



2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi Investigation of Some Theoretical (Computational) Properties of 2-amino-6-methylpyridine and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine Compounds Using Hyperchem Software

Ümit ÇALIŞIR*

Siirt Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Siirt, Türkiye

<https://orcid.org/0000-0001-7699-2008>

Fatih ÇAKIR

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Balıkesir, Türkiye.

<https://orcid.org/0000-0002-6427-2422>

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi

15/08/2022

Kabul Tarihi

07/09/2022

DOI

10.5281/zenodo.7236656

Özet

Bu çalışma kapsamında biyolojik öneme sahip amin bileşiklerinin bazı teorik (hesapsal) özelliklerinin incelenmesi HyperChem programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, HyperChem programı kullanılarak 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin bağ uzunlukları, elektrostatik potansiyelleri, toplam yük yoğunluğu ve yük dağılımı, bazı enerji parametreleri, HOMO, LUMO, ΔE , iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, elektronik UV spektrumu ve geçiş değerleri gibi birçok parametre hesaplanmıştır. Yarı-deneysel geometrik optimizasyonla hesaplanmış deneysel UV spektrumu ve geçiş değerleri, deneysel UV-VİS spektroskopisiyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerin reaktivitesi ile ilgili önemli bir parametre olan, ΔE değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir (8.8924 ve 8.8330 eV).

Anahtar Kelimeler: 2-amino-4,6-dimetilprimidin, 2-amino-6-metil-pridin, HyperChem, teorik (hesapsal) kimya.

2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi

Research Article

Received

15/08/2022

Accepted

07/09/2022

DOI

10.5281/zenodo.7236656

Abstract

In this study, some theoretical (computational) properties of amine compounds of biological importance were investigated using the HyperChem software. For this purpose, many parameters, such as bond lengths, electrostatic potentials, total charge density, and charge distribution, various energy parameters, HOMO, LUMO, LUMO-HOMO gap (ΔE), ionization potential, electron affinity, electronic UV spectrum, and UV transition values of 2-amino-6-methylpyridine and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine compounds were calculated using the HyperChem software. Theoretical electronic spectra were compared to the experimental UV spectra and transition values were calculated via semi-empirical geometric optimization. It has been observed that the obtained data are compatible with each other. The ΔE values, which is an important parameter in determining the reactivity of compounds, have been found to be quite close to each molecule (8.8924 ve 8.8330 eV).

Keywords: 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine, 2-amino-6-methyl-pyridine, HyperChem, theoretical (computational) chemistry.

1. Giriş

Teorik kimya, kimyanın en temel dallarından birisi olup son yıllarda sentez kimyası başta olmak üzere birçok alanda öncü çalışmaların yapılması amacıyla sık sık kullanılmaktadır. Bir çalışmanın deneysel olarak gerçekleşme olasılığının belirlenmesi, modellenmesi ve elde edilen sonuçlar ışığında canlı yaşamına etki edecek sarf malzemelerin kullanımının yeşil kimyayı destekleyecek şekilde düzenlenmesine olanak sağlaması, deneysel kimyada öncü olarak kullanılmasının başlıca sebepleridir (1).

Pridin ve primidin türevlerini içeren bileşikler, büyük biyolojik öneme sahiptir (2). Bu aromatik bileşiklerin serbest amin grubu içermesi durumunda nükleofilik özellikleri artmakta ve birçok öncü bileşiğin sentezine olanak sağlamaktadır (3–5). 2-amino-6-metil-pridin bileşiğinin yaygın adı 2-amino-pikolin'dir. 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin yaygın adı ise asetilasetonguanidin'dir. 2-amino-6-metil-pridin bileşiği ile gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, bazı kompleks oluşumu çalışmalarında gümüş bağlayıcı ajan olarak kullanıldığı gözlenmiştir (6,7). Ayrıca Gaussian 03 ve Gauss view yazılımı kullanılarak DFT yaklaşımı ve B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak 2-amino-6-metilpiridin bileşiğinin birçok hesapsal parametresi hesaplanarak rapor edilmiştir (8). Bununla beraber teorik infrared spektrumu DFT yöntemi kullanılarak elde edilmiştir (9). 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin aromatik halka içerisinde ve serbest pozisyonda azot atomu içermesi katyonların bağlanması için mükemmel bir ajan olarak kullanımına olanak sağlamıştır. Bu sebeple altın, nikel, bakır, paladyum, platinyum ve rutenyum metal kompleksleri elde edilmiştir (10–15). Bileşiğin diğer biyolojik öneme sahip bileşiklerin sentezinde kullanımı ve kompleksleşme özellikleri Gaussian programı ile bazı teorik verilerinin hesaplanmasını sağlamıştır (16–19). 2-amino-6-metilpridin bileşiği içeren oligonükleotidler, oligonükleotid tedavisi ve biyoteknoloji için potansiyel oluşturan DNA'nın diziye özel tanınması çalışmalarında yüksek seçicilikle hedef çiftin tanınması amacıyla başarıyla kullanılmıştır (20). Ayrıca 2-amino-6-metilpridin bileşiğinin, trombin inhibitörlerinin seçiciliğini arttırmak için orta derecede bazik

grup olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (21). 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin ise bazı sülfametazin türevi antibiyotiklerin ve fungusitlerin biyodegradasyon ile uzaklaştırılması esnasında yan ürün olarak çıktığı rapor edilmiştir (22–26).

