

Theoretical Calculations of 3-(*p*-Methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-one Using B3LYP and HF Basis Sets

Gül ÖZDEMİR¹, Gül KOTAN², Muzaffer ALKAN³, Haydar YÜKSEK¹,

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

² Kafkas Üniversitesi, Kars MYO, Laboratuvar Teknolojisi Bölümü, Kars

³ Kafkas Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kars

Yayın Kodu: 5-5A

ÖZET: Bileşik B3LYP/6311G (d,p) ve HF/6311G (d,p) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR isotropic kayma değerleri Gaussian G09W paket programı kullanılarak GIAO metodu ile hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik değerler $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir. Standart hata değerleri a ve b sabitlerinin regresyon katsayısı ile SigmaPlot programı kullanılarak bulunmuştur. Analiz edilen moleküllerin IR absorpsiyon frekansları iki metod ile hesaplanmıştır. Veda 4f programı teorik hesaplamada IR verilerini belirlemede kullanılmıştır. Deneysel ve elde edilen teorik değerler karşılaştırılmış ve regresyon analizi ile bulunan değerleri doğrulamıştır. 3-(*p*-metilbenzil)-4-kloroasetilamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on molekülünün deneysel spektroskopik verileri literatürde tanımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: GIAO, 6311G (d,p), Mulliken charge, B3LYP, HF

Theoretical Calculations of 3-(*p*-Methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Using B3LYP And HF Basis Sets

ABSTRACT: The compound was optimized by using the B3LYP/6311G (d,p) and HF/6311G (d,p) basis sets. ¹H-NMR and ¹³C-NMR isotropic shift values were calculated by the method of GIAO using the program package Gaussian G09W. Experimental and theoretical values were inserted into the graphic according to equation of $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta_{calc}$. The standard error values were found via Sigma Plot program with regression coefficient of a and b constants. IR absorption frequencies of analyzed molecule were calculated by two methods. The veda4f program was used in defining IR data, which were calculated theoretically. The experimental and the obtained theoretical values were compared and found by regression analyses that are accurate. Experimental spectroscopic data of 3-(*p*-methylbenzyl)-4-chloroacetylamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one molecule have been described in the literature.

Keywords: 4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one, B3LYP/6311G (d,p), HF/6311G (d,p), GIAO.

e-mail: gulkemerkotan@gmail.com

Giriş moleküllerin kapsamlı bir şekilde Teorik çalışmaların amacı deneysel kimyasal hesaplamaları yapılabilir. olarak bulunan değerleri desteklemektir. Bunun için pek çok yöntem Bilgisayar ortamında yapılan teorik geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden olan hesaplamaların temelini kuantum Hartree-Fock (HF) (Öz Uyumlu Alan mekaniği oluşturur. Kuantum teorisi ile Teorisi) atom yörüngelerinde hareket

eden elektronların hareketlerinin incelenmesi için kullanılan bir yöntemdir (Apaydın, 1991; Jensen, 1999; Haken & Wolf, 2000). DFT Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, atom ve moleküllerin elektron yapılarını ve karşılıklı elektronların etkileşimini inceler (Apaydın, 1991; Haken, 2000; Parr & Yang, 1989; Bartolotti & Flurchick, 1989). Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) metotları 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin yapılarının tayin edilmesi, spektroskopik (IR ve NMR), elektronik ve lineer olmayan optik özellikler gibi moleküler özellikleri araştırmak için ideal metodlardır.

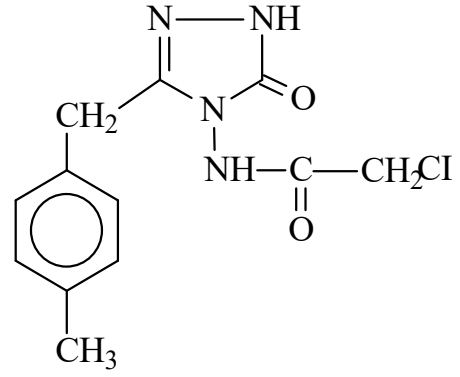
Materyal ve Method

Bu çalışmada Gaussian 09W paket programı kullanılmıştır. Bu program ile atom ve moleküllerin geometrik optimizasyonları yapılabilir, tüm spektroskopik özellikleri (IR, NMR)

