

## Glisin'den Elde Edilen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bunların Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Elde Edilmesi\*

Özcan KOÇYİĞİT<sup>1</sup>, Ersin GÜLER

Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kampus, Konya

**Özet:** Bu çalışmada, çıkış maddeleri olarak asetaldehit ve benzaldehit kullanıldı. Bunlar, etilalkol ve potasyum hidroksit'li ortamda glisin'in alkoldeki çözeltisine, 3 saat karıştırılarak ilave edildi ve Schiff bazlarına çevrildi. Aldehitler, glisin ve KOH ile oda sıcaklığında potasyum tuzuna dönüştürüldü. Bu ürünlerin Cu(II), Ni(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ürünlerin ve komplekslerin elemental analizleri, IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ve manyetik duyarlılık değerleri belirlendi. Ayrıca bazı fiziksel özellikleri tayin edildi ve bu suretle yapıları aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, glisin, Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri.

## The Synthesis of Schiff Bases Derived from Glycine and Their Complexes with Cu(II) and Ni(II)

**Abstract:** In this study, acetaldehyde and benzaldehyde were used as starting material. Glycine in ethanol solution were added to the solution of KOH in ethanol with stirring for 3 h., then these was converted to their schiff bases to change. Aldehydes were converted to potassium salt with glycine and KOH at room temperature. After that, their Cu(II),and Ni(II) complexes were synthesised. The chemical structures of the obtained products were characterized by elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H-NMR spectra and magnetic susceptibility data. In addition, some physical properties of the products were also determined.

**Key Words:** Schiff bases, glycine, Cu(II) and Ni(II) complexes.

---

<sup>1</sup> E-mail: okocyigit@selcuk.edu.tr

\* Bu makale yüksek lisans tezinin bir bölümüdür.

## Giriş

Literatür araştırmalarından elde edilen verilere göre aldehitlerle amino asitlerin (glisin, alanin, valin, serin ) reaksiyonlarından elde edilen Schiff bazları metallerle kompleks vermektedirler.

Whan Zong ve arkadaşları 2-klorbenzaldehit ve glisini reaksiyona sokup, KOH kullanarak alkol ortamında bunların potasyum tuzunu elde etmiş ve bu ligantın Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Ni(II) ile komplekslerini sentezlemişlerdir [1]. Diğer bir çalışmada da bazı benzoik asit türevleri ile aminoasitlerden sentezledikleri ligantların Ni(II), Cu(II), Th(II) ve UO<sub>2</sub>(II) ile kompleksleri sentezlenmiştir [2]. Yine bu konuda bazı araştırmacılar, değişik aldehitler ve glisin ile Schiff bazlarını sentezleyip, bunların metal komplekslerini yapmışlardır. Glisin ve benzaldehitin Schiff bazı türevleri ve bunların metal ligant kompleksleri daha önce çalışılmıştır ve yapıları karakterize edilmiştir [3].

Bu çalışmanın amacı; organik, anorganik ve analitik kimyada büyük öneme sahip olan ve gün geçtikçe daha fazla çalışma alanı bulan bazı Schiff bazı ligantları ve bunların bazı geçiş metalleri ile komplekslerini sentezleyip, yapılarını aydınlatmaya çalışmaktır. Elde edilecek olan Schiff bazlarının metal komplekslerinin silan monolayerlerine [4] ve altın yüzeylerine immobilizasyonu da incelenebilir [5]. Bu amaçla glisin, benzaldehit ve asetaldehitte yaptıkları Schiff bazlarını sentezlenip, bunların Cu(II) ve Ni(II) ile kompleksleri yapıldı. Elde edilen komplekslerin fiziksel özelliklerine ve değişik spektrofotometrik verilerine bakılarak yapıları aydınlatıldı.

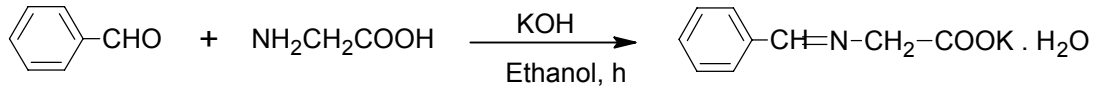
## Materyal ve Metot

### Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Teknikler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Riedel'ten temin edilmiştir. Kullanılan bazı reaktiflerde laboratuvar şartlarında sentezlendi. Perkin Elmer 1600 series FT-IR spektrofotometresi kullanıldı. <sup>1</sup>H-NMR ve elemental analiz ölçümleri TÜBİTAK-ATAL'da yaptırıldı. Komplekslerin manyetik duyarlılıkları Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Susceptibility cihazı ile ölçüldü.