Bu çalışma kapsamında, HyperChem Professional 8.0.1 programı ile 2-amino-6-metil-primidin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin bazı teorik hesaplamaları yapılmış, bileşiklerin reaktiviteleri ve nükleofiliklikleri karşılaştırılmıştır. Son olarak bileşiklerin polar bir çözücü içerisinde deneysel UV spektrumu elde edilmiş, teorik UV geçişleri ile kıyaslanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Hesapsal Çalışmalar

Teorik verilerin hesaplanmasında HyperChem Professional 8.0.1 yazılımı ve Intel (R) Core (TM) i3 CPU M380 @ 2.53 GHz işlemci içeren bir bilgisayar kullanılmıştır. Bileşiklerin 2D yapıları HyperChem programında çizilmiştir. İlk olarak, bileşiklerin moleküler mekanik (MM+) tekniği kullanılarak geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak ise yarı-deneysel (semi-empirical, PM3) tekniği kullanılarak geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve en düşük enerjili konformasyon belirlenmiştir. Geometri optimizasyonlarının belirlenmesinde vakum seçeneğinde, Polak-Ribiere algoritması ile sonlanma koşulu olan RMS gradient 0.01 kcal Å⁻¹ mol⁻¹ veya 500 maksimum döngü kullanılmıştır.

PM3 yaklaşımı, hesaplamalı kimyanın 3 numaralı parametrik yöntemine dayanmaktadır ve moleküler yapı kuantum hesaplamaları için yarı deneysel yöntemde dahil edilmiştir. PM3, çok çeşitli moleküler özellikleri simüle edebilen parametrel bir Hamilton'dur (27).

2.2. Deneysel UV Spektrumu

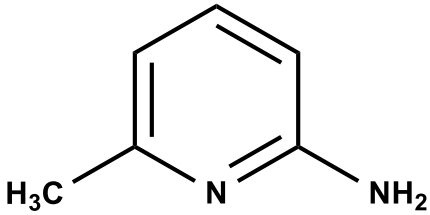
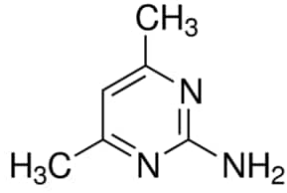
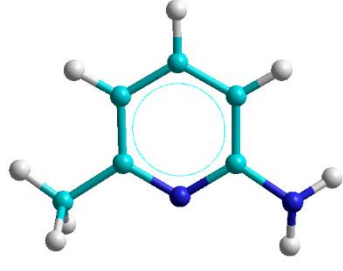
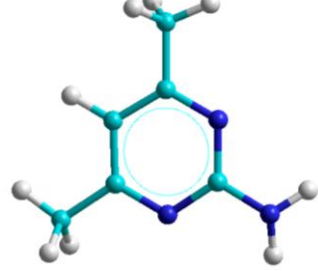
2-amino-6-metil-primidin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin deneysel UV spektrumları Thermo Scientific Evolution 201 marka-model ultraviyole-görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. 2-amino-6-metil-primidin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin ultra saf su içerisinde 10 ppb'lik çözeltileri hazırlanarak 190-350 nm dalgaboyu arasındaki spektrumu alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 1'de verilen, bileşiklerin açık yapıları ChemBioDraw Ultra 12.0 programıyla, 3D gösterimleri ise HyperChem programıyla çizilmiştir.

2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi

Tablo 1. Bileşiklerin açık yapıları ve 3D gösterimi

	2-Amino-6-metil-pridin	2-Amino-4,6-dimetilprimidin
Açık yapıları		
3D gösterimi	 ● C ● N ● H	 ● C ● N ● H

Bileşiklerin HyperChem programıyla ilk olarak moleküler mekanik yöntemleriyle geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sistemin hesaplanan toplam enerji ve gradienti Tablo 2’de verilmiştir. Buna göre, 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin toplam enerjisinin, 2-amino-6-metilpridin bileşiğinin toplam enerjisinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber 2-amino-6-metilpridin bileşiğinin gradienti yaklaşık yedi kat daha büyüktür.

Tablo 2. 2-amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin geometrik optimizasyon (moleküler mekanik) verileri

	Enerji (kcal/mol)	Gradient
2-amino-6-metil-pridin	8.0193	0.006070
2-amino-4,6-dimetilprimidin	9.0306	0.000841

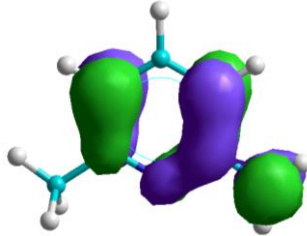
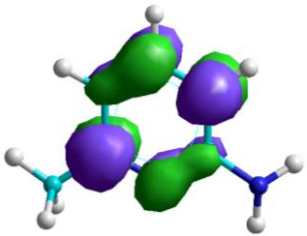
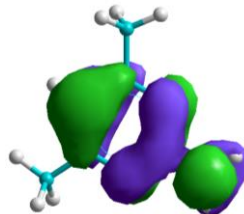
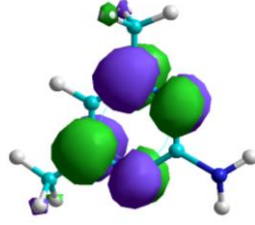
Moleküler mekanik yöntemleri, hesaplama yaparken sistemin elektronlarını ihmal etmektedir. Bu durum nükleofilik bileşiklerin yer aldığı sistemlerde hatalara yol açmaktadır. Nükleofilik bağ oluşumu ve bağ kırılmaları moleküler mekanik yöntemleriyle açıklanamamaktadır (28). Bu sebeple yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemler kullanılmıştır. Yarı-deneysel yöntemde PM3 fonksiyonları kullanılarak hidrojen bağı benzeri moleküller arası etkileşimler de hesaplanmıştır (29). PM3 kullanılarak sistemin toplam enerjisi, bağlanma enerjisi, izole atomik enerjisi, elektronik enerjisi, çekirdek-çekirdek etkileşimi, konfigürasyon etkileşimi (CI), oluşum ısısı, referans konfigürasyon gradienti ve simetrisi (Sym.) hesaplanmıştır (Tablo 3). Her iki bileşikte de net yük sıfır olup CI enerji hesaplanmasında 19 konfigürasyon üzerinde bir etkileşim görülmemiştir. Bileşiklerin toplam enerjileri birbirine yakın olarak

