

**Atf İçin:** Güzel, E. Macit, M. Aytaçoğlu, D. ve Yavuz, M. (2025). (E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Spektroskopik Çalışmaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 159-171.

**To Cite:** Güzel, E. Macit, M. Aytaçoğlu, D. & Yavuz, M. (2025). Structural Characterization and Spectroscopic Studies of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-(((4-phenoxyphenyl)imino)methyl)phenol Compound. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 159-171.

**(E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Spektroskopik Çalışmaları**

Enis GÜZEL<sup>1\*</sup>, Mustafa MACİT<sup>2</sup>, Didem AYTAÇOĞLU<sup>1</sup>, Metin YAVUZ<sup>1</sup>

**Öne Çıkanlar:**

- X-ışını karakterizasyonu
- IR karakterizasyonu
- NMR karakterizasyonu

**ÖZET:**

Schiff bazlı C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> bileşiğinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için spektroskopik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar; X-ışını çalışması, IR çalışması, Uv-Vis çalışması, <sup>13</sup>C-NMR çalışması ve <sup>1</sup>H-NMR çalışmasını içermektedir. Bu çalışmada kullanılan yöntemler, yapısal karakterizasyonun belirlenmesinde kullanılan en etkili yöntemlerdir. Karakterizasyonu tamamlanan bileşiğin enol-imin formunda şekillendiği belirlenmiştir. X-ışını analizine göre birim hücre başına iki molekül düşmektedir. İncelenen bileşiğin benzen halkaları arasındaki düzlemler arasında bir açı olduğu gözlemlenmiştir. Bu bağlamda yapının düzlemsel olmadığı belirlenmiştir. Düzlemsel olmayan Schiff bazlı bileşiklerin ağırlıklı olarak termokromik özellik gösterdiği literatür verileri doğrultusunda kabul edilen bir durumdur. Sentezlenen bileşiğin oluşumunda yer alan atomların birbirleri ile olan etkileşim değerleri, bileşik yapısını tanımak ve baskın olan etkileşim çiftlerini belirlemek açısından önemlidir. Bu kapsamda bileşikte yer alan atomların etkileşim yüzdeleri Hirshfeld yüzey analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Ek olarak, moleküler yüzey morfolojiside bu programdan yararlanılarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**

- Kristalografi
- IR
- NMR
- Hirshfeld Yüzey Analizi

**Structural Characterization and Spectroscopic Studies of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-(((4-phenoxyphenyl)imino)methyl)phenol Compound**

**Highlights:**

- X-Ray characterization
- IR characterization
- NMR characterization

**ABSTRACT:**

Spectroscopic studies were carried out to determine the structural properties of the Schiff base C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> compound. The studies carried out within this scope include X-ray diffraction, IR, Uv-Vis, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR studies. The methods used in this study are the most effective methods used in determining structural characterization. It was determined that the compound whose characterization was completed was shaped in the enol-imine form. According to X-ray analysis, there are two molecules per unit cell. It was observed that there is an angle between the planes between the benzene rings of the investigated compound. In this context, it was determined that the structure was not planar. It is accepted in the literature that non-planar Schiff-based compounds mainly exhibit thermochromic properties. The interaction values of the atoms in the formation of the synthesized compound are important in terms of recognizing the compound structure and determining the dominant interaction pairs. In this context, the interaction percentages of the atoms in the compound were determined by the Hirshfeld surface analysis method. In addition, the molecular surface morphology was determined by using this program.

**Keywords:**

- Crystallography
- IR
- NMR
- Hirshfeld surface analysis

<sup>1</sup> Enis GÜZEL ([Orcid ID: 0000-0001-8068-2934](https://orcid.org/0000-0001-8068-2934)), Didem AYTAÇOĞLU ([Orcid ID: 0009-0009-6124-6999](https://orcid.org/0009-0009-6124-6999)), Metin YAVUZ ([Orcid ID: 0000-0002-1262-9135](https://orcid.org/0000-0002-1262-9135)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

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

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

## GİRİŞ

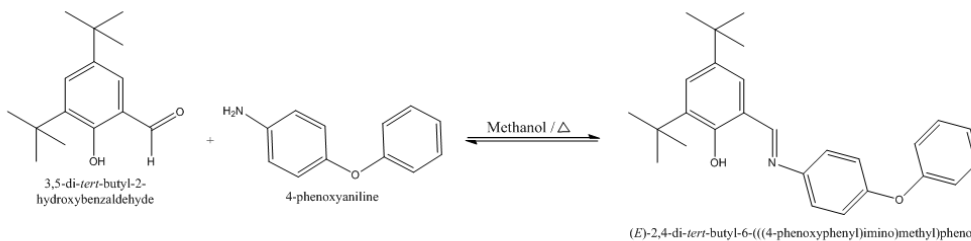
Schiff bazları, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dikkat çeken gruplardır ve uzun yıllardır güneş pilleri (Abdalahdi ve ark., 2021; Abdellah ve ark., 2021), boyar maddeler (Ibrahim ve ark., 2023), sensörler (Akbari ve ark., 2022) ve kendi kendine iyileşen polimerler (Bei ve ark., 2022; Wang ve ark., 2023) gibi alanlarda kullanılmışlardır. Aynı zamanda antikanser (Jain ve ark., 2023), antifungal (Amirthaganesan ve ark., 2022), antibakteriyel (Maia ve ark., 2022; Kaya ve ark., 2021), antimikrobiyal (Joseyphus ve ark., 2022), antioksidan (Yekhlef ve ark., 2023) özellikleri barındırmasından dolayı biyolojik aktivite açısından da incelenmişlerdir. Bu bileşikler genellikle aldehitler veya ketonlar ile aminler arasındaki etkileşim reaksiyonlarının ürünleridir. Genellikle özgün imin grupları ile bilinir ve başlangıç malzemelerini (aldehitler veya aminler) değiştirerek farklı fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilirler (Süleymanoğlu ve ark., 2017; Şahin ve ark., 2015). Schiff bazlarında O, S, K, X gibi farklı atomların bulunması, imin ve hidroksil grupları ile birlikte H bağ merkezi sayısını artırır (Güzel ve ark., 2023). Termodinamik kararlılık ve biyolojik aktivitelerinde değişikliklere neden olur. *o*-hidroksi schiff bazı ligandları, enol-imin (hidrojen, oksijen atomuna bağlı) ve keto-amin formları (hidrojen, azot atomuna bağlı) ve zwitteriyonik formlar (hidrojen, azot atomu ve oksijen atomu tarafından ortalaşa kullanıldığı durum) arasındaki tipik hidrojen bağları ve tautomerizm nedeniyle 3 farklı gruba ayrılır (Kalecik ve ark., 2022).