incelenebilir (Frisch ve ark., 2009). Çalışmada öncelikle B3LYP/6311G (d,p) ve HF/6311G (d,p) temel setleri ile molekül optimize edilmiştir (Frisch ve ark., 2009). Optimize olmuş yapının iki farklı set ile IR (infrared) absorpsiyon frekans değerleri gaz fazında hesaplanmış, bulunan değerler B3LYP/6311G(d,p) için: 0.9688 ve HF/6311G(d,p) için: 0.9059 uygun uyum faktörleri ile çarpılmıştır (Merrick ve ark., 2007). Teorik olarak elde edilen değerler, deneysel değerler (Yüksek ve ark., 2004) ile karşılaştırılarak infrared spektrumları çizilmiştir. Teorik IR verilerinin tanımlanmasında veda4f (Jamróz, 2004) programı kullanılmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR isotropic kayma değerleri Gaussian G09W paket programı kullanılarak GIAO metodu ile hesaplanmıştır (Wolinski ve ark., 1990). Elde edilen bu değerler ile deneysel değerler (Yüksek ve ark., 2004) karşılaştırılarak aradaki fark değerleri bulunmuş ve bu değerler $\delta_{exp} = a + b \cdot \delta$

calc. eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir.

Sigmaplot programı kullanılarak a ve b sabitleri regresyon katsayısı ile standart hata değerleri bulunmuştur.



