

## 4-Amino-1H-Benzo[4,5]imidazo[1,2-a]Pyrimidin-2-one Molekülünün Teoriksel IR Spektrumu, Titreşim Frekansı ve Geometrik Parametrelerinin İncelenmesi

N. Kutlu<sup>1,\*</sup>, H. Oturak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Yalvaç Teknik Bilimler MYO, Yalvaç/Isparta

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

\*[kutlugulnermin@gmail.com](mailto:kutlugulnermin@gmail.com)

Geliş tarihi : 21.06.2017, Kabul tarihi : 04.11.2017

### ÖZET

*Bu çalışmada, 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pirimidin-2-one molekülünün teoriksel infrared(IR) spektrumu, parmak izi bölgesi, titreşim frekansları, geometrik parametrelerinden bağ uzunluk ve bağ açısı değerleri Gaussian 09 programı ile elde edildi. Hesaplama HF/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) ve B3LYP/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) metotları kullanıldı.*

*4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pirimidin-2-one molekülüne ait deneysel titreşim frekansları ile bu çalışmada elde ettiğimiz teoriksel değerler karşılaştırıldı. Deneysel ve teoriksel değerlerin uyum içinde olduğu görüldü. Bu çalışma ile boya endüstrisinde kullanılan 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pirimidin-2-one bileşiğinin, kimyasal yapısını belirleyerek, benzer yapıdaki bileşiklerin önceden teorik çalışılıp deneysel çalışmalara zaman kazandırmayı ve bu sayede endüstri sektörüne bilimsel destek verilmesi amaçlanmıştır.*

**Anahtar kelimeler:** Boya, Frekans, Gaussian 09, İnfrared, Parmak izi, Titreşim

### The Investigation theoretically IR spectrum, vibrational frequencies and geometrical parameters of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one molecule

### ABSTRACT

*In this study, it was obtained the IR spectrum, fingerprint area, vibrational frequencies, bond length and bond angle values from geometric parameters of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one molecule's by Gaussian 09 programme. In the calculation, it was used HF/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) ve B3LYP/3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) methods.*

*4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one's empirical vibrational frequencies and our obtained values in this study were taken together. It was seen that the empirical and theoretical values were in good agreement. With this study, 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one complex's chemistry structure used in dye industry was determined. In advance, by studying theoretically our complex and similar complexes, we aim to gain time for the empirical studies and in this way, to support the industry as scientific.*

**Keywords:** Dye, Fingerprint, Frequency, Gaussian 09, Infrared, Vibration

## GİRİŞ

Organik bileşikler grubunda olan boyarmaddeler, başka materyaller ile kimyasal veya fiziksel olarak etkileşime girdiğinde o materyalleri renklendirirler(Kabay, 2002). Endüstri alanında, kumaş, deri, kozmetik, mobilya gibi cisimlerin renklendirilmesi için boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çok yaygın alanda kullanıldığından araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir ve boyarmaddelerin çeşitli türleri sentezlenmiştir(Kabay, 2002; Karcı vd., 2006; Karcı ve Demirçalı, 2006).

Bazı pirimidin türevlerinin biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip olması, bu tür bileşiklerin sentezi üzerine ilgi artmıştır(Zeng vd., 2004). Bununla birlikte imidazopirimidin türevleriyle de ilgili pek çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır(Gala vd, 2003). Ayrıca bazı azopirimidin türevleri, boyarmadde ve kompleks yapılarında kullanılmaktadır (Nag vd, 2001). 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülü, bir boyarmadde dir. Bu molekül, çeşitli boyarmaddelerinin sentezinde ara ürün olarak kullanılmıştır(Karcı vd, 2006; Karcı ve Demirçalı, 2006).

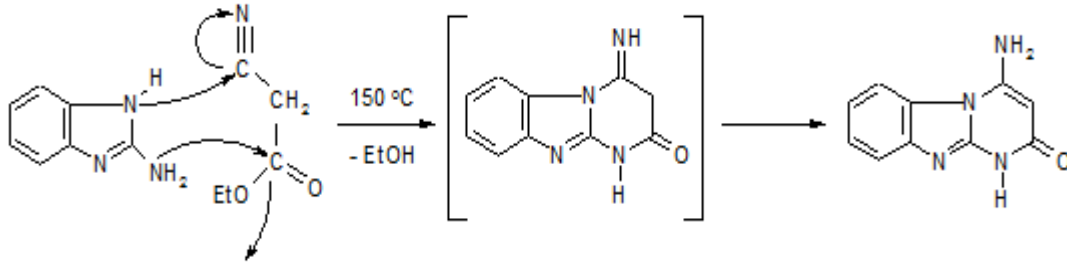
Gaussian 09, ab initio yöntemlerinin kullanıldığı moleküler simülasyon yazılımlı paket kuantum kimya programıdır(Tang vd, 2011; Acton, 2012; Labidi, 2016). Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışmayı yapmadan önce elde edilebilecek sonuçları tahmin edebilmek amacıyla bu programdaki hesaplamalı yöntemler kullanılır. Son 30 yıldan fazla, Gaussian metodu ile hesaplamalarda kullanılan temel setler, biyoloji, fizik, kimya ve malzeme bilgisi çalışmalarını aydınlatmak için popüler metotlardan birisi olmuştur(Friesner, 2005).

Infrared(IR) spektroskopisi, moleküllerin IR ışığını (0,78 mm–1000 mm dalga boylu veya 12800  $\text{cm}^{-1}$ –10  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı) absorpladıktan sonra titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır(Yıldız vd., 1997). Aslında IR spektroskopisi, titreşim spektroskopisinin bir versiyonudur(Barth, 2007). Bu yüzden bir bileşiğin IR spektrumuna, titreşim spektroskopisi de denilmektedir(Stuart, 2004). İki farklı bileşiğin aynı IR spektrumuna sahip olması mümkün değildir. Bu yüzden, bir bileşiğin IR spektrumuna onun parmak izi bölgesi denilmektedir(Yadav, 2005). Bir IR spektrumunun 1500  $\text{cm}^{-1}$  aşağısındaki bölge parmak izi bölgesidir. Bu bölgedeki bandlar, atomların çakışık bükülme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlardır ve her bileşiğin kendisine özgüdür(Uyar, 1998).

