

**KONFORMASYON ANALİZİ VE KUANTUM MEKANİKSEL
HESAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE AMİDİNLER VE BİSİKLIK
1,3,5-TRİAZİN-2,4(3H)-DİONLARIN ELEKTRONİK YAPILARININ
ARAŞTIRILMASI**

Yılmaz DAĞDEMİR ve Mehmet AKKURT

Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 38039 Kayseri

Özet

Bir grup amidin ve bu amidinlerin difenil-iminodikarbokzalat ile reaksiyonundan elde edilen bisiklik-1,3,5-triazin-2,4(3H)-dionların elektronik yapıları araştırıldı. Bileşiklerin konformasyon analizleri ve kuantum mekaniksel hesaplamaları yapılarak bileşiklerin oluşum enerjileri, iyonizasyon enerjileri, molekül bağ özellikleri, moleküldeki elektron yük dağılım analizleri, dipol momentleri, *HOMO-LUMO* enerji düzeyleri, bunlara ait yörüngemsi dalga denklemleri tayin edildi.

**INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURES OF
AMIDINES AND BICYCLIC 1,3,5-TRIAZINE-2,4(3H)-DIONES BY
THE METHODS OF CONFORMATION ANALYSIS AND
QUANTUM MECHANICAL CALCULATION**

Abstract

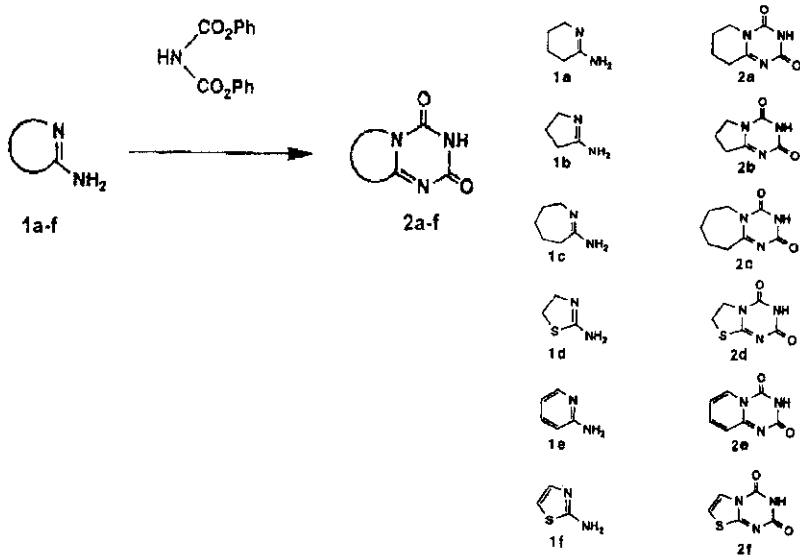
In this study, it was investigated the electronic structures of a group of amidines and bicyclic-1,3,5-triazine-2,4(3H)-diones obtained by reaction of the amidines with diphenyl-iminodicarboxylate. By carried out the conformation analysis and quantum mechanical calculations of compounds, of molecules, it was determined heat of formation, energy of

ionisation, bonding features, analysing the electron distribution, dipole moments, *HOMO-LUMO* energy levels and the *MO* wave functions for these levels.

Giriş

Difenil iminodikarbokzalat, bisiklik-1,3,5- triazine-2,4(3*H*),tiyonların hazırlanması için kararlı ve faydalı bir belirteçtir [1]. **2a** bileşiği 5-*HT*₂ antagonist aktiviteye sahip bileşiklerin önemli bir parçasıdır. Diğer ürünler araştırılmamış olmakla birlikte benzer özelliğe sahip oldukları taşındıkları düşünülmektedir.

Konformasyon analizleri yapılan ve kuantum mekaniksel olarak incelenen bileşiklerin bir kısmı başlangıç değerleri ise ürün bileşiklerdir. Şekil 1’de amidinlerin difenilimino-dikarbokzalat ile reaksiyonunu gösteren reaksiyon denklemi ve başlangıç ve ürün bileşiklerin açık formülleri verilmiştir.



Şekil 1. Reaksiyon denklemi ve başlangıç, ürün bileşiklerin açık formülleri.

