

## (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün yapısal ve elektronik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi

Güventürk UĞURLU<sup>1</sup>, Hacali NECEFOĞLU<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün (**I**) kararlı konformerlerini belirlemek için, çalışılan molekülün konformasyon analizi Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT/B3LYP) metodu ile 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak incelendi. Bu molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) bulundu ve bu konformerler Hartree Fock HF/6-311++G(d,p) ve B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde ve temel seti ile optimize edildi. Hesaplama sonuçları, **I** molekülünün en kararlı konformerinin C-I olduğunu gösterdi. Taban durumundaki C-I ve C-II konformerler için, dipol moment ( $\mu$ ), polarizebilite ( $\alpha$ ), birinci-derece hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), en yüksek dolu molekül orbital enerjileri ( $E_{\text{HOMO}}$ ), en düşük boş molekül orbital enerjileri ( $E_{\text{LUMO}}$ ) ve enerji farkı ( $\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) her iki modelde 6-311++G (d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bu enerjiler dikkate alınarak sertlik ( $\eta$ ) ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) parametreleri hesaplandı. Ayrıca, elde edilen optimize yapı ile GIAO yöntemine göre <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP / 311 ++ G (2d, p) ve Hartree Fock HF / 6-31G teori düzeyinde hesaplandı. C-I ve C-II konformerleri için dipol moment değerleri, sırasıyla B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) ile 2.05 ve 2.32 ve HF / 6-311 ++ G (d, p) 1.94 ve 2.32 Debye bulundu. **I** molekülünün yapısal parametreleri, literatürdeki verilerle karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** DFT/B3LYP, HF, hiperpolarizebilite, (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid, polarizebilite.

## Theoretical investigation on the structural and electronic properties of (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide molecule

**ABSTRACT:** In this paper, in order to determine the stable conformers of (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide molecule (**I**), the conformational analysis of the molecule studied was investigated by Density Functional Theory (DFT/B3LYP) levels of theory using 6-311++G (d,p) basis set. The two stable states conformers (C-I and C-II) of the this molecule have been found and these conformers were optimized HF/ 6-311++G(d,p) and B3LYP/ 6-311++G(d,p) levels of theory and basis set. The computational results have shown that the most stable conformer of molecule **I** was as the C-I form. The dipole moment ( $\mu$ ), polarizability ( $\alpha$ ) and first order hyperpolarizability ( $\beta$ ), the highest occupied molecular orbital energies ( $E_{\text{HOMO}}$ ), the lowest unoccupied molecular orbital energies ( $E_{\text{LUMO}}$ ) and energy gap ( $\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) of C-I and C-II conformers have been calculated by using 6-311++G (d, p) basis set for both models at the ground state. The hardness ( $\eta$ ) and electronegativity ( $\chi$ ) parameters were determined taking into account these energy values. Besides, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR chemical shift values according to the method GIAO by obtained the optimized structure were calculated using B3LYP/311++G (2d,p) and HF/6-31G levels of theory. The dipole moment values for C-I and C-II conformers are calculated at 2.05 and 2.32 with DFT/B3LYP level of the theory 6-311++G (d, p) basis set and at the HF/6-311++G(d,p) 1.94, and 2.32 Debye, respectively. The structural parameters of molecule **I** compared with data in the literature.

**Keywords:** DFT/B3LYP, HF, hyperpolarizability, (1-naphthylmethylidene)isonicotinohydrazide, polarizability

<sup>1</sup> Güventürk UĞURLU (0000-0003-4171-7879), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kars, Türkiye

<sup>2</sup> Hacali NECEFOĞLU (0000-0003-2901-3748), Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Güventürk UĞURLU, gugurlu@kafkas.edu.tr

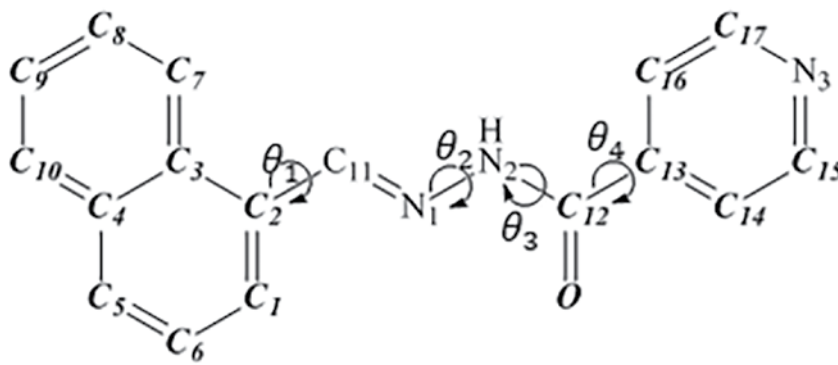
## GİRİŞ

Tüberküloz olarak adlandırılan bakterilerden kaynaklanan verem hastalığından yılda milyonlarca insan ölmektedir (Bloom et al., 1992; Sriram et al., 2009). XX. yüzyılın sonlarından itibaren mikrobiyal enfeksiyonların görülme sıklığının antimikrobiyal direnç sonucu arttığı müşahade edilmektedir (Judge et al., 2012; Sbarbaro, 1997). Bu nedenle verem tedavisinde kullanılan ilaçların yetersiz olması, bu ilaçlara direnç geliştirmiş patojenik mikroorganizmalara karşı etkin yeni sınıf bileşikler arayışı ve sentezi önem kazanıyor. B3 vitamini gibi bilinen nikotinik asidin isomeri olan izonikotinik asidin hidrazidi-izoniazid son yıllar verem hastalığının tedavisinde kullanılan beş ilaçtan biridir (Tajudeen et al., 2013).