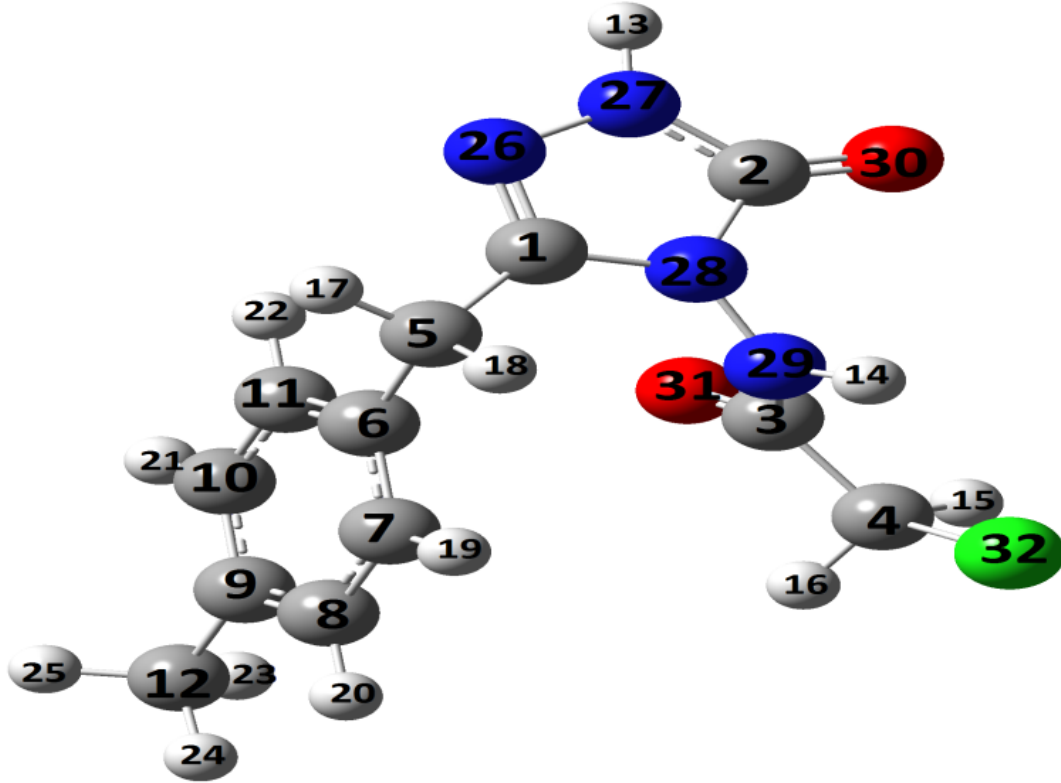
BULGULAR

3-(*p*-metilbenzil)-4-kloroasetilamino-

4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on

Bileşiğinin Teorik Hesaplamaları

Şekil 1. Bileşiğin Kimyasal formülü



Şekil 2. Bileşiğin optimize edilmiş moleküler yapısının gausview görünümü

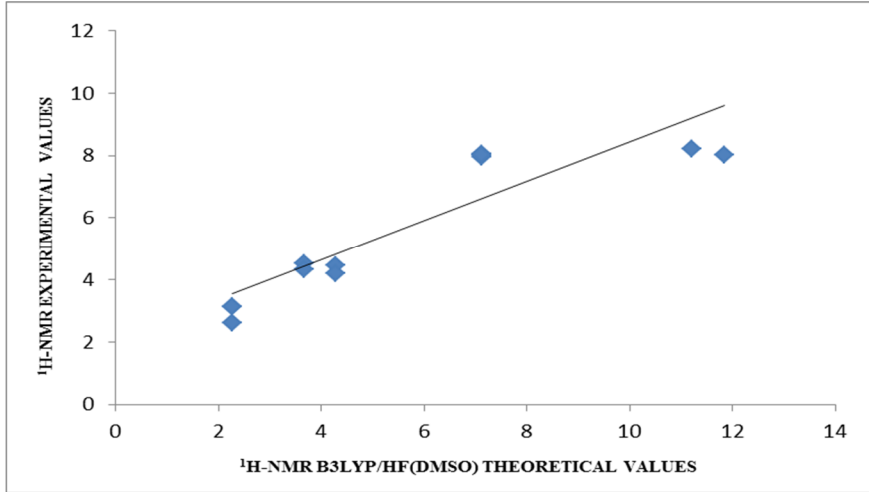
Tablo 1. Bileşiğin TMS'ye göre ¹H-NMR deneysel ve teorik (B3LYP, HF, B3LYP(DMSO) ve HF (DMSO)) kimyasal kayma değerleri (δ/ppm)

No	DFT/dmso	HF/dmso	No	Deney.	DFT/dmso	HF/dmso	Fark./DFT	Fark/HF
C1	170,39	161,36	H13	11,84	8,02	7,11	3,82	4,73
C2	170,77	160,59	H14	11,22	8,20	6,41	3,02	4,81
C3	185,30	175,66	H15	4,28	4,47	4,24	-0,19	0,04
C4	67,44	49,64	H16	4,28	4,19	4,17	0,09	0,11
C5	53,40	35,24	H17	3,66	4,54	3,91	-0,88	-0,25
C6	154,93	141,23	H18	3,66	4,33	3,56	-0,67	0,10
C7	150,13	141,05	H19	7,12	8,02	7,85	-0,90	-0,73
C8	150,29	138,11	H20	7,12	7,96	7,74	-0,84	-0,62
C9	160,61	149,51	H21	7,12	8,04	7,86	-0,92	-0,74
C10	149,95	139,44	H22	7,12	8,01	7,87	-0,89	-0,75
C11	150,83	140,02	H23	2,26	3,13	2,71	-0,87	-0,45
C12	38,56	24,79	H24	2,26	2,62	2,73	-0,36	-0,47
			H25	2,26	3,12	2,29	-0,86	-0,03

Bileşiğin R² Değerleri: regresyon katsayısı ile Sigmaplot programı kullanılarak bulunmuştur. B3LYP/6311G(d,p): ¹³C: 0.9977, ¹H: 0.9853; HF/6311G(d,p): ¹³C: 0.9960, ¹H: 0.9867, B3LYP/6311G(d,p) (DMSO): ¹³C: 0.9974, ¹H: 0.9921; HF/6311G(d,p) (DMSO): ¹³C: 0.9954, ¹H: 0.9874. Bileşiklerin herbiri için bulunan bu değerler Tablo 2' de gösterilmiştir. **a**, **b** ve **R** değerlerine göre teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında **a** korelasyon değeri lineer bir değişim göstermiştir. Deneysel ve teorik değerler $\delta_{exp}=a+b \cdot \delta_{calc}$ eşitliğine göre grafiğe edilmiş ve standart hata değerleri **a** ve **b** sabitlerinin

