

# Priprava i analiza neutralnih kompleksnih spojeva bakra(II) s kromon-2,3- karboksilnim kiselinama

---

**Tatar, Dalibor**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:005253>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-25**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**ODJEL ZA KEMIJU**

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Dalibor Tatar

**PRIPRAVA I ANALIZA NEUTRALNIH  
KOMPLEKSA BAKRA(II) S KROMON-2- i  
KROMON-3-KARBOKSILNOM KISELINOM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2019.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**ODJEL ZA KEMIJU**

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Dalibor Tatar

**PRIPRAVA I ANALIZA NEUTRALNIH  
KOMPLEKSA BAKRA(II) S KROMON-2- i  
KROMON-3-KARBOKSILNOM KISELINOM**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: Nikolina Filipović, mag. educ. chem.

Osijek, 2019.

---

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Priprava i analiza neutralnih kompleksa bakra(II) s kromon-2- i kromon-3-karboksilnom kiselinom**

Dalibor Tatar

**Rad je izrađen na:** Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Berislav Marković

**Neposredni voditelj:** Nikolina Filipović, mag. educ. chem.

**Sažetak:**

Kompleksni spojevi su spojevi koji sadrže centralni atom metala okruženog određenim brojem iona ili skupina, koje se nazivaju ligandi. Cilj ovoga rada bio je sintetizirati spoj s potencijalnim antikancerogenim svojstvima i/ili drugim terapijskim svojstvima. Kao ligandi korišteni su derivati benzopirona, a kao izvor centralnog metala bakra(II) poslužile su soli tog metala (acetat, sulfat, nitrat i klorid). Kompleksi su pripremljeni te identificirani elementnom analizom kako bi im se odredila empirijska formula. Nakon provedenih analiza utvrđeno je da vjerojatna kemijska formula odgovara formuli  $[\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

**Diplomski rad obuhvaća:** 55 stranica, 26 slika, 10 tablica i 22 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** bakrove(II) soli, benzopironi, FT-IR, kompleksni spojevi, kromon-2-karboksilna kiselina, kromon-3-karboksilna kiselina, TGA

**Rad prihvaćen:** 10. listopada 2019.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić, predsjednica
2. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković, mentor i član
3. doc. dr. sc. Aleksandar Széchenyi, član
4. doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Department of Chemistry

Graduate Study of Chemistry; Research Study

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Chemistry

**Preparation and Analysis of Neutral Complexes of Copper(II) with Chromone-2- and Chromone-3-Carboxylic Acid**

Dalibor Tatar

**Thesis completed at:** Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

**Supervisor:** Berislav Marković, Ph.D. Associate Professor

**Assistant supervisor:** Nikolina Filipović, Research Assistant

**Abstract:**

Complexes are compounds which consists of the central metal atom surrounded by a number of ions or groups, called ligands. The aim of this work was synthesis of the compounds with potential anticancer and/or other therapeutic properties. Benzopyrone derivatives were used as ligands, and copper(II) salts (acetate, sulfate, nitrate, and chloride) as the source of the metal copper(II). The complexes were prepared and identified by elemental analysis in order to determine the empirical formula. After analysis it was revealed that chemical formula of the newly synthesized compound is  $[\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

**Thesis includes:** 55 pages, 26 pictures, 10 tables and 22 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** benzopyrones, chromone-2-carboxylic acid, chromone-3-carboxylic acid, complex compounds, copper(II) salts, FT-IR, TGA

**Thesis accepted:** October 10, 2019.

**Reviewers:**

1. Mirela Samardžić, Assoc. Prof., president
2. Berislav Marković, Assoc. Prof., mentor and member
3. Aleksandar Széchenyi, assistant prof., member
4. Martina Medvidović-Kosanović, assistant prof., alternate member

**Thesis deposited in:** *Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek*

---

*Zahvaljujem mentoru, izv. prof. dr. sc. Berislavu Markoviću, na suradnji, velikoj pomoći, riječima ohrabrenja i poticaja kada je trebalo te najviše na prenesenom znanju tijekom svih godina studija.*

*Veliko hvala asistentici Nikolini Filipović na angažiranosti oko rada, pomoći i društvu prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela, riječima motivacije i podrške te na uloženom trudu, strpljenju i vrijednim savjetima.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Zori Popović na prenesenom znanju, iz područja Organometalnih spojeva i Kemije prijelaznih metala koje mi je uvelike pomoglo prilikom izvedbe rada te na pomoći oko cjelokupne ideje rada.*

*Hvala mojim dragim prijateljima, kolegama i svim ljudima koji su bili dio mog studentskog života. Na svim kavama, izlascima, druženjima i motivaciji. Vi ste me, koliko je god situacija bila teška, saslušali i svojim savjetima vratili na pravi put.*