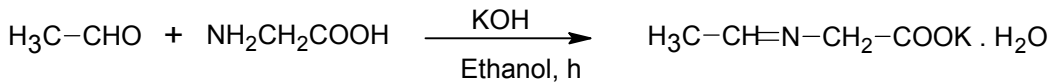
### Potasyum fenilglisinat (L1)

1.50 g (20 mmol) glisin (aminoasetik asit) 50 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,12 g (20 mmol) KOH katı halde eklendi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılıp, süzüldü. Renksiz çözelti üzerine 2,12 g (20 mmol) benzaldehitin 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, %95'lik alkol ile yıkanıp ve vakumlu desikatörde kurutularak ürün (L1) elde edildi.



### Potasyum asetilglisinat (L2)

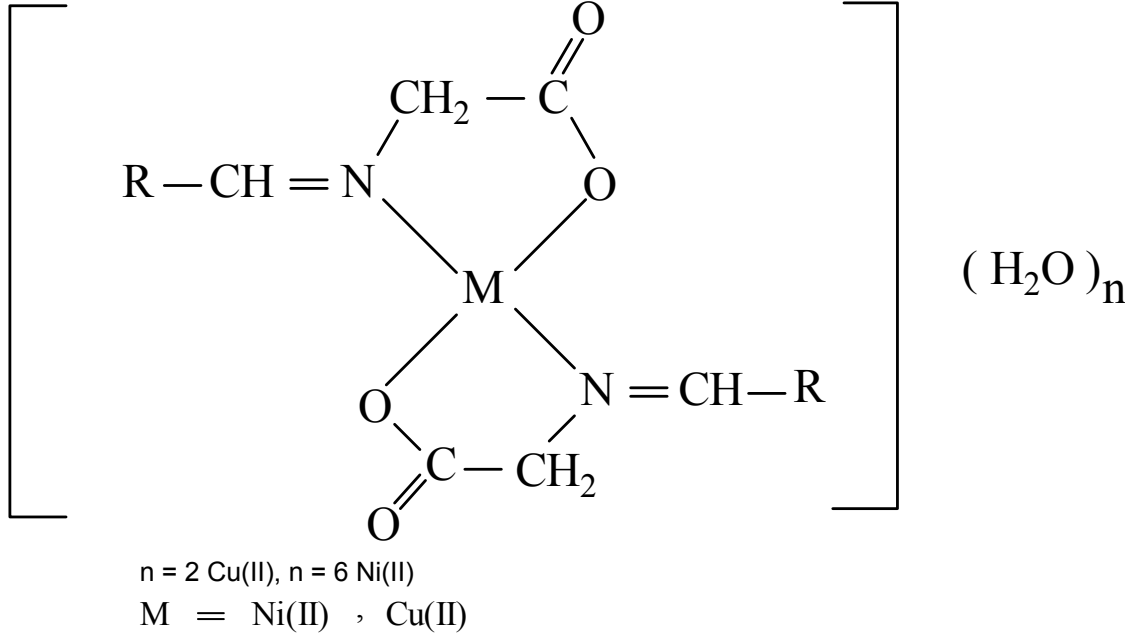
1.50 g (20 mmol) glisin (aminoasetik asit) 50 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,12 g (20 mmol) KOH katı halde eklendi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılıp, süzüldü. Renksiz çözelti üzerine 0.88 g (20 mmol) asetaldehitin 50 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, %95'lik alkol ile yıkanıp ve vakumlu desikatörde kurutularak ürün (L2) elde edildi.