Etki mekanizması hücre (Shoeb et al., 1985; Zhang et al., 1992; Johnson et al., 1994) ve moleküler (Wahab et al., 2009) düzeyde incelenmiş izoniazid son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. İsoniazid türevlerinin antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğu bilindikten (Bayrak et al., 2009) sonra çok sayıda izoniazid türevi sentezlenerek antimikobakteriyal, antiviral, antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmaya başlandı (Slayden et al., 2000; Bottari et al., 2001; Maccari et al., 2002). Sentezlenen bazı izoniazid türevlerinin metal komplekslerinin de antimikrobiyal, antibakteriyal aktiviteleri test edildi (Prasad et al., 2009; Qurban, 2011; Kelode, 2013). Şu ana kadar

bilinen izonikotinohidrazid türevi olan hidrazonların az bir kısmının kristal yapıları çözüldü (Yu et al., 2005; Naveenkumar et al., 2009; Bhat et al., 2012). Birçok metal iyonları ile kolayca dayanıklı kompleksler oluşturmalarından dolayı hidrazonlar anorganik kimyada önemli rol oynamaktadırlar. Biyoanorganik kimya alanındaki gelişmeler hidrazon komplekslerine ilgiyi artırdı.

Sentezlenerek kristal yapısı çözülen ve Cu, Co, Ni ve Zn kompleksleri elde edilerek özellikleri incelenen hidrazonlardan biri de (1-naftilmetiliden) izonikotinohidrazid,  $C_{17}H_{13}N_3O$  (**I**), molekülüdür (Kriza et al., 2010). Ligandların koordinasyon bileşiklerinin yapısını ve özelliklerini büyük ölçüde belirlemesinden dolayı ligand olarak kullanılan moleküllerin moleküler düzeyde yapısal parametreleri, elektronik ve diğer fiziksel özelliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Bu çalışmada, değişik metallerle kompleksleri elde edilen ve moleküler düzeyde yalnızca kristal yapısı çözülen **I** molekülünün yapısal parametreleri,  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  ve  $\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  ve değerleri DFT/B3LYP ve HF metodları ve 6-311++ G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda **I** molekülünün moleküler özellikleri belirlendi. Belirlenen bu önemli moleküler özellikler **I** ile yapılacak yeni çalışmalara yardımcı olunacaktır. Bu çalışmada incelenen **I** molekülünün kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. (1-naftilmetiliden)izonikotinohidrazid molekülünün (**I**) kimyasal yapısı

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Hesaplama Yöntemleri

Şekil 1’de kimyasal yapısı gösterilen **I** molekülünün üç boyuttaki (3D) yaklaşık geometrisi GaussView5.0 (Dennington et al., 2009) görüntüleme

paket programında çizilerek Gaussian09 Rev B.01 paket programına (Frisch et al., 2010) giriş verisi olarak kullanıldı. **I** molekülünün konformasyon analizi B3LYP/6-311++G (d, p) yöntemi ile yapılarak, molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) belirlendi. C-I ve C-II konformerlerinin geometrik

optimizasyonları *ab initio* metodu HF (Moller et al., 1934) ve DFT/Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli (B3) (Becket et al., 1988) ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli (Lee et al., 1988; Beckel, 1993) oluşan B3LYP teori seviyesinde olmak üzere difüze ve polarize fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) temel seti (Franck et al., 1982; Risssoles et al., 2001) ile gaz fazında hesaplandı. C-I ve C-II konformerler için her iki modelde  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  ve  $\Delta E_g$  6-311++G(d,p) taban seti kullanılarak hesaplandı. Ayrıca, elde edilen optimize yapı ile GIAO yöntemine göre  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  kimyasal kayma değerleri B3LYP/311++G(2d,p) ve HF/6-31G

teori düzeylerinde (McLean et al., 1980; Krishnan et al., 1980) hesaplandı. Molekülün  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreler; iyonlaşma potansiyel ( $\text{IP} \approx -E_{\text{HOMO}}$ ) elektron ilgisi ( $\text{EA} \approx -E_{\text{LUMO}}$ ), elektronegatiflik ( $\chi = (\text{IP} + \text{EA})/2 = -(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$ ), moleküler sertlik ( $\eta = (\text{IP} - \text{EA})/2 \approx (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$ ), kimyasal potansiyel ( $\mu = -\chi$ ,  $\mu = (\text{EA} - \text{IP})/2 \approx (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2$ ), elektrofilik indeksi ( $\omega = \mu^2/2\eta$ ) ve kimyasal yumuşaklık ( $S = 1/2\eta$ ) ifadeleri ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda; polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u) elde edildi. Bu kartezyen bileşen değerlerinden polarizebilite;

$$\alpha = \left(\frac{1}{3}\right) (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

[1]

Hiperpolarizebilite; $\beta$

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}$$

eşitlikleri ile hesaplandı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Konformasyonel analiz