*Najveće hvala mojoj obitelji, posebice roditeljima, koji su mi omogućili studiranje i bili neizmjerne podrška tijekom svih faza studiranja. Vaša podrška, razumijevanje i povjerenje koje ste iskazali, bili su mi zvijezda vodilja prilikom ostvarenja ovog uspjeha.*

---

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	2
<b>2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI</b> .....	2
2.1.1. Ligandi .....	2
2.1.2. Koordinacijski broj .....	2
<b>2.2. ORGANOMETALNI SPOJEVI</b> .....	3
2.2.1. Fizička i kemijska svojstva organometalnih spojeva .....	3
<b>2.3. KOORDINACIJA SPOJEVA BAKRA(II)</b> .....	3
2.3.1. Oktaedarska geometrija .....	3
2.3.2. Ravninska geometrija .....	4
2.3.3. Kvadratno piramidska i trigonsko bipiramidska geometrija .....	4
2.3.4. Tetraedarska geometrija .....	4
<b>2.4. SPECIFIKACIJE LIGANADA</b> .....	5
2.4.1. Benzopirani .....	5
2.4.2. Benzopironi .....	5
2.4.3. Kromon-2-karboksilna kiselina (Kr-2-COOH) .....	7
2.4.4. Kromon-3-karboksilna kiselina (Kr-3-COOH) .....	8
<b>2.5. PRIMJENA SPOJEVA BAKRA U MEDICINI</b> .....	9
<b>2.6. METODE IDENTIFIKACIJE</b> .....	9
2.6.1. Infracrvena spektroskopija (IR spektroskopija) .....	9
2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	10
2.6.3. Razlikovna (diferencijalna) pretražna kalorimetrija (DSC) .....	10
2.6.4. CH analiza – Elementna analiza .....	10
2.6.5. Jodometrijsko određivanje bakra(II) .....	11
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	12
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	12
<b>3.2. PRIPRAVE SPOJEVA</b> .....	13
3.2.1. Račun: Mase soli i liganada .....	13
3.2.2. Reakcija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$ .....	13
3.2.3. Reakcija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$ .....	14
3.2.4. Reakcija $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$ .....	14
3.2.5. Reakcija $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$ .....	15
3.2.6. Reakcija $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$ .....	16
3.2.7. Reakcija $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$ .....	16

---

3.2.8. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-2-COOH}$ .....	17
3.2.9. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-3-COOH}$ .....	18
3.3. POSTUPAK PRIPRAVE SPOJEVA .....	18
3.4. METODE IDENTIFIKACIJE.....	20
3.4.1. FT-IR spektroskopija.....	20
3.4.2. TGA/DSC.....	21
3.4.3. Elementna analiza .....	21
3.4.4. Jodometrijsko određivanje $\text{Cu}^{2+}$ .....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$ .....	25
4.1.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa .....	25
4.1.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa.....	26
4.2. Reakcija $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$ .....	28
4.2.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa .....	28
4.2.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa.....	29
4.3. Reakcija $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$ .....	31
4.3.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa .....	31
4.3.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa.....	32
4.4. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-3-COOH}$ .....	34
4.4.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa .....	34
4.4.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa.....	35
4.5. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-2-COOH}$ .....	37
4.5.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa .....	37
4.5.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa.....	38
4.5.3. Elementna analiza dobivenog kompleksa .....	40
4.5.4. Jodometrijsko određivanje $\text{Cu}^{2+}$ dobivenog kompleksa .....	41
4.6. PRETPOSTAVLJENA STRUKTURA.....	43
5. ZAKLJUČAK.....	44
6. LITERATURA .....	45
7. ŽIVOTOPIS.....	47

---



# 1. UVOD

Kompleksni spojevi su spojevi izgrađeni od centralnog metalnog atoma okruženog određenim brojem iona ili skupina, koje se nazivaju ligandi, a vrlo često su od biološke važnosti. Organometalni spojevi su spojevi koji sadrže barem jednu ugljik – metal vezu, a upravo priprava takvih spojeva se pokazala uspješnom i nezamjenjivom u farmaceutskoj industriji. Primjena organometalnih spojeva u svrhe terapije započela je otkrićem cisplatina, kojeg mnogi smatraju pretečom današnjih citostatika. Cisplatin se pokazao kao vrlo uspješan citostatik, ali s brojnim štetnim posljedicama jer, poput drugih kemoterapeutika, uzrokuje apoptozu (programiranu staničnu smrt) svih ciljanih stanica, uključujući i zdrave stanice. U ovom radu korišteni su derivati benzopirona (hidroksipirona) zbog velikog afiniteta prema metalnim ionima, konkretno bakrovim, zbog čega su korisni za sintezu terapijskih i/ili dijagnostičkih farmakoterapeutika (metalofarmaka).