belirlenmiştir. Ancak hem toplam enerji hem de bağlanma enerjisi 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiği için daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Toplam enerji ve bağlanma enerjisinin düşük olması yüksek bağlanma eğilimi sağlamaktadır. Her iki bileşik de düzlemsel olmaları sebebiyle C1 simetriye sahiptir. Bileşiklerin moleküler orbitallerinin (HOMO ve LUMO) enerji seviyeleri olası elektronik geçişler hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca HOMO ve LUMO bileşiğin elektrofilik veya nükleofilik özelliği hakkında bilgi vermektedir. Kimyasal reaktivite için ise LUMO-HOMO aralığı (ΔE) oldukça önemlidir. Düşük ΔE değeri, yüksek reaktivite anlamına gelmektedir. Tablo 4’de HOMO-LUMO orbitalleri ve ΔE değerleri verilmiştir. Burada yeşil renk pozitif değer ve mor renk negatif değeri göstermektedir (30–32).

Tablo 3. 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin geometrik optimizasyonunda (yarı-deneysel) elde edilen veriler

Parametre	2-Amino-6-metilpridin	2-Amino-4,6-dimetilprimidin
Elektron Sayısı	42	48
Çift Eşleşmiş Seviye Sayısı	21	24
Sistemin Yükü	0	0
Toplam Orbital Sayısı	40	45
Toplam Enerji (kcal/mol)	-26722.7178	-30827.9068
Toplam Enerji (a.u.)	-42.5854	-49.1274
Bağlanma Enerjisi (kcal/mol)	-1650.9831	-1819.9592
İzole Atomik Enerji (kcal/mol)	-25071.7347	-29007.9476
Elektronik Enerji (kcal/mol)	-123978.4861	152868.8592
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi (kcal/mol)	97255.7683	122040.9524
CI’da kullanılan Eşleşmiş/Eşleşmemiş Orbital Sayısı	3 / 3	3 / 3
CI Enerji (kcal/mol)	-0.0000000	0.0000000
CI’da Kullanılan Konfigürasyon Sayısı	19	19
Oluşum Isısı (kcal/mol)	17.1729	13.2988
Referans Konfigürasyon Gradienti (kcal/mol/Ang)	0.007235	0.025681
Simetri	C1	C1

Tablo 4. 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin HOMO / LUMO Orbitalleri ve Orbital Simetrisi

Bileşik Adı	HOMO		LUMO		ΔE , eV
	HOMO, eV	Sym.	LUMO, eV	Sym.	
2-amino-6-metil-pridin		21 A		22 A	8.8924
2-amino-4,6-dimetilprimidin		24 A		25 A	8.8330

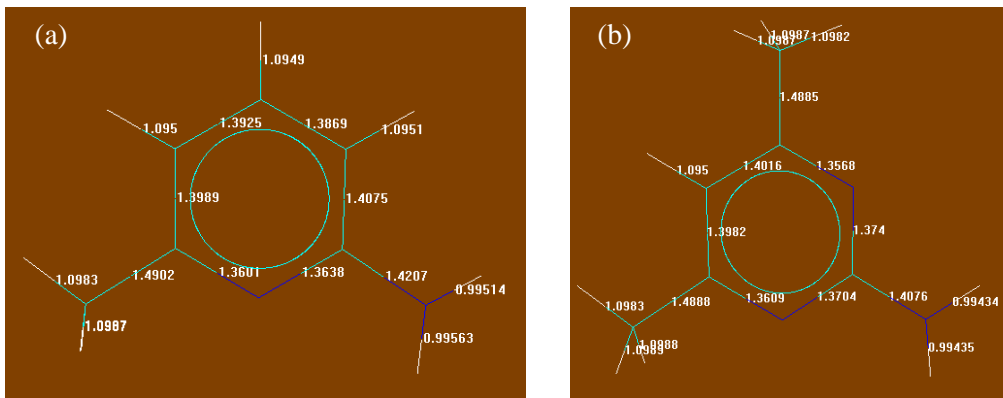
2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi

Tablo 5 incelendiğinde 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin LUMO-HOMO boşluğu (ΔE) sırasıyla 8.8924 eV ve 8.8330 eV olarak hesaplanmıştır. Buna göre 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin daha yüksek reaktiviteye sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca Tablo 4’de yer alan HOMO ve LUMO gösterimleri incelendiğinde yüksek negatif yük sebebiyle bileşiklerin daha çok nükleofil olarak ataklara yatkın olduğu söylenebilir. Ayrıca bileşiklerin en düşük enerjili formlarının moleküler simetrisi incelendiğinde 2-amino-6-metil-pridin bileşiğinin daha düşük simetriye sahip olduğu gözlenmiştir (HOMO için 21 A ve LUMO için 22 A). Bileşiklerin olası iyonlaşma potansiyeli (IP) ve elektron ilgisi (EA) negatif HOMO ve LUMO enerjileri üzerinden Koopmans teoremi kullanılarak belirlenmiştir (33).

