



3-METİL-4-(2-ASETOKSİ-3-METOKSİ)BENZİLİDENAMİNO-4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-TRİAZOL-5-ON MOLEKÜLÜNÜN SENTEZİ, GAUSSIAN 09W PROGRAMIYLA DENEYSEL VE TEORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muzaffer Alkan¹, Abdurrahman Gürbüz², Haydar Yüksek³, Gül Kotan³, Önder Albayrak¹

¹Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümü 36100-Kars

²Kafkas Üniversitesi Atatürk Sağlık Hizmetleri MYO 36100-Kars

³Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 36100-Kars

Abstract

In this study, firstly 3-methyl-4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one requiring for this study were synthesized. Then, the reaction of this compound with 2-acetoxy-3-methoxybenzaldehyde, which was synthesized by the reaction of 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde with acetic anhydride, was investigated and novel 3-methyl-4-(2-acetoxy-3-methoxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one was obtained.

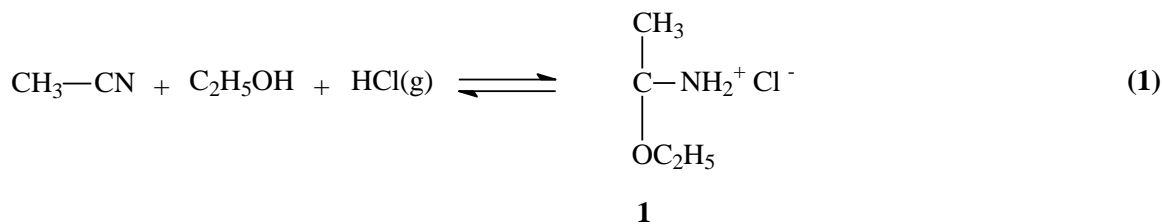
The theoretical calculation of 3-methyl-4-(2-acetoxy-3-methoxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecule was optimized by using of B3LYP/6311G(d,p) and HF/6311G(d,p) basic sets.

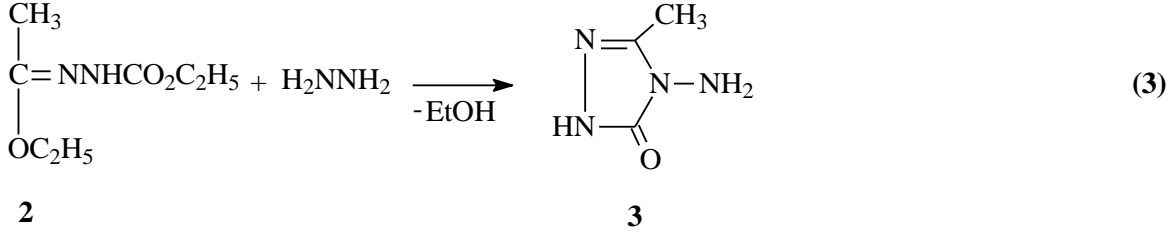
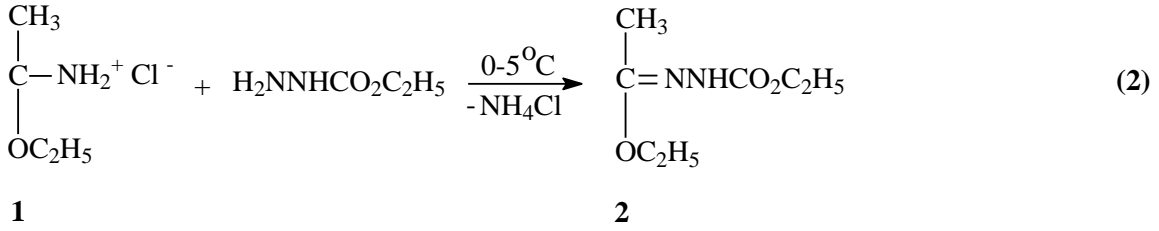
With Gaussian 09W programme, ¹H NMR and ¹³C NMR chemical shift values were calculated and compared with experimental data. Bond angles, bond lengths, HOMO-LUMO energies, formal charges, dipole moments and energy of molecule were calculated by using B3LYP/6311G(d,p) and HF/6311G(d,p) methods.