IR spektrum, Gaussian 09 programı ile teorik hesaplanılabilmektedir ve bu hesap sonucunun sayısal verileri ile çizilebilmektedir. Böylece IR cihazı ile yapılan deneysel ölçüm ve teorik hesap ile elde edilen IR spektrumları karşılaştırılarak molekül hakkında detaylı bilgiler verilebilmektedir(He vd., 2011). Bu çalışmada, 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün teorik titreşim frekansları, koordinasyon modları, bağ uzunlukları ve bağ açıları Gaussian 09 ile hesaplanılmıştır ve hesaplama sonrasındaki teorik sonuçlar literatürdeki benzer çalışmaların deneysel ve teorik sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOD

4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one, 23 atom ve  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$  kapalı formülüne sahip bir moleküldür. 2-aminobenzimidazole ile ethyl cyanoacetate'ın tepkimesi ile 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülü sentezlenmiştir. Bu tepkime şematik olarak şekil 1' de gösterilmektedir(Karcı vd., 2006).



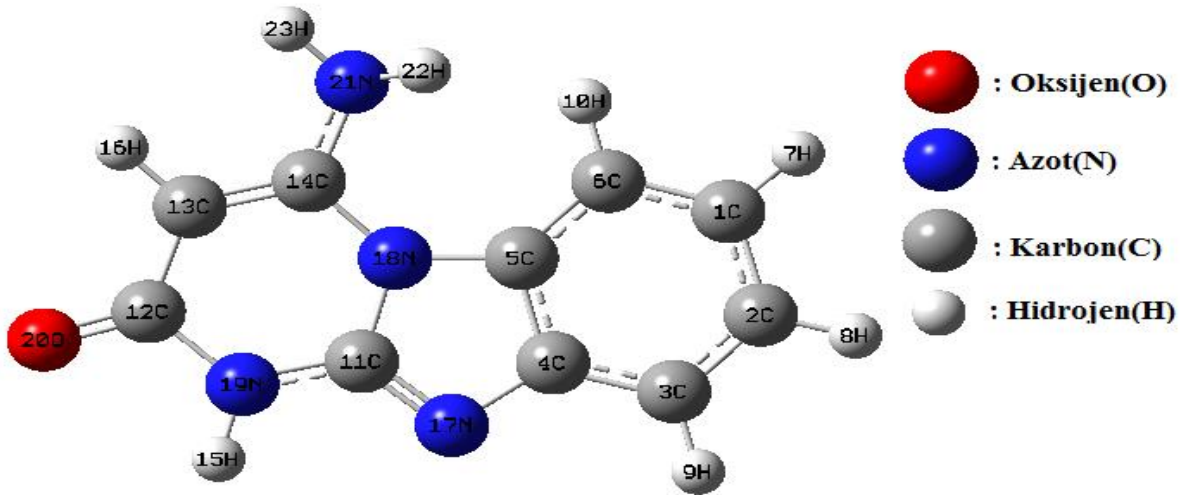
Şekil 1. 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün sentez şeması

4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülün IR spektrumunda, amino grubu ( $\text{NH}_2$ )  $3425\text{-}3390\text{ cm}^{-1}$ , imino grubu (NH) için  $3124\text{ cm}^{-1}$ , C=O grubu için  $1686\text{ cm}^{-1}$  ve aromatik-H halkası için  $3079\text{ cm}^{-1}$  de güçlü soğurma çizgisi gözlenmiştir(Karcı vd., 2006). Gaussian 09 programı ile teorik hesaplamaların yapıldığı çok sayıda benzer çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür(Atalay vd., 2006; Sundaraganesan ve Joshua, 2006; Ye vd, 2006).

Gaussian 09 paket programının kapsadığı Hartree-Fock(HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisine ait(DFT) B3LYP fonksiyoneller ile teorik hesaplamalar yapılmaktadır(Wróblewski vd., 2007; Avcı vd., 2008; Sert vd., 2010 ). HF metodu, hemen hemen her hesaplamalı kimya programında kullanılan en yaygın ab initio yöntemdir. Ama DFT metodu, HF metoduna göre daha doğru sonuçlar vermektedir(Lewars, 2004; Shields ve Seybold, 2014). Moleküler yapı çalışmalarında önce deneysel sonuçlar elde edilir ve Gaussian 09 programı ile elde edilen teorik sonuçlar bu deneysel sonuçları desteklemektedir. Kuantum mekaniği esaslarına dayalı oluşturulan Gaussian 09 programı, bu alanda kendini ispatlamıştır.

## ARAŞTIRMA BULGULARI

4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülüne ait kararlı geometrik yapısı Şekil 2' de gösterildiği gibi GaussView 03 görüntüleme ve düzenleme programının yardımıyla oluşturulmuştur.



Şekil 2. 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülüne ait kararlı geometrik yapısı

Hesaplama HF ve B3LYP fonksiyonelleri 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311(d) temel setleri seçilerek molekül optimize edilmiştir ve frekans hesabı yapılmıştır. Bu teorik hesaplamalardan elde edilen titreşim frekansları 0.9085 (HF/3-21G), 0.9649 (B3LYP/3-21G), 0.8929 (HF/6-31G(d)), 0.9613 (B3LYP/6-31G(d)), 0,9026 (HF/6-31G(d,p)), 0,9608 (B3LYP/6-31G(d,p)), 0,9044 (HF/6-311G(d)) ölçekleme faktörleriyle çarpıldıktan sonra değerlendirilmiştir. Elde edilen bu teorik titreşim frekansları deneysel frekanslarla karşılaştırılmıştır (Tablo 3 ve Şekil 3). Teorik hesapların çıkış dosyasından moleküle ait koordinasyon modları, titreşim frekansları, bağ açıları ve bağ uzunlukları Tablo 1, Tablo 2, Tablo 3’ de verilmiştir. Deneysel titreşim frekansları ile hesaplanan titreşim frekanslarının uyumlu olup olmadığını görebilmek için korelasyon grafikleri çizilmiştir. Korelasyon grafikleri, Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7 ile verilmiştir. İncelenen moleküle ait deneysel sonuçların hangi fonksiyonde yapılan teorik hesap sonuçlarına daha uyumlu olduğu bu korelasyon grafikleri ile karar verilecektir.