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği X-ışını kırınım yöntemi, UV-Vis, kızılötesi spektroskopisi yöntemi ve NMR yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir ve incelenen tüm deneysel yöntemler sonucunda enol-imin formunda şekillendi tespit edilmiştir. X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen üç boyutlu yapı, başlık bileşiğinin intra ve intermoleküler hidrojen bağlarını, kristal yapılarını (geometrik parametreler) ve kristal paketlenmenin anlaşılmasını sağlamıştır. Hirshfeld yüzey (HS) analizi, moleküller arası temasların doğasını, parmak izi çizimlerini ve moleküler yüzey konturlarını ( $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$ ) ortaya koymaktadır.

## MATERYAL VE METOT

### (E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-fenoksifenil)imino)metilfenol Bileşiğinin Sentezi

(E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-fenoksifenil)imino)metilfenol ( $C_{27}H_{31}NO_2$ ) bileşiği metanol ortamı içerisinde (20 ml) 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehit (46,8 mg, 0,2 mmol) ligandı ile (20 ml) 4-fenoksianilin (37,02 mg, 0,2 mmol) ligand karışımı geri soğutucu altında kaynatılarak hazırlandı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. İncelenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği, bir metanol çözeltisinin (E.N: 373-375 K; Verim %76) yavaş buharlaştırılmasıyla elde edildi.



Şekil 1.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait beklenen yapı

## Spektroskopik Ölçümler

Araştırma makalesi için sentezlenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin kızılötesi spektrumunun (IR) oluşturulması Bruker Vertex-80v ve PerkinElmer Two spektrometresinden yararlanılarak sağlanmıştır. Spektrumun elde edilebilmesi için kristal yapı toz haline getirilmiş ve cihazda yer alan ilgili alana yerleştirilmiştir ve IR spektrumu  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında incelenmiştir. UV-Vis spektrumu, Unicam-UV200 UV-Visible spektrometresi ile kaydedilmiştir. Bileşik yapısının karakterizasyonu belirlemek için kullanılan diğer bir yöntem olan  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  yöntemleri, Bruker Avance III HD 400 MHz NMR cihazından yararlanılarak elde edilmiştir.

## X-Işını Kristalografi Çalışmaları

Araştırma makalesi için sentezlenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin kırınım şiddetleri verileri Bruker D8 QUEST difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Kırınım şiddet verileri, 296 kelvin olan oda sıcaklığında Molibden  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) ışını olarak bilinen X-ışınından yararlanılarak kırınım verileri toplanmıştır. X-ışını yansımaları sonucunda oluşan veriler ve hücre iyileştirmeleri için X-AREA programından yararlanılmıştır. Veri indirgeme için X-RED32'den yararlanılmıştır. İncelenen bileşikten elde edilen veriler SHELXT-2014 (Sheldrick, 2015) programı yardımıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür. Yapının arıtımı için WinGX (Farrugia, 2012) arayüz programı içinde yer alan SHELXL-2014 (Sheldrick, 2015)'den faydalanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır. Moleküler yapının çözümünde tüm hidrojen atomları literatür verileri ile uyumlu olan değerlerde uygun pozisyonlara yerleştirilmiştir. İncelenen bileşikte, metil grubu için bağ uzunluğu  $0.96\text{ \AA}$ , aromatik CH için  $0.93\text{ \AA}$  olarak sabitlenmiştir.

## Kuramsal Hesaplamalar

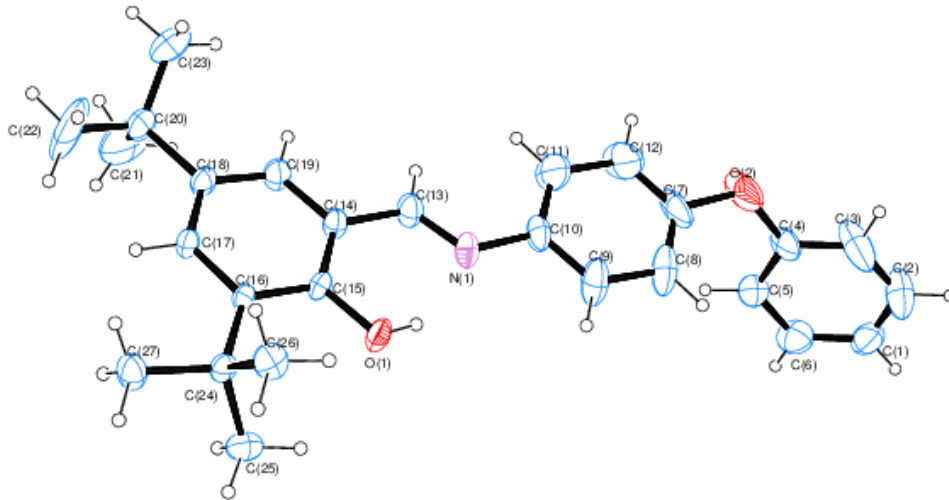
Crystal Explorer 3.1 programı kullanılarak, incelediğimiz  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin yapısı için Hirshfeld yüzeyi oluşturuldu ve Hirshfeld yüzeyinden elde edilen veriler grafikleriyle görselleştirildi (Wolff ve ark., 2012). Bunun yanı sıra, moleküler yapının  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  değerleri kuramsal olarak elde edildi ve rezonans durumları ve kimyasal kayma değerleri hakkında veriler çıkartıldı. Kuramsal hesaplamaların tamamı sorumlu yazar tarafından gerçekleştirilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Optimize Yapı

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin önemli görülen deneysel veri parametreleri Çizelge 1'de sunulmuştur. (E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin X-ışını kırınımı sonucu elde edilen moleküler yapısı Şekil 2'de gösterilmiştir. Ayrıca, ilk defa sentezlenen bileşik için seçilmiş geometrik parametreler, spektroskopik yöntem verilerine dayanarak Çizelge 1'de listelenmiştir.

%25 olasılıklı olacak şekilde elde edilen ORTEP-III görünümü Şekil 1'de verilmektedir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin kristal yapısı içerisinde birim hücre başına 2 molekül düşmektedir. İncelenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği  $P\bar{1}$  uzay grubunda Triklirik yapıda oluşmuştur.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin molekül şekillenimi, benzen halkaları arasındaki dihedral açıların yüksek açı değerlerine sahip olmasından dolayı düzlemsel değildir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin içerisinde yer alan atom çiftleri arasından önemli görülen bağ uzunlukları ve türleri sırasıyla O1—H1, N1—C13, N1—C10, O1—C15, C4—O2, O2—C7, ve C1—C6 atom etkileşimleri için  $0.8200\text{ \AA}$ ,  $1.261(5)\text{ \AA}$ ,  $1.428(4)\text{ \AA}$ ,  $1.350(4)\text{ \AA}$ ,  $1.371(5)\text{ \AA}$ ,  $1.393(5)\text{ \AA}$ , ve  $1.388(2)\text{ \AA}$  olacak şekilde elde edildi.

