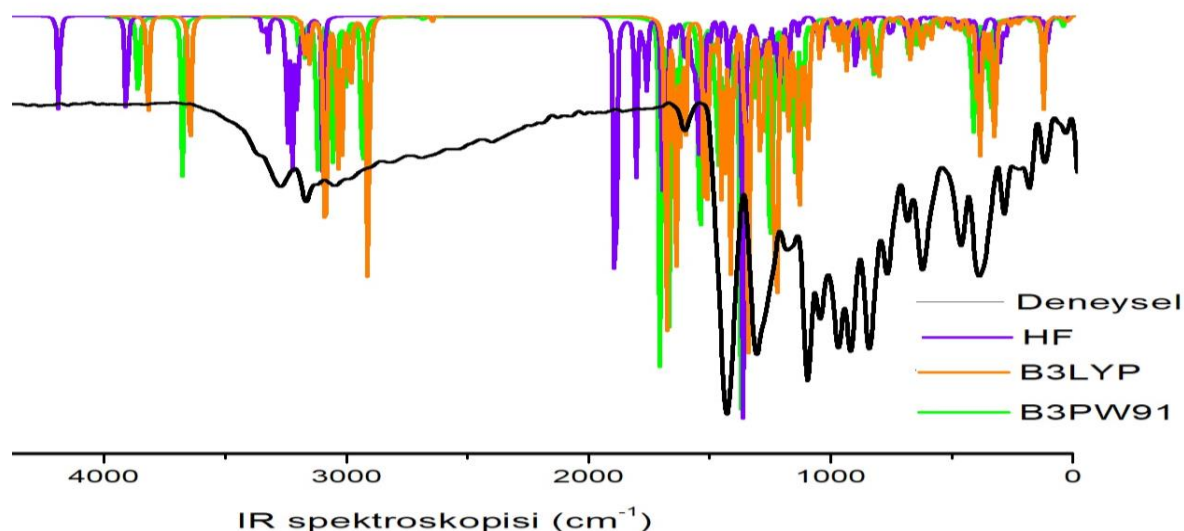
3.3. İnfrared Spektroskopisi (IR)

Molekülün titreşim frekanslarını hesaplamak için B3LYP ve HF/6-311++G(d,p) temel setlerinden yararlanılmıştır. Hesaplanan değerler, uygun ölçeklendirme faktörleri ile çarpılmış ve elde edilen sonuçlarla deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Molekül için OH, SH, NH ve -CH=N- gerilme titreşimleri ve CH₃ gerilme CH eğilme (düzlem içi ve düzlem dışı) ve aromatik CH gerilme titreşimleri mevcuttur. Aromatik CH gerilme titreşimi 3047 cm⁻¹'de gözlenirken düzlem içi

ve düzlem dışı CH eğilme titreşimleri 1496-787 cm⁻¹ aralığında görülmüştür. Bununla birlikte Schiff bazının oluşumunu gösteren CH=N gerilme titreşimi deneysel olarak 1603-1591 cm⁻¹'de görülmüştür. Bu sonuç reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Molekülde, O-H gerilme titreşimi 3267 cm⁻¹'de, N-H gerilme titreşimi 3137 cm⁻¹'de ve S-H gerilme titreşimi ise 2590 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bileşik için seçilmiş titreşim bantları ve deneysel sonuçlar ve spektroskopi grafikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 5. ve Şekil 3).