Tablo 1. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün DFT ve HF metodunda hesaplanan teorik bağ uzunluk parametreleri

BAĞ UZUNLUKLARI (Å)								
	HF				DFT/B3LYP			
A-B	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311G(d)	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311G(d)
C1-C2	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40
C1-C6	1,38	1,38	1,38	1,38	1,40	1,40	1,40	1,39
C1-H7	1,07	1,07	1,08	1,07	1,08	1,09	1,09	1,08
C2-C3	1,38	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C2-H8	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08	1,09	1,09	1,08
C3-C4	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,39
C3-H9	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08	1,09	1,08	1,08
C4-C5	1,40	1,40	1,40	1,39	1,42	1,42	1,42	1,42
C4-N17	1,40	1,39	1,39	1,39	1,41	1,39	1,39	1,39
C5-C6	1,38	1,39	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39
C5-N18	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
C6-H10	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
C11-N17	1,29	1,28	1,28	1,27	1,31	1,30	1,30	1,30
C11-N18	1,40	1,38	1,38	1,38	1,42	1,40	1,40	1,40
C11-N19	1,35	1,36	1,35	1,35	1,36	1,36	1,36	1,36
C12-C13	1,44	1,45	1,45	1,45	1,44	1,45	1,45	1,45
C12-N19	1,40	1,39	1,39	1,39	1,43	1,41	1,41	1,41
C12-O20	1,22	1,20	1,20	1,19	1,24	1,22	1,22	1,22
C13-C14	1,35	1,34	1,35	1,34	1,37	1,37	1,37	1,36
C13-H16	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
C14-N18	1,38	1,38	1,38	1,38	1,40	1,39	1,39	1,39
C14-N21	1,36	1,37	1,37	1,37	1,37	1,38	1,38	1,38
H15-N19	1,00	1,00	1,00	0,99	1,02	1,01	1,01	1,01
N21-H22	0,99	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,01
N21-H23	1,00	1,00	1,00	0,99	1,01	1,01	1,01	1,01

Tablo 2. Amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün DFT ve HF metodunda hesaplanan teorik bağ açı parametreleri

BAĞ AÇILARI (°)								
A-B-C	HF				DFT(B3LYP)			
	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-311(d)G	3-21G	6-31(d)G	6-31(d,p)G	6-311(d)G
C2-C1-C6	121,26	121,34	121,35	121,31	121,21	121,38	121,38	121,36
C2-C1-H7	119,65	119,61	119,60	119,63	119,68	119,66	119,65	119,65
C6-C1-H7	119,08	119,05	119,05	119,06	119,10	118,95	118,96	118,98
C1-C2-C3	120,85	121,11	121,12	121,08	121,02	121,22	121,24	121,19
C1-C2-H8	119,42	119,30	119,29	119,32	119,35	119,29	119,27	119,29
C3-C2-H8	119,72	119,59	119,59	119,60	119,62	119,48	119,48	119,52
C2-C3-C4	118,38	118,20	118,19	118,24	118,62	118,36	118,35	118,42
C2-C3-H9	121,90	121,73	121,75	121,72	121,77	121,76	121,78	121,78
C4-C3-H9	119,72	120,06	120,06	120,03	119,60	119,87	119,87	119,80
C3-C4-C5	120,56	120,17	120,18	120,16	120,00	119,82	119,81	119,81
C3-C4-N17	129,02	128,59	128,58	128,66	128,93	128,58	128,59	128,72
C5-C4-N17	110,41	111,23	111,22	111,16	111,06	111,59	111,58	111,45
C4-C5-C6	121,27	122,05	122,04	122,04	121,38	122,05	122,06	121,98
C4-C5-CN18	104,64	104,03	104,04	104,03	104,65	104,21	104,22	104,21
C6-C5-N18	134,05	133,89	133,89	133,90	133,94	133,71	133,69	133,77
C1-C6-C5	117,63	117,10	117,10	117,14	117,71	117,12	117,11	117,19
C1C6-H10	119,69	120,14	120,11	120,06	119,72	120,11	120,11	119,97
C5-C6-H10	122,62	122,72	122,75	122,76	122,49	122,70	122,71	122,76
N17-C11-N18	113,59	114,98	114,97	114,98	113,56	114,66	114,64	114,52
N17-C11-N19	128,18	126,88	126,84	126,78	128,38	127,46	127,45	127,53
N18-C11-N19	118,21	118,13	118,19	118,24	118,05	117,88	117,90	117,95
C13-C12-N19	114,12	114,25	114,35	114,22	113,51	113,81	113,87	113,76
C13-C12-O20	125,93	125,44	125,42	125,40	126,69	126,12	126,10	126,13
N19-C12-O20	119,92	120,28	120,21	120,35	119,78	120,05	120,01	120,09
C12-C13-C14	122,83	121,87	121,84	121,92	123,72	122,67	122,66	122,79
C12-C13-H16	116,72	117,09	117,13	117,03	116,29	116,84	116,86	116,62
C14-C13-H16	120,39	121,01	120,98	121,01	119,94	120,44	120,44	120,55
C13-C14-N18	119,16	119,66	119,61	119,61	118,73	119,23	119,18	119,17
C13-C14-N21	124,07	124,39	124,36	124,41	124,59	124,61	124,65	124,63
N18-C14-N21	116,76	115,94	116,01	115,96	116,69	116,13	116,14	116,17
C4-N17-C11	105,69	104,59	104,60	104,67	104,97	104,25	104,26	104,51
C5-N18-C11	105,60	105,13	105,13	105,12	105,71	105,26	105,27	105,28
C5-N18-C14	133,49	133,60	133,58	133,61	133,31	133,43	133,40	133,45
C11-N18-C14	120,91	121,27	121,27	121,26	120,96	121,26	121,28	121,24
C11-N19-C12	124,52	124,61	124,52	124,51	124,78	124,92	124,87	124,85
C11-N19-H15	117,90	117,78	117,81	117,76	118,14	117,88	117,91	117,87
C12-N19-H15	117,56	117,58	117,64	117,69	117,07	117,20	117,21	117,27
C14-N21-H22	120,70	114,96	115,31	114,92	120,18	115,29	115,45	115,80
C14-N21-H23	118,81	113,31	113,67	113,35	118,61	113,50	113,74	114,07
H22-N21-H23	117,27	111,59	112,30	111,57	117,51	111,99	112,47	112,35