Tablo 5. 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin HOMO, LUMO, ΔE , iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisi değerleri

Bileşik Adı	HOMO, eV	LUMO, eV	ΔE , (LUMO-HOMO aralığı)	İyonlaşma Potansiyeli (IP), eV	Elektron İlgisi (EA), eV
2-amino-6-metil-pridin	-8.7738	0.1186	8.8924	-8.7738	0.1186
2-amino-4,6-dimetilprimidin	-8.9853	-0.1519	8.8330	-8.9853	-0.1519

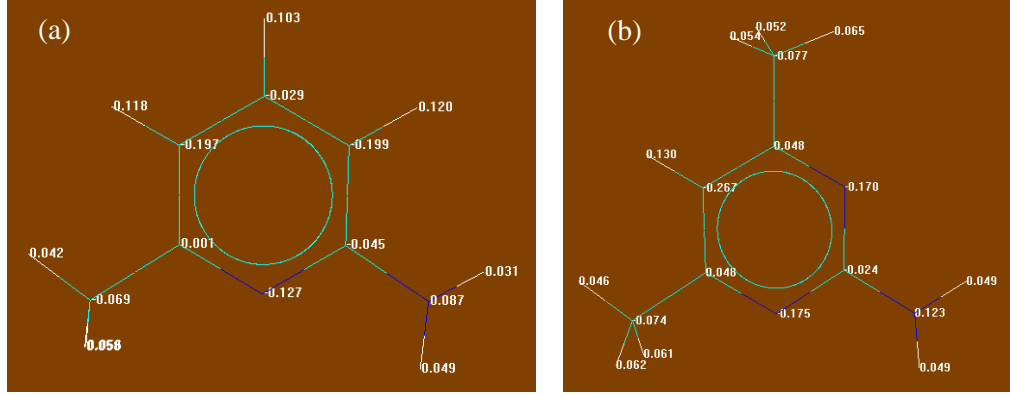
Bağ uzunluklarının artması bileşiğin reaktivitesini azaltmaktadır. 2-amino-6-metil-pridin (Şekil 1-a) ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin (Şekil 1-b) bileşiklerinin bağ uzunlukları incelendiğinde molekül üzerinde yer alan elektronegatif atomların konumu ve sayısı nedeniyle, iki aynı atom arasındaki bağların farklı olduğu gözlenmektedir. 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinde en yüksek bağ uzunluğunun C(sp³)-C(sp²) arasında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca en kısa bağ uzunluğu ise yüksek enerjili N-H bağına aittir.



Şekil 1. 2-amino-6-metil-pridin (a) ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin (b) bileşiklerinin bağ uzunlukları

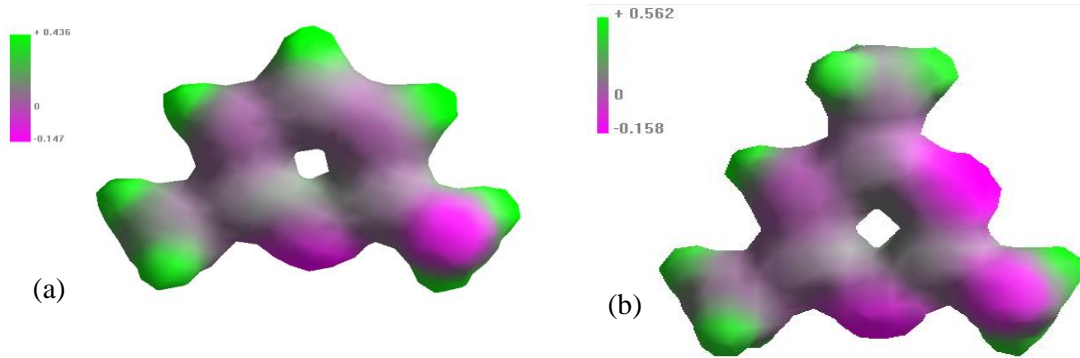
Bileşik üzerinde pozitif ve negatif yüklerin toplandığı bölgelerin haritalanması ile bileşiğin hangi gruplar ile nükleofilik ataklara katılacağı ve hangi konumlardan elektrofilik özellik göstereceği belirlenebilir. 2-amino-6-metil-pridin (Şekil 2-a) bileşiğinin yük dağılımı incelendiğinde negatif yüklerin aromatik halka üzerinde yer alan karbon ve azot atomları üzerinde toplandığı, pozitif yükün ise

yine aromatik halkadaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları üzerinde toplandığı gözlenmiştir. 2-amino-4,6-dimetilprimidin (Şekil 2-b) bileşiğinde ise negatif yüklerin aromatik halka üzerinde yer alan azot atomları üzerinde toplandığı, pozitif yükün ise yine aromatik halkadaki karbon atomlarına bağlı hidrojen atomu üzerinde toplandığı tespit edilmiştir.



Şekil 2. 2-amino-6-metil-primidin (a) ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin (b) bileşiklerinin yük dağılımı

Ayrıca moleküller üzerindeki elektrostatik potansiyel haritası (Şekil 3) pozitif yükün genellikle protonlar üzerinde toplandığını, negatif yükün ise azot atomları ve aromatik halka atomları üzerinde toplandığı gözlenmiştir.



