

**Atf İçin:** Güzel, E., Macit, M., Ergüzeloğlu, E. ve Yavuz, M. (2023). 3,5-Di-Tert-Bütül-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 285-297.

**To Cite:** Güzel, E., Macit, M., Ergüzeloğlu, E., & Yavuz, M. (2023). Chemical Activity and Spectroscopic Studies of 3,5-Di-Tert-Butyl-2-Hydroxybenzaldehyde Compound. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 285-297.

### 3,5-Di-Tert-Bütül-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları

Enis GÜZEL<sup>1\*</sup>, Mustafa MACİT<sup>2</sup>, Ebru ERGÜZELOĞLU<sup>1</sup>, Metin YAVUZ<sup>1</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- NMR
- Uv-Vis
- FT-IR

#### **Anahtar Kelimeler:**

- C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>
- FT-IR
- NMR
- HOMO-LUMO
- Hirshfeld Yüzey Analizi

#### **ÖZET:**

Başlıkta belirtilen ve önceden tek kristal X-ışını kırınım, IR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışması deneysel olarak yapılmıştır. Bu çalışmada daha önceden yapılan çalışmalar ile birlikte, X-ışını kırınımı, FT-IR, UV-Vis, <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlar teorik olarak elde edilen sonuçlar ile birlikte tartışılmıştır. Moleküler yüzey morfolojisi hakkında bilgi ve görsel elde etmek için Hirshfeld yüzey analizi kullanılmıştır. Moleküler yapı içerisinde bulunan atomların aralarındaki etkileşimleri elde etmek için 2-D(2-boyutlu) parmak izi grafikleri üretilmiştir. Başlık bileşiği için <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kaymaları hesaplanmıştır. Ek olarak, araştırılan bileşiğin optik özellikleri araştırılmıştır. Kimyasal aktivite parametreleri olarak bilinen sertlik ve yumuşaklık hesaplamaları molekül için hesaplanmıştır. Son olarak, araştırmanın zenginliğinin artması amacıyla en yüksek dolu moleküler orbital-en düşük boş moleküler orbital (HOMO-LUMO) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

### Chemical Activity and Spectroscopic Studies of 3,5- Di- Tert-butyl-2-Hydroxybenzaldehyde Compound

#### **Highlights:**

- NMR
- Uv-Vis
- FT-IR

#### **Keywords:**

- C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>
- FT-IR
- NMR
- HOMO-LUMO
- Hirshfeld Surface Analysis

#### **ABSTRACT:**

The single-crystal X-ray diffraction, IR and <sup>1</sup>H-NMR study mentioned in the title previously have been experimentally performed. In this study, along with previous studies, X-ray diffraction, FT-IR, UV-Vis, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR studies were carried out. The results obtained from the spectroscopic data are discussed together with the theoretical results. Hirshfeld surface analysis was used to obtain information and visualizations about molecular surface morphology. To obtain the interactions between atoms in the molecular structure, 2-D (2-dimensional) fingerprint graphs were produced. The chemical shifts of <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR were calculated for the title compound. In addition, the optical properties of the investigated compound were investigated. Hardness and softness calculations, known as chemical activity parameters, were calculated for the molecule. Finally, in order to increase the richness of the research, the highest occupied molecular orbital - the lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) studies were carried out.

<sup>1</sup> Enis GÜZEL (Orcid ID: 0000-0001-8068-2934), Ebru ERGÜZELOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3358-2847), Metin YAVUZ (Orcid ID: 0000-0002-5238-8911), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup> Mustafa MACİT (Orcid ID: 0000-0001-6593-4291), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Enis GÜZEL, e-mail: enisguzel2@gmail.com

Bu çalışma kısmen Ebru Ergüzeloğlu'nun Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiği yapılan sentezlenme çalışmasında diğer ligantla birleşmeyerek temel halinde kalmıştır. Başlıktaki bileşik Zhao-Lian Chu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Chu ve ark., 2004). Yapılan çalışmada X-ışını kırınım yöntemi kullanarak yapının geometrik parametrelerini, hidrojen bağı, torsiyon açıları  $^1\text{H-NMR}$  ve IR çalışmalarını yapmışlardır (Chu ve ark., 2004). Dünyanın doğal sirkülasyonu içerisinde organik bileşikler önemli bir yere sahiptir. Bu döngü esnasında yaşam kalitesini arttıracak yöntemler ve teknolojiler geliştirmek insanların en büyük önceliklerinden olmuştur. Bu kapsamda organik temelli teknolojiler geliştirilmeye çalışılmıştır. Dolayısıyla bu durum da organik kristallerin önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Organik bileşikler içerisinde yer alan ve sahip oldukları özgün nicelikleri sebebiyle Schiff bazları en çok araştırılan konulardan biridir. Bu özgün değerler arasında gıda, ilaç, fotokromik ve termokromik özellikleri ve diğer endüstri alanları ile birlikte yangın kullanıma sahiptirler. Schiff bazlarında keto formu genellikle renkli bir yapıya sahip olurken, enol formu renksiz bir yapıya sahiptir. Burada renk geçişi sıcaklıktaki değişimler ya da üzerine düşen ışınla ilişkilidir. Bir bileşiğin termokromik davranışı ile iki aromatik halka arasındaki dihedral açı ( $\Phi$ ) arasında bir bağlantı önerilmiştir.  $\Phi < 25^\circ$  olanların güçlü termokromik olma olasılığı daha yüksektir (Çoruh ve ark., 2003; Salamci ve ark., 2006). Daha büyük *düzlemler arası* açı, artan yörünge örtüşmesine ve  $\pi$ -sistemine daha fazla yer değiştirmeye izin verir. Bu durum ise N atomunun bazlığını ve dolayısıyla termokromizmi azaltır. İkame edicilerin -OH bağ gücü nitrojen kabul etme yeteneği ve kristal paketleme üzerindeki etkisinin de N-salisilidenanilinlerin kromik davranışında önemli bir etkiye sahiptir. Ek olarak, oda sıcaklığından yüksek sıcaklık değerlerinde tipik olarak parlak kırmızı/turuncu olan N-salisilidenanilinlerin, oda sıcaklığında daha soluk ve sarı olanlardan daha güçlü termokromik olma eğiliminde oldukları da gözlemlenmiştir (Hadjoudis ve ark., 2004). Kuramsal olarak yapılan çalışmalar bileşiklerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesini ve deneysel verilerle tutarlılığının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Bir nevi bu durum deneysel verilerde kullanılan teorik bilgi alt yapısının test edilmesi olarak düşünülmektedir. Bu bağlamda, kuramsal hesaplamalar aracılığıyla elektrofilik ve nükleofilik bölgelerin önceden hesaplanarak oluşturulmak istenen bileşiğin molekül grupları hakkında ön bilgi elde edilebilmektedir. Ek olarak, sınır orbitalleri, optimize yapı kararlılığı ve kimyasal aktivasyona olan eğilim durumu incelenmiştir. Kimyasal aktivite verileri ile kinetik stabilite, kimyasal kararlılık ve molekül içerisindeki yük transferleri belirlenmiştir. Ayrıca, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) analizi ile elektronca zengin ve fakir bölgeler tayin edilmiştir. Ayrıca, karakterize edilen yapıya ait kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanabilirlik parametreleri referans madde ile kıyaslanarak, optik materyal olma eğilimi incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### 3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Sentezi

Başlıkta isimlendirilmesi yer alan ve organik bileşiğin hazırlanması için izlenen adımlar ve kullanılan yöntemler Zhao-Lian Chu ve arkadaşları tarafından yapılan makalede belirtilmiştir (Chu ve ark., 2004).