Keywords: 3-methyl-4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one, B3LYP/6311G(d,p) and HF/6311G(d,p) basic sets, Gaussian 09W programme

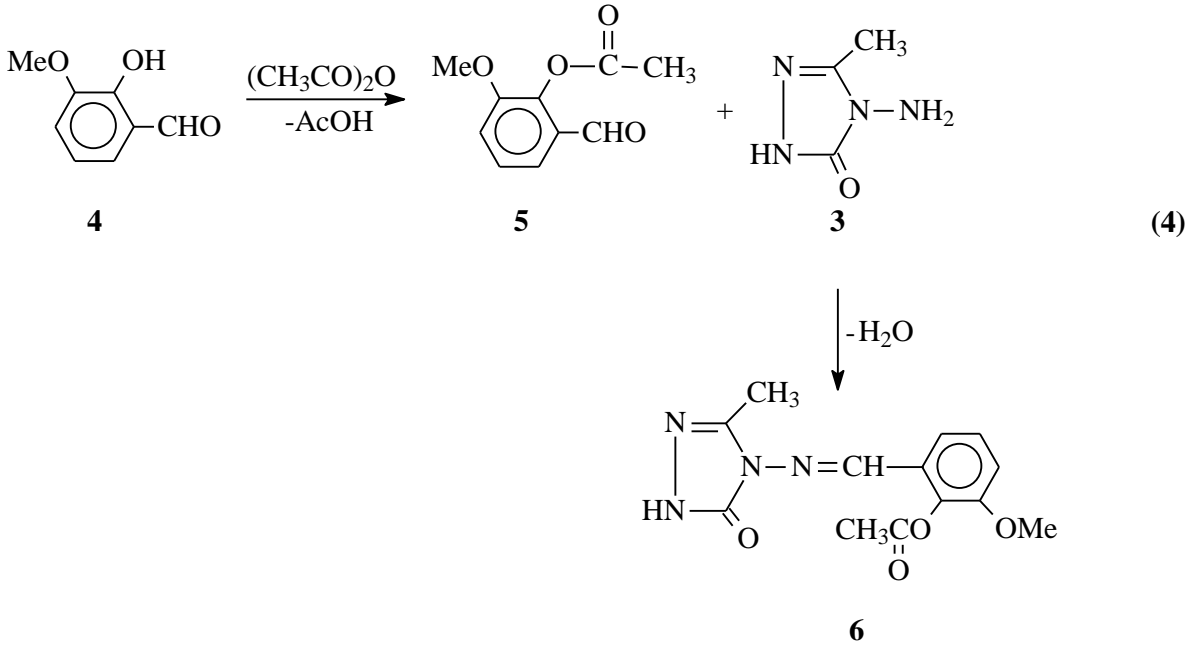
Giriş

Çalışma için gerekli 3-metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği asetonitrilden başlanarak sentezlenmiştir. Bu amaçla Pinner Metodu kullanılarak [1] Denklem 1 uyarınca etil imidoasetat hidroklorür (1) elde edilmiş ve bu bileşiğin soğukta mutlak etanolü ortamda etil karbazat ile muamelesinden Denklem 2 uyarınca karşın olan 2 tipi etil asetat etoksikarbonilhidrazon bileşiği sentezlenmiştir. 2 bileşiğinin hidrazin hidrat ile muamelesinden ise 3-metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiği elde edilmiştir (Denklem 1-3) [2-6].





Çalışmanın sentez bölümünün orijinal kısmında 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehidin (4) asetik anhidrid ile muamelesinden elde edilen 2-asetoksi-3-metoksibenzaldehidin (5) 3 bileşiği ile reaksiyonundan yeni 3-metil-4-(2-asetoksi-3-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (6) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Denklem 4) [7].