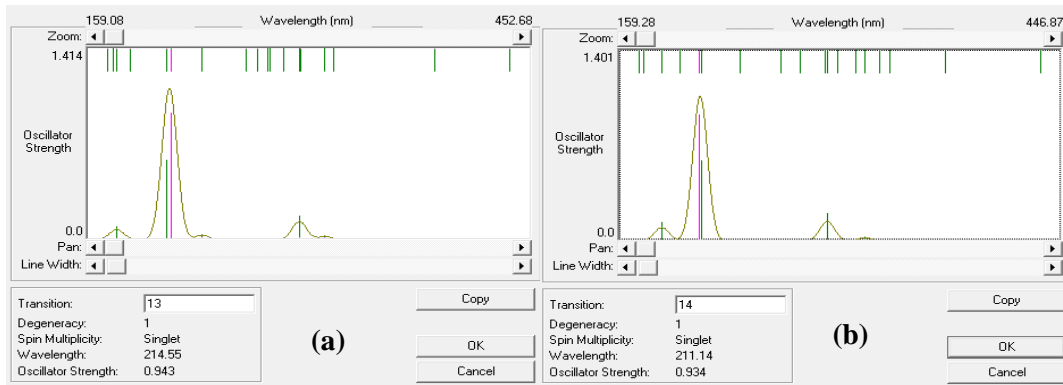
Şekil 3. 2-amino-6-metil-primidin (a) ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin (b) bileşiklerinin elektrostatik potansiyeli

Bileşiklerin HyperChem programı kullanılarak konfigürasyon etkileşimi enerjisi (CI enerji) hesaplandıktan sonra elektronik UV spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4). Elde edilen elektronik UV spektrumu için UV spektrum geçiş değerleri Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir. Ayrıca bileşiklerin saf su içerisinde hazırlanan çözeltilerinin dalga boyu taraması UV-VİS spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5). Amin bileşiklerinin su içerisindeki yüksek çözünürlükleri ve UV-VIS taramalarında suyun homojen çözelti oluşturması sayesinde anlık dalgalanmaların önüne geçilmesi amacıyla su çözücü olarak seçilmiştir. Bileşiklerin σ bağları, n elektronları ve π bağları içermesi sebebiyle enerji düzeyleri arasındaki geçişler bir seçim kuralına göre gerçekleşmiştir. Bu σ , n ve π

2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi

orbitalerde bulunan elektronlar uyarılarak σ^* ve π^* orbitallerine geçecektir. Genel olarak çift bağ içeren sistemlerde en düşük enerjili geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Bu geçişler konjuge sistemlerde daha düşük enerjiye (uzun dalgaboyuna) kayar. Polar bir çözücü içerisinde alınan spektrumda daha düşük enerjiye kaymalar gerçekleşir ve batokromik (kırmızıya) kayma olarak adlandırılır. Ancak heteroatom içeren sistemlerde düşük enerjilerde gözlenen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olup şiddeti daha düşüktür (34). Polar bir çözücü içerisinde alınan spektrumda daha yüksek enerjiye kaymalar gerçekleşir ve hipsokromik (maviye) kayma olarak adlandırılır (35). Buna göre polar bir çözücü olan saf su içerisinde dalgaboyu taraması yapılan bileşiklerin spektrumlarında elektronik spektruma göre ufak kaymalar gözlenmiştir.

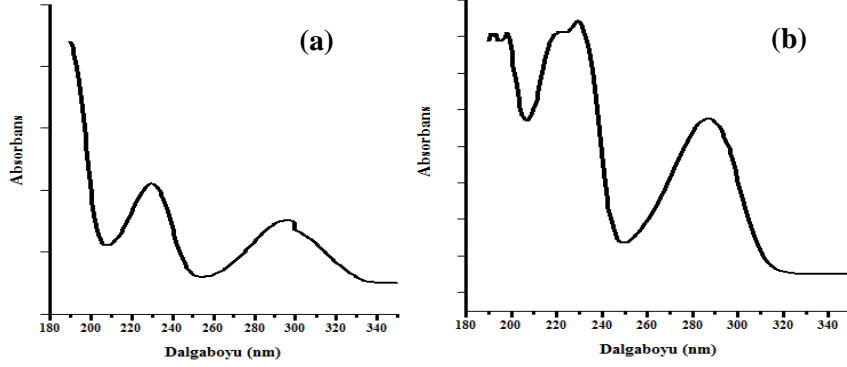
2-amino-6-metil-pridin bileşiğinin elektronik spektrumu (Şekil 4-a) incelendiğinde 178, 214, 299 ve 316 nm'de absorpsiyon bantları hesaplanmıştır. Bu bantlardan 214 nm'de gözlenen en şiddetli bant aromatik halka üzerindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile gerçekleşmektedir. Ayrıca 299 nm'de $-\text{NH}_2$ grubunun geçişleri $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olup daha düşük şiddete sahiptir. Deneysel UV spektrumunda (Şekil 5-a) ise 190, 208, 230, 254 ve 295 nm'de absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Polar bir çözücü içerisinde deneysel UV spektrumu kaydedildiğinden $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin daha yüksek dalgaboyuna kayması ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin de daha düşük dalgaboyuna kayması beklenmektedir. Bu bilgiler ışığında deneysel UV spektrumunda 230 nm'de (hesaplanan 214 nm) aromatik halkada $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin gerçekleştiği söylenebilir. Oldukça polar bir çözücü olan su içerisinde spektrum kaydedildiğinden çözücünden kaynaklı kırmızıya kayma (batokromik etki) gözlenmiştir. Ayrıca polar bir çözücü içerisinde alınan deneysel spektrumda düşük şiddete sahip $-\text{NH}_2$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin 295 nm'de (hesaplanan 299 nm) tespit edilmiştir. Bu küçük dalgaboyuna kaymanın sebebi çözücünden kaynaklanan maviye kaymadan (hipsokromik etki) kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 2-amino-6-metil-pridin (a) ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin (b) bileşiklerinin elektronik spektrumları