### Spektroskopik ölçümler

Çalışılan bileşiğin IR spektrumu PerkinElmer Two spektrometresiyle elde edilmiştir. Sentezi yapılan bileşik kristallendirildikten sonra toz haline getirilmiştir. Sonrasında bir daire haline getirilerek  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında X-ışını spektrumu alınmıştır. UV-Vis spektrumu Thermo Scientific/Evolution UV-Visible spektrometresi ile elde edilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$

spektrumları Bruker Avance III HD 400 MHz NMR Spektrometresi ile  $d_6$ -DMSO çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

### X-ışını kristalografi çalışmaları

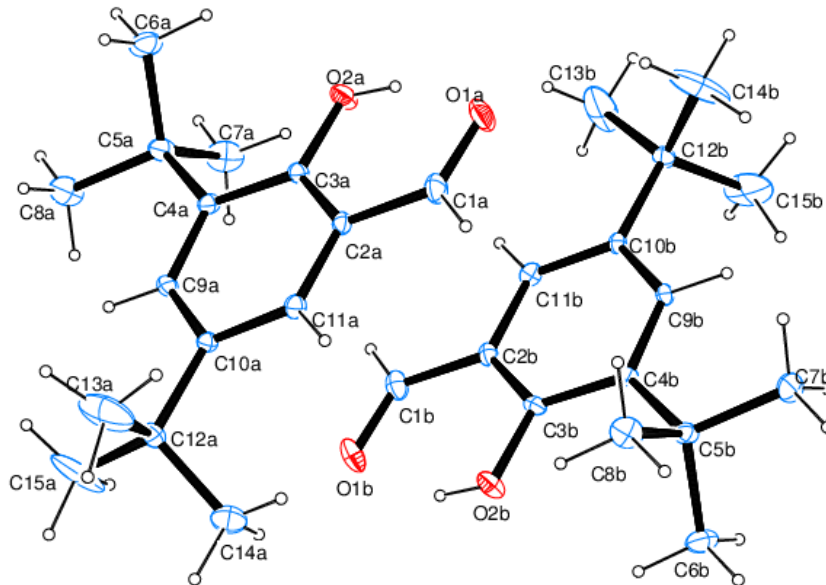
Başlıktaki bileşiğin kırınım şiddet verileri, oda sıcaklığında (296 K) bir Bruker APEX-II CCD difraktometresi ile Molibden  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) X-ışınları kullanılarak toplanmıştır. Veri toplama ve hücre iyileştirme, X-AREA (Anonim, 2005) kullanılarak gerçekleştirilirken, X-RED32 (Anonim, 2005) kullanılarak veri indirgeme uygulanmıştır. Yapılar SHELXT-2014 (Sheldrick, 2015) kullanılarak doğrudan yöntemlerle çözülmüş ve WinGX (Farrugia, 2012) program takımında uygulanan SHELXL-2015 (Sheldrick, 2015) kullanılarak  $F^2$  üzerinde tam matris en küçük kareler yöntemiyle artırılmıştır. Tüm H atomları idealleştirilmiş pozisyonlara geometrik olarak yerleştirilmiş ve başlık bileşiği için bir biniş modeli kullanılarak işlenmiştir. Bağ uzunlukları sırasıyla metil grubu  $\text{CH}_3$  ve aromatik CH atomları için 0.96 ve 0.93  $\text{\AA}$ ' da sabitlenmiştir.

### Deneysel Hesaplamalar

Yapısını aydınlattığımız bileşik için  $d_{\text{norm}}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$  ve 2-D parmak izi grafikleri ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi Crystal Explorer 3.1 programı ile üretilmiştir (Wolff ve ark., 2012). Bu hesaplamalar, çözücü polaritesinin enol-keto tautomerizmi üzerindeki etkisini belirlemede de çok önemlidir. Ayrıca, moleküler yapının  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları çalışılarak rezonans durumları ve kimyasal kayma değerleri hakkında bilgiler toplanmıştır. Bu durum moleküler yapının manyetik ve elektriksel özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bileşiğin deneysel veri parametrelerinden önemli görülenlere makale içerisinde yer verilmiştir. 3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğinin X-ışını kırınımı görünümü Şekil 1 de verilmiştir. İncelenen moleküle ait seçilen bazı geometrik X-ışını kırınımı verileri ise Çizelge 1 de verilmiştir.



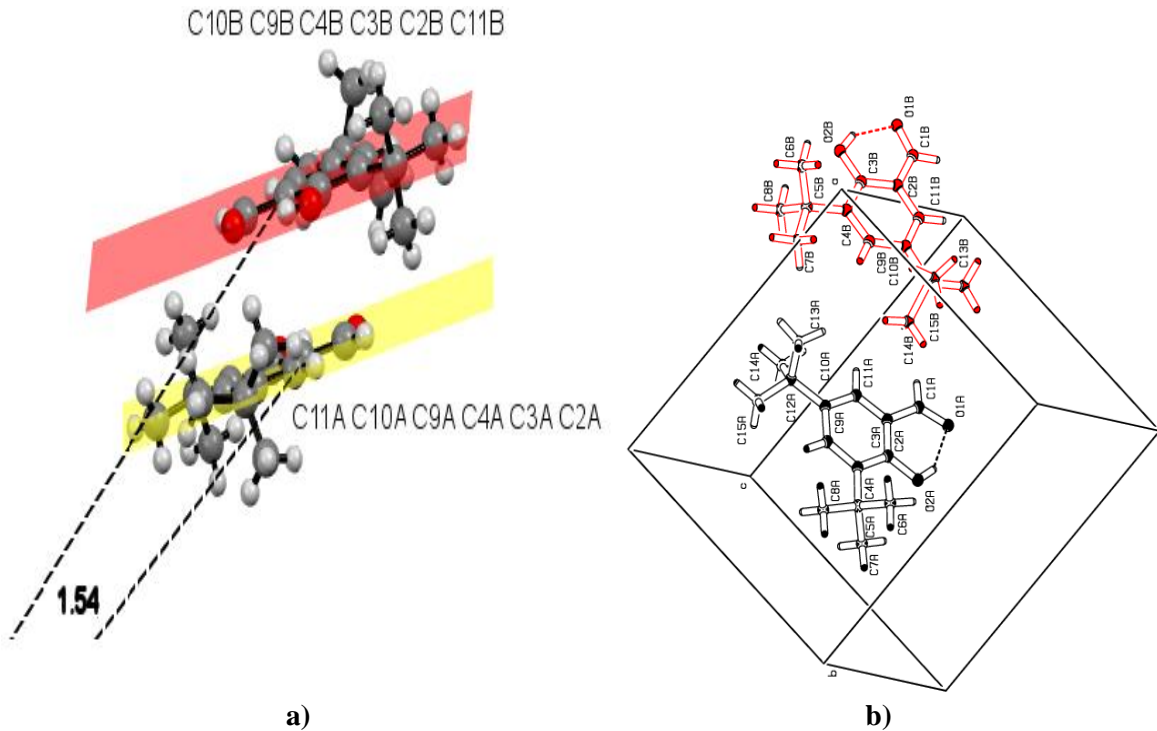
Şekil 1. İncelenen moleküle ait Ortep III (%10 olasılıklı)