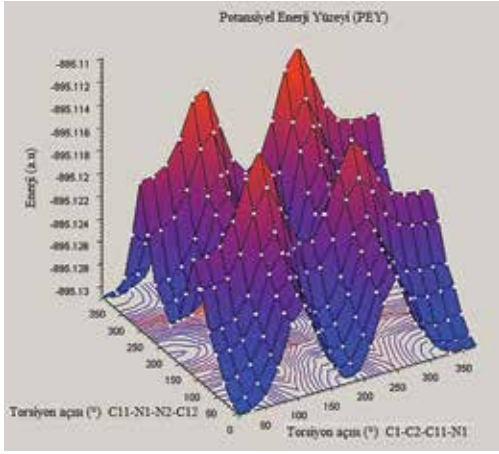
Molekülün birden çok tek bağ merkezli dihedral açıya sahip olmasından dolayı bu bağlar etrafında serbest dönmeler olabileceğinden, bu tür esnek moleküllerin en kararlı durumunu bulmak için konformasyon analizi yapılarak oluşan konformasyonların enerji

ve geometrileri tespit edilir. Konformasyon analizi yapmanın amacı, molekülün potansiyel enerji yüzeyi (3D) ya da potansiyel enerji eğrisini (2D) belirleyerek, molekülün minimum enerjiye sahip olduğu kararlı denge (taban) durumunu belirlemektir. Bir potansiyel enerji yüzeyi (PEY), molekülün geometrisinin bir fonksiyonu olarak molekülün enerjisini veren matematiksel bir fonksiyondur:

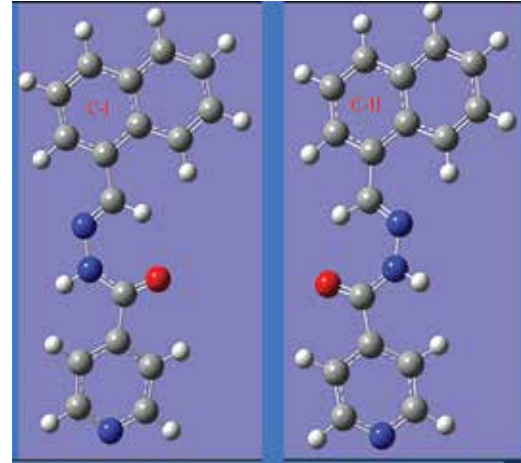
$$E = E_{\text{PEY}}(R_1, \dots, R_n) \quad (2)$$

Burada  $R_i$ , N atomlu doğrusal olmayan bir molekül sistemin potansiyel enerji yüzeyi (PEY) 3N-6, doğrusal molekül için 3N-5 tane koordinat boyutuna sahip olacaktır. Bu çalışmada I molekülünün konformasyon analizi, C3-C2-C1-N1, C11-N1-N2-C12, N1-N2-C12-C13 ve N2-C12-C13-C14 dihedral açıları  $10^\circ$  aralıklarla 36 adım değiştirilerek potansiyel enerji eğrileri, C3-C2-C11-N1 dihedral açısındaki her  $10^\circ$ 'lik artış için C11- N1- N2- C12 dihedral açı  $10^\circ$  aralıklarla 19 adım değiştirilerek PEY hesaplatıldı. Diğer dihedral açıları içinde (C11-

N1-N2-C12 ve N1-N2-C12-C13; N1-N2-C12-C13 ve N2-C12-C13-C14) potansiyel enerji yüzeyleri hesaplatıldı. Her bir potansiyel enerji yüzeyinde toplam  $19 \times 19 = 361$  ayrı noktada potansiyel enerji hesaplatıldı. Hesaplama sonuçlarından elde edilen PEY üzerinde yerel minimumlar (local minimum), en düşük enerjiye karşılık gelen genel minimumlar (global minimum), eğer noktaları (saddle point), genel ve yerel maksimumlar elde edildi. C11-N1-N2-C12 ve N1-N2-C12-C13 dihedral açıları için hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi Şekil 2(a)'da verilmiştir.



(a)

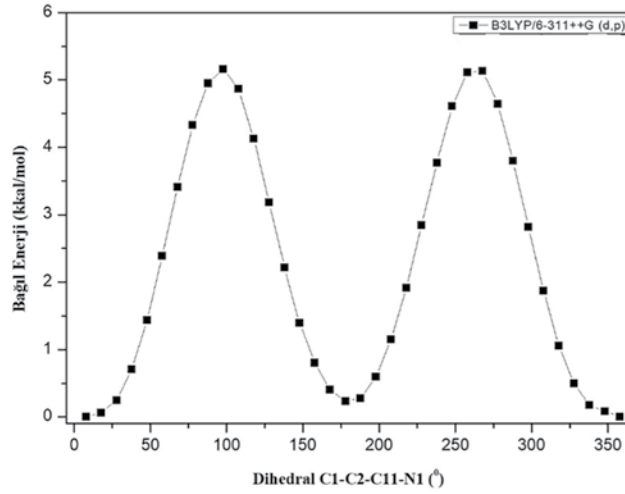


(b)

Şekil 2. I molekülünün (a) PEY, (b) optimize durumları

Ayrıca, molekülün konformasyon analizinde, C1-C2-C11-N1 torsiyon açısı C2-C11sigma ( $\sigma$ ) bağı etrafında  $0^\circ$  den  $360^\circ$  ye kadar  $10^\circ$  lik artışlarla değiştirilerek molekülün potansiyel enerji yüzeyi (PEY)

hesaplandı. Hesaplama sonucu elde edilen PEY Şekil 3' de verilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü gibi, potansiyel enerji eğrisinin  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  ve  $360^\circ$  de minimum  $90^\circ$  ve  $270^\circ$  de ise maksimum enerjiye sahiptir.