Şekil 2. C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> bileşiğine ait Ortep III (%25 olasılıklı)

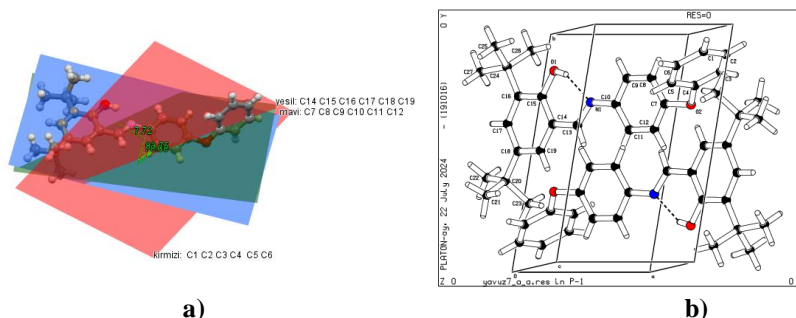
C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> bileşiğinin içinde yer alan üçlü atom grupları arasında oluşan bağ açıları ve türleri sırasıyla C15—O1—H1, C17—C16—C15, C4—O2—C7, O1—C15—C14 ve C17—C18—C20 için 109.5°, 117.0 (3)°, 120.5 (4)°, 119.1 (3)° ve 121.9 (3)° olacak şekilde elde edildi. C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> bileşiğinde yer alan ve önemli görülen bazı geometrik bilgiler Çizelge 1’de verildi.

Çizelge 1. C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> bileşiğinin seçilmiş geometrik parametreleri

X-ışını kırınımı	Bağ uzunluğu (Å), Bağ açısı (°), Torsiyon açısı (°)
O1—H1	0.8200
N1—C13	1.261 (5)
N1—C10	1.428 (4)
O1—C15	1.350 (4)
C4—O2	1.371 (5)
O2—C7	1.393 (5)
C1—C6	1.388 (2)
C1—C2	1.391 (2)
C15—O1—H1	109.5
C17—C16—C15	117.0 (3)
C4—O2—C7	120.5 (4)
O1—C15—C14	119.1 (3)
C17—C18—C20	121.9 (3)
C19—C14—C13—N1	177.5 (4)
N1—C10—C11—C12	178.9 (6)
O1—C15—C14—C19	-179.9 (3)

Şekil 3 a) da C1-C6 halkası (R1) 1. düzlemi temsil eder ve C7-C12 halkası (R2) 2. düzlemi temsil eder, C14-C19 halkası (R3) 3. düzlemi temsil eder. R1-R2, R1-R3 ve R2-R3 halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla 76.06°, 83.75° ve 7.72° olarak hesaplanmıştır.

## (E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Spektroskopik Çalışmaları

Şekil 3. a)  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinde düzlemlerin yönelimi, b)  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin paket diyagramı

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin birim hücre içindeki yerleşimi Şekil 3.b)'de verilmiştir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait iyileştirme parametreleri ve kristal verileri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait kristal verileri ve iyileştirme parametreleri

CCDC numarası	2391535
Kapalı formül	$C_{27}H_{31}NO_2$
Ağırlığı (a.k.b.)	401,53
Sistem	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
a(Å), b(Å), c(Å)	6,1661 (5), 10,7767 (11), 18,1685 (16)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	87,561(4), 83,703 (3), 80,739(3)
Birim hücrenin hacim değeri (Å <sup>3</sup> )	1183,99 (19)
Birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanmış yoğunluk (Mgm <sup>-3</sup> )	1.126
F <sub>000</sub>	432
Çizgisel soğurum katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Kullanılan X-ışını	MoK $\alpha$
Dalgaboyu (Å)	$\lambda = 0.71073$
Sıcaklık (K)	296
R <sub>int</sub>	0.045
Difraktometre	Bruker D8 QUEST
Kullanılan programlar	SHELXT-2014, SHELXL-2014, WinGx
h, k, l aralığı	-7→7, -12→12, -21→21
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ aralığı (°)	2,2- 27,1
Parametre sayısı	79
R [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.105
wR(F <sup>2</sup> )	0.311
S	1.05
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.67 -0.44

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin moleküler yapısı, O-H...N tipinde molekül içerisindeki hidrojen bağları ile enol-imin formunda kararlı bir kristal yapıda şekillenmiştir. Moleküler yapının hidrojen bağ geometri verileri Çizelge 3'de belirtilmiştir. O1—H1 bağ uzunluğunda serbest bağlanma yöntemi kullanılamamıştır. Çünkü, sentezlenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin X-ışını difraktometresi için küçük bir hacimde oluşması kırınım verilerinin yüksek kalitede alınmasına engel olmuştur. Bu durum O1—H1 bağ uzunluğunda sınırlandırma yönteminin kullanılmasına sebep olmuştur.

Çizelge 3.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin bağ geometri bilgileri (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1—H1...N1	0,82	1,87	2,594 (4)	147
C12—H12...O2 <sup>i</sup>	0,93	2,59	3,512 (9)	169