Şekil 1 de ORTEP-III görünümü gösterilen bileşiğin kristal yapısında birim hücrede sekiz molekülü vardır. Monoklinik kristal sisteminde kristallenen bileşiğin uzay grubu  $P_{2_1/n}$ 'dir. Moleküler yapı düzlemseldir (Ustabas ve ark., 2006). 3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait bağ uzunluğu değerlerinin deneysel verileri sırasıyla O2A—C3A, O2B—C3B, O1A—C1A, O1B—C1B,

C5A—C6A, C5B—C6B, ve C3B—C2B atom etkileşimleri için 1.347 (7) Å, 1.355 (7) Å, 1.225 (8) Å, 1.220 (8) Å, 1.542 (10) Å, 1.539 (9) Å, ve 1.404 (8) Å olarak elde edilmiştir. Başlıktaki bileşiğinin bağ açıları sırasıyla O2A—C3A—C4A, O2B—C3B—C4B, C3A—C2A—C1A, C3B—C2B—C1B, C7B—C5B—C4B için 120.3 (5)°, 119.8 (5)°, 120.1 (6)°, 120.7 (6)° ve 112.1 (5)° olarak hesaplanmıştır. Başlıktaki bileşiğe ait diğer geometrik bilgilerin bir kısmı Çizelge 1 de yer almaktadır.

**Çizelge 1.** 3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait önemli görülen geometrik parametreler

Bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve torsiyon açısı (°)	X-ışım kırınımı (deneysel)
O2A—C3A	1.347 (7)
O2B—C3B	1.355 (7)
O1A—C1A	1.225 (8)
O1B—C1B	1.220 (8)
C5A—C6A	1.542 (10)
C5B—C6B	1.539 (9)
C3B—C2B	1.404 (8)
O2A—C3A—C4A	120.3 (5)
O2B—C3B—C4B	119.8(5)
C3A—C2A—C1A	120.1 (6)
C3B—C2B—C1B	120.7 (6)
C7B—C5B—C4B	112.1 (5)
C4B—C9B—C10B—C11B	179.6 (6)
C3B—C2B—C1B—O1B	178.3 (7)
C3A—C2A—C1A—O1A	1.2 (11)



**Şekil 2.** a)  $C_{15}H_{22}O_2$  molekülünde düzlemlerin yönelimi, b)  $C_{15}H_{22}O_2$  molekülünün paket diyagramı

Şekil 2 a) da C10B/C11B (R1) benzen halkası düzlemi temsilen kırmızı, C11A/C2A (R2) benzen halkası temsilen sarı renkte verilmiş olup (R1)-(R2) düzlemler arası açı 1.54° olarak elde edilmiştir. Yarı deneysel verilerden elde ettiğimiz sonuçlar ve yapının görselliği, yapının düzlemsel olmadığı göstermektedir. Moleküle ait paketlenme diyagramı Şekil 2.b) de verilmiştir. Kristale ait veriler ve iyileştirme parametreleri ise Çizelge 2 de verilmiştir.

**Çizelge 2.** 3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiğine ait kristal verileri ve iyileştirme parametreleri

Kimyasal formül	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Formül ağırlığı (a.k.b.)	49.34
Kristal sistem	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 1 / n
a(Å), b(Å), c(Å)	11.8458 (12), 10.1747 (8), 24.205 (3)
β (°)	96.570 (4)
Birim hücrenin hacim değeri (Å <sup>3</sup> )	2898.1 (5)
Birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z)	8
Hesaplanmış yoğunluk (Mgm <sup>-3</sup> )	1.074
F <sub>000</sub>	1032
Çizgisel soğurum katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Kristal boyut değerleri (mm)	0.09× 0.10× 0.17
X-ışını	MoK <sub>α</sub>
Dalgaboyu (Å)	λ = 0.71073
Sıcaklık (K)	296
R <sub>int</sub>	0.097
Difraktometre	Bruker APEX-II CCD
Kullanılan programlar	SHELXT 2014/5, SHELXL2016 / 6
h, k, l aralığı	-14→14, -12→12, -28→28
θ <sub>min</sub> , θ <sub>max</sub> aralığı (°)	2.9, 25.1
Yapı çözümü yöntemi	En küçük kareler yöntemi
Yapı artırım yöntemi	Tam matris (F <sup>2</sup> )'ye göre
Parametre adeti	322
R [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.150
wR(F <sup>2</sup> )	0.389
S	1.12
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	0.91 -0.41

Moleküler yapı başlangıç bileşiği olarak kaldığı için, O-H···O tipinde molekül içerisindeki hidrojen bağları ve O-H···O tipinde moleküller arasındaki hidrojen bağları ile birlikte kararlı bir yapı halinde şekillenmiştir (Ustabas ve ark., 2005). Gerekli bilgiler Çizelge 3 de verilmiştir.

**Çizelge 3.** Başlık bileşiğin hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

D-H ... A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O2A—H2A···O1A	0.82	1.88	2.601 (7)	149
O2B—H2B···O1B	0.82	1.87	2.608 (7)	148

Simetri kodu: (i) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 ; (ii) -x, -y, -z; (iii) x-1/2, -y-1/2, z-1/2