Şekil 3. I molekülünün potansiyel eğrisi

### Geometrik Optimizasyon

I molekülün,  $C_{17}H_{13}N_3O$ , yapılan konformasyon analizi sonucu elde edilen genel ve yerel minimum yapıları HF ve DFT/B3LYP metodu ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G++(d,p) temel seti ile optimize edildi. Yapılan optimizasyonlar sonucunda genel ve yerel minimum yapıların C-I ve C-II konformerlerine dönüştüğü, C-I konformerinin C-II konformerinden daha kararlı olduğu görüldü. Bu konformerlerin optimize edilmiş yapıları Şekil 2(b)'de verildi. C-I ve C-II konformerleri arasındaki enerji

farkı DFT: 0.25368 kkal/mol, HF:0.53313 kkal/mol olarak hesaplandı. Her iki konformer için hesaplanan geometrik parametreler, molekülün deneysel sonuçları (Kriza et al, 2010) ile karşılaştırmalı olarak bağ uzunlukları Çizelge 1, bağ ve dihedral açıları Çizelge 2'de verilmiştir. Teorik ve deneysel geometrik parametreleri sağlıklı bir şekilde karşılaştırmak için, bağ uzunluklarına ait korelasyon grafikleri Şekil 4 (a), (b)'de verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi molekülün deneysel bağ uzunlukları teorik yöntemle hesaplanan bağ uzunlukları ile uyum içindedir.

**Çizelge 1. I** molekülün B3LYP ve HF yöntemlerine ile elde edilen bağ uzunlukları (Å)

Parametreler	C-I konformer			C-II konformer	
	HF	B3LYP	Deney <sup>a</sup>	HF	B3LYP
C1-C2	1.3642	1.3867	1.3672(2)	1.3672	1.3898
C1-C6	1.4108	1.4048	1.402(2)	1.4116	1.4068
C2-C3	1.4319	1.4384	1.434(2)	1.4403	1.4426
C2-C11	1.4825	1.4691	1.4693(2)	1.4791	1.4672
C3-C4	1.4108	1.4351	1.429(2)	1.4124	1.4353
C3-C7	1.424	1.4227	1.418(2)	1.4214	1.4202
C4-C5	1.418	1.4167	1.408(3)	1.4211	1.4194
C4-C10	1.4204	1.4206	1.422(2)	1.4182	1.4191
C5-C6	1.3576	1.3756	1.354(3)	1.3537	1.3720
C7-C8	1.3587	1.3750	1.368(3)	1.3615	1.3775
C9-C10	1.3568	1.3722	1.352(3)	1.3577	1.3734
C8-C9	1.4145	1.4128	1.400(3)	1.4109	1.4104
C11-N1	1.2571	1.2877	1.2680(2)	1.2570	1.2883
N1-N2	1.3721	1.3722	1.3781(6)	1.3794	1.3752
N2-C12	1.3596	1.3749	1.3567(2)	1.3638	1.3746
C12-C13	1.5077	1.5074	1.5071(2)	1.5077	1.5085
C12-O	1.1943	1.2219	1.2158(2)	1.1924	1.2215
C14-C15	1.3836	1.3914	1.384(2)	1.3837	1.3915
C15-N3	1.3205	1.3377	1.333(2)	1.3205	1.3377
C13-C14	1.3849	1.3958	1.386(2)	1.3849	1.3957
C13-C16	1.3858	1.3973	1.383(2)	1.3859	1.3973
C16-C17	1.3862	1.3940	1.388(2)	1.3861	1.3940
C17-N3	1.3174	1.3348	1.338(2)	1.3175	1.3348
RMS	0.009971	0.011126		0.009792	0.011371

a: Kriza et al., 2010

Ayrıca elde edilen bağ uzunluklarına ait değerlerin RMS (Karelerin ortalamasının karekökü) değerleri hesaplanarak Çizelge 1'in alt satırında verilmiştir. RMS değerleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır. Burada bağ uzunluğu olarak alındı.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(X_{den} - X_{teo})^2}{N}}$$

Çizelge 1'den görüldüğü gibi I molekülünün her iki konformeri için HF/6-311++G (d, p) metodunda hesaplanan RMS değerler B3LYP/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan değerlerden daha küçüktür. Bu da HF/6-311++G(d,p) metodunda hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu anlamına gelmektedir.

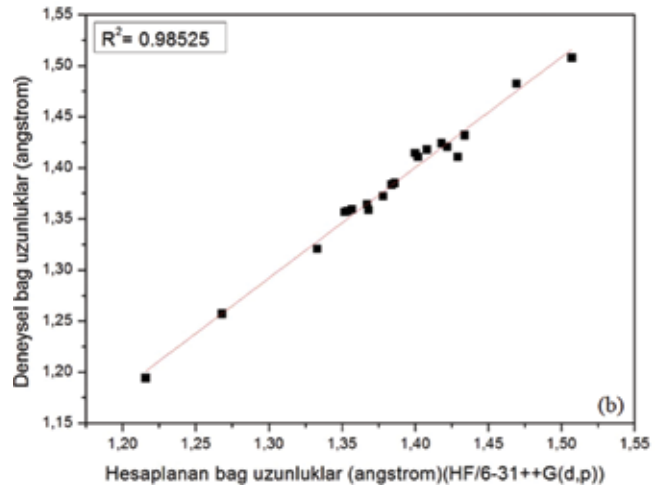
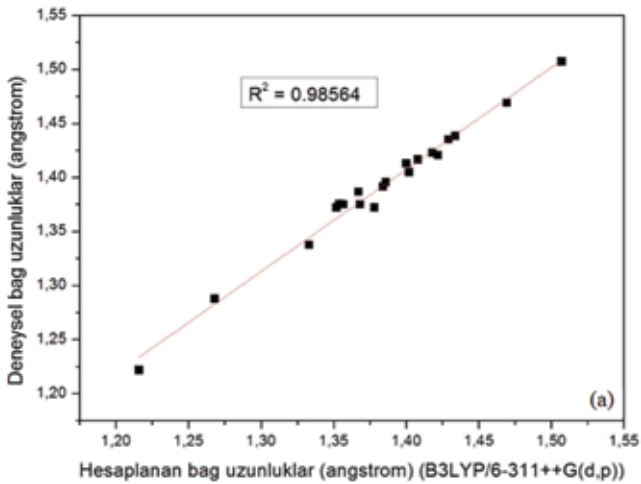
Çizelge 2. I molekülünün B3LYP ve HF yöntemleri ile elde edilen bağ açıları (°)