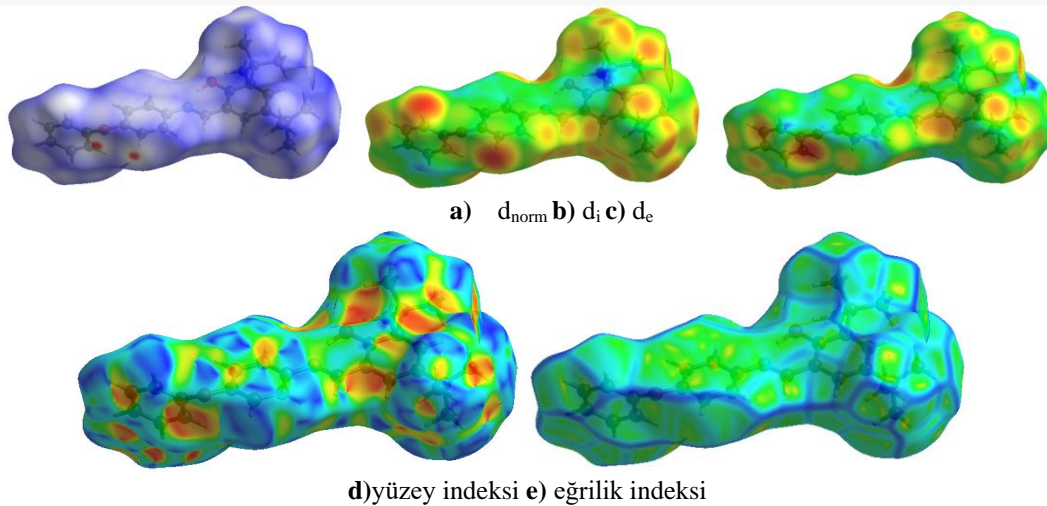
Simetri kodu: (i) -x+2, -y+1, -z+1

### Hirshfeld Parmak İzi ve Yüzey Analizi

Bileşikteki atomlar arasındaki etkileşimlerin meydana getirdikleri etkiler ve bunun sonucunda oluşan elektrofilitik ve nükleofilitik özellikler, moleküler yapının elektron alma ya da verme eğilimleri üzerinde etkilidir. Bu elektrostatik etkileşimlerin yüzeysel yapı üzerindeki etkileri incelenirken bağlanma noktalarının görsel bir yapıya dönüştürülmesi incelemeleri daha etkili hale getirmektedir. (Güzel ve ark., 2023). Bağlanma noktalarının belirlenmesi ve atomlar arasındaki etkileşimleri incelemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesi de Hirshfeld yüzey analizi yöntemidir. Bu yöntem yardımıyla moleküler yapı içerisinde bulunan atomların etkileşim yüzdeleri hesaplanabilmektedir. Bu durum araştırmacıya yapının içerisindeki bulunan atomların ne kadar aktif olduğu konusunda da bilgi vermektedir. Bu analiz yönteminde kullanılan parametrelerden  $d_e$  sembolü yüzeye en yakın dış çekirdek uzaklığını,  $d_i$  sembolü yüzey içerisindeki en yakın çekirdek uzaklığını,  $d_{norm}$  sembolü ise normalize edilmiş temas mesafesini açıklamakta kullanılan gösterimlerdir  $d_{norm}$  parametresi, 1 eşitliğinde yer alan parametrelere göre hesaplanmaktadır (Demircioğlu ve ark., 2019).

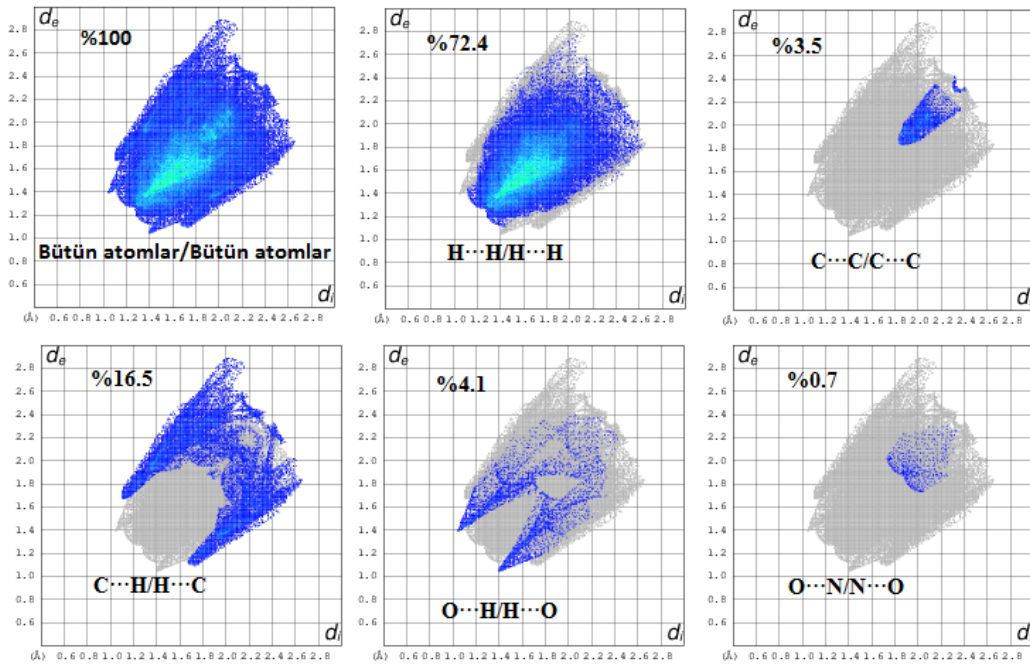
$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (1)$$

Denklem 1'deki eşitlik, moleküler yapı içerisindeki atomların arasında yer alan hidrojen bağlarının belirlenmesi için önemli bir ön bilgi sağlar.  $d_{norm}$  niceliği kırmızı, beyaz ve mavi olmak üzere üç renkle ifade edilir. Kırmızı noktaların varlığı, güçlü etkileşimlerin olduğunu işaret eder. Mavi renk, zayıf etkileşimleri temsil etmek için kullanılmaktadır. Beyaz renk, Van der Waals yarıçaplarının toplamına nispeten yakın mesafeler beyaz renkle temsil edilir. Şekil 4'te  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , yüzey indeksi ve eğrilik indeksinin görselleri sunulmuştur. Bu parametrelere ait sayısal değer aralıkları şu şekildedir.  $d_{norm}$ : -0.1186 ile 1.5038 arasında,  $d_e$ : 1.0473 ile 2.6557 arasında,  $d_i$ : 1.0471 ile 2.9099 arasında, eğrilik indeksi: -4 ile 4 arasında ve şekil indeksi: -1 ile 1 arasında elde edilmiştir. Bu veriler, moleküler yapıdaki atomlar arası etkileşimleri ve yüzey özelliklerini anlamak için önemli bilgiler sağlamaktadır.