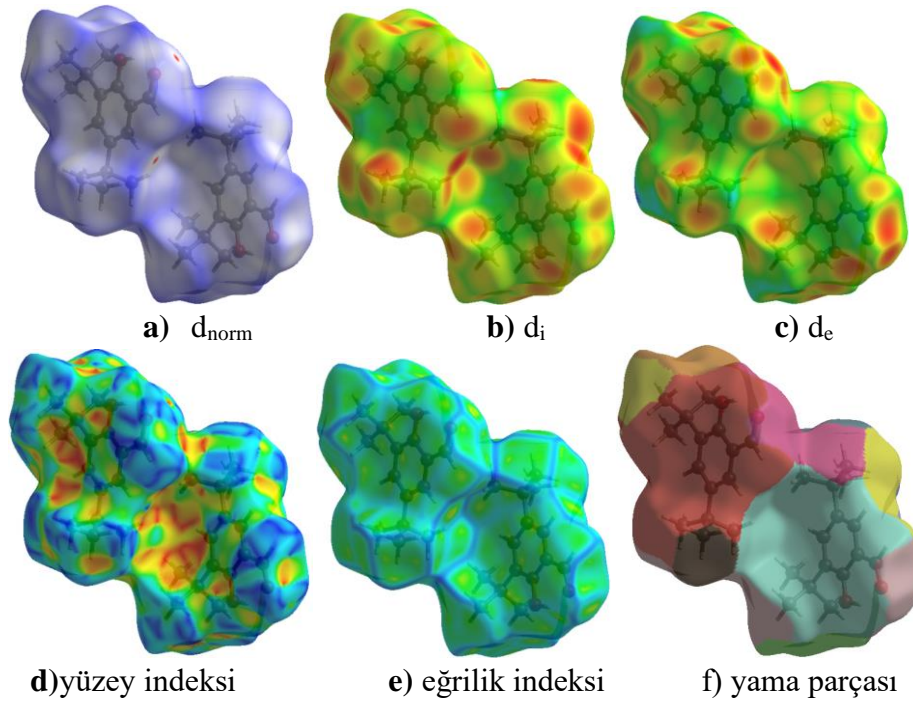
**Hirshfeld Yüzey Analizi (HS)**

Bileşikte bulunan atomların arasında gerçekleşen etkileşimin yüzeysel yapı üzerindeki etkisini incelerken, bağlanma noktalarının renklerle ifade edilmesi ve yüzeysel haritaların oluşturulması yapılan çalışmanın görsellik kazanması için iyi bir yöntemdir. Bu özelliklere ek olarak, Hirshfeld Yüzey Analizi (( Hirshfeld Surface Analysis (HS)), bileşik içerisinde yer alan atomların bir birileri ile olan etkileşim yüzdelere (%) hesaplanması noktasında çalışmayı etkili kılmıştır.  $d_e$  parametresi sayesinde yüzeye en yakın çekirdek uzaklığı,  $d_i$  sayesinde yüzey içerisindeki en yakın çekirdek uzaklığı ve  $d_{norm}$  normalize edilmiş temas mesafesi hakkında bilgi vermektedir. Bahsi geçen  $d_{norm}$  1 numaralı eşitlikte de görüldüğü üzere  $d_e$ ,  $d_i$  ve atomun Van der Waals yarıçap niceliklerine bağlı olarak değişmektedir (Demircioğlu ve ark., 2019).

$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (1)$$

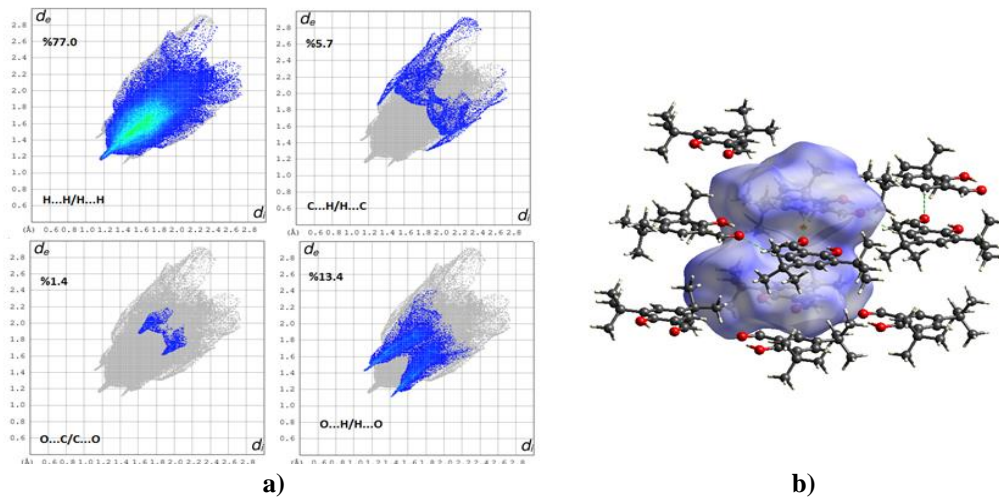
$d_{norm}$  eşitliği bileşik içerisinde yer alan atomlar arası hidrojen bağ bölgesinin belirlenmesi bakımından ön bilgi sunmaktadır. Bunlara ek olarak  $d_{norm}$  niceliği üç renkle ifade edilir. Bunlar kırmızı, beyaz ve

mavidir. İncelenen bileşikte atomlar Van der Waals yarıçaplarının toplamından elde edilen sonuçtan daha yakın moleküller arası bağ yapabiliyorlarsa, yapılan bu bağ yüzey üzerinde kırmızı bir nokta ile ifade edilir (Güzel ve ark., 2020). Yapılan çalışmada kırmızı noktaların gözlenmesi burada etkileşim olduğu hakkında bilgi sunmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen verilerde Van der Waals yarıçaplarının toplamından çok uzak bir sonuç elde edilirse bu mavi renkle nispeten uzaksa beyaz renkle temsil edilmektedir (Ersanlı ve ark., 2018).  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , yüzey indeksi, eğrilik indeksi ve yama parçasına ait haritalar Şekil 3 te verilmiştir.  $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$  yüzeylerine ait indisler sırasıyla  $-0.0472 \text{ \AA}$  ile  $1.8459 \text{ \AA}$ ,  $1.1112 \text{ \AA}$  ile  $2.9255 \text{ \AA}$  ve  $1.1105 \text{ \AA}$  ile  $2.7641 \text{ \AA}$  aralığında elde edilmiştir. Şekil indeksi, eğrilik indeksi ve yama parçası ise sırasıyla  $-1$  ile  $1$ ,  $-4$  ile  $4$  ve  $0.00$  ile  $20.00$  aralığında gözlenmiştir.



Şekil 3. Hirshfeld yüzeyine ait a)  $d_{norm}$ , b)  $d_i$ , c)  $d_e$ , d) yüzey indeksi ve e) eğrilik indeksi haritası f) yama parçası gösterimleri

2-D boyutundaki parmak izi haritası Şekil 4.a) da gösterilmiştir. Moleküler yapı içerisinde bulunan atomların, Hirshfeld yüzeyine ait başlıca katkıları H...H/H...H (%77.0), O...H/H...O (%13.4), C...H/H...C (%5.7), C...C/C...C (%2.4) ve O...C/C...O (%1.4) etkileşimlerine aittir.



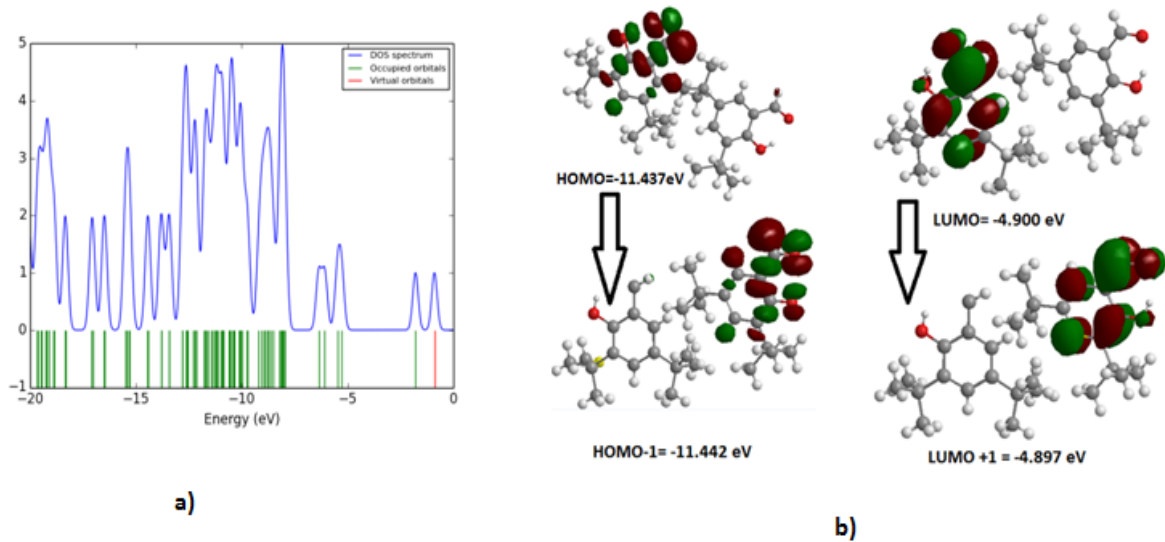
Şekil 4. a)  $d_{norm}$  ile haritalandırılmış moleküler bağlanma yüzey alanı, b) Hirshfeld yüzeyi atomlar arası etkileşim gösterimi