Tablo 2. Moleküllerinin Kimyasal Kayma Oranları İçin Korelasyon Değerleri

¹ H-NMR/DMSO				
	R ²	S. error	a	b
DFT	0.7925	1.5298	1.2526	-1.4855
HF	0.6451	0.6128	1.1566	-0.3824

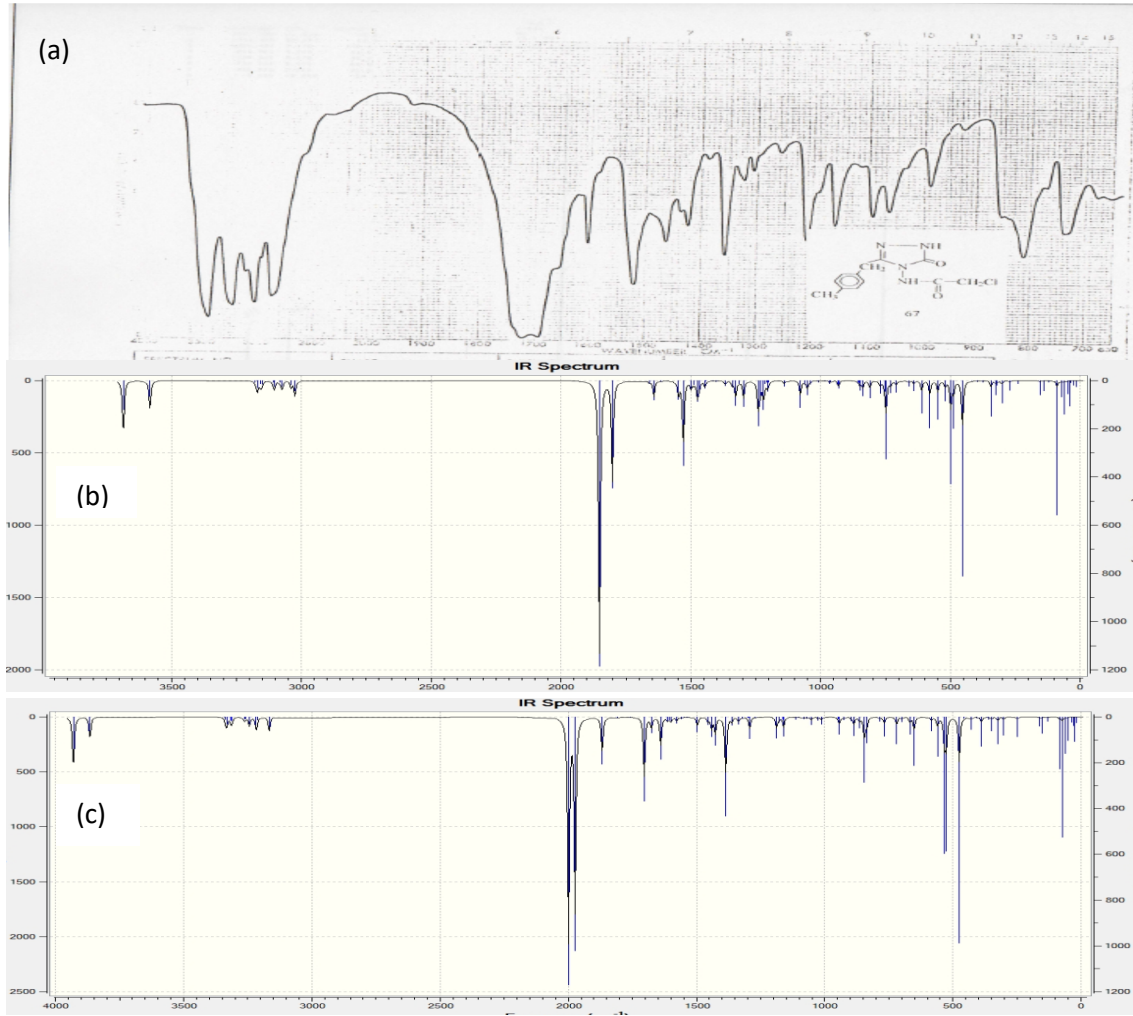


Şekil 3. Bileşiğin B3LYP(DMSO) ve HF(DMSO) yöntemleriyle deneysel ve teorik ^1H -NMR kimyasal kayma Değerlerinin karşılaştırılması