Tablo 3. 4-Amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün DFT ve HF metodunda hesaplanan teorik ve deneysel titreşim frekanslarının karşılaştırılması

	A-B	DeneySEL	HF <sup>(a)</sup>	DFT/B3LYP <sup>(b)</sup>	HF <sup>(c)</sup>	DFT/B3LYP <sup>(d)</sup>	HF <sup>(e)</sup>	DFT/B3LYP <sup>(f)</sup>	HF <sup>(g)</sup>	DFT/B3LYP <sup>(h)</sup>
Mod	<b>PARMAK İZİ BÖLGESİ</b>		<b>3-21G</b>	<b>3-21G</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31G(d)</b>	<b>6-31G(d,p)</b>	<b>6-31G(d,p)</b>	<b>6-311G(d)</b>	<b>6-311G(d)</b>
1		74,04	72,48	68,31	68,88	69,20	68,98	68,17	68,79	
2		112,46	108,45	94,34	97,68	95,42	97,90	94,83	99,11	
3		186,88	185,12	174,93	173,24	176,95	173,33	175,17	173,31	
4		204,48	196,91	183,93	182,84	185,94	183,04	183,95	182,66	
5		207,57	201,84	200,35	202,14	202,87	201,96	202,20	202,29	
6		300,13	283,14	265,05	263,06	267,74	262,46	266,12	263,46	
7		316,07	318,04	329,59	328,23	333,85	328,11	333,82	329,75	
8		351,14	347,88	336,63	336,50	341,25	336,02	341,47	336,92	
9		376,70	368,59	349,13	361,38	353,80	360,40	354,06	362,12	
10		383,23	374,03	369,70	373,60	374,05	372,54	374,14	374,84	
11		440,30	432,10	434,52	430,48	439,18	429,34	439,57	429,59	
12		482,23	456,06	438,03	434,72	442,81	434,21	443,17	437,93	
13		523,09	489,66	517,62	517,93	523,39	517,30	523,01	521,15	
14		534,28	524,33	535,57	535,52	541,26	534,91	541,56	539,23	
15		557,76	545,72	561,29	555,65	565,86	553,63	569,96	561,18	
16		604,25	588,10	574,01	570,50	579,07	567,94	582,95	576,75	
17		607,94	591,73	582,46	581,90	588,64	581,06	590,88	588,50	
18		633,45	618,22	612,01	600,96	611,20	594,25	623,67	611,83	
19		674,57	646,28	622,73	618,01	628,37	616,31	629,57	621,51	
20		700,86	674,22	673,94	653,07	674,79	646,13	681,56	652,04	
21		707,35	689,49	685,20	686,23	691,74	685,01	691,42	688,31	
22		761,24	732,75	731,55	688,61	730,53	687,49	745,42	703,72	
23		782,52	745,93	735,14	696,75	740,52	690,08	749,10	709,61	
24	807,29	755,69	739,14	720,57	747,01	719,63	750,17	723,25		

Tablo 3. (devam)

25	<b>PARMAK İZİ BÖLGESİ</b>		833,45	778,60	744,19	735,05	751,59	734,61	755,39	743,39		
26			849,05	795,99	761,17	740,95	768,84	740,07	771,07	746,06		
27			857,80	843,79	799,77	765,68	802,00	762,00	811,31	780,20		
28			915,26	857,12	851,78	830,50	860,59	830,25	860,09	829,71		
29			943,36	879,09	868,69	850,17	877,18	848,88	872,56	854,51		
30			948,66	925,26	938,87	889,98	947,04	893,81	946,91	892,16		
31			993,33	941,97	946,29	935,13	957,46	931,29	949,29	936,66		
32			1016,13	980,51	979,84	937,27	988,83	940,07	986,88	937,29		
33			1033,26	990,66	988,51	979,02	999,18	976,71	987,65	982,57		
34			1056,97	1018,74	1009,64	1013,28	1018,23	1009,72	1015,52	1012,31		
35			1072,19	1034,89	1051,29	1049,55	1060,05	1045,40	1057,82	1051,08		
36			1103,20	1088,76	1095,10	1096,15	1099,72	1089,79	1102,61	1096,56		
37			1138,84	1129,34	1109,60	1127,09	1117,82	1121,04	1112,36	1127,71		
38			1163,87	1166,49	1131,42	1147,80	1137,42	1141,74	1141,89	1147,59		
39			1192,72	1182,68	1204,27	1205,74	1216,34	1200,94	1211,88	1199,59		
40			1217,35	1202,92	1207,86	1210,76	1219,49	1206,90	1215,28	1209,46		
41			1232,65	1217,56	1233,34	1239,24	1240,73	1234,98	1240,62	1238,94		
42			1288,67	1276,54	1257,43	1260,59	1269,05	1257,13	1267,80	1259,30		
43			1293,87	1294,31	1276,70	1284,21	1287,68	1278,34	1286,98	1285,77		
44			1332,80	1314,20	1298,33	1330,83	1309,25	1323,34	1308,72	1335,54		
45			1354,33	1334,29	1366,58	1345,27	1376,82	1342,98	1383,74	1341,81		
46			1424,29	1385,49	1410,24	1389,50	1422,18	1385,24	1423,97	1393,28		
47			1454,45	1427,12	1453,61	1432,39	1466,44	1426,97	1464,62	1429,52		
48			1477,79	1445,85	1466,78	1462,00	1479,03	1457,83	1475,49	1458,53		
49			1493,51	1473,87	1475,83	1465,34	1489,53	1460,46	1487,24	1463,11		
50			NH <sub>2</sub> bükülme	1600-1540 <sup>(*)</sup>	1566,67	1531,57	1573,51	1554,76	1585,93	1550,08	1583,23	1551,75
51					1594,80	1564,46	1595,66	1578,38	1611,63	1574,81	1606,44	1574,77
52					1613,98	1587,10	1608,13	1594,56	1618,38	1584,71	1621,55	1594,35
53					1664,78	1636,95	1644,61	1625,31	1648,37	1611,15	1672,39	1638,53