Sentez

3-metil-4-(2-asetoksi-3-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (6) bileşiğinin sentezi: Yuvarlak dipli bir balonda 3 tipi bileşik (0,01 mol) ile ekvivalent miktarda 2-asetoksi-3-metoksibenzaldehidin (5) 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1.5 saat kaynatıldı. Soğutulduktan sonra çözeltiliye saf su ilave edilerek çöktürüldü. Çöken ham ürün süzüldü, desikatörde CaCl₂ üzerinde kurutuldu ve etanolden kristallendirilip vakumda kurutulularak saflaştırıldı.

E.n. 215 °C

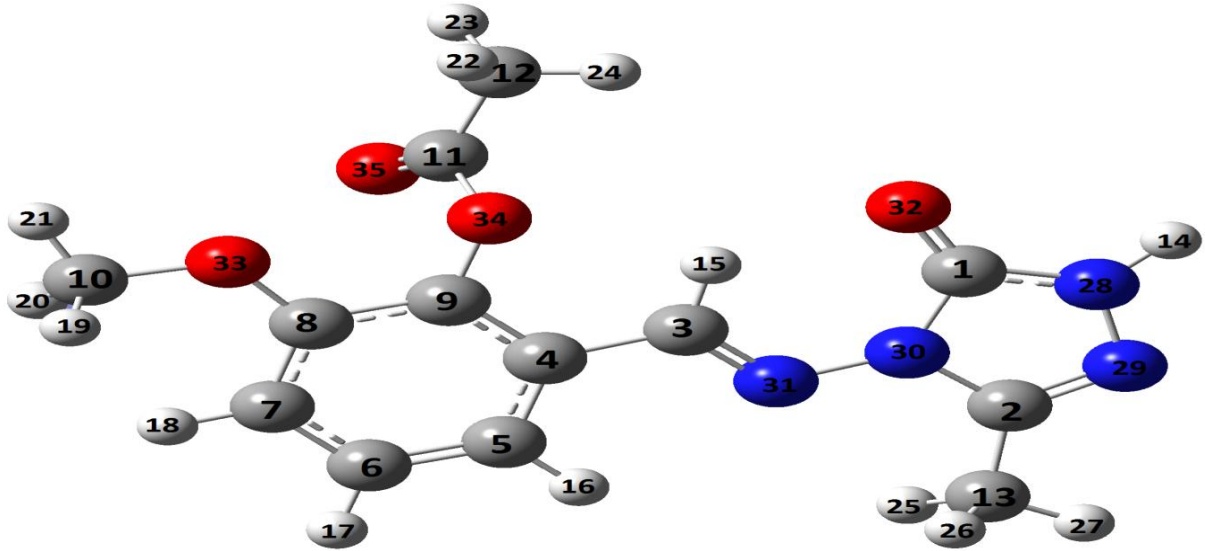
UV (λ_{\max} nm; EtOH) / ϵ (dm³.mol⁻¹.cm⁻¹): 304 (32920), 254 (32020), 238 (29940).

IR (KBr, cm⁻¹): 3183 (NH); 1769, 1699 (C=O); 1595, 1578 (C=N); 1288 (COO).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.27 (3H, s, CH₃); 2.33 (3H, s, COCH₃); 3.83 (3H, s, OCH₃); 7.28 (1H, d, ArH); 7.36 (1H, t, ArH); 7.54 (1H, d, ArH); 9.83 (1H, s, N=CH); 11.85 (1H, s, NH).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.92 (CH₃); 19.93 (COCH₃); 55.94 (OCH₃); 115.05, 117.29, 126.81, 129.81, 138.98, 151.10 (Ar-C); 1144.09 (Triazol C₃); 148.10 (N=CH); 151.25 (Triazol C₅); 168.25 (COCH₃).