2 boyutlu parmak izine bağlı  $d_{norm}$  grafiğinde moleküler bağlanma ve hidrojen bağlarının gösterimi Şekil 4.b) de yapılmıştır. Bu kapsam da molekülün hacmi  $716.33 \text{ \AA}^3$ , alanı  $547.35 \text{ \AA}^2$ , küreselliği 0.707 ve küresel olmayan kısımda 0.148 olarak edilmiştir.

### Kuramsal Moleküler Orbital Çalışmaları

Sınır orbitalleri, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ile birlikte ifade edilmektedir. Yani, HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri, sınır orbital parametreleri aracılığıyla tanımlanmaktadır. Sınır orbitalleri moleküllerin kararlılığını, kimyasal aktivasyonunu, kinetik durgunluğunu, birim zamanda ışık soğurma miktarını, diğer optik ve elektriksel özelliklerini açıklamakta kullanılır (Güzel ve ark., 2021). İncelenen moleküle dair HOMO ve LUMO gösterimleri Şekil 6 da verilmiştir. HOMO enerjisi 11.437 eV olarak elde edilirken LUMO enerjisi ise 4.900 eV olarak elde edilmiştir. Enerji aralığı yapının kararlı olduğunu göstererek,  $\Delta E=6.537 \text{ eV}$  olarak bulunmuştur. Kimyasal sertlik değeri yüksek olduğu durumda moleküllerin iç yük transferi azdır hatta hiç gerçekleşmeyebilmektedir (Ersanli ve ark., 2017). Yumuşaklık parametresi, moleküllerin iç yük transferinin çok olduğunu ifade etmektedir. İncelenen molekül için sertlik değeri 3.2685 eV olarak hesaplanırken yumuşaklık parametre değeri  $0.1529 \text{ (eV)}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kimyasal aktivasyon parametrelerinden olan elektronegatiflik değeri 8.1685 eV olarak elde edilmiştir. Kimyasal potansiyeli -8.1685 eV, elektrofilik indeksi 10.1921 eV ve maksimum yük transfer parametresi de 1.2495 olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanmış olan kimyasal aktivasyon verileri ile yüksek enerji bant aralığı, yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık verileri içermesi, çalışılan bileşiğin düşük düzeyde kimyasal aktivite ve yüksek kinetik stabilite ile kararlı ve sert bir bileşik olduğunu kuramsal olarak bize ifade etmektedir. İncelenen bileşiğe ait toplam durum eğrileri 0 eV ile 20 eV aralığında Şekil 5.a) da verilmiştir.



Şekil 5. a)Başlık bileşiği için toplam durum yoğunluğu eğrileri, b) Sınır orbitallerinden elde edilen HOMO LUMO gösterimleri

### IR Çalışmaları

IR çalışmaları moleküler yapıların titreşim frekansları hakkında bilgiler vererek yapının anlaşılmasında önemli bir yere sahiptir. Deneysel verilere dair bilgiler Şekil 8 de verilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda moleküler yapıya ait halkalara ait deneysel veriler Çizelge 4 de

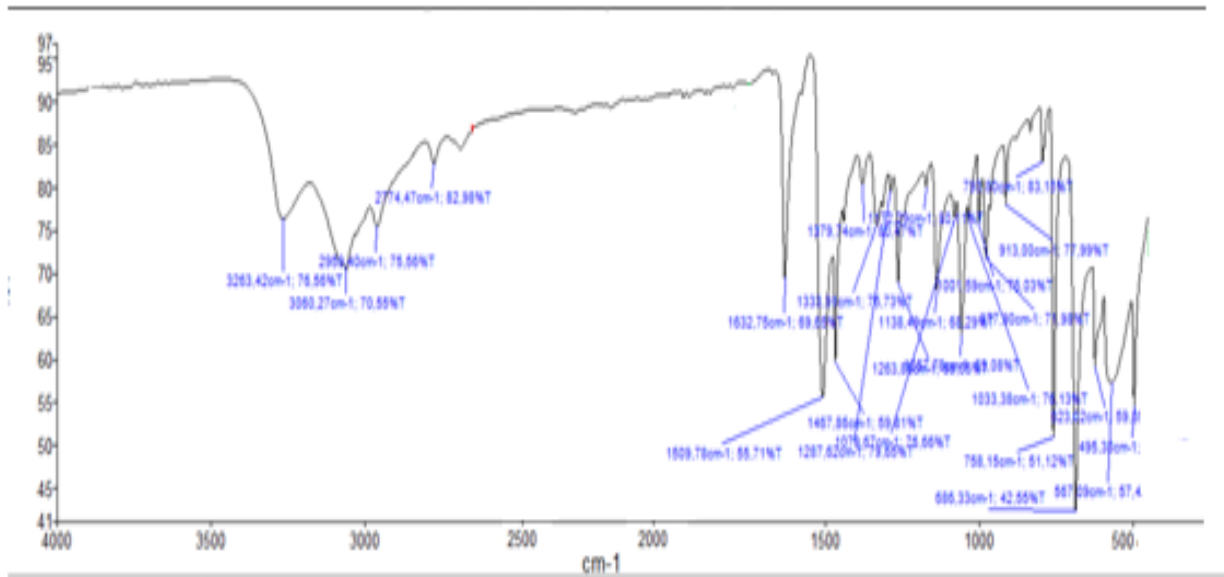
verilmiştir. O-H gerilme titreşimi  $3263 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Yapıda bulunan C-C gerilme pik değeri  $1333-1467 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-H simetrik gerilme titreşimi  $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

**Çizelge 4.** IR spektrumunun deneysel değerleri

İşaretleme	Deneysel $\text{cm}^{-1}$
$\nu$ O-H	3263
$\nu$ C-C	1333-1467
$\nu_s$ C-H	3000-3100
$\nu$ C-H	2980
$\nu_{as}$ C-H	3000-3100
$\nu$ C-O	1263-1287
$\nu$ C=O	1457
$\nu$ C=C	1520

$\nu$ ; gerilme,  $\alpha$ ; makaslama,  $\gamma$ ; salınma, s; simetrik, as; asimetrik

Başlık bileşiğinde bulunan C-H gerilme pik değeri  $2980 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme pik değeri C-H için  $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de aralığında belirlenmiştir. IR spektrumunda elde edilen diğer pik değerleri ise; aromatik halkaya bağlı olan C-O için deneysel olarak  $1227 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Başlık bileşiğinin IR spektrumundan elde edilen verilere göre C=O gerilme titreşim pik değeri  $1457 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bileşik için C=C gerilme titreşim pik değeri  $1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Varsanyi, 1969; Ramalingam ve ark., 2011). Başlık bileşiğinde C, O ve H atomlarından meydana geldiği için spektrum değeri ve etkileşimleri sınırlı şekilde elde edilmiştir.