Tablo 5. Molekül için seçilmiş titreşim frekansları

Titreşim türleri	Deneysel	Skalah B3LYP	Skalah B3PW91	Skalah HF
δ N ₄₀ C ₂ C ₇ (12), τ C ₄ N ₃₉ C ₂ C ₃ (15), τ C ₁ N ₄₀ C ₂ C ₇ (12)	436	458	433	427
δ C ₁₆ C ₁₅ N ₄₂ (29), δ C ₁₅ N ₄₂ C ₁₂ (10), τ O ₄₃ C ₉ C ₁₀ C ₁₁ (24)	495	479	465	469
δ C ₂ C ₇ C ₆ (11), δ C ₄ C ₃ N ₃₉ (16), τ N ₄₂ C ₁₂ C ₁₃ (13)	565	572	573	549
v S ₄₄ C ₁ (10), δ C ₄ C ₃ N ₃₉ (11), τ C ₂ C ₇ C ₆ C ₈ (16), τ C ₃ N ₃₉ C ₁ N ₄₀ (10), τ N ₄₀ C ₂ C ₇ C ₆ (19)	611	651	614	614
v C ₂ C ₇ (10), δ C ₁ N ₄₀ C ₂ (15)	636	656	629	634
v N ₄₂ C ₁₂ (14), δ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ (13), τ C ₄ N ₃₉ C ₂ C ₃ (21), τ O ₄₃ C ₉ C ₁₁ C ₁₀ (13), τ C ₃ N ₃₉ C ₁ N ₄₀ (38), τ N ₄₀ C ₂ C ₇ C ₆ (10)	693	682	664	677
v N ₄₂ C ₁₅ (11), v C ₁₆ C ₁₅ (31), v C ₂ C ₇ (14), δ C ₃ N ₃₉ C ₁ (14), δ C ₂ C ₇ C ₆ (16), δ H ₁ S ₄₄ C ₁ (31)	787	787	769	783
v C ₁₆ C ₁₅ (39), δ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ (13), τ H ₂₅ C ₁₃ C ₁₄ C ₉ (13), τ H ₃₃ C ₁₇ N ₄₂ C ₁₅ (15), τ H ₂₅ C ₁₄ C ₁₃ C ₁₂ (39), τ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ (18), τ H ₂₁ C ₄ C ₅ C ₆ (30)	830	837	828	830
δ C ₃ N ₃₉ C ₁ (14), δ N ₃₉ C ₁ N ₄₀ (17)	961	961	936	898
v C ₁₆ C ₁₅ (55), v N ₄₂ C ₁₅ (23), δ C ₁₆ C ₁₅ N ₄₂ (12), τ H ₂₉ C ₁₅ N ₄₂ C ₁₇ (16), τ H ₂₁ C ₄ C ₅ C ₆ (39), τ H ₃₃ C ₁₇ N ₄₂ C ₁₅ (15)	1008	1016	1011	1007
v N ₄₂ C ₁₅ (43), v C ₁₀ C ₁₁ (10), v N ₃₉ C ₁ (11), v C ₂ C ₇ (10), δ H ₂₅ C ₁₄ C ₁₃ (12), δ H ₂₁ C ₄ C ₅ (47), τ C ₁₆ C ₁₅ N ₄₂ C ₁₂ (12)	1074	1072	1075	1073
v C ₆ C ₈ (18), v N ₄₃ C ₁₅ (26), v N ₄₀ C ₂ (26), v O ₄₃ C ₁₀ (11), δ H ₃₈ O ₄₃ C ₁₀ (29), δ H ₂₅ C ₁₄ C ₁₃ (12), δ H ₁₉ N ₃₉ C ₃ (20), δ H ₂₁ C ₄ C ₅ (14), δ N ₃₉ C ₁ N ₄₀ (10)	1138	1140	1129	1126
v N ₄₀ C ₂ (23), δ H ₂₁ C ₄ C ₅ (31)	1193	1199	1185	1187
v C ₁₀ C ₁₁ (21), v N ₃₉ C ₁ (21), v C ₂ C ₇ (22), v C ₉ C ₁₄ (14), δ H ₂₈ C ₁₅ C ₁₆ (24), δ H ₃₈ O ₄₃ C ₁₀ (10), δ H ₂₁ C ₄ C ₅ (15), δ H ₂₄ C ₈ N ₄₁ (10), δ H ₂₅ C ₁₄ C ₁₅ (45), τ H ₂₈ C ₁₅ C ₁₆ (60)	1235	1239	1231	1234
δ H ₂₄ C ₈ N ₄₁ (54), δ H ₂₉ C ₁₅ H ₂₈ (43), δ H ₃₄ C ₁₅ H ₃₃ (45), δ H ₂₄ C ₈ N ₄₁ (54)	1333	1348	1332	1332
v O ₄₃ C ₁₀ (10), v C ₁₀ C ₁₁ (30), δ H ₂₅ C ₁₄ C ₁₃ (16), τ H ₂₈ C ₁₅ N ₄₂ C ₁₇ (30)	1377	1375	1370	1365
v N ₄₀ C ₁ (45), δ H ₃₄ C ₁₇ H ₃₃ (18), δ H ₂₉ C ₁₅ H ₂₈ (10)	1408	1408	1405	1396
v N ₄₀ C ₁ (56), N ₄₄ C ₈ (33)	1496	1475	1478	1466
v C ₁₀ C ₁₁ (43)	1591	1587	1579	1533
v C ₂ C ₇ (32), N ₄₄ C ₈ (45)	1603	1625	1628	1612
v S ₄₄ H ₂₀ (100)	2590	2555	2746	2411
v C ₄ H ₂₁ (26)	2871	2878	2748	2870
v C ₁₇ H ₃₃ (65)	2970	2973	2976	2880
v C ₁₁ H ₂₇ (58)	3047	3045	3041	2875
v N ₃₉ H ₁₉ (100)	3137	3516	3227	3516
v O ₄₃ H ₃₈ (100)	3367	3684	3755	3307

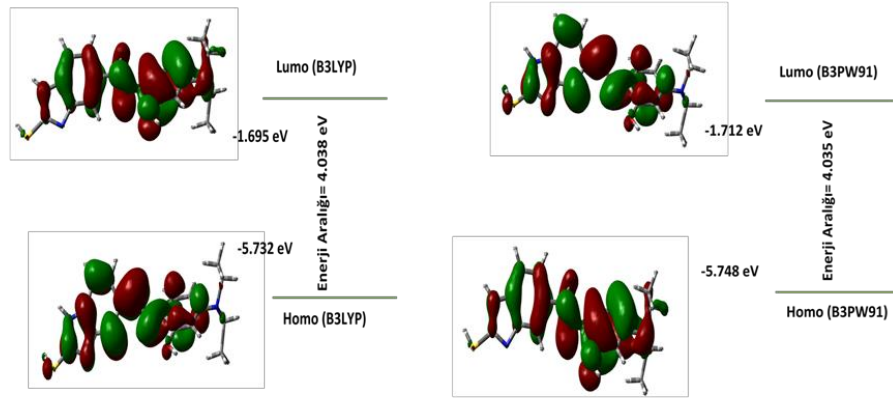


Şekil 3. Molekülün IR spektroskopisi (cm⁻¹)

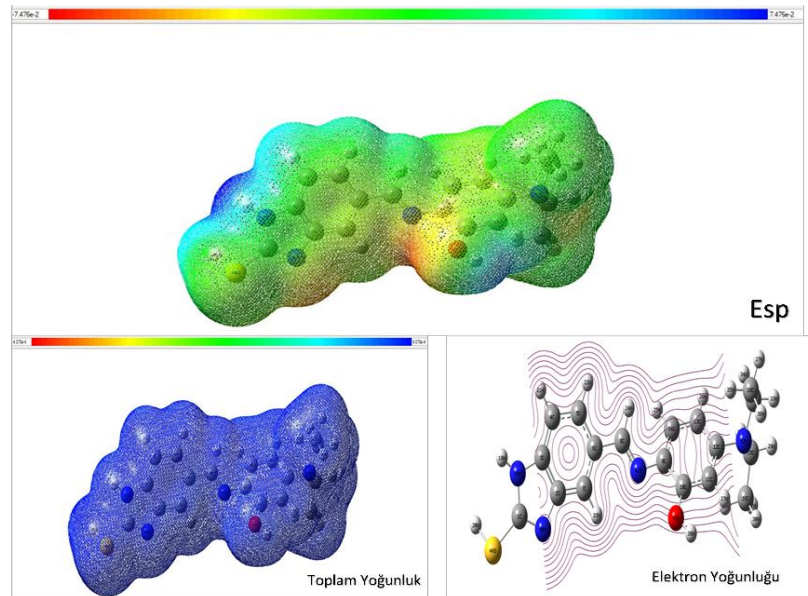
3.4. Elektronik ve Termodinamik Özellikleri ve HOMO-LUMO Enerjileri