Reaksiyona giren ve çıkan bileşiklerin elektronik yapıları araştırılmamıştır. Bileşiklerin elektronik yapılarının ortaya konması ve sonuçların karşılaştırılması bileşiklerin özelliklerinin açıklanmasında yardımcı olacaktır. Bu bileşikler kullanılarak yapılacak yeni reaksiyonlar ve oluşacak bileşikler hakkında yardımcı bilgiler sağlayacaktır. Bu çalışmada **1a-f** başlangıç maddelerinin ve reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerin (**2a-f**) oluşum enerjileri, iyonizasyon enerjileri, molekül bağ özellikleri, moleküldeki elektron yük yoğunluğu dağılım analizleri, dipol momentleri, *HOMO*, *LUMO* enerji düzeyleri, bunlara ait yörüngemsi dalga denklemleri, reaksiyon merkezlerinin bulunması amaçlanmıştır.

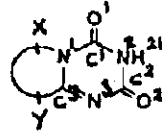
Materyal ve Metod

Şekil 1'deki bileşiklerin öncelikle *MMP2* metodu ile *PM* programı kullanılarak konformasyon analizleri yapıldı [2,3]. Buradan elde edilen verilerle *CNDO/2* [4] yaklaşımı ile, *SCF MO LCAO* metodu ile bileşiklerin kuantum mekaniksel hesaplamaları yapıldı. Kuantum mekaniksel hesaplamalar, bileşikler statik halde ve kapalı kabuk durumunda ele alındı. Bütün hesaplamalar *IBM* uyumlu bir *PC* bilgisayarda yapıldı. Moleküllerin çizimleri *Ball&Stick* programı [5] ile macintosh bilgisayarda yapıldı.

Sonuç ve Tartışma

Tablo 1a ve 1b' de bileşiklerin *MMP2* ile hesaplanmış bağ uzunluk ve açı değerleri verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere bütün değerler

Tablo 1b. 2a-f bileşiklerinin optimize yapı parametreleri.



Geometrik Parametreler (Å, °)	Bileşikler					
	2a	2b	2c	2d	2e	2f
<i>N1-X</i>	1.46	1.46	1.47	1.46	1.38	1.37
<i>N1-C1</i>	1.36	1.35	1.36	1.35	1.36	1.35
<i>C1-O1</i>	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
<i>C1-N2</i>	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
<i>N2-H21</i>	.96	.96	.96	.96	.96	.96
<i>N2-C2</i>	1.34	1.35	1.34	1.35	1.34	1.35
<i>C2-O2</i>	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
<i>C2-N3</i>	1.41	1.41	1.40	1.41	1.41	1.41
<i>N3-C3</i>	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27
<i>C3-Y*</i>	1.51	1.50	1.51	1.77	1.49	1.77
<i>X-N1-C1</i>	123.	127.	125.	125.	121.	125.
<i>X-N1-C3</i>	118.	112.	121.	115.	120.	114.
<i>C1-N1-C3</i>	120.	122.	118.	121.	119.	121.
<i>N1-C1-O1</i>	124.	123.	124.	123.	125.	124.
<i>N1-C1-N2</i>	118.	116.	119.	117.	118.	117.
<i>O1-C1-N2</i>	118.	120.	117.	120.	117.	119.
<i>C1-N2-H21</i>	119.	119.	119.	119.	119.	119.
<i>C1-N2-C2</i>	123.	123.	123.	123.	123.	124.
<i>C2-N2-H21</i>	118.	118.	119.	118.	118.	118.
<i>N2-C2-O2</i>	120.	120.	121.	120.	120.	120.
<i>N2-C2-N3</i>	116.	117.	116.	117.	116.	117.
<i>N3-C2-O2</i>	124.	123.	124.	123.	124.	123.
<i>C2-N3-C3</i>	121.	120.	122.	121.	122.	120.
<i>N3-C3-N1</i>	122.	122.	122.	122.	121.	122.
<i>N3-C3-Y</i>	121.	126.	119.	125.	118.	126.
<i>N1-C3-Y</i>	117.	113.	119.	113.	120.	111.

Tablo 2. İncelenen sistemlerdeki atomların etkin yükleri (e^-).