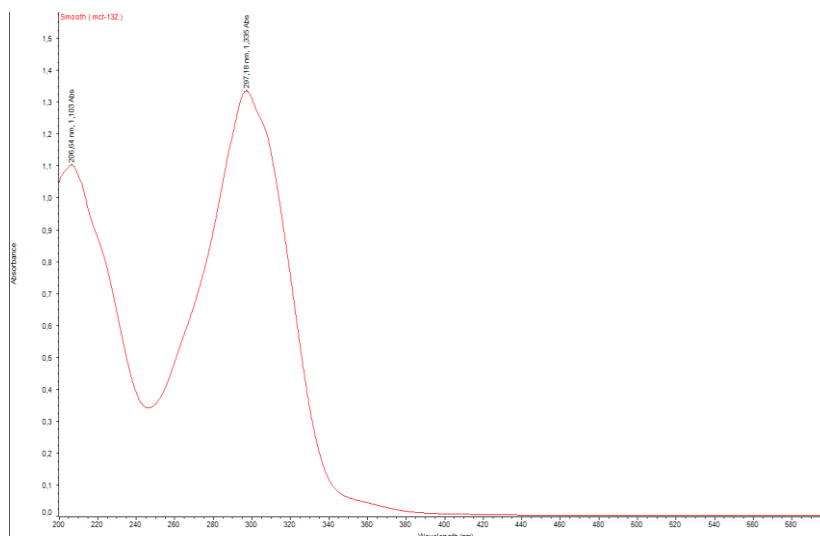
**Şekil 6.** Bileşiğin deneysel IR spektrumu

### Uv-Vis Çalışmaları

Çalışılan yapıya ait spektrumda, yapıya ait elektronik geçişler  $206 \text{ nm}$  ve  $297 \text{ nm}$  değerleri ile elde edilmiştir. Bu geçişler IR spektrumunda da belirtildiği üzere yapının enol-imin formuna sahip olduğunu göstermektedir. Çalışılan yapıda başka bir forma sahip özellikler gözlenmemiştir. Bileşikte en yüksek pik değeri UV-Vis spektrumu için  $297 \text{ nm}$  dalga boyunda gözlenmiştir. Deneysel veriler Şekil 7 de yer almaktadır.

UV spektrumunda bakıldığında; benzen yapısında  $206 \text{ nm}$  değerinde tek belirgin mor ötesi soğurma olduğu gözlenmiştir (Ocak ve ark., 2003). Yani  $206 \text{ nm}$  bölgesinde gelen pik,  $-C=C-$  aromatik halkalar yüzünden  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinin olmasına bağlı olarak meydana gelmiştir.  $297 \text{ nm}$ 'de oluşan pik değeri ise bileşik içerisindeki  $-C-O-$  gruplarının  $n \rightarrow \pi^*$  katkı geçişinden kaynaklanmaktadır (Mesbah ve ark., 2018).





Şekil 7. Bileşiğin deneysel UV-Vis spektrumu

### <sup>13</sup>C-NMR Çalışmaları

Moleküler yapının optimize yapı sonuçlarına bakıldığında görülen benzen halkasının varlığı <sup>13</sup>C-NMR spektrumundan da 120 ppm civarında olan atomların benzen halkasına ait olduğu görülmektedir. Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 8 de verilmiştir. Çizelge 5 deki deneysel veriler ile teorik veriler molekül içi küçük etkileşimlerden dolayı bir miktar farklılık içermekte olup deneysel ve teorik hesaplamalar birbiriyle uyumludur. Spektrumun en sağda gözlenen üçlü pik bağıl şiddetlerinde olup etanol çözücüsüne aittir. Aromatik halkalarda karbon pikleri  $\delta$  30-70 ppm aralığında değer alır (Kılıç Cıkla ve ark., 2016). Ancak, bahsi geçen bu aralık kesinliği ifade etmez. Çünkü bu aralık moleküler gruplara, ortama ve kullanılan çözüciye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Benzen halkalarındaki karbon atomlarının pik değerlerinin  $\delta$  95-165 ppm arasında olması literatüre uygun pikler elde edildiğini göstermektedir.

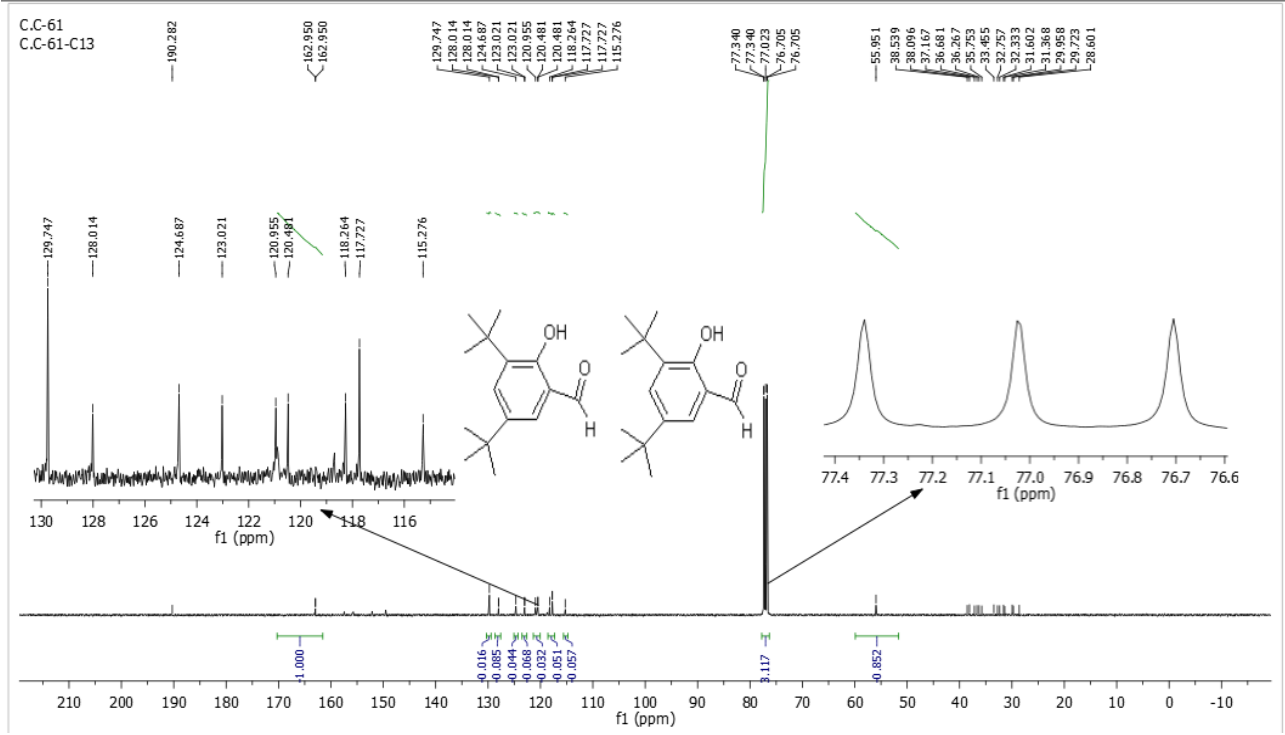
Çizelge 5. <sup>13</sup>C-NMR için deneysel ve kuramsal değerler