HOMO ve LUMO orbitalleri, Frontier Molekül Orbitalleri olarak isimlendirilen HOMO; en yüksek dolu molekül orbitaldir ve elektron verici olarak hareket ederken LUMO; en düşük boş molekül orbitaldir ve elektron alıcısı olarak hareket etmektedir. Bu yüzden FMO bir molekülün reaktivliği, ışık soğurabiliritesi, elektrik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir (Fleming, 1991). Yürütülen bu çalışma ile HOMO enerjisi, molekülün elektron verme eğilimini tanımladığı için molekülün iyonlaşma potansiyelini ifade ederken LUMO enerjisi de molekülün elektron alma eğilimini tanımlar ve dolayısıyla bu durumda elektron ilgisini ifade etmektedir. HOMO-LUMO enerji boşluğu, bir bileşimin kimyasal kararlılığının bir ifadesidir. Bileşik için bu hesaplamalar, B3LYP ve B3PW91/6-311++G(d,p) setleriyle gerçekleştirilmiş, HOMO-LUMO enerjileri Şekil 5.'te verilmiştir. Görüldüğü üzere HOMO-LUMO enerji farkı B3LYP/6-311++G(d,p); 4.038 eV ve B3PW91/6-311++G(d,p); 4.035 eV'tur. Bu büyük enerji

aralıkları, molekülün kararlı bir yapıda olduğunu gösterir. Ayrıca HOMO-LUMO enerjilerinden yararlanarak aşağıdaki bazı elektronik özelliklerde hesaplanabilmektedir. Bu özellikler; İyonlaşma enerjisi, Kimyasal sertlik, Kimyasal yumuşaklık, Elektronegatiflik, Elektron ilgisi 6-311++G(d,p) temel setiyle B3LYP ve B3PW91 metotlarıyla hesaplanmıştır ve tüm elektronik özellik ve termodinamik özelliklerle ilgili parametreler Tablo 6. ve Tablo 7.'de verilmiştir. Bununla birlikte, bir molekülün büyüklüğü, şekli ve elektrostatik potansiyelleri hakkında önemli bilgiler verdiği için moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları önemlidir. Nötral bir molekülün MEP haritasında, elektronca fakir olan bölgelerin mavi, elektronca zengin olan bölgelerin ise kırmızı renkte olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.'te görüldüğü gibi, nötral yapıda olan molekül için elektronca yoğun olan bölgelerin O43 ve N41 atomlarının olduğu bölgeler ve elektron yoğunluğunun en az olduğu bölgelerin ise S44-H20, O43-H38 ve N39-H19 gibi elektronegatif atomlara bağlı hidrojen atomlarının etrafında ki bölgeler olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. Molekül için B3LYP ve B3PW91/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri



Şekil 5. Molekülün B3PW91/6-311++G(d,p) metoduyla hesaplanan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, Total Yoğunluğu ve Elektron Yoğunluğu haritaları

Tablo 6. Bileşiğin elektronik özellikleri

		B3LYP	B3PW91
		eV	eV
	LUMO	-1,695	-1,712
	HOMO	-5,732	-5,748
A	Elektron İlgisi	1,695	1,712
I	İyonlaşma Potansiyeli	5,732	5,748
ΔE	Enerji Aralığı	4,038	4,035
χ	Elektronegativite	3,714	3,730
Pi	Kimyasal Potansiyel	-3,714	-3,730
ω	Elektrofilik İndeks	0,019	0,019
IP	Nükleofilik İndeks	-0,276	-0,277
S	Moleküler Yumuşaklık	366,746	366,968
η	Moleküler Sertlik	2,019	2,018

Tablo 7. Molekül için hesaplanan termodinamik parametreler.

Parametreler	B3LYP/6-311++G(d,p)	B3PW91/6-311++G(d,p)	HF/6-311++G(d,p)
Sıfır nokta titreşim enerjisi (Kcal/mol)	219,992	220.719	235.698
Toplam enerji (a.u)	1390.655	1390.215	1383.680
Dönme sabitleri (GHz)			
A	0.68707	0.69121	0.70595
B	0.06271	0.06321	0.06319
C	0.06031	0.06074	0.06095
Entropi: S (cal/molK)			
Dönme	43.367	43.367	43.367
Ötelenme	36.068	36.047	36.023
Titreşim	86.613	86.628	81.869
Toplam	166.048	166.043	161.259
Termal Enerji: E(Kcal/mol)			
Dönme	0.889	0.889	0.889
Ötelenme	0.889	0.889	0.889
Titreşim	232.552	233.490	247.715
Toplam	234.552	235.268	249.492
Termal Kapasite: CV(Cal/Mol-Kelvin)			
Dönme	2.981	2.981	2.981
Ötelenme	2.981	2.981	2.981
Titreşim	82.231	82.091	76.512
Toplam	88.193	88.053	82.474

3.5. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektral Analiz

5-(Dietilamino)-2-[[[(2-merkapt-*I*H-benzo[*d*]imidazol-5-il)imino]metil]fenol bileşiğinin ¹H- ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri optimize yapı üzerinden iki farklı çözücü ortamında (DMSO ve CCl₄ içerisinde) teorik olarak hesaplanmış ve Tablo 8.'de deneysel değerlerle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. ¹H kimyasal kayma değerleri TMS'ye göre B3LYP/B3PW91/HF 6-311++G(d,p) temel setiyle elde edilen sonuçlar 1.15-7.20 ppm aralığında