Tablo 3. (devam)

54	NH <sub>2</sub> bükülme	1600-1540 <sup>(*)</sup>	1857,89	1651,61	1683,60	1662,11	1699,35	1658,24	1700,30	1664,89
55	C=O gerilme	1686,00 <sup>(**)</sup>	1916,59	1692,87	1763,96	1727,94	1781,68	1725,70	1768,72	1716,97
56	Aromatik-H gerilme	3079,00 <sup>(**)</sup>	3364,16	3088,53	3005,49	3068,47	3022,94	3063,93	3022,78	3063,50
57			3381,07	3102,15	3020,74	3082,56	3038,63	3077,93	3038,74	3078,00
58			3402,52	3118,09	3035,68	3096,68	3054,15	3091,65	3053,98	3091,66
59			3418,51	3122,70	3053,47	3105,13	3071,98	3099,83	3070,29	3100,89
60	C-H gerilme	3000-2900 <sup>(*)</sup>	3437,97	3150,88	3055,85	3120,95	3076,98	3116,77	3072,82	3112,46
61	NH <sub>2</sub> simetrik gerilme	3299 <sup>(***)</sup>	3795,04	3428,29	3387,81	3414,10	3437,37	3429,74	3445,27	3445,98
62	NH gerilme	3214,00 <sup>(**)</sup>	3797,58	3429,46	3447,89	3474,99	3497,31	3490,29	3513,63	3502,04
63	NH <sub>2</sub> asimetrik gerilme	3370 <sup>(***)</sup>	3915,09	3537,93	3477,74	3510,17	3536,17	3534,61	3531,67	3540,82

(a) Skala faktörü= 0.9085 (Foresman, 1996)

(b) Skala faktörü= 0.9649 (Nist, 2007)

(c) Skala faktörü= 0.8929 (Foresman, 1996)

(d) Skala faktörü= 0.9613 (Foresman, 1996)

(e) Skala faktörü= 0.9026 (Nist, 2007)

(f) Skala faktörü= 0.9608 (Nist, 2007)

(g) Skala faktörü= 0.9044 (Nist, 2007)

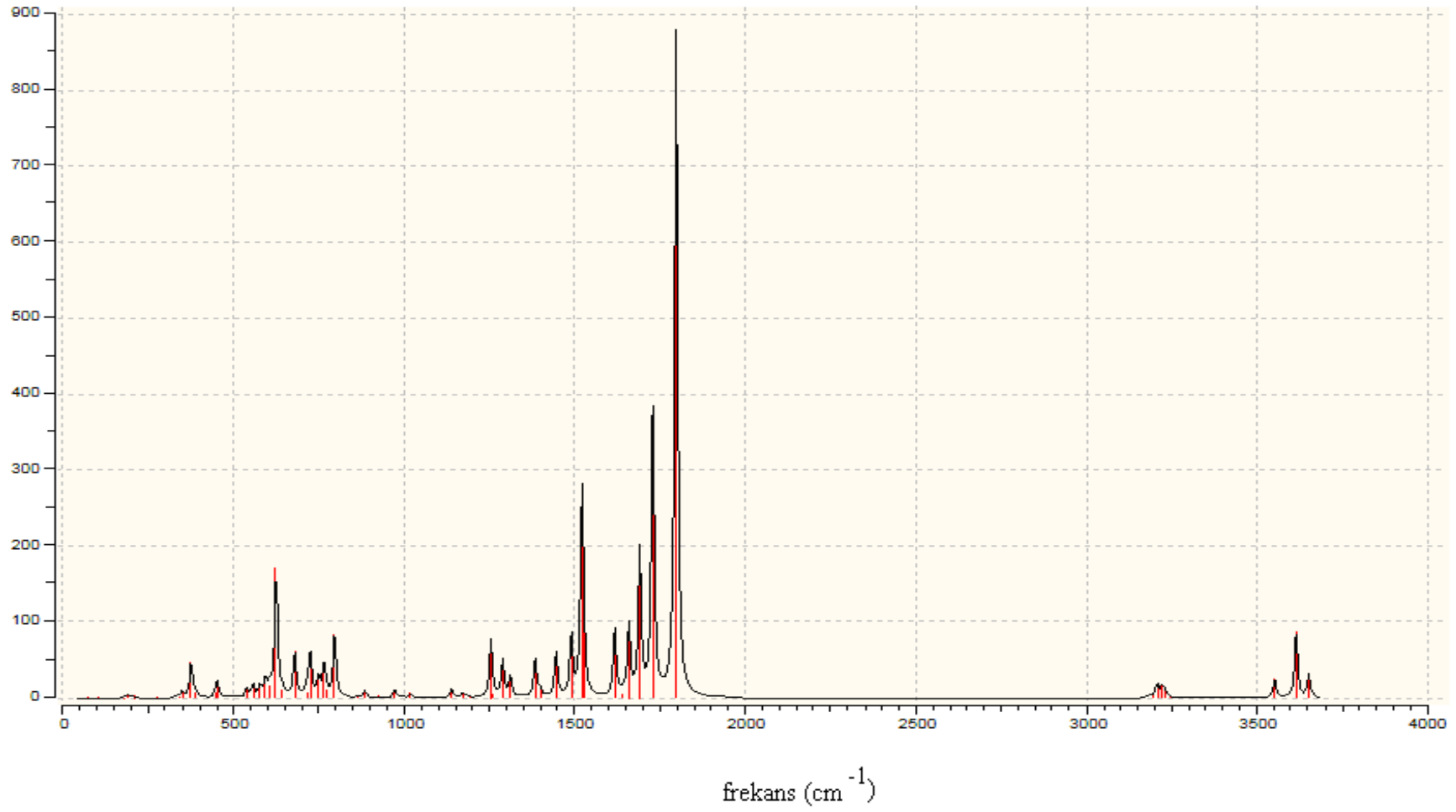
(h) Skala faktörü= 0.9608 (Nist, 2007)