Atom	Bileşikler						Atom	Bileşikler					
	1a	1b	1c	1d	1e	1f		2a	2b	2c	2d	2e	2f
<i>X</i>	0.10	0.09	0.11	0.10	0.14	0.14	<i>X</i>	0.12	0.11	0.12	0.11	0.13	0.11
<i>NI</i>	-0.29	-0.29	-0.29	-0.28	-0.22	-0.23	<i>NI</i>	-0.21	-0.21	-0.22	-0.15	-0.18	-0.11
<i>CI</i>	0.27	0.27	0.28	0.31	0.27	0.28	<i>CI</i>	0.44	0.45	0.44	0.47	0.43	0.46
<i>Y</i>	-0.03	-0.03	-0.02	-0.14	-0.09	-0.11	<i>O1</i>	-0.37	-0.37	-0.37	-0.40	-0.35	-0.40
<i>N2</i>	-0.25	-0.25	-0.26	-0.24	-0.27	-0.25	<i>N2</i>	-0.26	-0.26	-0.26	-0.24	-0.26	-0.24
<i>H21</i>	0.12	0.12	0.12	0.14	0.11	0.14	<i>H21</i>	0.16	0.15	0.16	0.15	0.16	0.15
<i>H22</i>	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.13	<i>C2</i>	0.43	0.43	0.43	0.44	0.42	0.44
							<i>O2</i>	-0.35	-0.35	-0.35	-0.37	-0.37	-0.36
							<i>N3</i>	-0.28	-0.29	-0.28	-0.31	-0.38	-0.31
							<i>C3</i>	0.27	0.28	0.27	0.32	0.29	0.31
							<i>Y</i>	0.03	0.04	-0.03	0.08	-0.09	0.05

Tablo 3. Moleküllerdeki "aktif bölge"lerin Wiberg indisleri (W_{ij})

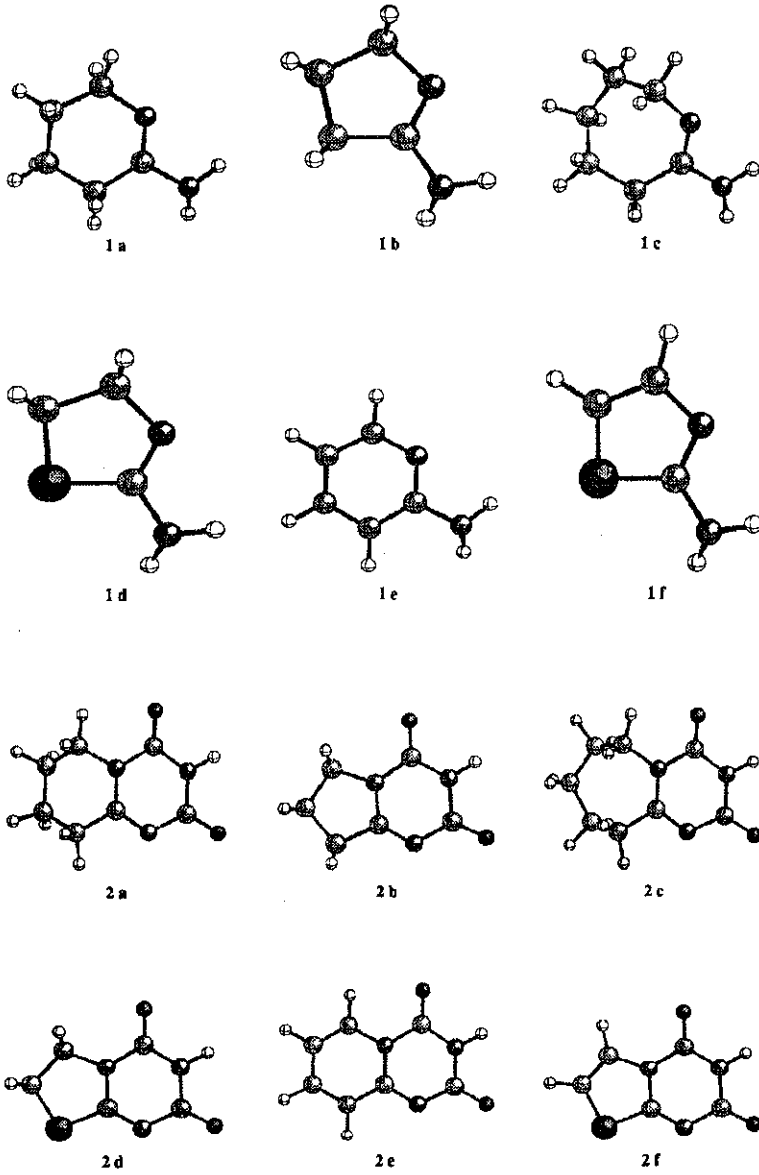
W_{ij}	Bileşikler						W_{ij}	Bileşikler					
	1a	1b	1c	1d	1e	1f		2a	2b	2c	2d	2e	2f
<i>X-NI</i>	1.187	1.136	1.210	1.151	1.388	1.269	<i>X-NI</i>	1.076	1.126	1.012	1.141	1.198	1.091
<i>NI-CI</i>	1.560	1.592	1.665	1.643	1.425	1.611	<i>NI-CI</i>	1.058	1.038	1.007	1.015	1.073	1.117
<i>CI-C2</i>	1.074	1.015	1.069	0.949	1.147	1.001	<i>CI-O1</i>	1.707	1.766	1.757	1.780	1.588	1.586
<i>CI-N2</i>	1.140	1.114	1.089	1.195	1.117	1.146	<i>CI-N2</i>	1.093	1.080	1.094	1.085	1.132	1.114
							<i>N2-C2</i>	1.073	1.064	1.055	1.085	1.121	1.139
							<i>C2-O2</i>	1.750	1.789	1.769	1.787	1.643	1.646
							<i>C2-N3</i>	1.038	1.023	1.042	1.016	1.073	1.037
							<i>N3-C3</i>	1.685	1.742	1.687	1.799	1.571	1.689
							<i>C3-NI</i>	1.032	1.033	1.024	1.054	1.091	1.174
							<i>C3-Y</i>	1.003	1.006	1.046	0.949	1.033	0.892