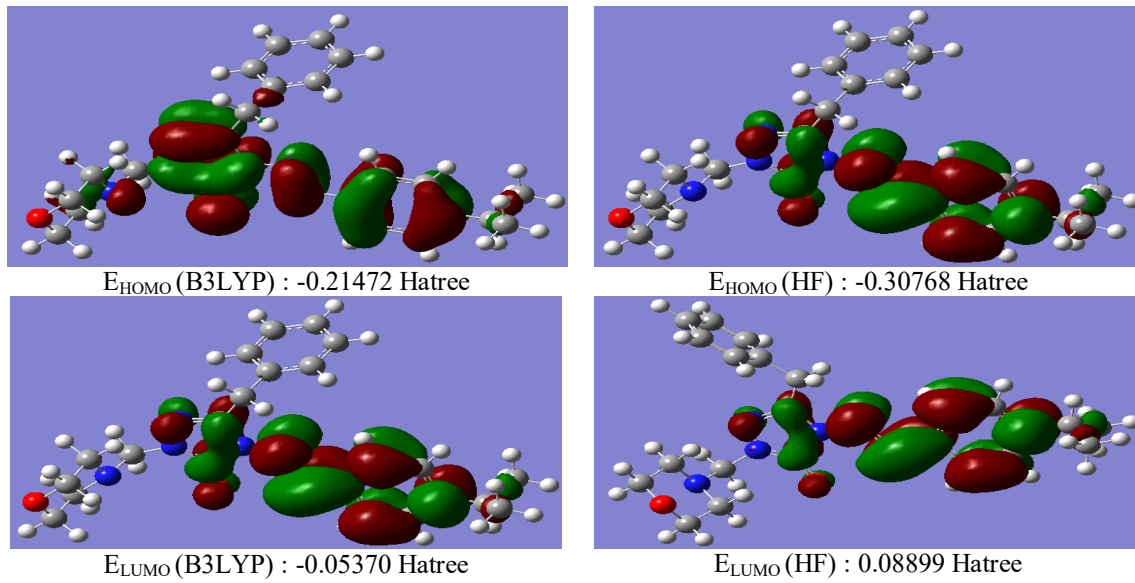
Tablo 3. Bileşiğin deneysel ve teorik DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) IR değerleri

	Titreşim Türleri	B3LYP(cm^{-1})	HF(cm^{-1})
1	τ NCCN(21)	16	16
2	τ CCCC(33)	27	22
3	τ HCCC(56)	35	26
4	τ CICC(46)	39	34
5	δ CCC(10), τ NNCC(15), τ CCCC(44)	46	45
6	δ NNC(12), τ CNNC(14), τ CCNN(20)	62	56
7	τ NCCN(45)	70	67
8	τ HCCN(12), τ CNNC(18), τ CNCC(37)	87	76
9	τ CCCC(17), τ NCNC(18)	118	118
10	δ NNC(21), CICC(25)	135	139
11	δ CCC(12), δ CICC(11), τ CCCC(12), τ CNNC(12)	151	148
12	δ NCC(24), δ CCC(27)	233	226
13	δ NCC(14), δ CCC(27)	264	274
14	δ CNN(15), τ HNNC(18)	292	295
15	δ CCC(10), τ HCCN(15), τ CCCC(21)	311	315
16	δ NNC(21)	317	325
17	δ OCN(15), δ CNN(18), δ CICC(10)	334	352
18	δ CCN(24), CICC(11)	364	369
19	ν CIC(27)	385	390
20	τ HCCC(21), τ CCCC(77)	403	413
21	τ HNNC(39)	440	431
22	τ CCCC(32)	473	476
23	τ HNNC(45)	484	483
24	δ OCN(11), τ CCCC(11)	505	507
25	δ OCN(10), δ CCC(14)	532	528
26	δ OCN(10), τ HCCN(14), τ ONNC(14)	562	590
27	δ OCN(11), τ HCCN(12), τ ONNC(12)	592	604
28	δ CCCC(14), τ NCNC(10)	620	633
29	δ CCCC(36)	641	651
30	τ CCCC(17), τ NCNC(10)	688	695
31	ν CC(10), δ NNC(13), τ CCCC(14)	708	711
32	ν CIC(49)	725	7569
33	ν CIC(10)	730	766
34	τ HCCC(20)	748	782
35	δ NNC(13), τ HCCC(29)	786	803