(\*) (Rao, 1963)

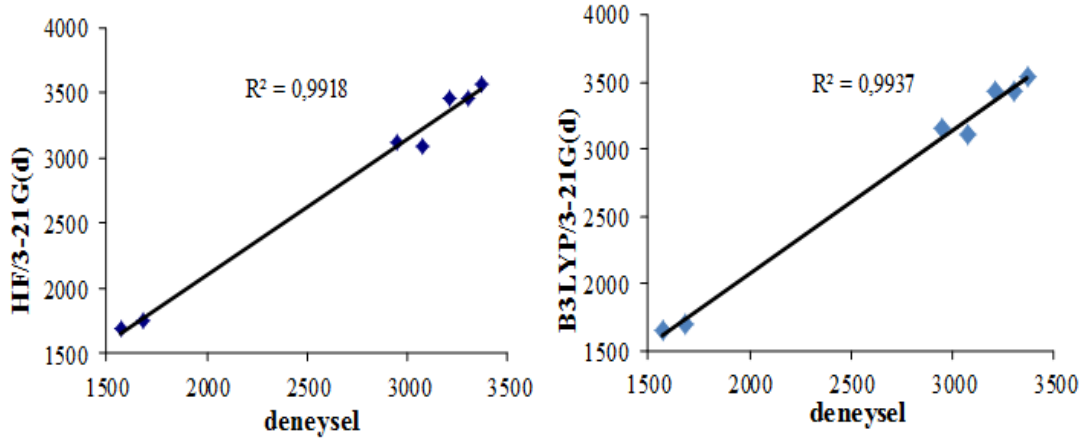
(\*\*) (Karcı, 2006)

(\*\*\*) (Dege vd, 2004)

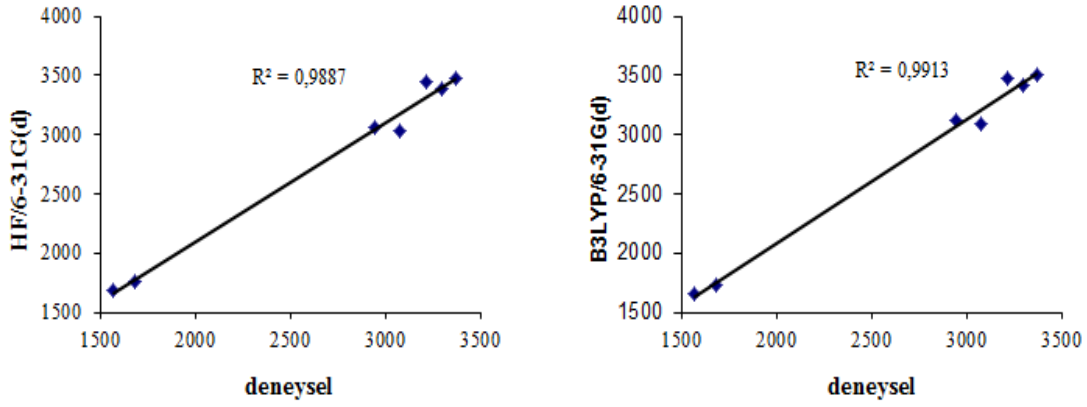




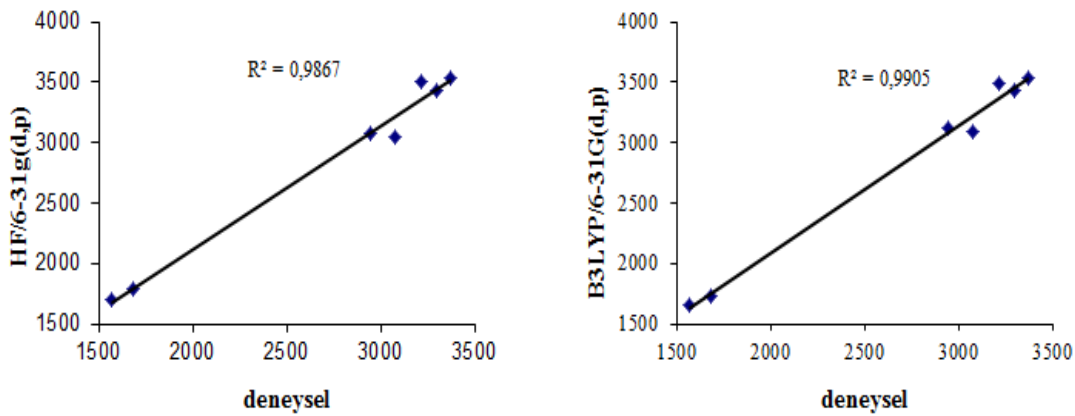
Şekil 3. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pyrimidin-2-one molekülünün DFT/6-31(d) optimizasyonu için teoriksel IR spektrumu



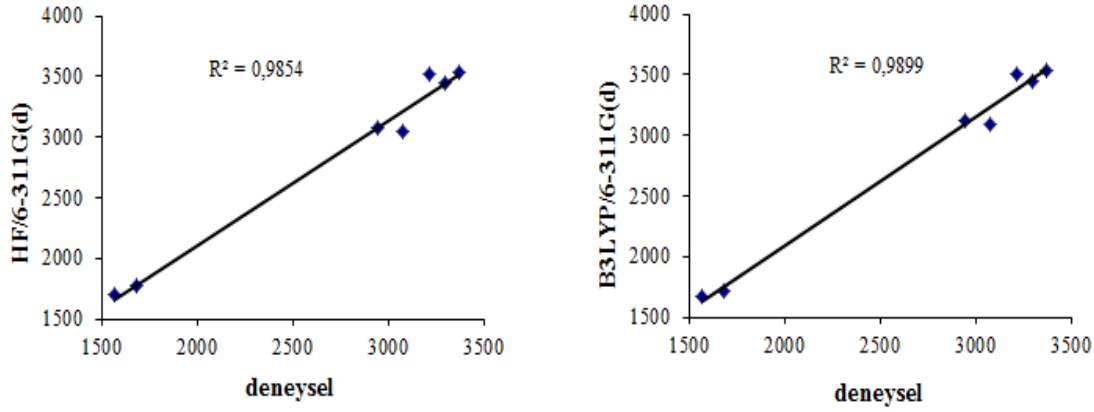
Şekil 4. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün HF/3-21G(d) ve B3LYP/3-21G(d) hesaplanan teorik ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri



Şekil 5. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) hesaplanan teorik ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri



Şekil 6. 4-amino-1*H*-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün HF/6-31G(d,p) ve B3LYP/6-31G(d,p) hesaplanan teorik ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri



Şekil 7. 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pirimidin-2-one molekülünün HF/6-311G(d) ve B3LYP/6-311G(d) hesaplanan teorik ve deneysel titreşim frekans modlarının korelasyon grafikleri

## SONUÇ VE TARTIŞMA

4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pirimidin-2-one molekülüne ait deneysel IR titreşim frekansları ile ilgili verilere literatürde rastlanırken, bağ uzunlukları ve bağ açıları üzerine deneysel verilere rastlanmamıştır. Dolayısıyla molekülün bu çalışmada hesaplanan teorik titreşim frekans verileri, sadece literatürde olan deneysel titreşim frekans verileri ile karşılaştırılabilmiştir. Molekülün bağ açıları ve bağ uzunluklarının literatürde deneysel verileri olmadığı için karşılaştırma yapılamayıp yalnızca hesaplanan teorik sonuçlar kaydedilmiştir. Ayrıca, 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pirimidin-2-one molekül yapısına yakın, daha önceden deneysel ve teoriksel çalışması yapılmış ve literatürde olan 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülünün atomlar arası bağ açısı ve bağ uzunluk değerleriyle 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pirimidin-2-one molekülünün değerleri karşılaştırılabilmiştir.

Şekil 2'den görüldüğü gibi 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pirimidin-2-one molekülü düzlemsel ve lineer olmayan bir yapıdadır. Tablo 3' de,  $3N-6=63$  (N: atom sayısı) serbest titreşim moduna sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu tablodan görüldüğü gibi bu moleküle ait serbest titreşim mod 1' den 49' a kadar olan titreşim frekans aralığı parmak izi bölgesi olarak adlandırılmıştır.

1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülünün HF ve DFT metodları ile hesaplanan teorik titreşim frekansları literatürde bulunmaktadır. Literatürde olan bu molekül Atalay vd. tarafından HF ve DFT metodları ile teorik hesabı yapılmış ve bu çalışmada incelenen 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pirimidin-2-one molekülünün teorik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın teorik hesaplamasında, HF/6-31G(d) ve B3LYP/6-31G(d) temel setleri kullanılmıştır. NH<sub>2</sub> asimetrik gerilme titreşim frekansı HF için 3395 cm<sup>-1</sup> ve B3LYP için 3366 cm<sup>-1</sup>, NH<sub>2</sub> simetrik gerilme titreşim frekansı HF için 3374 cm<sup>-1</sup> ve B3LYP için 3297 cm<sup>-1</sup>, CH gerilme titreşim frekansı HF için 3129 cm<sup>-1</sup>, 3106 cm<sup>-1</sup>, 3163 cm<sup>-1</sup> ve B3LYP için 3107 cm<sup>-1</sup>, 3101 cm<sup>-1</sup>, 3091 cm<sup>-1</sup>, C=O gerilme titreşim frekansı HF için 1764 cm<sup>-1</sup>, 1728 cm<sup>-1</sup> ve B3LYP için 1725 cm<sup>-1</sup> Atalay vd. tarafından elde edilmiş (Atalay vd, 2006). Bu titreşim frekans değerleri 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-α]pyrimidin-2-one molekülünün Gaussian 09 ile hesaplanan teorik titreşim frekansları ile uyum göstermektedir.

1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülünün bağ uzunlukları Atalay vd. tarafından HF ve DFT metodları ile teorik olarak hesaplanmıştır. N-C molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF için 1.369 Å ve B3LYP için 1,371 Å, C-O molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF için 1.205 Å, 1.210 Å ve B3LYP için 1.220 Å, 1.223 Å, C-C molekülleri

arasındaki bağ uzunluğu HF için 1.490 Å, 1.495 Å, 1.501 Å ve B3LYP için 1.486 Å, 1.498 Å, 1.500 Å değerlerindedir (Atalay vd, 2006). 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülü için bu bağ uzunluğu değerleri ise şöyledir: N19-C12 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.39 Å ve B3LYP/6-31G(d) için 1.41 Å, C12-O20 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.20 Å ve B3LYP/6-31G(d) için 1.22 Å, C4-C5 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.40 Å ve B3LYP/6-31G(d) için 1.42 Å, C12-C13 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.45 Å ve B3LYP/6-31G(d) için 1.45 Å, C1-C2 molekülleri arasındaki bağ uzunluğu HF/6-31G(d) için 1.39 Å ve B3LYP/6-31G(d) için 1.40 Å değerlerindedir. 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülü ile 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülü için hesaplanan teorik bağ uzunluk değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Tablo 1, bu çalışmada incelenen molekülün teorik hesaplanan bağ uzunluklarını vermektedir. Bu tablodan da görüldüğü gibi, kullanılan tüm kuantum mekaniksel yöntemler için hemen hemen aynı değerlerde bağ uzunlukları elde edildiği görülmektedir.