Teorik Hesaplamalar



Şekil 1. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin (6-311G) Gausview görünümü

Çalışmada, 3-metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülü B3LYP/6311G(d,p) ve HF/6311G(d,p) temel setleri kullanılarak optimize edilmiştir [8]. Bu işlemten sonra ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kayma değerleri GIAO [9] metoduna göre Gaussian 09W paket programı kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Deneysel ve teorik olarak bulunan kayma değerleri arasında regresyon analizi yapılmıştır. Deneysel ve teorik olarak bulunan değerler $\delta_{\text{exp}}=a+b \cdot \delta_{\text{calc}}$ eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir. Sigmaplot programı kullanılarak a ve b sabitleri regresyon katsayısı ile standart hata değerleri bulunmuştur (Tablo 2). Çalışma için gerekli spektroskopik değerler literatürden alınmıştır [7].

Ayrıca, molekülün her iki metoda göre bağ uzunlukları (Tablo 3), formal yükleri (Tablo 4), bağ açıları (Tablo 5), dipol momentleri (Tablo 6), molekülün enerjisi (Tablo 7) ve HOMO-LUMO enerjileri (Şekil 2)'de hesaplanmıştır.

Tablo 1. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Molekülünün TMS'ye Göre ¹³C ve ¹H Deneysel ve Teorik (B3LYP ve HF) NMR (DMSO) Kimyasal Kayma Değerleri (δ/ppm)

No	Deneysel	DFT/6311d,p	Fark	HF/6311d,p	Fark
C1	144.09	153.58	-9.49	160.26	-16.17
C2	151.25	150.46	0.79	158.97	-7.72
C3	148.10	149.15	-1.05	157.38	-9.28
C4	129.81	132.56	-2.75	137.03	-7.22
C5	117.29	118.40	-1.11	125.38	-8.09
C6	126.81	130.73	-3.92	138.14	-11.33
C7	115.05	116.35	-1.30	121.93	-6.88
C8	151.10	157.94	-6.84	160.27	-9.17
C9	138.98	146.58	-7.60	148.36	-9.38
C10	55.94	55.02	0.92	54.45	1.49
C11	168.25	174.14	-5.89	175.91	-7.66
C12	19.98	20.66	-0.68	26.32	-6.34
C13	10.92	12.54	-1.62	18.39	-7.47
H14	11.85	7.31	4.54	7.20	4.65
H15	9.83	10.33	-0.50	10.19	-0.36
H16	7.54	7.85	-0.31	8.31	-0.77
H17	7.36	7.43	-0.07	7.95	-0.59
H18	7.28	6.98	0.30	7.40	-0.12
H19	3.83	3.75	0.08	3.84	-0.01
H20	3.83	3.56	0.27	3.55	0.28
H21	3.83	4.07	-0.24	4.14	-0.31
H22	2.33	2.46	-0.13	2.67	-0.34
H23	2.33	1.76	0.57	2.10	0.23
H24	2.33	2.54	-0.21	2.72	-0.39
H25	2.27	2.39	-0.12	2.68	-0.41
H26	2.27	2.37	-0.10	2.68	-0.41
H27	2.27	2.07	0.20	2.44	-0.17

Tablo 2. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Molekülün B3LYP ve HF Metotlarına Göre Hesaplanmış ¹³C ve ¹H NMR Değerleri İçin Bulunan R, Standart Hata, a ve b Değerleri

	B3LYP				HF			
	R	SE	a	b	R	SE	a	b
¹³ C	0,9984	2,9687	0.7695	0.9667	0,9979	3,4063	3,4239	0,9616
¹ H	0,9241	1,2826	0,0503	1,0768	0,9113	1,3819	0.2670	1,0739

Tablo 3. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p) Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Uzunlukları (Å⁰)