36	v CC(10), δ NNC(13), τ HCCC(17)	811	813
37	τ HCCC(11)	822	839
38	v OC(59), τ HCCC(63)	825	854
39	v CC(15), τ HCCC(23)	829	859
40	τ CCCI(11), τ HCCN(22), τ CICC(20), τ HCCC(36), τ ONNC(12)	902	917
41	τ HCCN(23)	903	930
42	τ HCCC(36), τ CCCC(14)	931	954
43	v NC(14)	937	971
44	τ HCCC(56), τ CCCC(12)	952	980
45	δ HCC(10), τ HCCC(52)	976	998
46	δ CCC(12), δ HCC(15), δ CCC(52)	1007	1007
47	v NC(10), δ NNC(28)	1019	1051
48	τ HCCC(55)	1029	1053
49	v NN(58), δ HNN(13)	1045	1067
50	v CC(22), δ HCC(51)	1105	1076
51	δ HCC(72), τ HCCN(14)	1162	1150
52	δ HCC(33), τ HCCN(10)	1167	1171
53	v CC(13), δ HCC(47)	1170	1173
54	v CC(27), δ HCC(24)	1177	1176
55	v NC(25), v CC(10)	1182	1197
56	v CC(18), δ HCC(18), δ CCC(10)	1195	1210
57	v NC(13), δ OCN(12), δ CNN(10)	1202	1234
58	τ HCCN(80)	1257	1255
59	v CC(17), δ HCC(16), τ HCCN(28)	1273	1293
60	v CC(25), v NN(10), δ CNN(11)	1286	1306
61	δ HCC(58)	1298	1318
62	δ HCC(20)	1325	1356
63	δ HNN(68)	1359	1394
64	δ HCH(88)	1371	1404
65	v CC(18), δ HCC(35)	1399	1413
66	δ HCH(79)	1401	1429
67	δ HCH(80), τ HCCN(14)	1422	1448
68	v NN(25)	1429	1454
69	δ HCH(42), τ HCCC(19)	1442	1462
70	δ HCH(33), τ HCCC(18)	1453	1485
71	δ HNC(70)	1481	1518
72	δ CCC(15), δ HCC(57)	1499	1543
73	v CC(26), δ CCC(10)	1566	1593
74	v NC(63)	1591	1639
75	v CC(55), δ HCC(19)	1607	1692
76	v CH(64)	1746	1788
77	v OC(59)	1794	1811
78	v CH(91)	2930	2868
79	v CH(97)	2944	2911
80	v CH(98)	2978	2915
81	v CH(97)	2985	2939
82	v CH(91)	3006	2953
83	v CH(100)	3012	2957
84	v CH(53)	3053	3000
85	v CH(50)	3059	3004
86	v CH(63)	3070	3019
87	v CH(100)	3071	3022
89	v NH(50)	3471	3502
90	v NH(50)	3570	3560



Şekil 4. Bileşiğin deneysel (a) ve teorik (B3LYP(b) ve HF(c)) IR spektrumları



Şekil 5. Bileşiğinin DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri

Tablo 4. Bileşiğinin atomlarının DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan mulliken yük değerleri

	DFT	HF		DFT	HF
C1	0.354	0.497	H17	0.154	0.154
C2	0.492	0.691	H18	0.125	0.139
C3	0.409	0.530	H19	0.082	0.090
C4	-0.304	-0.224	H20	0.084	0.090
C5	-0.144	-0.131	H21	0.087	0.091
C6	-0.137	-0.157	H22	0.096	0.106
C7	-0.076	-0.076	H23	0.126	0.109
C8	-0.078	-0.080	H24	0.105	0.094
C9	-0.099	-0.125	H25	0.123	0.110
C10	-0.069	-0.090	N26	-0.218	-0.280
C11	-0.014	-0.039	N27	-0.302	-0.370
C12	-0.257	-0.172	N28	-0.369	-0.448
C13	0.252	0.261	N29	-0.286	-0.356
C14	0.269	0.287	O30	-0.366	-0.503
C15	0.201	0.192	O31	-0.328	-0.447
C16	0.202	0.185	CI32	-0.114	-0.131