Parametreler	C-I konformer			C-II konformer	
	HF	B3LYP	Deney <sup>a</sup>	HF	B3LYP
<b>Bağ açıları (°)</b>					
C1-C2-C11	120.1	120.2	119.9	126.6	127
C2-C11-N1	119.9	119.9	121.1	124.9	123.9
C11-N1-N2	120.4	120.7	118.5	118.3	120.5
N2-C12-C13	114.2	114.2	115.2	114.2	114.1
N2-C12-O	124.7	124.3	124.0	124.6	124.4
C12-C13-C16	118.2	118.0	118.4	118.2	117.9
C12-C13-C14	123.4	124.1	123.2	123.4	124.2
<b>Dihedral açıları (°)</b>					
C1-C2-C11-N1	30.5	7.8	-	178.7	-178.1
C11-N1-N2-C12	-29.9	-4.4	-	-44.9	-2.9
N1-N2-C12-C13	-171.5	179.2	-	-168	178.7
N2-C12-C13-C16	149.2	152.1	-	150.4	152.4
N2-C12-C13-C14	-32.3	-29.9	-	-31	-29.6

a: Kriza et al., 2010

Bağ açıları için hesaplanan değerlerle deneysel değerler karşılaştırıldığında, C-I konformerine ait

olan değerlerin daha uyumlu olduğu Çizelge 2'den de görülmektedir.



Şekil 4. I molekülün deneysel ve teorik bağ uzunluklarının korelasyonu

### HOMO-LUMO Enerjileri ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

I molekülünün C-I ve C-II konformerlerinin elektronik enerji,  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  her iki model için de 6-311++G (d,p) taban seti kullanılarak

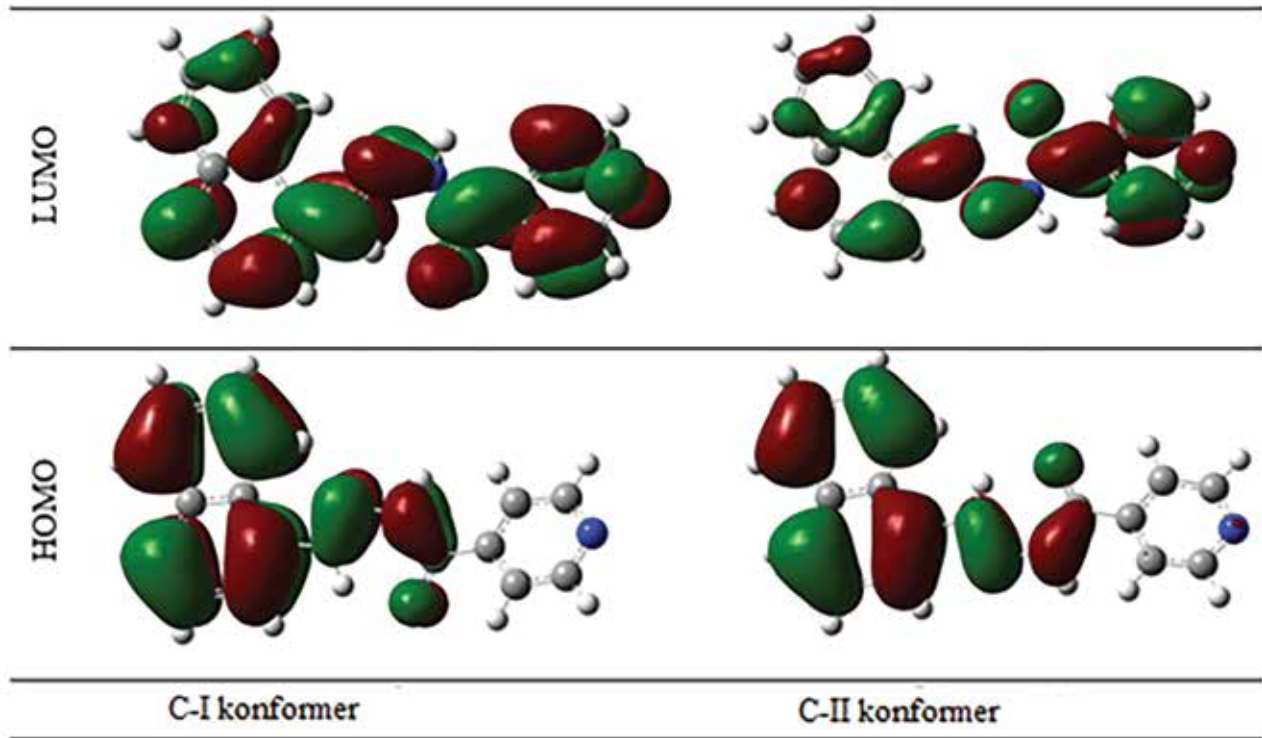
hesaplandı. Hesaplamalar sonucundan elde edilen elektronik enerji,  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  değerleri Çizelge 3'de verildi. Ayrıca en yüksek dolu orbitaller (HOMO) ve en düşük boş orbitaller (LUMO)'nun 3D çizimi Şekil 5'de verildi.