Tablo 4. CNDO yöntemi ile hesaplanan moleküllere ait bazı bilgiler.

Bileşikler	Toplam Eneji (eV)	E_{el} (eV)	μ (Debye)	HOMO (eV)	HUMO için Reakstyon merkezleri	LUMO (eV)	LUMO için Reakstyon merkezleri
1a	-66.65	-237.05	2.90	-11.7	N1, N2	4.8	N1, C1
1b	-57.93	-188.21	3.22	-11.63	N1, N2	5.02	N1, C1
1c	-75.34	-290.11	2.89	-11.59	N1, N2	5.01	N1, C1
1d	-59.88	-183.53	0.85	-11.25	N1, Y(S)	4.12	C1, C5, Y(S)
1e	-63.25	-209.22	1.72	-11.63	N2, C5	4.34	N1, X(C), C8, C9
1f	-58.13	-170.69	1.55	-10.54	N1, N2, C5	3.88	C1, C5
2a	-128.63	-508.21	5.12	-12.22	N1, N3, O2	2.85	C3, N3
2b	-119.92	-445.16	5.10	-12.20	N1, N3, O2	2.92	C3, N3
2c	-137.32	-574.88	5.20	-12.24	N1, N3, O2	2.84	C3
2d	-121.88	-440.37	5.42	-12.12	N1, N3, O2	3.01	C3, C10
2e	-125.19	-469.26	6.46	-10.67	N3, O2	0.87	C10, C12
2f	-120.14	-420.71	5.12	-11.12	N1, N3, Y(S)	3.10	C3, Y(S)

Tablo 4 incelendiğinde, *HOMO-LUMO* düzeyleri enerji aralığı 2 bileşiklerinde 1 bileşiklerine göre çok küçüktür. Tablodan, 2 bileşiklerinin 1 bileşiklerine göre, iyonizasyon enerjilerinin çok daha küçük olduğu ve ısıl olarak daha kolay üst enerjilere uyarılabilecekleri görülür. Bununla birlikte, toplam enerji değerlerine bakıldığında 2 bileşikleri, 1 bileşiklerinden daha kararlıdır

HOMO-LUMO enerji düzeylerinin ana yörüngemsi bileşenleri Tablo 5'de verilmiştir. Tablonun incelenmesi ile ağırlıklı olarak *s*- ve *p*-yörüngemlerinin yer aldığı görülür. Buda, moleküllerin yapılarının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterir. *Ball & Stick* programı ile çizdirilen moleküllerin uzaysal görünüşleri, bekleneceği gibi moleküllerin oldukça düzlemsel yapıya sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 2.).



Şekil 2. 1a-f ve 2a-f bileşiklerinin uzaysal görüntüleri.

Tablo 5. 1a-f ve 2a-f bileşiklerinin *HOMO-LUMO* Enerji Düzeylerinin Ana Yörüngemsi Bileşenleri.