Atom	Deneysel (ppm)	Kuramsal (ppm)	Atom	Deneysel (ppm)	Kuramsal (ppm)
C1b	190.282	191.0	C9b	128.014	131.8
C2b	128.014	128.4	C10b	129.747	138.8
C3b	162.950	154.4	C11b	124.687	124.4
C4b	129.747	138.1	C12b	33.455	34.5
C5b	35.753	34.4	C13b	31.368	31.3
C6b	32.757	31.6	C14b	29.958	31.3
C7b	32.233	31.6	C15b	29.723	31.3
C8b	31.602	31.6			

C1b karbonunun en yüksek elektronegatif değere sahip O1b atomuna bağlı olması, spektrumda en yüksek kaymanın gerçekleşmesine neden olmuştur. İncelenen bileşikte C2b, C3b, C4b, C9b, C10b ve C11b atomları benzen halkası içinde özdeş özellikler gösterdiğinden hemen hemen aynı değerlere sahiptirler (Çoruh ve ark., 2003). Ancak, C3b atomunun değerinin yüksek çıkmasının nedeni elektronegatif değeri yüksek olan diğer oksijen atomuna bağlı olmasıdır.

$\delta$  162.41 ppm,  $\delta$  105.57 ppm ve  $\delta$  96.94 ppm'deki piklerin numunedeki safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Başlık bileşiği için tüm pikler <sup>13</sup>C-NMR değerlerini tek tek ele alıp inceleyelim. C3b atomunun değeri 128.5 ppm civarında olması gerekirken -O2b den gelen 28.8 ppm, -C(C)(C)C etkisi -3.3 ppm - C=O2b etki 1.2 ppm, -C(C)(C)C etki -3.1 ppm ve genel korelasyon etkilerinin de 2.3 ppm etkisiyle elde edilen değer 154.4 ppm olmuştur.

Şekil 8. Moleküler yapının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

DeneySEL ve kuramsal değerler arasında bulunan fark yapıda bulunan ikizlenme etkisidir. Benzen halkası içerisindeki C atomlarının aynı pik değerine sahip olması gerekir. Tekrara düşmemek için bu bilgi bir daha verilmeyecektir. C4b atomunda beklenen değerden sapma nedeni, -O2b den gelen-12.8 ppm, -C(C)(C)C etkisi 18.6 ppm -C=O2b etki 0.5 ppm, -C(C)(C)C etki -0.4 ppm ve genel korelasyon etkilerinin de 3.7 ppm etkisiyle elde olmasıdır. C10bH için değişim, -O2b den gelen -7.4 ppm, -C(C)(C)C etkisi -0.4 ppm -C=O2b etki 0.5 ppm, -C(C)(C)C etki 18.6 ppm ve genel korelasyon etkilerinin de -1.0 ppm nedeniyle gerçekleşmiştir. C2b için, -O2b den gelen -12.8 ppm, -C(C)(C)C etkisi -0.4 ppm -C=O2b etki 8.2 ppm, -C(C)(C)C etki -0.4 ppm ve genel korelasyon 5.3 ppm etkilerinin eklenmesi ile meydana gelmiştir. C11bH için -O2b den gelen 1.4 ppm, -C(C)(C)C etkisi -3.1 ppm -C=O2b etki 1.2 ppm, -C(C)(C)C etki -3.3 ppm ve genel korelasyon -0.3 ppm etkisinden kaynaklanmaktadır. Karbonil grubuna bağlı C1bH atomu için  $^{13}\text{C}$ -NMR değerinin 190ppm-200ppm arasında gözlenmesi beklenir. C1bH atomu için beklenen değer 193ppm iken -1:C\*C\*C\*C\*C\*1 etkisiyle -3.0 ppm lik bir azalış ve genel korelasyon etkisiyle 1.0 ppm lik bir artış yaşanarak grafik de ki değeri almıştır. C5b ve C12b karbon atomları alifatik karbon atomları oldukları için, 1 alpha -1:C\*C\*C\*C\*C\*1 den gelen 24.3 ppm, 3 alpha -C den gelen 27.3 ppm, 1 delta -C=O den gelen 0.0 ppm, 1 delta -C den gelen 0.3 ppm ve genel korelasyon etkilerinden kaynaklanan -15.1 ppm değerlik azalışla mevcut değerini almıştır. Alifatik CH<sub>3</sub> atomları için (C6bH<sub>3</sub>, C7bH<sub>3</sub>, C8bH<sub>3</sub>, C13bH<sub>3</sub>, C14bH<sub>3</sub> ve C15bH<sub>3</sub>) 1 alfa -C den gelen 9.1 ppm, 1 beta -1:C\*C\*C\*C\*C\*1'dan gelen 9.3 ppm, 2 beta -C den gelen 18.8 ppm, 1 delta -O 'dan gelen 0.3 ppm ve genel korelasyon etkilerinden kaynaklanan-3.6 ppm değişim değerleri sebebiyle mevcut değerlerini almıştır.

### $^1\text{H}$ -NMR Çalışmaları

Moleküler yapının  $^1\text{H}$ -NMR grafiğine bakıldığında toplam 44 adet hidrojen olduğu görülmektedir. Benzen halkalarına bağlı olan hidrojenlerin pik değerlerinin  $\delta$  7.34 ppm de gözlenmesi gerekirken, molekül içerisindeki elektronların itici-çekici etkileşimleri ve manyetik alanlardaki değişimlerden etkilenecek farklı kimyasal kayma değerlerinde gözlenebilirler.



Bir diğer metil grubunu oluşturan (H13b-H14b-H15b)<sub>def</sub>, beta -1:C\*C\*C\*C\*C\*1 dan gelen 0.38 ppm , 2 beta -C dan gelen 0.10 ppm ve genel korelasyon etkisinden gelen 0.01 ppm değişim etkisi sonucunda mevcut değerini almıştır. Son olarak CHO grubunda yer alan H1b atomu -1:C\*C(R)\*C\*C\*C\*C\*1 dan gelen 0.64 ppm ve genel korelasyon etkisinden gelen -0.05 ppm etki sonucunda mevcut değerini almıştır. Yapıda bulunan özdeş 2 yapıdan dolayı biri için yapılan yorum diğer molekülü geneller niteliktedir. Moleküle ait hidrojen piklerinin deneysel ve teorik değerleri Çizelge 6. da verilmektedir.