2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin elektronik spektrumu (Şekil 4-b) incelendiğinde 187, 211, 295 ve 319 nm'de absorpsiyon bantları hesaplanmıştır. Bu bantlardan 211 nm'de gözlenen şiddeti en yüksek olan bant, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olup aromatik halka üzerindeki bağlar sayesinde gerçekleşmektedir. Ayrıca 295 nm'de düşük şiddete sahip $-\text{NH}_2$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri mevcuttur. Deneysel UV spektrumunda (Şekil 5-b) ise 191, 194, 198, 207, 229, 249 ve 287 nm'de absorpsiyon

bantları gözlenmiştir. 2-amino-6-metil-ridin bileşiğinde olduğu gibi polar bir çözücü olan su içerisinde deneysel UV spektrumu kaydedildiğinden, aromatik halkada $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin daha yüksek dalgaboyuna (229 nm) kaydığı ve $-\text{NH}_2$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin de daha düşük dalgaboyuna (287 nm) kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 5. 2-amino-6-metil-ridin (a) ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin (b) bileşiklerinin deneysel UV spektrumları

Elektronik UV spektrumu geçiş değerleri, deneysel UV spektrumu değerleri ile karşılaştırılırken osilatör gücünün sıfırdan farklı olduğu durumlarda geçişlerin olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 6. 2-Amino-6-methylpyridine UV spektrum geçiş değerleri

No	Geçiş (Uyarma) Enerjisi	Geçiş Türü	Osilatör Gücü	HOMO ve LUMO Orbitaleri
1	439.3 nm / 22761.5 cm ⁻¹	1 → 2 Spin S	0.0000	21 --> 22 21 --> 23
2	389.7 nm / 25660.5 cm ⁻¹	1 → 3 Spin S	0.0000	21 --> 22 21 --> 23
3	322.5 nm / 31004.6 cm ⁻¹	1 → 4 Spin S	0.0000	20 --> 22 20 --> 23
4	316.3 nm / 31612.1 cm ⁻¹	1 → 5 Spin S	0.0321	21 --> 22 20 --> 23
5	300.3 nm / 33298.0 cm ⁻¹	1 → 6 Spin S	0.0000	19 --> 22 19 --> 23
6	299.5 nm / 33384.9 cm ⁻¹	1 -> 7 Spin S	0.1800	21 --> 23
7	289.3 nm / 34564.6 cm ⁻¹	1 -> 8 Spin S	0.0000	20 --> 22 20 --> 23
8	280.3 nm / 35674.8 cm ⁻¹	1 -> 9 Spin S	0.0121	19 --> 22 19 --> 23
9	278.9 nm / 35858.8 cm ⁻¹	1 -> 10 Spin S	0.0000	19 --> 22 19 --> 23
10	272.1 nm / 36750.4 cm ⁻¹	1 -> 11 Spin S	0.0006	19 --> 22 19 --> 23
11	264.5 nm / 37811.9 cm ⁻¹	1 -> 12 Spin S	0.0000	21 --> 24
12	235.1 nm / 42537.1 cm ⁻¹	1 -> 13 Spin S	0.0378	21 --> 24
13	214.6 nm / 46608.8 cm ⁻¹	1 -> 14 Spin S	0.9427	20 --> 22
14	211.3 nm / 47324.3 cm ⁻¹	1 -> 15 Spin S	0.5954	20 --> 23
15	187.6 nm / 53292.4 cm ⁻¹	1 -> 16 Spin S	0.0000	19 --> 24
16	178.0 nm / 56172.4 cm ⁻¹	1 -> 17 Spin S	0.0992	19 --> 24
17	176.4 nm / 56679.9 cm ⁻¹	1 -> 18 Spin S	0.0000	20 --> 24
18	172.4 nm / 57996.0 cm ⁻¹	1 -> 19 Spin S	0.0025	20 --> 24

2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi

Hesapsal olarak elde edilen verilere göre hangi HOMO orbitalinden hangi LUMO orbitaline geçiş yapıldığı Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir. Bileşiklerin içerdikleri metil grupları konjugasyona çok fazla etki etmediği için genel olarak 254 nm’de gözlenmiştir (Tablo 6 ve Tablo 7).

Tablo 7. 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin UV spektrum geçiş değerleri

No	Geçiş (Uyarma) Enerjisi	Geçiş Türü	Osilatör Gücü	HOMO ve LUMO Orbitalleri
1	433.8 nm / 23052.0 cm ⁻¹	1 -> 2 Spin S	0.0000	24 --> 26
2	371.5 nm / 26918.6 cm ⁻¹	1 -> 3 Spin S	0.0000	24 --> 25
3	335.8 nm / 29782.0 cm ⁻¹	1 -> 4 Spin S	0.0000	23 --> 25
4	328.9 nm / 30407.4 cm ⁻¹	1 -> 5 Spin S	0.0000	22 --> 25
5	319.3 nm / 31322.9 cm ⁻¹	1 -> 6 Spin S	0.0310	24 --> 25
6	313.3 nm / 31923.3 cm ⁻¹	1 -> 7 Spin S	0.0113	23 --> 25
7	301.3 nm / 33185.6 cm ⁻¹	1 -> 8 Spin S	0.0000	23 --> 26
8	294.8 nm / 33918.6 cm ⁻¹	1 -> 9 Spin S	0.2089	24 --> 26
9	293.2 nm / 34104.6 cm ⁻¹	1 -> 10 Spin S	0.0012	23 --> 26
10	277.1 nm / 36093.6 cm ⁻¹	1 -> 11 Spin S	0.0000	22 --> 26
11	264.5 nm / 37800.4 cm ⁻¹	1 -> 12 Spin S	0.0000	24 --> 27
12	237.8 nm / 42046.8 cm ⁻¹	1 -> 13 Spin S	0.0037	24 --> 27
13	212.8 nm / 46982.4 cm ⁻¹	1 -> 14 Spin S	0.5994	22 --> 26
14	211.1 nm / 47362.5 cm ⁻¹	1 -> 15 Spin S	0.9341	22 --> 25
15	199.0 nm / 50251.4 cm ⁻¹	1 -> 16 Spin S	0.0000	23 --> 27
16	186.8 nm / 53523.0 cm ⁻¹	1 -> 17 Spin S	0.1431	23 --> 27
17	175.1 nm / 57123.0 cm ⁻¹	1 -> 18 Spin S	0.0000	22 --> 27
18	172.4 nm / 58020.5 cm ⁻¹	1 -> 19 Spin S	0.0021	22 --> 27