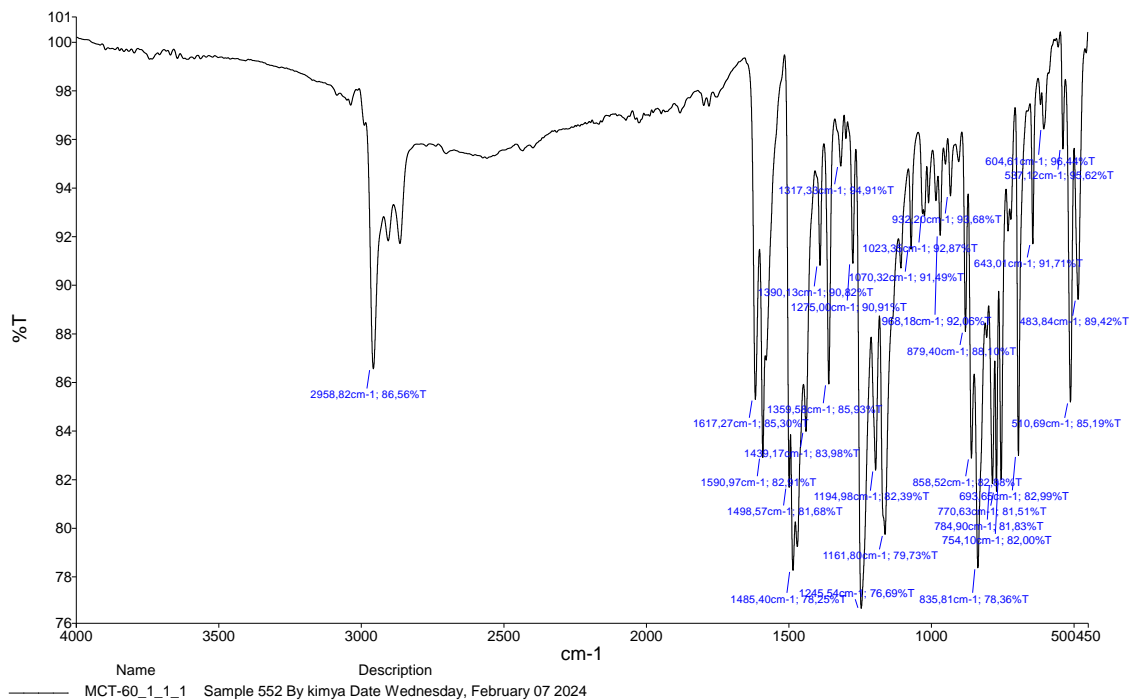
Şekil 4.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait Hirshfeld yüzey analizi gösterimleri

Atomların bir birleri ile olan etkileşimlerinin gösterimleri 2-boyutlu olarak Şekil 5'de yer alan parmak izi haritasında verilmiştir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği içerisinde yer alan atomların HS'ne ait önemli görülen katkıları tüm hidrojen atomları arasında %72.4, tüm Oksijen-Hidrojen atomları arasında %4.1, tüm Karbon-Hidrojen atomları arasında %16.5, tüm Karbon-Karbon atomları arasında %3.5 ve tüm Oksijen-Azot atomları arasında %0.7 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait  $d_{norm}$  ile haritalandırılmış atom etkileşim oranları

### IR Çalışmaları

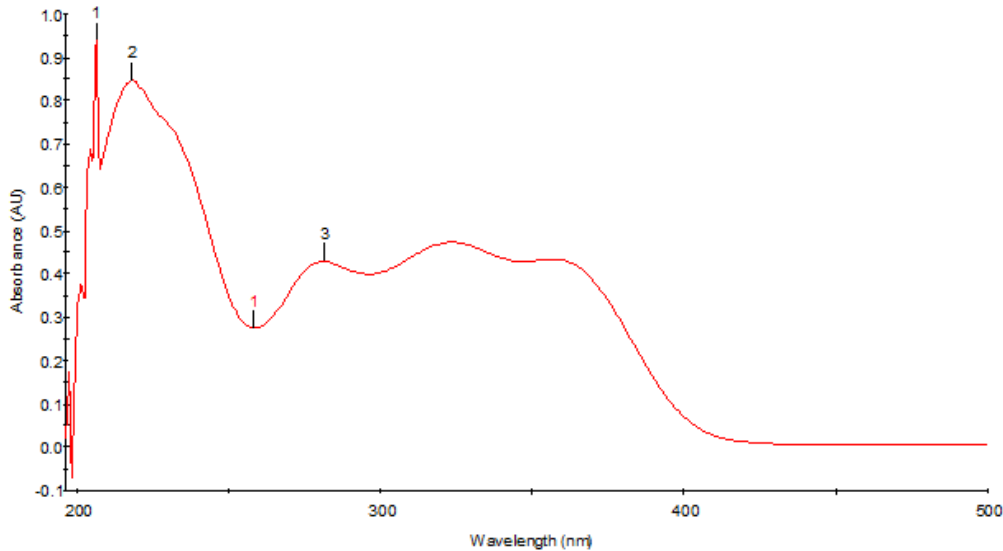
Kızılötesi spektroskopisi (IR) yapı karakterizasyonunda kullanılan yaygın yöntemlerden bir tanesidir. Schiff bazlı bileşiklerden elde edilen spektrumlarda  $1600\text{ cm}^{-1}$  ile  $1690\text{ cm}^{-1}$  aralığında var olan pik değerleri imin grubuna ait pik değerleridir. Spektrumda var olan  $1617\text{ cm}^{-1}$  pik değeri var olan literatür bilgisini desteklemekte ve bu pik değerinin imin grubuna ait olduğunu göstermektedir (Gumus ve ark., 2024). Oksijen atomu ile hidrojen atomu arasında gerçekleşen titreşim değeri  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında olduğu belirlenmiştir. Bileşik yapısında var olan aromatik tek bağ karbon-karbon etkileşim pikleri  $1359\text{ cm}^{-1}$  ile  $1485\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alan piklere atfedilmiştir. Aromatik olmayan karbon-hidrojen piki  $2958\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir

Şekil 6.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin kızılötesi spektrumu

Ek olarak, tek bağ karbon-oksijen piki  $1275\text{ cm}^{-1}$  değerinde atfedilmiştir. Bileşik için çift bağ karbon-karbon etkileşiminin  $1590\text{ cm}^{-1}$  değerinde pik verdiği belirlenmiştir. İncelenen bileşiğe ait deneysel IR grafiği Şekil 6'da verilmiştir. IR spektrumundan elde edilen  $\text{C}=\text{N}$  pik değeri moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini desteklemektedir (Çoruh ve ark., 2003).

### Uv-Vis Çalışmaları

Yapı karakterizasyonunda yaygın kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise UV-Vis spektroskopisidir. Schiff bazı olarak sentezlenmiş olan bileşik yapısının deneysel olarak elektronik geçişleri  $217\text{ nm}$ ,  $224\text{ nm}$  ve  $275\text{ nm}$  aralığında gerçekleşmiştir.  $350\text{ nm}$ - $400\text{ nm}$  değerinin altında gerçekleşen elektronik geçişler yapının enol-imin formunda oluştuğunu göstermektedir (Suhta ve ark., 2024). Dolayısıyla incelenen bileşik yapısında başka bir formla karşılaşılması beklenmemiştir. Deneysel Uv-Vis spektrumu Şekil 7'de verilmiştir. Uv-Vis spektrumunda yer alan  $217\text{ nm}$  piki, mor ötesi soğurma olarak aromatik halkalara bağlı  $\pi\rightarrow\pi^*$  elektronik geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrumda  $275\text{ nm}$  gözlenen değerin  $-\text{C}-\text{O}-$  gruplarından gelen  $n\rightarrow\pi^*$  katkısı olduğu düşünülmektedir. Uv-Vis analizinden elde edilen sonuçlara göre  $400\text{ nm}$  üzerinde elektronik geçiş gözlenmemesi moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini desteklemektedir.