No	Bağ Uzunluğu (Å ⁰)	B3LYP	HF	No	Bağ Uzunluğu (Å ⁰)	B3LYP	HF
1	C(1)-N(28)	1.36827	1.34592	21	C(7)-H(18)	1.08144	1.07231
2	C(1)-N(30)	1.42052	1.38845	22	C(7)-C(8)	1.39331	1.37785
3	C(1)-O(32)	1.21674	1.19660	23	C(8)-O(33)	1.35687	1.34122
4	N(28)-H(14)	1.00578	0.99031	24	O(33)-C(10)	1.42189	1.40108
5	N(28)-N(29)	1.38049	1.36996	25	C(10)-H(19)	1.09548	1.08581
6	N(29)-C(2)	1.29588	1.26626	26	C(10)-H(20)	1.09490	1.08530
7	C(2)-N(30)	1.38870	1.37937	27	C(10)-H(21)	1.08834	1.07956
8	C(2)-C(13)	1.48512	1.48754	28	C(8)-C(9)	1.40568	1.39802
9	C(13)-H(25)	1.09251	1.08356	29	C(9)-O(34)	1.38816	1.37158
10	C(13)-H(26)	1.09257	1.08368	30	O(34)-C(11)	1.38297	1.34909
11	C(13)-H(27)	1.08929	1.08090	31	C(11)-O(35)	1.19535	1.17497
12	N(30)-N(31)	1.37098	1.36396	32	C(11)-C(12)	1.50329	1.49894
13	N(31)-C(3)	1.28527	1.25754	33	C(12)-H(22)	1.09147	1.08360
14	C(3)-H(15)	1.08317	1.07130	34	C(12)-H(23)	1.08776	1.07985
15	C(3)-C(4)	1.46477	1.47730	35	C(12)-H(24)	1.09295	1.08443
16	C(4)-C(5)	1.40659	1.39874				
17	C(5)-H(16)	1.08162	1.07206				
18	C(5)-C(6)	1.38172	1.36981				
19	C(6)-H(17)	1.08387	1.07495				
20	C(6)-C(7)	1.39923	1.39410				

Tablo 4. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin Atomlarının B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p) Yöntemlerine Göre Hesaplanan Formal Yük Değerleri

No	DFT	HF	No	DFT	HF	No	DFT	HF	No	DFT	HF
C1	0.536	0.731	C11	0.310	0.468	H21	0.132	0.115	H27	0.132	0.128
C2	0.295	0.396	C12	-0.297	-0.250	N28	-0.312	-0.379	O32	-0.392	-0.532
C3	0.138	0.242	C13	-0.244	-0.182	N29	-0.219	-0.028	O33	-0.348	-0.474
C4	-0.133	-0.156	H14	0.250	0.260	N30	-0.365	-0.470	O34	-0.366	-0.501
C5	-0.030	-0.064	H15	0.154	0.183	N31	-0.207	-0.265	O35	-0.311	-0.430
C6	-0.089	-0.069	H16	0.099	0.108	H22	0.136	0.124			
C7	-0.107	-0.132	H17	0.097	0.101	H23	0.134	0.126			
C8	0.210	0.310	H18	0.110	0.114	H24	0.152	0.138			
C9	0.171	0.239	H19	0.119	0.098	H25	0.133	0.122			
C10	-0.131	-0.028	H20	0.111	0.088	H26	0.134	0.125			

Tablo 5. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p) Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Açılırları (A°)

Bağ Açılırları	B3LYP	HF	Bağ Açılırları	B3LYP	HF
C(1)-N(28)-N(29)	114.439	113.734	C(6)-C(7)-H(18)	119.635	119.453
N(28)-N(29)-C(2)	104.740	105.030	H(18)-C(7)-C(8)	120.405	120.623
C(1)-N(30)-C(2)	108.245	108.061	C(6)-C(7)-C(8)	119.959	119.924
N(30)-C(2)-N(29)	111.416	111.309	C(7)-C(8)-O(33)	125.407	125.437
O(32)-C(1)-N(28)	129.945	129.447	C(9)-C(8)-O(33)	115.726	115.700
O(32)-C(1)-N(30)	128.896	128.690	C(7)-C(8)-C(9)	118.865	118.860
C(1)-N(28)-H(14)	125.133	125.285	C(8)-O(33)-C(10)	118.346	119.657
H(14)-N(28)-N(29)	120.428	120.974	O(33)-C(10)-H(19)	111.454	111.353
N(29)-C(2)-C(13)	125.107	125.385	O(33)-C(10)-H(20)	111.225	111.137
N(30)-C(2)-C(13)	123.477	123.306	O(33)-C(10)-H(21)	105.722	106.131
H(25)-C(13)-H(26)	107.408	107.970	H(19)-C(10)-H(20)	109.654	109.719
H(25)-C(13)-H(27)	109.527	109.787	H(19)-C(10)-H(21)	109.284	109.094
H(26)-C(13)-H(27)	109.496	109.754	H(20)-C(10)-H(21)	109.405	109.313
C(1)-N(30)-N(31)	130.494	130.878	C(8)-C(9)-C(4)	121.371	121.421