Çizelge 3. I molekülün elektronik enerji,  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  değerleri

Parametreler	C-I konformer		C-II konformer	
	HF	DFT	HF	DFT
$\mu$ (D)	1.94	2.05	2.32	2.32
$\alpha$ (a.u)	173.01	251.98	217.45	252.06
$\beta$ (a.u.)	114.30	2634.83	373.43	2675.28
$\beta$ ( $10^{-30}$ esu)	-	22.76	-	23.11
$\Delta E(HOMO-LUMO)$ (eV)	8.90	3.67	8.97	3.76
Elektronik enerji (a.u)	- 889.72767029	-895.32980707	- 889.72682070	- 895.32940280

Moleküler sistemlerin NLO özelliklerinin molekülünün NLO değeri kullanılır (Sangeetha et al., 2014).



Şekil 5. Molekülün en yüksek dolu orbitalleri ve en düşük boş orbitallerinin 3D çizimi

$E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerjilerinden molekülün sınırlı moleküler enerji aralığı, Kimyasal potansiyel  $\mu$ , Elektrofilitik indeksi  $\omega$ , İyonlaşma Potansiyeli IP, Elektron İlgisi EA, Elektronegatiflik  $\chi$ , Moleküler Yumuşaklık S, Moleküler Sertlik  $\eta$  gibi elektronik özellikleri hesaplanarak, Çizelge 4'de verildi. Hesaplama

sonuçlarına göre C-I ve C-II konformerlerinin birinci-derece hiperpolarizabilite değerleri üre molekülünkünden yaklaşık olarak, sırasıyla, 29 ve 30 kez daha büyüktür (B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) için; üre  $\beta = 0.7803 \times 10^{-30}$  esu, 1 a.u. =  $8,6393 \times 10^{-33}$  esu).

Çizelge 4. I molekülün elektronik özellikleri

Parametreler	C-I konformer		C-II konformer	
	HF	DFT	HF	DFT
$E_{\text{HOMO (a.u.)}}$	-0.2932	-0.2221	-0.2954	-0.2249
$E_{\text{LUMO (a.u.)}}$	0.0340	-0.0873	0.0342	-0.0869
$E_{\text{HOMO (eV)}}$	-7.9789	-6.0440	8.0390	-6.1196
$E_{\text{LUMO (eV)}}$	0.9242	-2.3758	-0.9300	-2.3640
$E_{\text{LUMO}} E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	8.9031	3.6682	8.9689	3.7556
İyonlaşma Potansiyeli $IP(\text{eV})$	7.9789	6.0440	8.0390	6.1196
Elektron İlgisi $EA(\text{eV})$	-0.9242	2.3758	-0.9300	2.3640
Elektronegatiflik $\chi(\text{eV})$	3.5274	4.2099	3.5545	4.2418
Moleküler Sertlik $\eta(\text{eV})$	4.4515	1.8341	4.4845	1.8778
Moleküler Yumuşaklık $S(\text{eV})$	0.1123	0.2726	0.1115	0.2663
Kimyasal potansiyel $\mu(\text{eV})$	-3.5274	-4.2099	3.5545	-4.2418
Elektrofilik indeksi $\omega(\text{eV})$	1.3975	4.8317	1.4087	4.7910

### NMR ve IR Spektral Analiz

I molekülünün C-I konformer yapısının  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri B3LYP/6-311+G(2d,p) ve HF/6-31G(d) yöntemleri ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5’de verildi.

Çizelge 5. I molekülün  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR kimyasal kayma değerleri

B3LYP/6311+G (2d,p)						HF/6-31G(d)					
Atom	(ppm)	Atom	(ppm)	Atom	ppm)	Atom	(ppm)	Atom	(ppm)	Atom	ppm)
C12	187.62	C7	144.85	C11-H	11.86	C12	158.85	C7	120.14	C11-H	9.99
C17	175.79	C1	144.84	C17-H	9.22	C17	147.82	C1	123.30	C17-H	8.92
C15	173.96	C16	144.73	C15-H	9.10	C15	146.49	C16	118.65	C15-H	8.82
C11	171.33	C14	138.41	C1-H	8.82	C11	149.12	C14	113.80	C7-H	8.29
C13	165.14			N-H	8.79	C13	141.15			C1-H	8.13
C4	157.37			C9-H	8.72	C4	129.18			C5-H	7.87
C3	156.04			C5-H	8.22	C3	129.44			C10-H	7.81
C2	154.28			C16-H	8.18	C2	126.68			C16-H	7.78
C5	153.77			C10-H	8.17	C5	127.61			C8-H	7.59
C10	151.31			C8-H	7.92	C10	125.18			C9-H	7.45
C8	148.64			C6-H	7.77	C8	123.55			C6-H	7.42
C9	147.55			C9-H	7.75	C9	121.86			C14-H	7.17
C6	146.85			C14-H	7.44	C6	120.93			N-H	6.82