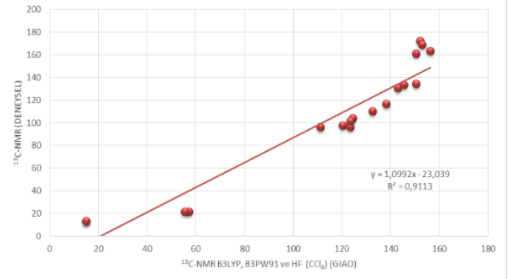
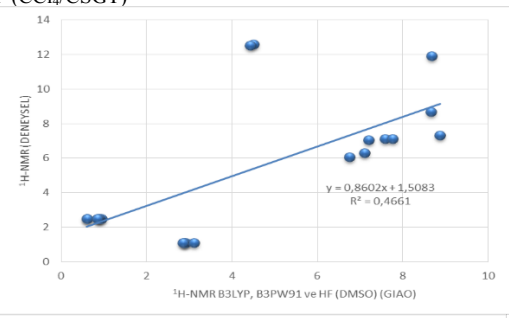
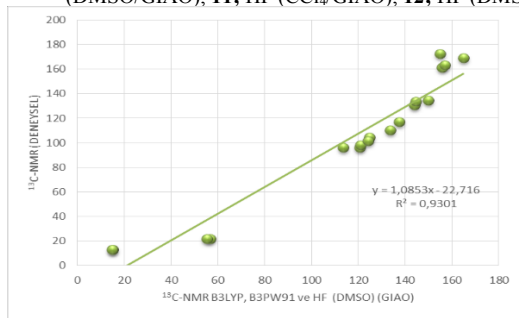
hesaplanırken deneysel değerler ise 1.10-12.59 ppm aralığında görülmüştür. Benzimidazol halkasındaki aromatik protonların kimyasal kayma değerleri sırasıyla 6.05-7.32 ppm aralığında gözlenirken, N=CH protonu; 8.68 ppm'de, NH protonu; 11.90 ppm'de, OH protonu; 12.54 ppm'de ve SH protonu ise 12.59 ppm'de gözlenmiştir. ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri 13.00-172.44 ppm aralığında deneysel olarak gözlemlenirken karbonlara ait kimyasal kayma değerler B3LYP, B3PW91 ve HF metotları ile 6-311++G(d,p) temel setiyle sırasıyla her iki

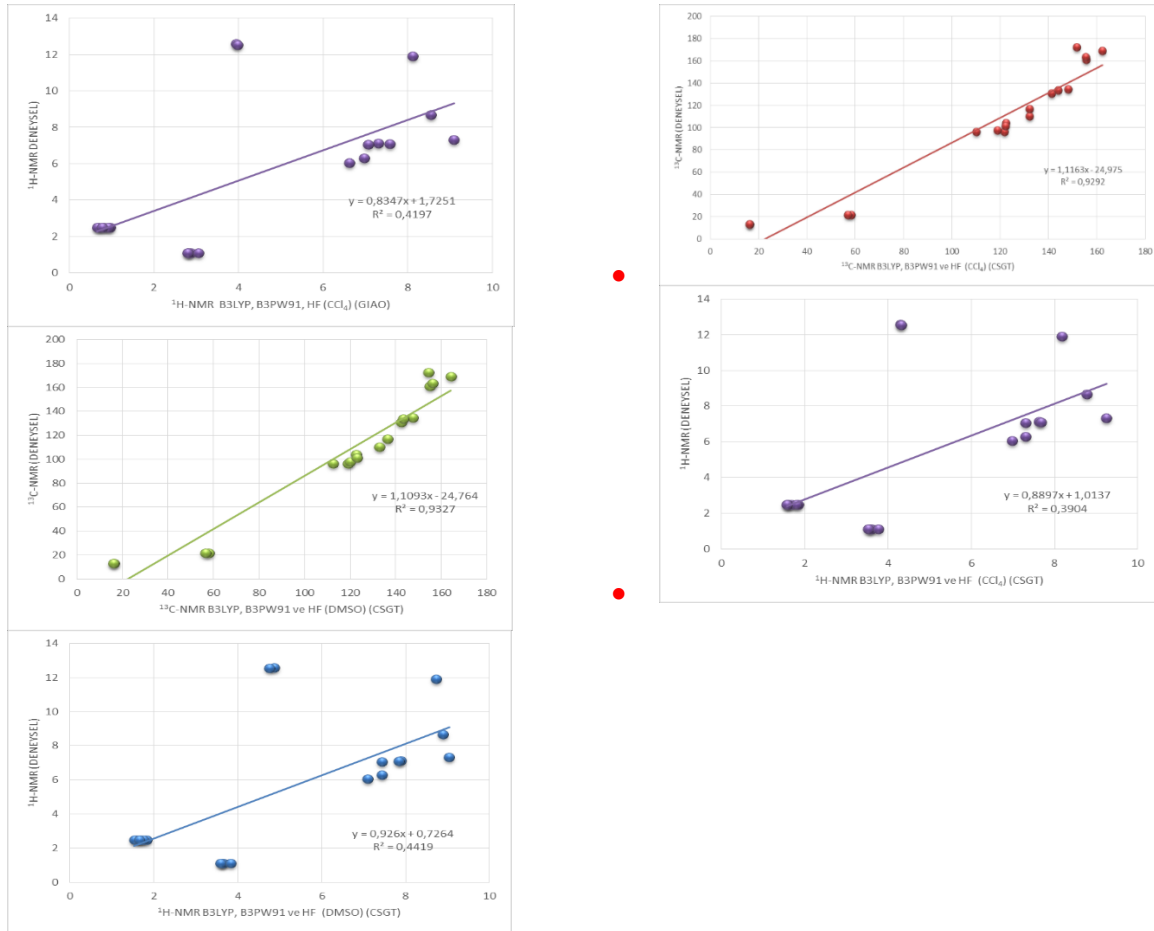
çözücü içerisinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bileşikteki aromatik karbon (C) atomları 96.34-134.52 ppm aralığında olduğu görülmüştür. Deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri ile teorik sonuçlar arasındaki uyumu tespit etmek için R^2 (ortalama karesel hata) değerleri hesaplanmıştır. ^{13}C -NMR ve ^1H -