Şekil 7.  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

### $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopisi

Moleküler yapının optimize edilmiş sonuçları incelendiğinde, benzen halkasının varlığı  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda da doğrulanmaktadır. Spektrumda  $120\text{ ppm}$  civarında gözlenen sinyaller benzen halkasına ait karbon atomlarını işaret etmektedir. Şekil 8'de  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin deneysel spektrumu yer almaktadır. Çizelge 5'te sunulan deneysel ve kuramsal değerler arasında, birim hücrede bulunan diğer moleküler yapıyla olan etkileşime bağlı olarak küçük farklılıklar görülmektedir. Buna rağmen, deneysel ve kuramsal hesaplamalar genel olarak birbiriyle uyumludur.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda sağ tarafta gözlenen yedili pik,  $\text{DMSO}_6$  çözücüsüne aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR 'da genelde aromatik halka yapılarında karbon pik değerleri genellikle  $\delta\ 30\text{--}70\text{ ppm}$  arasında bir değeri alması beklenir (Kılıç Cıkla ve ark., 2016). Fakat bu durum bileşik içerisinde yer alan atom gruplarına, ortam değerlerine ve tercih edilen çözücü türüne bağlı olarak değişebilir.  $^{13}\text{C}$ -NMR 'da benzen halkalarının içerisinde yer alan C atomlarına ait kimyasal kayma değerlerinin  $\delta\ 95\text{--}165\text{ ppm}$  aralığında olması, literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildiğini göstermektedir (Allah ve ark., 2024). Bu veriler, incelenen bileşiğin

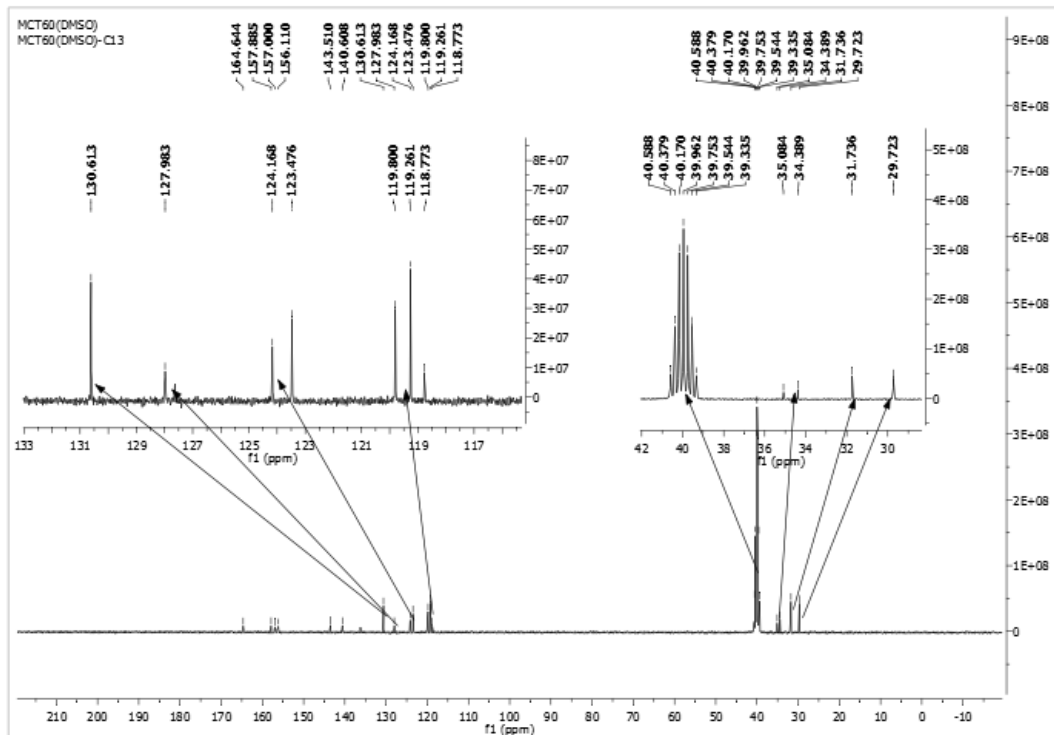


yapısal özelliklerini ve NMR spektroskopisi ile elde edilen sonuçların güvenilirliğini desteklemektedir."

**Çizelge 5.**  $^{13}\text{C}$ -NMR yöntemi için karşılaştırmalı değerler

Parametre	Deneysel ppm	Kuramsalppm	Parametre	Deneysel ppm	Kuramsal ppm
C1	123.47	121.8	C15	123.47	123.7
C2	123.47	128.4	C16	140.60	138.4
C3	119.26	118.9	C17	127.98	128.3
C4	157.88	157.0	C18	130.61	137.7
C5	118.77	118.9	C19	156.11	153.7
C6	127.98	128.4	C20	34.38	34.4
C7	157.0	155.5	C21	31.73	31.6
C8	-	116.6	C22	31.73	31.6
C9	119.8	120.8	C23	31.73	31.6
C10	143.11	145.1	C24	35.08	34.5
C11	119.80	120.8	C25	29.73	31.3
C12	-	116.6	C26	29.73	31.3
C13	164.64	160.0	C27	29.73	31.3
C14	-	117.7			

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiği için yapılan  $^{13}\text{C}$ -NMR çalışmaları sonucunda yapı içerisinde 27 tane C atomu olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 8.**  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin X-ışını verilerine göre 3 adet aromatik benzen halkasına sahip olduğu görülmektedir. Deneysel olarak  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 8'de gösterilmektedir.