## SONUÇ

3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiği kimyasal bileşiklerin giriş ligantı olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Bu durum Schiff bazlarında imin grubu ligantının oluşması ve diğer ligantla birleşerek Schiff bazının meydana gelmesinde önemlidir. 3,5- di- tert- bütül- 2-hidroksibenzaldehit bileşiği yapısında bulundurduğu metil grupları sayesinde yüksek bağlanma aktivasyonu göstermesi, başlık bileşiğinin ilaç, gıda, boya ve diğer sanayi gruplarında yüksek kullanım durumunu meydana getirmiştir. Çalışılan bileşiğin, bağ uzunluğu deneysel verileri O2A—C3A, ve C3B—C2B atom etkileşimleri için 1.347 (7) Å ve 1.404 (8) Å olarak hesaplanmıştır. Başlık bileşiğinin bağ açıları O2A—C3A—C4A ve C7B—C5B—C4B için 120.3 (5)° ve 112.1 (5)° olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatür ile uyumludur (Demircioğlu ve ark., 2019). Çalışılan bileşiğe ait optimize yapının  $\Delta E=6.537$  eV'luk enerji aralığı, sertlik 3.2685 eV ve düşük yumuşaklık  $0.1529$  (eV)<sup>-1</sup> verileri ile düşük kimyasal aktivite sergileyerek yapının oldukça kararlı olduğu hesaplanmıştır. Hirshfeld yüzey analizi yapılarak moleküler yapının yüzey modellemesi yapılmıştır. Bu modelleme ile elektrofililik ve nükleofililik özellikleri görselleştirilmiştir. Ayrıca, 2 boyutlu parmak izi bölgesi hesaplanarak atomların moleküler yapı içerisindeki etkileşim yüzdeleri hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar literatür verilerini desteklemektedir (Güzel ve ark., 2021). Yapılan <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışmaları deneysel ve teorik hesaplamalar karşılaştırılmıştır. NMR çalışmalarının kapsamının zenginleşmesi için bütün pik değerlerinde kayma değerleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, verilerin mevcut verilerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Ersanli ve ark., 2017). Atomların normalde olması gereken değerden uzaklaşmasına neden olan kimyasal etkileşimler yorumlanmış ve tartışılmıştır. X-ışınlarından elde edilen kristal yapı IR, Uv-Vis ve <sup>13</sup>C-NMR-<sup>1</sup>H-NMR sonuçları ile uyumludur (Kılıç Cıkla ve ark., 2016). Bu çalışmalara ek olarak bileşiğin biyolojik aktivite çalışmaları yapılarak antibakteriyel özellikleri incelenebilir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Chu, Z. L., Huang, W., Cui, K., Guo, S. H. (2004). 3,5 Di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde. *Acta Crystallographica*, E60, o1043-o1045.
- Coruh, U., Ustabas, R., Yılmaz, I., Yavuz, M. (2003). 4,5-Dicyano-1,2bis (2- dimethylaminoethylsulfanyl) benzene. *Acta Crystallographica*, E59: 8.
- Demircioğlu, Z., Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Sasmaz, S. (2019). Spectroscopic, Hirshfeld Surface, X-ray Diffraction Methodologies and local & Global Chemical Activity Calculations of 5-(2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl) phenoxy) pyrazine-2,3-dicarbonitrile. *Journal of Molecular Structure*, 25-37.

- Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Demircioğlu, Z., Sasmaz, S. (2018). 4-(2-Methoxy-4-(prop-1-enyl)phenoxy)phthalonitrile; Synthesis, Characterization, Hirshfeld Surface Analysis and Chemical Activity Studies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 667.
- Ersanli, C. C., Kaya Kantar, G., Sasmaz, S. (2012). Crystallographic, Spectroscopic (FTIR and NMR) and Quantum Computational Calculation Studies on bis(2-methoxy-4-((E)-prop-1-enyl) phenyl)oxalate. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 318-327.
- Farrugia, L. J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an Update. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.
- Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çicek, C., Açar, E. (2020). Experimental and Theoretical Approach: Local and Global Chemical Activity, Charge Transfer Method with DNA Bases, Spectroscopic, Structural and Electronic Properties of (E)-2-(((4-fluorophenyl)imino)methyl)-4-methoxyphenol. *Journal of Molecular Structure*, 1204.
- Güzel, E., Demircioğlu, Z., Çicek, C., Açar, E., Yavuz, M. (2021). Experimental(XRD,FTIR,UV-Vis,NMR) and Theoretical Investigations(Chemical Activity Descriptors, NBO,DNA/ECT) of (E)-2-((2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 721.
- Hadjoudis, E. ve Mavridis, I. M. (2004). Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State: Structural Aspects. *Chemical Society Reviews*, 33: 579–588.
- Kılıç Cıkla, I., Güveli, S., Yavuz, M., Bal Demirci, T., Ülküseven, B. (2016). 5-Methyl-2-hydroxyacetophenone-thiosemicarbazone and its nickel(II) Complex: Crystallographic, spectroscopic (IR,NMR and IV) and DFT studies. *Polyhedron*, 105: 104-114.
- Kurnaz, P., Yüksektepe Ataol, C., Bati, H., Büyükgüngör. O. (2016). XRD, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and UV Spectroscopic and Computational Studies of [3-(hydroxyimino) butam-2-ylidene] furan-2'-carbohydrazide. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 634: 61-72.
- Mesbah, M., Douadi, T., Sahli, F., Issaadi, S., Boukazoula, S., Chafaa, S. (2018). Synthesis, Characterization, Spectroscopic Studies and Antimicrobial Activity of Three New Schiff Bases Derived from Heterocyclic Moiety. *Journal of Molecular Structure*, 1151: 41-48.
- Ocak, N., Coruh, U., Kahveci, B., Sasmaz, S., Agar, E., Vázquez López, E. M., Erdönmez A. (2003). 1-acetyl-3-(p-chlorobenzyl)-4-(p-chlorobenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one. *Acta Crystallographica Section e-Structure Reports Online*, 59: 750-752.
- Ramalingam, M., Sethuraman, V., Sundaraganesan, N. (2011). Molecular Structure, Vibrational Spectroscopic, First Order Hyperpolarizability and HOMO-LUMO studies of 7-amino-8-oxo-vinyl-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-carboxylic acid. *Spectrochimica Acta Part A*, 78:660-669.
- Salamci, E., Ustabas, R., Coruh, U., Yavuz, M., Vázquez López, E. M. (2006). Cyclooctane-1,2,5,6-tetrayl tetraacetate. *Acta Crystallographica*, E62: 7.
- Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallography*, A 71, 3-8.
- Sheldrick, G.M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallography*, C 71, 3-8.
- Stoe & Cie X\*area Version 1.18 and X-red32 Version 1.04, Stoe & Cie, (2002). Germany: Darmstadt.
- Ustabas, R., Salamci, E., Coruh, U., Vázquez López, E. M., Yavuz M. (2006). (1RS,2SR,6SR,7SR)-4,10-Dioxatricyclo [5.2.1.0<sub>2,6</sub>]dec-8-en-3-one. *Acta Crystallography*, E62: 1.
- Ustabas, R., Sancak, K., Er, M., Ünver, Y., Coruh, U., Vázquez López, E. M., Yavuz, M. (2005). Ethene-1,1,2,2-tetrayltetramethylene tetrathiocyanate. *Acta Crystallography*, E61: 7.
- Varsanyi, G. (1969). *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. New York: Academic Press.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer 3.1*. Australia: University of Western Australia.