NMR kimyasal kayma değerleri, deneysel sonuçlarla birlikte Tablo 8.'de verilmiştir. İki farklı metot (GIAO ve CGST) ve iki farklı çözücü ortamında (DMSO ve CCl_4) hesaplanmış değerler tabloya geçirilmiş ve her bir yöntem ve çözücü ortamı için R^2 değerleri grafiklerle birlikte çizilmiştir (Şekil 6.).

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C1	172,44	154,78	152,04	154,27	151,73	148,86	146,16	148,36	145,86	145,96	142,02	144,77	142,02
C2	134,52	149,80	150,43	147,55	148,06	144,53	145,19	142,18	142,72	134,46	132,84	132,14	132,84
C3	130,84	144,04	143,02	142,30	141,33	138,79	137,7	136,95	135,98	131,78	128,89	129,81	128,89
C4	96,34	113,52	111,12	112,41	110,15	109,88	107,54	108,71	106,45	101,52	98,26	100,46	98,26
C5	110,27	133,57	132,57	132,98	132,06	129,25	128,26	128,62	127,72	122,68	121,08	122,00	121,08
C6	116,84	137,38	138,27	136,39	132,25	132,12	133,01	131,24	132,11	121,40	121,66	120,76	121,66
C7	96,34	120,63	123,50	118,94	121,84	116,89	119,82	115,21	118,08	112,46	113,77	110,92	113,77
C8	169,01	164,85	152,95	164,18	162,33	161,23	159,39	160,56	158,98	155,38	152,56	154,92	152,56
C9	133,62	144,66	145,44	143,32	144,08	139,39	140,19	138,12	138,89	129,23	128,82	127,92	128,82
C10	161,09	155,86	150,48	154,94	155,61	150,60	151,16	149,60	150,21	141,43	141,22	140,42	141,22
C11	104,19	124,78	124,53	122,66	122,45	120,59	120,32	118,49	118,24	111,12	109,04	109,27	109,04
C12	163,44	157,02	156,28	156,22	155,46	151,95	151,19	151,27	150,49	143,50	142,47	143,07	142,47
C13	97,87	121,05	120,22	119,84	118,93	117,02	116,13	115,82	114,95	108,73	106,88	107,75	105,88
C14	101,32	124,21	123,50	122,84	122,26	120,44	119,83	118,99	118,42	115,86	114,25	114,75	114,25
C15	21,54	56,82	57,12	58,14	58,44	52,08	52,39	53,38	53,69	35,90	37,93	37,61	37,93
C16	13,00	15,02	15,04	16,29	16,32	11,33	11,36	12,51	12,55	2,66	4,17	4,14	4,17
C17	21,54	55,22	55,54	56,65	56,97	50,28	50,62	51,65	51,98	35,73	37,75	37,44	37,75
C18	13,00	14,87	14,88	16,20	16,22	11,26	11,28	12,39	12,43	2,63	4,16	4,12	4,16
H19	11,90	8,68	8,12	8,73	8,18	8,82	8,25	8,83	8,27	7,82	7,32	7,91	7,32
H20	12,59	4,51	3,94	4,86	4,30	4,65	4,07	4,98	4,41	4,02	3,90	4,51	3,90
H21	7,12	7,58	7,31	7,89	7,63	7,73	7,46	8,03	7,76	7,37	7,29	8,99	7,29
H22	7,10	7,76	7,57	7,84	7,67	7,93	7,74	8,01	7,87	7,53	7,43	7,64	7,43
H23	7,32	8,87	9,09	9,04	9,25	9,03	9,24	9,19	9,40	8,78	9,22	7,58	9,22
H24	8,68	8,66	8,54	8,88	8,77	8,78	8,65	9,00	8,89	8,18	8,23	8,38	8,23
H25	6,05	6,75	6,62	7,10	6,98	6,86	6,72	7,23	7,10	6,46	6,69	6,81	6,69
H26	7,05	7,20	7,07	7,44	7,31	7,38	7,25	7,62	7,49	6,68	6,87	7,03	6,87
H27	6,29	7,11	6,97	7,43	7,30	7,27	7,12	7,59	7,44	6,90	7,10	7,25	7,10
H28	1,10	2,92	2,87	3,65	3,60	2,99	2,94	3,72	3,67	2,15	2,83	2,90	2,98
H29	1,10	2,88	2,81	3,63	3,57	2,99	2,92	3,75	3,68	2,07	2,79	2,86	2,79
H30	2,48	0,95	0,96	1,83	1,85	1,02	1,03	1,91	1,92	0,47	1,42	1,40	1,42
H31	2,48	0,60	0,70	1,59	1,68	0,65	0,76	1,68	1,77	0,40	1,20	1,10	1,20
H32	2,48	0,89	0,82	1,68	1,61	0,95	0,88	1,75	1,68	0,36	1,11	1,19	1,11
H33	1,10	2,85	2,79	3,59	3,53	2,94	2,88	3,70	3,64	2,06	2,79	2,85	2,79
H34	1,10	3,11	3,05	3,83	3,77	3,21	3,15	3,94	3,88	2,17	2,84	2,91	2,83
H35	2,48	0,60	0,66	1,53	1,59	0,68	0,75	1,63	1,70	0,35	1,08	1,01	1,08
H36	2,48	0,88	0,92	1,75	1,79	0,95	0,99	1,83	1,86	0,42	1,38	1,34	1,38
H37	2,48	0,85	0,77	1,65	1,57	0,93	0,88	1,72	1,63	0,37	1,07	1,16	1,07
H38	12,54	4,42	3,98	4,76	4,32	4,51	4,07	3,88	4,43	3,61	3,58	4,01	3,58