### $^1\text{H}$ -NMR Çalışmaları

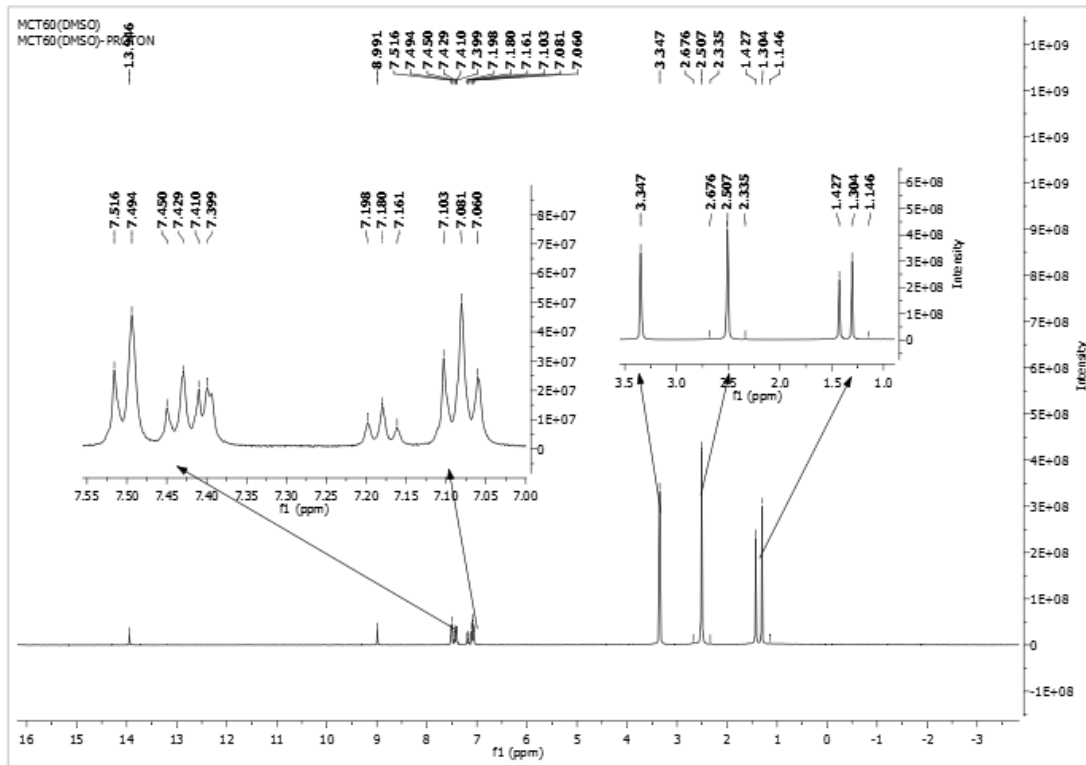
$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin X-ışını kırınım verilerinden yararlanılarak oluşturulan molekül geometri yapısı içerisinde 31 adet hidrojen atomu olduğu gözlenmektedir. Benzen halkasına bağlı hidrojenler, 7.26 ppm değerinde rezonansa ulaştığı bilinmektedir. Ancak benzen halkalarına bağlı olan diğer

grupların elektron itici ve çekici özelliklerine bağlı olarak benzen yapısına bağlı aromatik hidrojen atomlarının kayma değerleri genellikle  $\delta$  6.0-8.5 ppm arasında gözlenmektedir (Ersanlı ve ark., 2012).

**Çizelge 6.**  $^1\text{H-NMR}$  deneysel spektrumundan elde edilen değerlerin kuramsal değerler ile karşılaştırılması

Parametre	Deneysel ppm	Teorik ppm	Parametre	Deneysel ppm	Teorik ppm
H1	3.34	5.84	H19	7.51	7.52
H1A	7.18	7.18	H21 <sub>ABC</sub>	1.42	1.40
H2	7.42	7.42	H22 <sub>ABC</sub>	1.42	1.40
H3	7.08	7.06	H23 <sub>ABC</sub>	1.42	1.40
H5	7.10	7.06	H25 <sub>ABC</sub>	1.30	1.35
H6	7.41	7.42	H26 <sub>ABC</sub>	1.30	1.35
H8	7.16	6.95	H27 <sub>ABC</sub>	1.30	1.35
H9	7.72	7.35	H13	8.99	8.88
H11	7.39	7.35	H17	7.19	7.23
H12	7.06	6.95			

Deneysel  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 9’da verilmektedir. Yapılan deneysel analizlerde DMSO çözücüsü kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 6’da verilmektedir. Kuramsal ve deneysel  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına bakıldığında iyi bir uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Moleküler yapının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

## SONUÇ

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  kapalı formuna sahip olan bileşik, sentez kısmında belirtilen iki adet ligandın metanol ortamı içerisinde karıştırılmasıyla elde edildi ve literatüre bu yeni bileşik kazandırıldı. İncelenen bileşik yapısında bulundurduğu metil grubu sayesinde ilaç sanayisinde kullanım alanına sahip olduğu düşünülmektedir.

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinde önemli görülen ve moleküler yapının hangi gruba ait olduğunu gösteren iki atom arasındaki bağ uzunluğu değerleri sırasıyla O1—H1, N1—C13, N1—C10, O1—C15, C4—

O2, O2—C7, ve C1—C6 atom etkileşimleri için 0.8200 Å, 1.261 (5) Å, 1.428 (4) Å, 1.350 (4) Å, 1.371 (5) Å, 1.393 (5) Å, ve 1.388 (2) Å olarak elde edilmiştir ve bu durum bileşik yapısının enol-imin formunda şekillendiğini göstermektedir. Başlık bileşiğinin hidrojen bağ geometrisi O1—H1•••N1 şeklinde oluşmuş ve bu durum da moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini göstermiştir. Bileşiğinin bağ açıları sırasıyla C15—O1—H1, C17—C16—C15, C4—O2—C7, O1—C15—C14 ve C17—C18—C20 için 109.5°, 117.0 (3)°, 120.5 (4)°, 119.1 (3)° ve 121.9 (3)° olarak hesaplanmıştır ve elde edilen veriler literatür verileri ile uyumludur. R1-R2, R1-R3 ve R2-R3 halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla 76.06°, 83.75° ve 7.72° olarak elde edilmiş ve moleküler yapının düzlemsel olmadığı sonucuna varılmıştır. Moleküler yapının düzlemsel olmaması yapının termokromik özellik göstereceğini literatür verilerine dayanarak göstermektedir.

HS analizi sonucunda elde edilen Hirshfeld yüzeylerine ( $d_{norm}$ ,  $d_e$  ve  $d_i$ ) ait değerler sıralı olarak -0.1186 ile 1.5038, 1.0473 ile 2.6557 ve 1.0471 ile 2.9099 olarak, eğrilik endeksi ve şekil endeksi ise sırasıyla -4 ile 4 ve -1 ile 1 arasında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bileşik yapısının elektron verme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> molekülü içerisinde yer alan atomların HS'ne ait önemli görülen katkıları tüm hidrojen atomları arasında %72.4, tüm Oksijen-Hidrojen atomları arasında %4.1, tüm Karbon-Hidrojen atomları arasında %16.5, tüm Karbon-Karbon atomları arasında %3.5 ve tüm oksijen-azot atomları arasında %0.7 olarak hesaplanmıştır.