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında 2-amino-6-metil-pridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiklerinin en düşük enerjili konformasyonları HyperChem programı kullanılarak MM+ ve PM3 yöntemleriyle belirlenmiştir. Bileşiklerin en kararlı enerjiye sahip oldukları konformasyonların 3D gösterimleri belirlenmiştir. Bileşiklerin geometrik optimizasyonu ile elde edilen enerji parametreleri ve simetrisi belirlenmiştir. En düşük enerjili ve daha çok reaktif bileşiğin 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiği olduğu toplam enerji ve bağlanma enerjisi kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca HOMO ve LUMO moleküler orbital seviyeleri hesaplanmıştır. 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin 8.8330 eV olarak hesaplanan LUMO-HOMO aralığı, daha yüksek nükleofilik özelliğe sahip olduğunu desteklemektedir. 2-amino-4,6-dimetilprimidin bileşiğinin elektron ilgisi de 2-amino-6-metil-pridin bileşiğinden daha düşük olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin bağ uzunlukları, yük dağılımı hesaplanmış, elektrostatik potansiyeli haritası elde edilmiştir. Buna göre negatif yükün daha çok azot atomları üzerinde toplandığı belirlenmiştir. Son olarak teorik olarak hesaplanan elektronik UV spektrumu ile deneysel olarak elde edilen UV spektrumları karşılaştırılarak olası UV geçişleri belirlenmiştir. Spektrumlarda elde edilen geçişlerin yüksek şiddete sahip, küçük dalgalı boylarında elde edilen adsorbsiyon bantlarındaki geçişlerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve düşük şiddete sahip, büyük dalgalı boylarında elde edilen adsorbsiyon bantlarındaki geçişlerin $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olduğu belirlenmiştir. UV geçişlerinin karakterizasyonu kırmızıya kayma ve maviye kayma ile desteklenmiştir. Deneysel UV spektrumunun, polar bir çözücü içerisinde alınması batokromik etki ve hipsokromik etki oluşumunu sağlamıştır.

Kaynaklar

1. Foresman JB, Frisch Æ. Exploring chemistry with electronic structure methods. 2nd Editio. Pittsburg: Gaussian Inc.; 2019.
2. Ladenburg A. Synthese des Piperidins. Berichte der Dtsch Chem Gesellschaft. 1884;17(1):156.
3. Thanigaimani K, Khalib NC, Arshad S, Razak IA, Sivajeyanthi P. Molecular and crystal structure of two organic acid-base salts from 2-amino-6-methylpyridine and meta and para methylbenzoic acids. Mol Cryst Liq Cryst. 2015;607(1):156–68.
4. Deniz P, Turgut Y, Togrul M, Hosgoren H. Pyridine containing chiral macrocycles : synthesis and their enantiomeric recognition for amino acid derivatives. 2011;67:6–11.
5. Azeem shakil M, Mahmood K, Altaf AA, Tahir MN, Hussain A, Khalid M, et al. 2-Amino-6-Methylpyridine Based Salt Converted To Carbon Electrode Material for Supercapacitive Application. J Mol Struct. 2021;1244:130895.
6. Yuan YM, Li WH. Synthesis and crystal structure of a Tetranuclear silver(I) complex with pyridine-2,4-dicarboxylate and 2-amino-6-methylpyridine. Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem. 2010;40(7):490–4.
7. Kahani A, Abedini M, Farnia M. Synthesis of silver(III) aminomethylpyridine complexes from silver nitrate and aminomethylpyridines. Transit Met Chem. 2000;25(6):711–4.
8. Fatima A, Singh M, Abualnaja KM, Althubeiti K, Muthu S, Siddiqui N, et al. Experimental Spectroscopic, Structural (Monomer and Dimer), Molecular Docking, Molecular Dynamics Simulation and Hirshfeld Surface Analysis of 2-Amino-6-Methylpyridine. Polycycl Aromat Compd. 2022;0(0):1–31.
9. Sundaraganesan N, Meganathan C, Kurt M. Molecular structure and vibrational spectra of 2-amino-5-methyl pyridine and 2-amino-6-methyl pyridine by density functional methods. J Mol Struct. 2008;891(1–3):284–91.
10. Chen SP, Qing W, Jiao BJ, Gao SL. Preparation and standard formation enthalpy of 2-amino-4, 6-dimethylpyrimidine and its related complexes of copper. Chem Res CHINESE Univ. 2003;19(4):459–63.
11. Hemamalini M, Mu-thiah PT, Butcher RJ. Tetraaquadithiocyanatonickel(II) tetrakis(2-amino-4,6-dimethylpyrimidine) dihydrate. Acta Crystallogr Sect E. 2005;61(2):m204--m206.
12. Kovala-Demertzi D. Gold(III) Complexes of 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidine. Bull Chem Soc Jpn. 1991;64(2):744–6.
13. Kachi-Terajima C, Miyasaka H, Ishii T, Sugiura K, Yamashita M. Structure and electrochemistry of the bridging-ligand mono-substituted diruthenium compound, [Ru₂(II,III)(O₂CCH₃)₃(admpym)(Cl)(MeOH)] (Hadmpym=2-amino-4,6-dimethylpyrimidine). Inorganica Chim Acta. 2002;332(1):210–5.
14. Kovala-Demertzi D. Platinum(II) and platinum(IV) complexes of 2-amino-4, 6-dimethylpyrimidine. Transit Met Chem. 1990;15(1):23–6.
15. Kovala-Demertzi D, Tsangaris JM, Desseyn HO, van Der Veken BJ. Spectroscopic Study of the PD(II) Complexes with 2 Amino-4,6 Dimethylpyrimidine. Bull des Sociétés Chim Belges. 1987;96(1):7–14.
16. Muthuraja P, Aparna VS, Joselin Beaula T, Bena Jothy V, Dhandapani M. Supramolecular interactions in itaconic acid-2-amino-4,6-dimethylpyrimidine molecular adduct: Physicochemical characterisation and quantum chemical calculations for the molecular adduct. J Phys Chem Solids. 2019;129:284–92.
17. Reshak AH. Theoretical investigation of some specific features of the electronic structure and optical properties of Benzoic Acid 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidine (1:1) co-crystals. Opt Mater (Amst). 2015;46:216–22.
18. Ouchenane S, Jalgham RTT, Rezgoun S, Saifi H, Bououdina M. Experimental and Theoretical Studies of the Corrosion Inhibition Properties of 2 Amino, 4–6-Dimethylpyrimidine for Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄. Chem Africa. 2021;4(3):621–33.
19. Yılmaz ZT, Odabaşoğlu HY, Şenel P, Adımcılar V, Erdoğan T, Özdemir AD, et al. Investigations on crystal structure of a novel 3-((4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)amino)isobenzofuran-1(3H)-one,