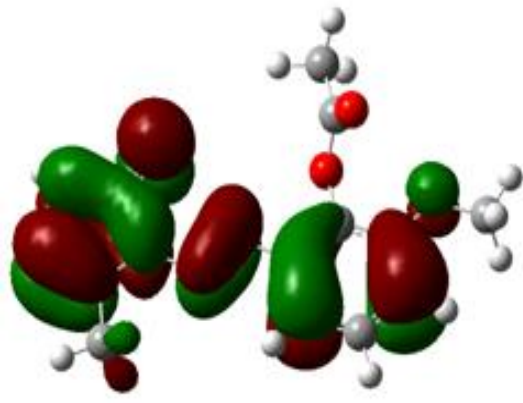
C(2)-N(30)-N(31)	121.249	121.043	C(8)-C(9)-O(34)	119.058	118.622
N(30)-N(31)-C(3)	118.507	119.458	C(4)-C(9)-O(34)	119.494	119.900
N(31)-C(3)-H(15)	122.061	122.364	C(9)-O(34)-C(11)	118.400	119.306
H(15)-C(3)-C(4)	117.975	117.748	O(34)-C(11)-O(35)	123.382	123.281
C(3)-C(4)-C(5)	122.522	122.112	O(34)-C(11)-C(12)	109.383	110.192
C(3)-C(4)-C(9)	118.664	118.824	O(35)-C(11)-C(12)	127.221	126.516
C(4)-C(5)-H(16)	118.686	119.140	C(11)-C(12)-H(22)	110.005	109.423
H(16)-C(5)-C(6)	121.312	121.096	C(11)-C(12)-H(23)	109.353	109.383
C(4)-C(5)-C(6)	120.001	119.764	C(11)-C(12)-H(24)	109.402	109.250
C(5)-C(6)-H(17)	119.975	120.006	H(22)-C(12)-H(23)	110.505	110.542
H(17)-C(6)-C(7)	119.038	119.027	H(22)-C(12)-H(24)	107.649	108.051
C(5)-C(6)-C(7)	120.986	120.967	H(23)-C(12)-H(24)	109.903	110.166

Tablo 6. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p) Yöntemlerine Göre Hesaplanan Dipol Moment Değerleri

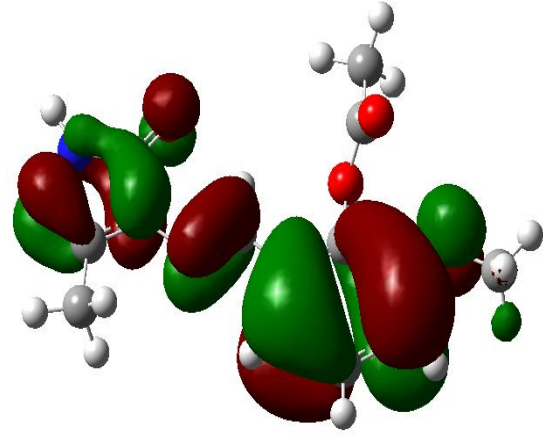
	μ_x	μ_y	μ_z	μ_{Toplam}
DFT	1.3883	-2.1029	-1.5127	2.9390
HF	1.0843	-2.9391	-1.5111	3.4781