IR spektrumunda 1617 cm<sup>-1</sup> de gözlenen imin piki moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini göstermektedir. Uv-Vis çalışmaları sonucunda 400 nm'den yüksek elektronik geçişler gözlenmemesi moleküler yapının enol-imin formunda oluştuğunu belirtmektedir.

Yapılan <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışmaları deneysel ve teorik hesaplamalar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar moleküler yapının enol-imin formunu desteklemekte ve literatür verileri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlarımıza katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Proje desteği alınmamıştır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abdalahi, S.M., Al-Baitai, A.Y., and Al-Zubaidi, H.A. (2021). Synthesis and Characterization of 2,3-Diaminomaleonitrile Derivatives by One-Pot Schiff Base Reaction and Their Application in Dye Synthesized Solar Cells. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(2): p. 443-451.
- Abdellah, I.M., Yildirim, E., and El-Shafei, A. (2021). Low-cost novel X-shaped hole transport materials for efficient perovskite solar cells: Molecular modelling of the core and schiff base effects on photovoltaic and photophysical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 296.
- Akbari, Z., Montazerzohori, M., Bruno, G., Moulae, K., and Neri, G. (2022). Development of a novel electrochemical nitrite sensor based on Zn-Schiff base complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(4), e6610.

- Allah, A. E. M. A., Temel, E., Guerrab, W., Nchioua, I., Mague, J. T., Talbaoui, A., ... & Ramli, Y. (2024). 3-Allyl-2-(allylthio)-5, 5-diphenyl-3, 5-dihydro-4H-imidazol-4-one: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, computational investigations, antibacterial activity and ADMET studies. *Journal of Molecular Structure*, 1312, 138572.
- Amirthaganesan, K., Vadivel, T., Dhamodaran, M., and Chandraboss, V. L. (2022). In vitro antifungal studies of ruthenium (III) complex derived from chitosan Schiff bases. *Materials Today: Proceedings*, 60, 1716-1720.
- Bei, Y., Ma, Y., Song, F., Kou, Z., Hu, L., Bo, C., ... and Zhou, Y. (2022). Recent progress of biomass based self-healing polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(16), 51977.
- Çoruh, 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., Kantar, G. K., & Şaşmaz, S. (2017). 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*, 1143, 318-327.
- Farrugia, L.J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an Update, *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.
- Gumus, S., Guner, H., Meral, S., & Agar, A. A. (2024). Experimental and theoretical comparison of the vibrational and NMR spectra of novel 6-6'-(1E-1'E)-(Propane-1, 3Diylbis (Azanylydene)) Bis (Phenylmethylidene)) Bis (3-Octyloxy) Phenol), NBO and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure*, 1299, 136949.
- Güzel, E., Macit, M., Ergüzeloğlu, E., & Yavuz, M. (2023). 3, 5-Di-Tert-Bütül-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 285-297.
- Ibrahim, S. M., Saeed, A. M., Abd Elmoneam, W. R., and Mostafa, M. A. (2023). Synthesis and characterization of new Schiff base bearing bis (pyrano [3, 2-c] quinolinone): Efficient cationic dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 1284, 135364.
- Jain, S., Rana, M., Sultana, R., Mehandi, R., and Rahisuddin. (2023). Schiff base metal complexes as antimicrobial and anticancer agents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 43(7), 6351-6406.
- Joseyphus, R. S., Reshma, R., Arish, D., and Elumalai, V. (2022). Antimicrobial, photocatalytic action and molecular docking studies of imidazole-based Schiff base complexes. *Results in Chemistry*, 4, 100583.
- Kalecik, S., Güzel, E., Doğan, O. E., Açar, E., ve Yavuz, M. (2022). (E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-fenilamino) fenil) imino) metil) fenol Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(2), 821-840.
- Kaya, S., Erkan, S., and Karakaş, D. (2021). Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 244, 118829.
- Kılıç Cıkla, I., Güveli, Ş., Yavuz, M, Bal-Demirci, T, Ülküseven, B. (2016). 5-Methyl-2-hydroxy-acetophenone-thiosemicarbazone and its nickel(II) Complex: Crystallographic, spectroscopic (IR,NMR and IV) and DFT studies. *Polyhedron*, 105: 104-114.

- Maia, D. O., Santos, V. F., Barbosa, C. R., Fróes, Y. N., Muniz, D. F., Santos, A. L., ... and Teixeira, C. S. (2022). Nickel (II) chloride Schiff base complex: Synthesis, characterization, toxicity, antibacterial and leishmanicidal activity. *Chemico-Biological Interactions*, 351, 109714.
- Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.
- Suhta, A., Meral, S., Alaman Ađar, A., Sütay, B., Vazquez Lopez, E. M., & Çoruh, U. (2024). Synthesis and characterization of tetradentate benzophenone derivative Schiff base and properties in different lyotropic media. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(2), 114-131.
- Süleymanoğlu, N., Ustabaş, R., Direkel, Ş., Alpaslan, Y. B., and Ünver, Y. (2017). 1, 2, 4-triazole derivative with Schiff base; thiol-thione tautomerism, DFT study and antileishmanial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 82-87.
- Şahin, Z. S., Şenöz, H., Tezcan, H., and Büyükgüngör, O. (2015). Synthesis, spectral analysis, structural elucidation and quantum chemical studies of (E)-methyl-4-[(2-phenylhydrazono) methyl] benzoate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 91-100.
- Wang, Z., Tang, P., Chen, S., Xing, Y., Yin, C., Feng, J., and Jiang, F. (2023). Fully biobased sustainable elastomers derived from chitin, lignin, and plant oil via grafting strategy and Schiff-base chemistry. *Carbohydrate Polymers*, 305, 120577.
- Wolff, S.K., Grimwood, D.J., McKinnon, J.J., Jayatilaka, D, Spackman, M.A. (2012). *CrystalExplorer 3.1*, University of Western Australia, Perth, Australia.
- Yekhlif, R., Benghanem, F., Foudia, M., Keraghel, S., Ghedjati, S., Toukal, L., and Akhtar, M. S. (2023). Synthesis, Spectroscopic and Thermal Characterization and Antioxidant Activities of Three Schiff Bases Derived from Aminophenol. *International Journal of Heat and Technology*, 41(2).