### L1 ve L2 'nin Ni(II) ve Cu(II) İle Kompleksleri

2.378 g (10 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1.705 g (10 mmol) CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O metal tuzlarının 60 mL etanoldeki çözeltisine 20 mmol L1, L2 bileşiği 1:2 oranında ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırıldı. Hacim 10 mL oluncaya kadar 65-70°C'deki su

banyosunda buharlaştırıldı. Oluşan çökelek üzerine su eklenip, karışım süzüldü. Çökelek eter ve %95'lik etanol ile yıkandı. Vakumlu desikatörde kurutuldu



### Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak, benzaldehit ve asetaldehit kullanılmıştır. Bu aldehitleri, potasyum tuzuna çevirdikten sonra glisin ilavesiyle, literatür de olduğu gibi Schiff bazlarına dönüştürülmüştür [3,6]. Bu yöntemle elde edilen ligantların (L1, L2) verimleri yaklaşık olarak % 70-80 arasında olmuştur. Elde edilen ligantlar potasyum tuzu halinde elde edildiğinden erime noktaları 300 °C nin üzerindedir.. Bu ligantların fiziksel özellikleri tespit edilmiş, IR spektrumları ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmıştır. Elementel analiz sonuçları (Tablo I ), 1625-1630 cm<sup>-1</sup> deki CH=N bağı, 1585-1590 cm<sup>-1</sup> deki COO<sub>(s)</sub>, karakteristik IR pikleri ile (Tablo II), 8.30-8.25 ppm deki CH=N, 4.25-4.35 ppm deki CH<sub>2</sub> karakteristik <sup>1</sup>H-NMR pikleri ligantların yapılarını doğrulamaktadır (Tablo III).

**Tablo I.** Ligantların ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları.

Bileşik	Formülleri	Renk	e.n.(°C)	Verim (%)	Hesaplanan (Bulunan) %		
					C	H	N
L <sub>1</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> K	Beyaz	> 300	%75	49.30 (48.93)	4.56 (4.25)	6.39 (5.95)
L <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> K	Beyaz	> 300	%78	30.56 (31.03)	5.10 (4.78)	8.91 (8.54)
CuL <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	Mavi	> 300	%66	51.00 (51.13)	4.72 (5.07)	6.61 (6.75)
NiL <sub>1</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ni	Yeşil	> 300	%80	43.84 (44.10)	6.09 (5.87)	5.68 (5.98)
CuL <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	Mavi	> 300	%61	32.05 (31.98)	5.34 (5.50)	9.35 (9.13)
NiL <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ni	Yeşil	> 300	%60	26.18 (25.97)	6.54 (6.82)	7.64 (7.34)

Daha sonra bu ligantları Cu(II) ve Ni(II) ile literatüre uygun olarak metal kompleksleri sentezlenmiştir [3,6]. Elde edilen komplekslerin renkleri, erime noktaları, manyetik duyarlılık değerleri, elemental analiz sonuçlar, IR spektrumları, L1 ve L2'nin Ni(II) ile olan komplekslerinin <sup>1</sup>H-NMR sonuçları hesaplamalar ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.

Komplekslerin erime noktaları 300 °C nin üzerindedir. L1'de 1630 cm<sup>-1</sup>'de görülen CH=N piki CuL1'de 1615 cm<sup>-1</sup> e, NiL1'de ise 1620 cm<sup>-1</sup> 'e kaymıştır. Aynı şekilde L2'de 1590 cm<sup>-1</sup>'de

görülen  $\text{COO}_{(\text{as})}$  piki ile  $1400 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{COO}_{(\text{s})}$  pikleri, kompleks oluşumu etkisi ile  $\text{CuL}_2$  de  $1605 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1385 \text{ cm}^{-1}$  e,  $\text{NiL}_2$  de ise  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1390 \text{ cm}^{-1}$  e kaymıştır (Tablo II). Ligantlara ait IR spektrumlarının komplekslerde kısmen de olsa kayma göstermeleri ligantların metal ile bağ yapıp kompleks oluşturduğunu göstermektedir.

**Tablo II.** Ligantların ve komplekslerin FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri.

Bileşik	$\nu$ (OH)	$\nu$ (HC=N)	$\nu$ ( $\text{COO}_{(\text{as})}$ )	$\nu$ ( $\text{COO}_{(\text{s})}$ )
$\text{L}_1$	3330	1630	1585	1395
$\text{L}_2$	3325	1625	1590	1400
$\text{CuL}_1$	3320	1615	1592	1387
$\text{NiL}_1$	3335	1620	1590	1380
$\text{CuL}_2$	3330	1630	1605	1385
$\text{NiL}_2$	3215	1615	1600	1390