Her iki hesaplama yönteminde de molekülün en yüksek kimyasal kayma değerine karbonil grubunun karbon atomu C12'nin sahip olduğu, sırasıyla bu değerlerin 187.62 ppm ve 158.85 ppm olduğu gözlenmiştir. C12 karbon atomunun kimyasal kayma değerinin büyük çıkması karbonil grubunun (daha elektronegatif) oksijen atomuna bağlı olması ile izah edilebilir. Piridin halkasındaki azot atomuna bağlı olan C17 ve C15 karbon atomlarının molekülde bulunan diğer karbon atomlarının kimyasal kayma değerinden daha büyük değere sahip oldukları görüldü. En küçük kimyasal kayma değerine ise piridin halkasındaki C16 ve C14 karbon atomlarının sahip olduğu gözlenmiştir. Bu değerler sırasıyla 144.73/138.41ppm ve

118.65/113.80 ppm'dir. Çizelge 5'den görüldüğü gibi piridin ve naftalin halkalarına bağlı olmayan C11-H) protonunun en yüksek değere (sırasıyla 11.86 ppm ve 9.99 ppm) sahip olduğu gözlendi. **I** molekülünün 34 atoma sahip olmasından dolayı düzlem içi ve dışı olmak üzere 96 titreşim frekansına sahiptir. Bu çalışmada **I** molekülünün titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) teori düzeyinde hesaplatıldı ve sonuçlar seçilmiş yöntem için 0.963 skala faktörü ile çarpılarak uyumlu hale getirilerek, bazı gerilme titreşimleri Çizelge 6'da verildi. Genelde C-H gerilme titreşimi 3000-3100 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir, hesaplama sonuçlarında bu frekans aralığı yaklaşık 3036- 3098 cm<sup>-1</sup> olarak görüldü.

Çizelge 6. **I** molekülünün seçilmiş titreşim değerleri

Titreşim molar	Teorik/B3LYP/6-311++G**(cm <sup>-1</sup> )		Deneysel (cm <sup>-1</sup> )
	Skala edilmemiş	Skala edilmiş	Deney <sup>a</sup>
vNH (100)	3639,473	3504.813	3175
vCH (24)	3217,181	3098.145	-
vCH (34)	3205,202	3086.609	-
vCH (49)	3199,679	3081.291	-
vCH (27)	3197,406	3079.102	-
vCH (66)	3185,995	3068.113	-
vCH (41)	3180,67	3062.985	-
vCH (64)	3179,992	3062.333	-
vCH (65)	3171,436	3054.093	-
vCH (43)	3162,564	3045.549	-
vCH (42)	3159,186	3042.297	-
vCH (54)	3158,078	3041.229	-
vCH (56)	3152,946	3036.287	-
vCO (44)	1723,642	1659.867	1675
vCN(30)	1629,9127	1569,606	1552

Aynı şekilde N-H gerilme hareketi 3175 cm<sup>-1</sup>, C=O 1675 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenir iken (Kriza et al., 2010),

hesaplama sonuçlarında bu gerilme frekansları 3504 cm<sup>-1</sup> ve 1659 cm<sup>-1</sup> olarak elde edildi.

## SONUÇLAR

(1-naftilmetiliden)isonicotinohidrazid molekülünün konformasyon analizi yapılarak, molekülün iki kararlı durum konformerleri (C-I ve C-II) belirlendi. C-I ve C-II konformerlerinin geometrik optimizasyonları *ab initio* metodu Hartree Fock metodu ve yoğunluk fonksiyoneli teoris ile 6- 311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplandı. C-I konformerinin hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel değerler arasında regresyon analizi yapılarak, B3LYP metodundaki uyumluluk  $R^2=0.98564$ , HF  $R^2=0.98525$  olarak bulundu. I molekülünün C-I ve C-II konformerlerinin dipol momenti, polarizebilite, birinci-derece