2-Amino-6-metilpridin ve 2-amino-4,6-dimetilprimidin Bileşiklerinin Hyperchem Programı Kullanılarak Bazı Teorik (Hesapsal) Özelliklerinin İncelenmesi

- and related theoretical studies. Arab J Chem. 2020;13(6):5564–80.
20. Okamura H, Taniguchi Y, Sasaki S. An isocytidine derivative with a 2-amino-6-methylpyridine unit for selective recognition of the CG interrupting site in an antiparallel triplex DNA. Chembiochem. 2014 Nov;15(16):2374–8.
 21. Sanderson PEJ, Stanton MG, Dorsey BD, Lyle TA, McDonough C, Sanders WM, et al. Azaindoles: moderately basic P1 groups for enhancing the selectivity of thrombin inhibitors. Bioorg Med Chem Lett. 2003 Mar;13(5):795–8.
 22. Cao L, Zhang J, Zhao R, Deng Y, Liu J, Fu W, et al. Genomic characterization, kinetics, and pathways of sulfamethazine biodegradation by Paenarthrobacter sp. A01. Environ Int. 2019 Oct;131:104961.
 23. Huynh K, Reinhold D. Uptake, translocation, and metabolism of sulfamethazine by Arabidopsis thaliana: distinguishing between phytometabolites and abiotic transformation products in the media. Int J Phytoremediation. 2020;22(4):412–9.
 24. Bray HG, Lake HJ, Thorpe WV. The metabolism of sulphamezathine, 4:6-dimethylpyrimidine and 2-amino-4:6-dimethylpyrimidine in the rabbit with observations on the hydroxylation of some other sulphonamides. Biochem J. 1951 Apr;48(4):400–6.
 25. Wu J, Zhang Y, Huang M, Zou Z, Guo S, Wang J, et al. Sulfonamide antibiotics alter gaseous nitrogen emissions in the soil-plant system: A mesocosm experiment and meta-analysis. Sci Total Environ. 2022 Jul;828:154230.
 26. Anfossi L, Sales P, Vanni A. Degradation of anilinopyrimidine fungicides photoinduced by iron(III)-polycarboxylate complexes. Pest Manag Sci. 2006 Sep;62(9):872–9.
 27. Howard A, McIver J, Collinst J. HyperChem Computational Chemistry. Howard A, McIver J, Collins J, editors. Waterloo: Hypercube Inc.; 1994.
 28. Schaefer HF. The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results. 1st Editio. Massachusetts, USA: Addison-Wesley Pub. Co.; 1972.
 29. Atkins P, Friedman R. Molecular Quantum Mechanics. 3rd Editio. New York: Oxford University Press; 1997.
 30. Ayala PY, Scuseria GE. Linear scaling second-order Moller–Plesset theory in the atomic orbital basis for large molecular systems. J Chem Phys. 1999;110(8):3660–71.
 31. Muthu S, Uma Maheswari J. Quantum mechanical study and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ¹³C, ¹H, UV) study, first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis of 4-[(4-aminobenzene) sulfonyl] aniline by ab initio HF and density functional method. Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc. 2012;92:154–63.
 32. Kumer A, Sarker MN, Paul S. The theoretical investigation of HOMO, LUMO, thermophysical properties and QSAR study of some aromatic carboxylic acids using HyperChem programming. Int J Chem Technol. 2019;1(3):26–37.
 33. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. Physica. 1934;1(1–6):104–13.
 34. Çakır F. Mikrodalga Yöntemiyle Karbazol Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hesapsal Çalışmaları. Balıkesir Üniversitesi; 2020.
 35. Yalçın Ş, Sezgin B, Tilki T. Hidroksi Benzoik Asit Süstitüeli Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Muhendis Fakültesi Fen ve Mühendislik Derg. 2022;24(71):383–93.