- 1; Deneysel, 2; B3LYP (DMSO/GIAO), 3; B3LYP (CCl_4 /GIAO), 4; B3LYP (DMSO/CGST), 5; B3LYP (CCl_4 /CGST), 6; B3PW91 (DMSO/GIAO), 7; B3PW91 (CCl_4 /GIAO), 8; B3PW91 (DMSO/CGST), 9; B3PW91 (CCl_4 /CGST), 10; HF (DMSO/GIAO), 11; HF (CCl_4 /GIAO), 12; HF (DMSO/CGST), 13; HF (CCl_4 /CGST)





• Şekil 6. Bileşiğin iki farklı çözücü ortamında ki R^2 (ortalama karesel hata) değeri grafikleri (GIAO ve CSGT metodlarına göre)

4. Sonuç ve Tartışma

Bu makalede, yeni 5-(dietilamino)-2-[[((2-merkapt-1*H*-benzo[*d*]imidazol-5-il)imino)metil]fenol (1) bileşiği iyi bir verimlilikle elde edilmiştir. Elde edilen bu yeni bileşiğin yapısı spektroskopik verilerle aydınlatılmıştır. Çalışmada bileşik B3LYP/B3PW91 ve HF 6-311++G(d) baz setleri kullanarak optimize edildikten sonra optimize yapı üzerinden spektroskopik, elektronik ve termodinamik özellikleri ileri hesaplama teknikleri ile hesaplanmıştır. Molekülün $\nu(\text{O-H})$ gerilimine ait pik 3267 cm^{-1} , $\nu(\text{N-H})$ gerilimine ait pik 3137 cm^{-1} 'de, $\nu(\text{S-H})$ gerilimine ait pik 2590 cm^{-1} 'de ve aromatik halkaya ait eğilme titreşimleri 762-892 cm^{-1} 'de olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte Schiff bazının oluşumunu gösteren CH=N- gerilme titreşimi deneysel olarak 1603-1591 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu sonuç hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini

göstermektedir. Molekülün titreşim frekans değerleri gaz ortamında hesaplanmış ve deneysel değerlerle arasındaki ilişki hesaplanmıştır. Titreşim frekansları için hesaplanan Pearson korelasyon katsayıları; 0.9929 (B3LYP), 0.9934 (B3PW91) ve 0.9898 (HF) olduğu gözlenmiştir. En iyi sonucun B3PW91 metoduyla elde edilen değerler olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin deneysel ve hesapsal titreşim frekanslarından karakteristik bazı piklere ait titreşim bantları hem beklenen değerlerle hem de kendi aralarında oldukça uyumlu sonuçlar olduğu gözlenmiştir. Deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplanan değerlerle uyumuna bakıldığında en iyi R^2 değerinin ^{13}C -NMR'da DMSO çözücüsü ortamında daha iyi olduğu gözlenmiştir. ^1H -NMR Kimyasal kayma değerleri incelendiğinde lineer korelasyondan sapmalar gözlenmiştir. 5-(Dietilamino)-2-[[((2-merkapt-1*H*-benzo[*d*]imidazol-5-

il)imino)metil]fenol bileşiğinde asidik protonların varlığı Pearson korelasyonunda sapmaların olmasına neden olmuştur. Bununla birlikte molekülün MEP haritasında kırmızı alanlar negatif bölgeleri ve elektrofilik reaksiyonlara karşı ilgili alanları gösterirken ve mavi ve yeşil alanlar ise pozitif bölgeleri ve nükleofilik reaksiyonlara karşı ilgili olan alanları göstermektedir. Bileşikte ki O43 ve N41 atomlarının olduğu bölgelerde elektron yoğunluğunun fazla olduğu, S44-H20, O43-H38 ve N39-H19 bölgelerde ise elektron yoğunluğunun az olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğe ait HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkları; B3LYP/6-311++G(d,p); 4.038 eV ve B3PW91/6-311++G(d,p); 4.035 eV olarak hesaplanmış elde edilen sonuçlar molekülün kararlı olduğunu göstermiştir.

5. Kaynaklar

- Akyıldırım O., Faruk Kardaş, F., Murat Beytur, M., Haydar Yüksek, H., Necip Atar, N., Mehmet Lütfi Yola, M.L. 2017. "Palladium nanoparticles functionalized graphene quantum dots with molecularly imprinted polymer for electrochemical analysis of citrinin", *Journal of Molecular Liquids*, 243, 677–681.
- Al Zoubi, W., Al Mohanna, N. 2014. "Membrane sensors based on Schiff bases aschelating ionophores –A review", *Spectrochimica Acta Part A*, 132, 854–870.
- Arya, A., Mishra, V., Chundawat, T.S. 2019. Green synthesis of silver nanoparticles from green algae (*Botryococcus braunii*) and its catalytic behavior for the synthesis of benzimidazoles", *Chemical Data Collections*, 20, 100190.
- Banerjee, S., Chakravarty, A.R. 2015. "Metal complexes of curcumin for cellular imaging, targeting, and photoinduced anticancer activity", *Accounts of Chemical Research*, 48(7), 2075–2083.
- Barwiolek, M., Wojtczak, A., Kozakiewicz, A., Babinska, M., Tafelska-Kaczmarek, A., Larsen, E., Szlyk, E. 2019. "The synthesis, characterization and fluorescence properties of new benzimidazole derivatives", *Journal of Luminescence*, 211, 88–95.
- Becke, A.D. 1988. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical review A: General physics*, 38(6), 3098–3100.
- Becke, A.D. 1993. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange". *The Journal of Chemical Physics*, 98, 372–377.
- Beytur, M., Kardaş, F., Akyıldırım, O., Özkan, A., Bankoğlu, B., Yüksek, H., Mehmet Lütfi Yola, M.L., Atar, N., 2018. "A highly selective and sensitive voltammetric sensor with molecularly imprinted polymer based silver@gold nanoparticles/ionic liquid modified glassy carbon electrode for determination of ceftizoxime" *Journal of Molecular Liquids* 251, 212–217.
- Bing, Q., Wang, L., Li, D., Wang, G. 2018. "A new high selective and sensitive turn-on fluorescent and ratiometric absorption chemosensor for Cu²⁺ based on benzimidazole in aqueous solution and its application in live cell", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202, 305–313.
- Cheeseman, J.R., Trucks, G.W., Keith T.A., and Frisch, M.J. 1996. "A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors," *The Journal of Chemical Physics*, 104, 5497–509.
- Cheng, J.H., Gou, F., Zhang, X.H., Shen, G.Y., Zhou, X.G., Xiang, H.F. 2016. "A class of multi responsive colorimetric and fluorescent pH probes via three different reaction mechanisms of salen complexes: a selective and accurate pH measurement", *Inorganic Chemistry*, 55, 9221–9229.
- Celik, I., Ayhan-Kılıcgil, G., Guven, B., Zümra Kara, Z., Gurkan-Alp, A.S., Arzu Karayel, A., Arzu Onay-Besikci, A. 2019.