hiperpolarizebilite ( $\beta$ ), en yüksek dolu molekül orbital, en düşük boş molekül orbital enerjileri her iki yöntem ile hesaplandı. Bunlara ek olarak, hesaplanmış  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  enerjileri kullanılarak molekülün sınır moleküler enerji aralığı, Kimyasal potansiyel  $\mu$ , Elektrofili indeksi  $\omega$ , İyonlaşma Potansiyeli  $IP$ , Elektron İlgisi  $EA$ , Elektronegatiflik  $\chi$ , Moleküler Yumuşaklık  $S$ , Moleküler Sertlik  $\eta$  gibi elektronik özellikleri elde edildi. Ayrıca teorik hesaplamalar sonucu elde edilen birinci-derece hiperpolarizebilite değerleri, üre molekülünden çok büyük olduğu belirlendi. Bu özellik molekülün potansiyel bir NLO materyal adayı olduğunu ve optik materyal olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Bayrak H, Demirbaş A, Demirbaş N, Karaoğlu SA, 2009. Synthesis of some new 1, 2, 4-triazoles starting from isonicotinic acid hydrazide and evaluation of their antimicrobial activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44: 4362-4366.
- Becke AD, 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098-310
- Becke AD, 1993 Density-functional thermochemistry 3. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (7): 5648-5652.
- Bhat MA, Abdel-Aziz HA, Ghabbour HA, Hemamalini M, Fun HK, 2012. (E)-N'-(4-Isopropylbenzylidene)isonicotinohydrazide monohydrate. *Acta Crystallographica*, 68: 1002.
- Bloom BR, Murray CJL, 1992. Tuberculosis: Commentary on a reemerging killer. *Science*, 257: 1055-1064.
- Bottari B, Maccari R, Monforte F, Ottanà R, Vigorita MG, Bruno G, Nicolò F, Rotondo A, Rotondo E, 2001. Nickel (II) 2, 6-diacetylpyridine bis (isonicotinoylhydrazonate) and bis (benzoylhydrazonate) complexes: structure and antimycobacterial evaluation. Part XI. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 9: 2203-2211.
- Dennington R, Keith T, Millam J, 2009. Semichem Inc., GaussView, Version 5, Shawnee Mission KS,
- Francel MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon, MS, DeFrees DJ, Pople, JA, 1982. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *Chemical Physics*, 77: 3654-3665
- 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, Vreven TJ., Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin N, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, 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 CJ, Ochterski W, 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 D J, 2010. Gaussian Inc., (Wallingford, CT).
- Johnson K, Schultz PG, 1994. Mechanistic studies of the oxidation of isoniazid by the catalase peroxidase from Mycobacterium tuberculosis. *Journal of the American Chemical Society*, 116: 7425-7426.
- Judge V, Narasimhan B, Ahuja M, Sriram D, Yogeewari P, De Clercq E, Pannecouque C, Balzarni J, 2012. Isonicotinic acid hydrazide derivatives: synthesis, antimicrobial activity, and QSAR studies. *Medicinal Chemistry Research*, 21: 1451-1470.
- Kelode SR, 2013. Thermal and antibacterial studies of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of hydrazone Schiff base. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(6): 60-63.
- Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, Pople JA, 1980. Self-consistent molecular-orbital methods. basis set for correlated wave-functions, *The Journal of Chemical Physics*, 72: 650-654.
- Kriza A, Ababei LV, Cioatera N, Rău I, Stănică N, 2010. Synthesis and structural studies of complexes of Cu, Co, Ni and Zn with isonicotinic acid hydrazide and isonicotinic acid (1-naphthylmethylene)hydrazide. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(2): 229-242.
- Lee CT, Yang WT, Parr RG, 1988. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37: 785-789.
- Maccari R, Ottanà R, Monforte F, Vigorita MG, 2002. In-Vitro antimycobacterial activities of 2-monosubstituted isonicotinohydrazides and their cyanoborane adducts. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46: 294-299.
- McLean AD, Chandler GS, 1980. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. *The Journal of Chemical Physics*, 72: 5639-5648.
- Moller C, Plesset MS, 1934. Note on an approximation treatment for many- electron systems. *Physical Review*, 46: 618-622.
- Naveenkumar HS, Sadikun A, Ibrahim P, Loh WS, Fun HK, 2009. (E)-N'-(2,4,5-Trimethoxybenzylidene)isonicotinohydrazide dihydrate. *Acta Crystallographica*, 65: 2540-2541.

- Prasad S, Agarwal RK, 2009. Synthesis, physico-chemical and biological Properties of complexes of cobalt(II) derived from hydrazones of isonicotinic acid hydrazide Journal of the Korean Chemical Society, 53: 17-26.
- Qurban SW, 2011. Synthesis and characterization of some transition metal complexes of Schiff base derived from isonicotinic hydrazide and O-Vanillin. Diyala Journal for Pure Sciences, 7(2): 94-104.
- Rassolov VA, Ratner MA, Pople JA, Redfern PC, Curtiss LA, 2001. 6-31G\* basis set for third-row atoms. Journal of Computational Chemistry, 22: 976-984.
- Sangeetha CC, Madivanane R, Pouchaname V, Vijaya Prasath R, 2014. Experimental (FT-IR & FT - Raman) and theoretical investigation, electronic properties of quinoxaline. International Journal of ChemTech Research, 6 (5): 2854-2865.
- Sbarbaro JA, 1997. Multidrug-resistant tuberculosis. It is time to focus on the private sector of medicine. Chest, 111: 1149-1151.
- Slayden RA, Barry CE, 2000. The genetics and biochemistry of isoniazid resistance in mycobacterium tuberculosis. Microbes and Infection, 2: 659-669.
- Shoeb HA, Bowman BU, Ottoleghi AC, Merola AJ, 1985. Peroxidase-mediated oxidation of isoniazid. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 27: 399-403.
- Sriram D, Yogeewari P, Priya DY, 2009. Antimycobacterial activity of novel *N*-(substituted)-2-isonicotinoylhydrazinocarbothioamide endowed with high activity towards isoniazid resistant tuberculosis. Biomedicine & Pharmacotherapy, 63: 36-39.
- Tajudeen SS, Kannappan G, 2013. Synthetic, structural and pharmacological studies on some isonicotinohydrazide and benzohydrazide analogues. Journal of Pharmacy Research, 7: 534-539.
- Yu M, Chen X, Jing ZL, 2005. Isonicotinic acid (2-hydroxy-3-methoxybenzylidene) hydrazide. Acta Crystallographica, 61: 1345-1346.
- Wahab HA, Choong YS, Ibrahim P, Sadikun A, Scior T, 2009. Elucidating Isoniazid Resistance Using Molecular Modeling. Journal of Chemical Information and Modeling, 49: 97-107.
- Zhang Y, Heym B, Allen B, Young D, Cole S, 1992. The catalase-peroxidase gene and isoniazid resistance of Mycobacterium tuberculosis. Nature, 358: 591-593.