Tablo 7. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p) Yöntemlerine Göre Hesaplanan Enerji Değerleri

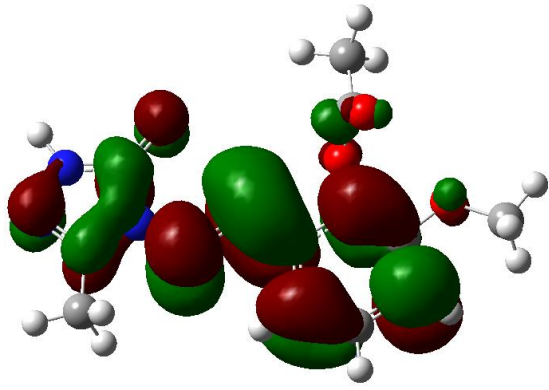
Enerji (a.u.)	B3LYP	HF
	-1023.95188152	-1017.89632007



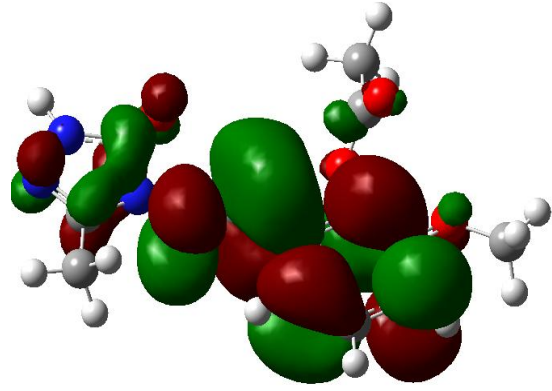
$E_{\text{HOMO}}(\text{B3LYP}) : -0.22681$



$E_{\text{HOMO}}(\text{HF}) : -0.31758$



$E_{\text{LUMO}}(\text{B3LYP}) : -0.06518$



$E_{\text{LUMO}}(\text{HF}) : 0.07955$

Şekil 2. 3-Metil-4-(2-asetoksi-3-metoksi)benzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin B3LYP 6-311G(d,p) ve HF 6-311G(d,p) Yöntemlerine Göre Hesaplanan Homo-Lumo Enerjileri

Bu çalışma TUBİTAK tarafından desteklenmiştir (107T633).

Kaynaklar

1. Pinner, A., Die İmidoäther und Ihre Derivate, 1. Auflage, Oppenheim, Berlin, (1892).
2. İkizler, A. A., Ün, R., Reactions of Ester Ethoxycarbonylhydrazones with Some Amine Type Compounds, *Chim. Acta Turc.*, 7, 269-290, (1979).
3. Yüksek, H., 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların Bazı Reaksiyon-larının İncelenmesi, (Doktora Tezi), *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, (1992).
4. Ün, R., İkizler, A., "Preparations of aliphatic amide carbethoxyhydrazones, aliphatic amide carbamylhydrazones, aliphatic ester carbethoxyhydrazones and the corresponding 3-alkyl- and 3,4-dialkyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ones", *Chim. Acta Turc.*, 3: 113-132 (1975).

5. İkizler, A. A., Yüksek, H., “Acetylation of 4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Org. Prep. Proced. Int.*, 25: 99-105 (1993).
6. İkizler, A. A., “3-Substitue-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on’ların ester karbetoksi-hidrazon’lardan elde edilmeleri ve reaksiyonlarının incelenmesi”, Doçentlik Tezi, *İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi*, İstanbul (1975).
7. Alkan, M.; Gürbüz, A. Bazı Yeni 1,2,4-Triazol Türevlerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi, TUBİTAK Proje (107T633), 2009.
8. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr. Vreven, T., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, L.R., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., and Fox, D.J. Gaussian Inc., Wallingford, CT., 2009.
9. Wolinski, K.; Hilton, J.F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 512, (1990).