Tablo 5. Bileşiğinin DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan teorik bağ uzunlukları

No	Bond Lengths	B3LYP	HF	No	Bond Lengths	B3LYP	HF
1	C(1)-N(26)	1.295	1.264	17	C(5)-C(6)	1.521	1.494
2	C(1)-N(28)	1.388	1.380	18	C(5)-H(17)	1.093	1.082
3	C(1)-C(5)	1.493	1.494	19	C(5)-H(18)	1.094	1.083
4	N(26)-N(27)	1.382	1.373	20	C(6)-C(7)	1.393	1.382
5	N(27)-H(13)	1.005	0.990	21	C(7)-H(19)	1.085	1.076
6	N(27)-C(2)	1.370	1.347	22	C(7)-C(8)	1.394	1.389
7	C(2)-O(30)	1.208	1.189	23	C(8)-H(20)	1.085	1.076
8	C(2)-N(28)	1.418	1.388	24	C(8)-C(9)	1.395	1.383
9	N(28)-N(29)	1.368	1.355	25	C(9)-C(12)	1.509	1.510
10	N(29)-C(3)	1.380	1.366	26	C(12)-H(23)	1.091	1.086
11	N(29)-H(14)	1.011	0.993	27	C(12)-H(24)	1.094	1.083
12	N(29)-O(31)	1.205	1.184	28	C(12)-H(25)	1.094	1.086
13	C(3)-C(4)	1.524	1.517	29	C(9)-C(10)	1.400	1.393
14	C(4)-H(15)	1.087	1.079	30	C(10)-H(21)	1.085	1.076
15	C(4)-H(16)	1.087	1.075	31	C(10)-C(11)	1.388	1.378
16	C(4)-CI(32)	1.816	1.789	32	C(11)-H(22)	1.084	1.076

Tablo 5. Bileşiğinin DFT/B3LYP ve HF 6311G(d,p) yöntemlerine göre hesaplanan teorik dipol moment değerleri

	DFT/6311G	HF/631G
μ_x	7.9855	-7.1781
μ_y	0.1683	0.1882
μ_z	-1.6051	-0.2271
μ_{Toplam}	8.1470	7.1842

Sonuç

Molekülün geometrik ve spektroskopik özellikleri B3LYP/6311G(d,p) ve HF/6311G(d,p) yöntemleri kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Optimize olmuş yapıdan IR, ¹H-NMR gibi spektroskopik değerler hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında a, b ve R değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir. Deneysel ve teorik ¹H-NMR değerleri en küçük kareler yöntemine göre (teorik hesaplanan değerler/deneysel hesaplanan değerler) bulunan R değerleri arasında yakın bir ilişki bulunmuştur. Teorik IR frekans değerlerinde negatif değer bulunmamıştır. Bu sonuç bileşiklerin kararlı olduğunu göstermiştir. Teorik IR spektrumları ile deneysel olarak elde

edilen IR spektrumları mukayese edilmiştir. Bu karşılaştırma sonucu teorik bulguların deneysel verilerle uyumlu olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- Apaydın F 1991.** Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi, 3, 6-8.
- Bartolotti LJ and Flurchick K 1996.** An Introduction to Density Functional Theory. *Reviews Computational Chemistry*, 7, 187-216.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson,GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao**

- O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA., Jr. Vreven, T. , Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin LR, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S; Daniels AD, Farkas O; Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, & Fox DJ 2009. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Haken H and Wolf HC 2000. Atom ve Kuantum Fiziği, çeviri: Okur İ, Değişim yayınları, 345-350.
- Jensen F 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., 26-38.
- Jamróz MH 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- Merrick JP, Moran D, Radom L 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. Journal of Physical Chemistry, 111 (45), 11683-11700.
- Parr R.G and Yang W 1989. Density Functional Theory, Oxford University Press.
- Yüksek H, Alkan M, Ocak Z, Bahçeci Ş, Ocak M. & Özdemir M. 2004. Synthesis and Acidic Properties of Some New Potential Biologically active 4-Acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Indian J. of Chem.*, 43B. 1527-1531.
- Wolinski K; Hilton JF & Pulay PJ 1990. American Chemical Society, 112, 512.