Aynı şekilde  $\text{L}_1$  ve  $\text{L}_2$ 'ye ait  $^1\text{H-NMR}$  sonuçları ile  $\text{NiL}_1$  ve  $\text{NiL}_2$ 'ye ait  $^1\text{H-NMR}$  sonuçları karşılaştırıldığında komplekslerin oluştuğu anlaşılmaktadır.  $\text{L}_1$  ve  $\text{L}_2$ ' ye ait olan 8.30 ve 8.25 ppm'deki  $\text{CH=N}$  pikleri  $\text{NiL}_1$  ve  $\text{NiL}_2$  de 8.75 ve 8.80 ppm e, yine  $\text{L}_1$  ve  $\text{L}_2$  deki 4.25 ve 4.35 ppm'deki  $\text{CH}_2$ 'ye ait pikler  $\text{NiL}_1$  ve  $\text{NiL}_2$  de 4.75 ve 4.80'e kaymıştır.  $\text{L}_1$ 'deki  $\text{CH}_{(\text{arom})}$  a ait pik ile  $\text{L}_2$ 'deki  $\text{CH}_3$  e ait pikler de komplekslerde kaymaya uğramıştır. Mononükleer Ni(II) kompleksleri kare düzlem alanda bir  $d^8$  metali için beklenildiği gibi diamanyetikdir [6,7,8]. Mononükleer Cu(II) komplekslerinin manyetik duyarlılıkları yaklaşık 1.64-1.68 B.M. dur. Bu bozulmuş kare düzlem Cu(II) kompleksleri literatür verileri ile uyum içerisindedir [9]. Elemental analiz, IR ve  $^1\text{H-NMR}$  ve manyetik duyarlılık ölçümlerinden mononükleer Cu(II), Ni(II) komplekslerinin kare düzlem ve metal/ligant oranının ise 1/2 yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

**Tablo III.** Ligantların ve komplekslerinin  $^1\text{H NMR}$  analiz sonuçları.

Bileşikler	Kimyasal Değişimler ( $\delta$ , ppm)	
$\text{L}_1$	8.30 (CH=N, 1H, s)	4.25 ( $\text{CH}_2$ , 2H, s)
$\text{L}_2$	8.25 (CH=N, 1H, s)	4.35 ( $\text{CH}_2$ , 2H, s), 0.95 ( $\text{CH}_3$ , 3H, d)
$\text{NiL}_1$	8.75 (CH=N, 2H, s)	4.75 ( $\text{CH}_2$ , 4H, s)
$\text{NiL}_2$	8.80 (CH=N, 2H, s)	4.80 ( $\text{CH}_2$ , 4H,s), 1.00 ( $\text{CH}_3$ , 6H, d)

### Kaynaklar

1. W. Zhang, W. Zishen, Y. Zhenhuan, L. Zhifong and Z. Xinde, " Synthesis Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II), and Nichel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzadehyde and Glycine", **Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.**, 24 (9), 1553- 1560 (1994).
2. İbrahim, S.A., Shaker, A.M., et al., "Mixed-Ligant Complexes of Ni(II), Cu(II), Th(IV) and UO<sub>2</sub>(II) with Some Benzoic Acid Derivatives and Amino Acids" **Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.** 24 (9), 1537-1556, (1994).
3. Güler, E. **Değişik Substitüent İhtiva Eden Yeni Bileşiklerin Sentezi ve Bunların Metal Komplekslerinin İncelenmesi**, Doktora Tezi (1995).
4. J. Tifeng and L. Minghua., "Supramoleculer Assemblies and Molecular Recognition of Amphiphilic Schiff Bases with Barbituric Acid in Organized Molecular Films", *J. Phys. Chem. B*, 109, 2532-2539, (2005)
5. K. De-Sheng, W. Li-Jun, H. Mei-Juan, P. Ge-Bo, L. Sheng-Bin, B. Chun-Li, C. Shen-Hao., "Self assembled monolayer of a Schiff base on Au(III) surface: electrochemistry and electrochemical STM study". *Electrochimina Acta* 48, 303-309. (2002).
6. Güler, E., Sevindir H.C., Kurbanov S., Mirzaoğlu R., **Synt. React. Inor. Met-Org. Chem.**, 28(2), 295-301 (1998).
7. Karataş. I., Irez, G., **Macromoculer Reports**, A30, (3&4), 241 (1993).
8. Mercimek B., Irez, G., **Macromoculer Reports**, A32, (1&2), 147 (1995).
9. Emine, O., Mirzaoglu, R., **Synt. React. Inor. Met-Org. Chem**, 13, 781 (1983).