Bileşik	Ana Yörüngemsi Bileşenleri	
1a	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.20p_x N1 + .60p_z N1 + .28p_z C1 + .23p_x N2 - .47p_z N2 - .19p_z X - .27s^{H11}$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.47p_z N1 - .25p_x C1 + .58p_z C1 - .21p_z N2 + .19p_z C7 + .33s^{H16}$
1b	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx .21p_y N1 + .59p_z N1 + .29p_z C1 - .19p_y N2 - .47p_z N2 + .28s^{H9}$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.18p_y N1 - .49p_z N1 + .22p_y C1 + .61p_z C1 - .22p_z N2 + .32s^{H14}$
1c	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.46p_x N1 + .43p_z N1 + .26p_z C1 + .30p_x N2 - .42p_z N2 - .23p_x C5$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.31p_x N1 - .42p_z N1 - .39p_x C1 + .541p_z C1 + .31s^{H20}$
1d	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.49p_z N1 - .20p_z C1 + .26p_z N2 + .66p_z Y - .23s^{H9} - .18s^{H11}$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx .36s^{C1} - .34p_x C1 + .27s^{C5} - .34p_y C5 + .18s^{H6} - .30s^Y - .48p_x Y - .34p_y Y$
1e	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.25p_z N1 - .27p_z C1 + .31p_x N2 + .51p_z N2 + .18p_z X + .23p_x C5 + .39p_z C5 - .20p_x C9 - .35p_z C9$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx .26p_x N1 + .43p_z N1 - .23p_x X - .39p_z X + .28p_x C8 + .48p_z C8 - .21p_x C9 - .35p_z C9$
1f	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.40p_z N1 - .35p_z C1 + .42p_z N2 + .31p_z X + .53p_z C5 - .29p_z Y$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.28p_z N1 + .62p_z C1 - .23p_z N2 - .36p_z X + .46p_z C5 - .24p_z Y$
2a	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx .52p_z N1 - .21p_z C3 - .51p_z N3 + .48p_z O2 - .25p_z O1$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.22p_z N1 + .65p_z C3 - .42p_z N3 - .32p_z C2 + .30p_z O2 + .25s^{H20}$
2b	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.54p_z N1 + .20p_z C3 + .51p_z N3 - .46p_z O2 + .29p_z O1$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx .22p_z N1 - .64p_z C3 + .41p_z N3 + .32p_z C2 - .29p_z O2 + .26s^{H18}$
2c	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx -.37p_z N1 - .41p_y N3 + .30p_z N3 - .21p_x O2 - .28p_y O2 - .45p_z O2 - .26p_y N2$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.21p_z N1 + .64p_z C3 - .41p_z N3 - .32p_z C2 + .29p_z O2 + .26s^{H24}$
2d	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx .52p_z N1 - .52p_z N3 + .42p_z O2 - .27p_z O1 + .28p_z Y$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.24s^{C3} + .21p_x C3 - .23p_z C3 - .31s^{C10} + .42p_y C10 + .29s^Y + .21p_x Y + .53p_y Y$
2e	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx .34p_z N1 - .59p_z N3 + .41p_z O2 - .26p_z C10 - .31p_z C11 + .37p_z C13$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.30p_z N1 + .28p_z C3 - .27p_z N3 + .52p_z C10 - .48p_z C12 + .36p_z C13$
2f	<i>HOMO</i>	$\Psi \approx .45p_z N1 - .45p_z C3 + .30p_z O2 - .24p_z O1 - .27p_z C9 - .37p_z C10 + .49p_z Y$
	<i>LUMO</i>	$\Psi \approx -.44s^{C3} + .41p_x C3 + .28s^Y + .53p_x Y + .32p_y Y$

Bu yapılan çalışmanın sonuçlarının, X-ışını veya nötron kırınım sonuçları ile karşılaştırılması da ilginç olacaktır. Böylece, bileşiklerin kristal yapıda ve teorik olarak vakumda incelendiğinde geometrik ve elektronik parametreleri nasıl etkilenmektedir? sorusuna cevap bulunabilecektir. Buda ilerki bir çalışmayı oluşturacaktır.

Kaynaklar

- [1]. Usui, H., Watanabe, Y. and Kanao, M., "Synthesis of Bicyclic 1,3,5-triazine-2,4(3H)diones: Reaction of Amidines with Diphenyliminodicarboxylate", J. Heterocyclic. Chem., 30, 551-552, (1993)
- [2]. Burket, U., Allinger, N.L., Molecular Mechanics, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington D.C., (1982)
- [3]. Eliel, E.L., Allinger, N.L., Angyal, S.J., Morrison, G.A., Conformational Analysis, Wiley Interscience, N.Y., (1965)
- [4]. Pople, J. A. and Segal, G. A., "Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. III. CNDO Results for AB₂ and AB₃ Systems ", J. Chem. Phys., 44(9), 3289-3296 (1966)
- [5]. Müller, N. and Falk, A., "Ball & Stick 3.0", Cherwell Scientific Publ. Ltd., Oxford,UK (1991).