- “Design, synthesis and docking studies of benzimidazole derivatives as potential EGFR inhibitors”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 173, 240-249.
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J. 2009. GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS.
- Dubey, R., Yerrasani, R., Karunakar M., Singh, A. K., Gupta R., Ganesan, V., Rao, T.R. 2017. “Benzimidazole based mesogenic Schiff-bases: Synthesis and characterization” *Journal of Molecular Liquids*, 240, 106–114.
- Fleming, I. 1991. “Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions”, 249.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, et al. (2011). “Computer Theoretical Chemistry” Wallingford CT, 93-101.
- Ghosh, P., Chowdhury, A.R., Saha, S.K., Ghosh, M., Pal, M., Murmu, N.C., Banerjee, P. 2015. “Synthesis and characterization of redox non-innocent cobalt (III) complexes of a O,N,O donor ligand: Radical generation, semi-conductivity, antibacterial and anticancer activities”, *Inorganica Chimica Acta*, 1(429), 99–108.
- Goh, H., Ko, Y.G., Nam, T.K., Singh, A., Singh, N., Jang, D.O. 2016. “A benzimidazole-based fluorescent chemosensor for Cu²⁺ recognition and its complex for sensing H₂PO₄⁻ by a Cu²⁺ displacement approach in aqueous media”, *Tetrahedron Letters*, 57, 4435–4439.
- Gozelle, M., Kılıç Süloğlu A., Selmanoğlu, G., Ramazanoğlu, N., Açıık, L., Gümüş, F., “Studies on the synthesis, characterization, cytotoxic activities and plasmid DNA binding of platinum(II) complexes having 2-substituted benzimidazole ligands”, *Polyhedron*, 161, 298–308.
- Gökçe H., Öztürk, N., Kazıcı, M., Yörür Göreci Ç., Güneş, S. 2017. “Structural, spectroscopic, electronic, nonlinear optical and thermodynamic properties of a synthesized Schiff base compound: A combined experimental and theoretical approach”, *Journal of Molecular Structure*, 1136, 288-302.
- Guo, P., Liu, L.J., Shi Q., Yin C.Y., Shi X.F. 2017. “A rhodamine 6G derived Schiff base as a fluorescent and colorimetric probe for pH detection and its crystal structure”, *Journal of Molecular Structure*, 1130, 150–155.
- Halder, S., Bhattacharjee, A., Roy, A., Chatterjee, S., Roy, P. 2016. “Chromogenic and fluorescence sensing of pH with a Schiff-base molecule”, *RSC Advances*, 6, 39118–39124.
- Horaka, E., Kassala, P., Hranjecb, M., Steinberga, I. M. 2018. “Benzimidazole functionalised Schiff bases: Novel pH sensitive fluorescence turn-on chromoionophores for ion-selective optodes”, *Sensors and Actuators B*, 258, 415–423.
- Jamróz, M.H., 2004. “Vibrational energy distribution analysis: VEDA4 program”, Warsaw.
- Javidparvar, A.A., Naderi, R., Ramezanzadeh, B. 2019. “Designing a potent anti-corrosion system based on graphene oxide nanosheets non-covalently modified with cerium/benzimidazole for selective delivery of corrosion inhibitors on steel in NaCl media” *Journal of Molecular Liquids*, 284, 415–430.
- Keith, T.A., Bader, R.F.W. 1992. “Calculation of magnetic response properties using atoms in molecules,” *Chemical Physics Letters*, 194, 1-8.
- Keith T.A. and Bader R.F.W. 1993. “Calculation of magnetic response properties using a continuous set of gauge