Tablo 2, 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülüne ait Gaussian 09 programı ile hesaplanan teoriksel bağ açıları vermektedir. C-N-C molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 122.05° ve B3LYP için 122.06°, O-C-N molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 124.93° ve B3LYP için 125.99°, C-C-C molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 115.30° ve B3LYP için 115.78°, O-C-C molekülleri arasındaki bağ açısı HF için 120.68° ve B3LYP için 120.04° hesaplanmıştır. 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülü için bu bağ açısı değerleri ise şöyledir: C11-N19-C12 molekülleri arasındaki bağ açısı HF/6-31G(d) için 124.61° ve B3LYP/6-31G(d) için 124.92° dir, O20-C12-N19 molekülleri arasındaki bağ açısı HF/6-31G(d) için 120.28° ve B3LYP/6-31G(d) için 120.05° dir, C12-C13-C14 molekülleri arasındaki bağ açısı HF/6-31G(d) için 121.87° ve B3LYP/6-31G(d) için 122.67° değerler elde edilmiştir. 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpirimidin-2(1H) molekülü ile 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülü için hesaplanan teorik bağ açı değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pirimidin-2-one molekülünün atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve IR titreşim frekansları GAUSSIAN 09 paket programı yardımıyla DFT/B3LYP ve HF fonksiyonelleri için 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. İki teorideki fonksiyonelle hesaplanan parametrelerinin istatistiksel olarak karşılaştırmak için deneysel ve teorik parametrelerin korelasyon grafikleri kullanıldı. Bu korelasyon grafiklerinde, teorik ve deneysel titreşim frekansları karşılaştırıldı ve sonuç olarak literatürdeki hata payı ölçüsünde B3LYP metodunun teorik titreşim frekans verilerinin deneysel veriler ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ramachandran, K. I., Deepa, G. and Namboori, K. (2008). Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications. Springer, 398 pages.
- Schlick, T. (2010). Molecular Modeling and Simulation(2nd ed.). Interdiscip. Appl. Math: Springer, 21, (p. 3)723 pages.
- Mercero, J. M., Matxain, J. M., Lopez, X., York, D. M., Largo, A., Eriksson, L. A. and Ugalde, J. M. (2005). Theoretical methods that help understanding the structure and reactivity of gas phase ions. Int. J. Mass Spectrom, 240, 37-99.
- Chatgialoglu, C. and Asmus, K.-D. (1990). Sulfur-centered reactive intermediates in chemistry and biology. Plenum Press, New York.
- Amadei, A., Daidone, I., Di Nola, A. and Aschi, M. (2010). Theoretical-computational modelling of infrared spectra in peptides and proteins: a new frontier for combined theoretical-experimental investigations. Curr. Opin. Struct. Biol., 20, 1-7.

- Tang, Z. G., Gui, X. and Fei, W. (2011). Utilization of molecular simulation software Gaussian 03 to design absorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Procedia Ang.*, 12, 87-92.
- Acton, Q. A. (2012). *Advances in Ecology Environment and Conservation Research and Application*. Scholarly Editions, Atlanta, Georgia, 1055 pages.
- Labidi, N. S. (2016). Semi empirical and ab initio methods for calculation of polarizability ( $\alpha$ ) and the hyperpolarizability ( $\beta$ ) of substituted polyacetylene chain. *Arab. J. Chem.*, 9, S1252-S1259.
- Friesner, R. A. (2005). Ab initio quantum chemistry: methodology and applications. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102, 6648-6653.
- Wróblewski, T., Ziemczonek, L., Alhasan, A. M. and Karwasz, G. P. (2007). Ab initio and density functional theory calculations of proton affinities for volatile organic compounds. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 144, 191-195.
- Avcı, D., Başıoğlu, A. and Atalay, Y. (2008). Density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations of molecular structure and vibrational spectra of anilinium nitrate. *Z. Naturforsch.*, 63a, 712-720.
- Sert, Y., Uçun, F. and Büyükata, M. (2010). Ab initio Hartree-Fock and Density functional theory study on molecular structures, energies, and vibrational frequencies of 2-Amino-3-, 4-, and 5- Nitropyridine, *Z. Naturforsch.*, 65a, 107-112.
- Lewars, E. (2004). *Computational Chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Kluwer Academic Publishers, 470 pages.
- Shields, ve Seybold,. (2014). *Computational approaches for the prediction of pK<sub>a</sub> values*. CRC Press, Taylor&Francis Group, 142 pages.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Barth, A. (2007). Infrared spectroscopy of proteins. *Biochim. Biophys. Acta*, 1767, 1073-1101.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 221 pages.
- Yadav, Y.D.S. (2005). *Organic Spectroscopy*, (p. 92) 323 pages
- He, Y., Wang, B., Dukor, R. K. and Nafie, L. A. (2011). Determination of absolute configuration of chiral molecules using vibrational optical activity: a review. *Appl. Spectrosc.*, 65, 699-723.
- Zeng, H., Lin, Z.P., Sartorelli, A.C., *Biochemical Pharmacology*. (2004), 68, 911.
- Gala, D., DiBenedetto, D.J., Kugelman, M. (2003). *Tetrahedron Letters*. 44, 2721.
- Nag, J.K., Santra, P.K., Sinha, C., Liao, F.L., Lu, T.H. (2001). *Polyhedron*. 20, 2253.
- Kabay, N. (2002). Yeni o,o'-Dihidroksi Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Karcı, F., Demirçalı, A., Şener, İ., Tilki, T., Synthesis of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2- $\alpha$ ]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 1: Phenylazo derivatives, *Dyes and Pigments* 71 (2006) 90-96.
- Karcı, F., Demirçalı, A., Synthesis of 4-amino-1H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-2-one and its disperse azo dyes. Part 2: Hetarylazo derivatives, *Dyes and Pigments*, 71 (2006) 97-102.
- Atalay, Y., Yakupoğlu, F., Sekerci, M. (2006). The molecular structure and vibrational spectra of 1-amino-5-benzoyl-4-phenylpyrimidin-2(1H) by Hartree-Fock and density functional methods. *Elsevier*, 65, 964-968.
- Sundaraganesan, N., Joshua, B.D. (2006), *Vibrational spectra and fundamental structural assignments from HF and DFT calculations of methyl benzoate*. Elsevier,7.
- Ye, Y., Ruan, M., Song, Y., L, Y., Xie, W. (2006). Experimental and density functional theory and ab initio Hartree-Fock study on the vibrational spectra of 2-(4-fluorobenzylideneamino)-3-mercaptopropanoic acid. *Elsevier*. 68, 85-93.

- Foresman, B.J. (1996), Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian Inc., U.S.A..
- Nist. (2007). WEB3. <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp>, Eriřim Tarihi: 16.08.2007
- Rao, C. (1963). Chemical Application of Infrared Spectroscopy. Academic Press mc. NewYork.
- Dege, N., şekerci, M., şetin, A., Dinçer, M., Cansız, A., Büyükğüngör, Acta Cyrst. E60 (2004) 2476.