- transformations”, *Chemical Physics Letters*, 210, 223-31.
- King, A.P., Gellineau, H.A., Ahn, J.E., MacMillan, S.N., Wilson, J.J. 2017. “Bis (thiosemicarbazone) complexes of cobalt (III) synthesis, characterization, and anticancer potential”, *Inorganic Chemistry*, 56 (11), 6609–6623.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. 1988. “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Physical Review*, 37, 785-789.
- Li, J., Hu, Q., Yu, X., Zeng, Y., Cao, C., Liu, X., Guo, J., Pan, Z. 2011. “A novel rhodaminebenzimidazole conjugate as a highly selective turn-on fluorescent probe for Fe³⁺”, *Journal of Fluorescence*, 21, 2005-2013.
- Liang, M., Chen, J. 2013. “Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells”, *Chemical Society Reviews*, 42, 3453-3488.
- Menteşe, E., Emirik, M., Sokmen, B.B. 2019. “Design, molecular docking and synthesis of novel 5,6-dichloro-2-methyl-1*H*-benzimidazole derivatives as potential urease enzyme inhibitors”, *Bioorganic Chemistry*, 86, 151-158.
- Mulliken, R.S. 1955. “Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions”, *The Journal of Chemical Physics*, 23, 1833–1840.
- Mohapatra, R.K., Sarangi A.K., Azam M., El-ajaily, M.M., Kudrat-E-Zahan M., Patjoshi, S.B., Dash D.C. 2019. “Synthesis, structural investigations, DFT, molecular docking and antifungal studies of transition metal complexes with benzothiazole based Schiff base ligands”, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 65-75.
- Peng, X.M., Cai, G.X., Zhou, C.H. 2013. “Recent developments in azole compounds as antibacterial and antifungal agents”, *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 13, 1963–2010.
- Perdew, J. P. 1986a. “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas” *Physical Review B*, 33, 8822. (b) Perdew, J. P. 1986b *Physical Review B*, 34, 7406.
- Perdew, J. P. and Wang, Y. 1992. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B*, 45, 13244.
- Prasad, P., Khan, I., Kondaiah, P., Chakravarty, A.R. 2013. “Mitochondria-targeting oxidovanadium (IV) complex as a near-IR light photocytotoxic agent”, *Chemistry: A European Journal*, 19, 17445–17455.
- Qin, W.L., Long, S., Panunzio, M., Biondi, S. 2013. “Schiff bases: a short survey on an evergreen chemistry tool”, *Molecules*, 18, 12264–12289.
- Rajarajeswari, C., Loganathan, R., Palaniandavar, M., Suresh, E., Riyasdeend, A., Akbarsha, M.A. 2013. “Copper(II) complexes with 2NO and 3N donor ligands: synthesis, structures and chemical nuclease and anticancer activities”, *Dalton Transactions*, 42, 8347–8363.
- Ramezani, S., Pordel, M., Davoodnia, A. 2019. “Synthesis, characterization and quantum-chemical investigations of new fluorescent heterocyclic Schiff-base ligands and their cobalt(II) complexes”, *Inorganica Chimica Acta*, 484, 450–456.
- Senapak, W., Saeeng, R., Jaratjaroonphong, J., Promarak, V., Sirion, U. 2019. “Metal-free selective synthesis of 2-substituted benzimidazoles catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid: Convenient access to one-pot synthesis of *N*-alkylated 1,2-disubstituted benzimidazoles”, *Tetrahedron*, Inpress.

- Sethi, R., Ahuja, M. 2016. "Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt complex of 2-pyrazoline with pyridinyl moiety", *International Journal of PharmTech Research*, 9(1), 35–40.
- Sharma, P., Gupta, N., Kaur, S., Kaur, S., Ohri, P., Parihar, P.D., Bhalla, V., Kumar, M. 2019. "Imaging of lysosomal activity using naphthalimide-benzimidazole based fluorescent probe in living cells", *Sensors & Actuators: B. Chemical* 286, 451–459.
- Singh, U., Malla, A.M., Bhat, I.A., Ahmad, A., Bukhari, M.N., Bhat, S., Anayutullah, S., Hashmi, A.A. 2016. "Synthesis, molecular docking and evaluation of antifungal activity of Ni (II), Co (II) and Cu (II) complexes of porphyrin core macromolecular ligand", *Microbial Pathogenesis*, 93, 172–179.
- 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.
- Suman, G.R., Bubbly, S.G., Gudennavar, S.B., Muthu, S., Roopashree, B., Gayatri, V., Nanje Gowda, N.M. "Structural investigation, spectroscopic and energy level studies of Schiff base: 2-[(30-N-salicylidene)phenyl]benzimidazole] using experimental and DFT methods", *Journal of Molecular Structure*, 1139, 247-254.
- Song, W.J., Cheng J.P., Jiang, D.H., Guo, L., Cai, M.F., Yang, H.B., Lin Q.Y.U. 2014. "Synthesis, interaction with DNA and antiproliferative activities of two novel Cu(II) complexes with Schiff base of benzimidazole" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 70–76.
- Tajika, S., Tahera, M.A., Beitollahi, H. 2014. "Mangiferin DNA biosensor using double-stranded DNA modified pencil graphite electrode based on guanine and adenine signals", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 720-721, 134–138.
- Tajika, S., Tahera, M.A., Beitollahi, H., Mahani, M.T. 2015. "Electrochemical determination of the anticancer drug taxol at a ds-DNA modified pencil-graphite electrode and its application as a label-free electrochemical biosensor", *Talanta*, 134, 60–64.
- Vlasenko, V.G., Garnovskii, D.A., Aleksandrov, G.G., Makarova, N.I., Levchenkov, S.I., Trigub, A.L., Zubavichus Y.V., Uraev, A.I., Koshchienko Y.V., Burlov, A.S. 2017. "Mixed ligand metal-complexes of tridentate N,N,S pyrazole containing Schiff base and 2-amino-1-ethylbenzimidazole: Synthesis, structure, spectroscopic studies and quantum-chemical calculations", *Polyhedron*, 133, 245–256 .
- Wolinski, K., Hilton, J.F., Pulay, P. 1990. "Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations," *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8251-60.
- Yerrasani R., Karunakar, M., Dubey, R., Singh A.K., Rao T.R. 2017. "Thermal, optical and Photophysical behaviour of some Mesogenic Benzimidazole-based Schiff-bases" *Journal of Molecular Liquids*, 248, 214–218.
- Yan L.Q., Qing T.T., Li R.J., Wang Z.W., Qi Z.J. 2016. "Synthesis and optical properties of aggregation-induced emission (AIE) molecules based on the ESIPT mechanism as pH- and Zn²⁺-responsive fluorescent sensors", *RSC Advances*, 6, 63874–63879.