Cilj ovog rada bio je sintetizirati kompleksni spoj s potencijalnim antikancerogenim svojstvima i/ili drugim terapijskim svojstvima. Kao ligandi korišteni su derivati benzopirona, a kao izvor metala bakra(II) poslužile su soli bakra(II) (acetat, sulfat, nitrat i klorid).

Kompleksi su pripremljeni te identificirani elementnom analizom kako bi im se odredila empirijska formula. Novonastalim kompleksima potrebna su daljnja istraživanja na području biološke aktivnosti.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI

Spojevi nastali interakcijom molekula koje sadrže nepopunjenu molekulsku orbitalu i molekula koje sadrže popunjenu orbitalu nazivaju se donorsko-akceptorski, kompleksni ili koordinacijski spojevi [1]. Interakcija nastaje s ciljem postizanja elektronske konfiguracije atoma plemenitih plinova. Izgrađeni su od kationa središnjeg metalnog atoma okruženog s više atoma, iona ili molekula, koji se nazivaju ligandi. Ligandi su elektron-donori, dok je središnji metalni ion elektron-akceptor. Veze unutar kompleksnih spojeva su donorsko-akceptorske, a razlikuju se načini vezanja liganada na središnji ion. Vezanje liganada može biti monodentatno, ukoliko ligand donira jedan elektronski par središnjem ionu, bidentatno, ukoliko donira dva elektronska para te polidentatno, ukoliko centralnom ionu donira više od dva elektronska para. Ligand se može sastojati od više donorskih atoma, a da se za centralni ion veže samo preko jednog. Tada se govori o ambidentatnim ligandima. Postoje i kelatni ligandi koji u potpunosti okružuju centralni ion. Ukupan broj doniranih elektronskih parova naziva se koordinacijski broj (KB) [2].

#### 2.1.1. Ligandi

Ligandi su ioni ili molekule koji se vežu na centralni metalni ion te tvore kompleksni spoj. To su Lewisove baze koje imaju slobodne elektronske parove. Primjeri takvih iona su: halogenidni ioni ( $X^-$ ), hidroksidni ion ( $OH^-$ ), sulfidni ion ( $S^{2-}$ ) i drugi, a primjeri polaznih molekula su: voda ( $H_2O$ ), amonijak ( $NH_3$ ), ugljikov monoksid ( $CO$ ) i drugi [1].

#### 2.1.2. Koordinacijski broj

Prema definiciji, koordinacijskim se brojem označava broj donorskih atoma vezanih na metalni ion u kompleksnim spojevima. Većina kompleksnih spojeva ima koordinacijski broj 4 i 6 [1]. Spojevi s koordinacijskim brojem 2 karakteristični su za spojeve s linearnom geometrijom, spojevi s brojem 4 karakteristični su za kvadratnu i tetraedarsku strukturu, dok su kompleksni spojevi s koordinacijskim brojem 6 karakteristični za spojeve s oktaedarskom geometrijom [3]. Koordinacijski brojevi kreću se uglavnom između 2 i 8, osim kod velikog broja lantanoida čiji brojevi mogu biti između 8 i 12.

## 2.2. ORGANOMETALNI SPOJEVI

Organski spojevi s barem jednom izravnom ugljik-metal vezom koja potječe iz organske molekule nazivaju se organometalnim spojevima. Do danas su poznati i sintetizirani organometalni spojevi gotovo svih metala, a većina ih se nalazi u čvrstom agregatnom stanju. Nestabilni su na povišenim temperaturama, zapaljivi, toksični te vrlo reaktivni [4].

### 2.2.1. Fizička i kemijska svojstva organometalnih spojeva

Prema fizičkim svojstvima, organometalni spojevi sličniji su organskim, nego anorganskim spojevima. Pri normalnim uvjetima najčešće se javljaju u obliku kristalnih supstancija niskih tališta jer su izgrađeni od diskretnih molekula, a mogu se javljati i u obliku tekućina niskih vrelišta ili plinova [5]. Termička i kinetička stabilnost te kemijska svojstva analognih organometalnih spojeva znatno se razlikuju. Primjer toga je trimetilboran ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B) koji se na zraku spontano zapali, dok je tetrametilsilan ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si) u potpunosti inertan na kisik iz zraka. Ovakvi su spojevi uglavnom topljivi u polarnim organskim otapalima poput diklormetana (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) i toluena (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>).

## 2.3. KOORDINACIJA SPOJEVA BAKRA(II)

Svojstva kompleksnih spojeva određuje priroda liganada koji su vezani za metalni ion u organometalnim ili bioanorganskim spojevima. Koordinacija kompleksa nije nasumična, nego je određena elektronskom konfiguracijom *d* orbitale centralnog atoma metala [6]. U slučaju bakrovog(II) iona radi se o 9 elektrona (elektronska konfiguracija [Ar]3*d*<sup>9</sup>). Približavanjem liganda središnjem atomu metala, ovisno o vrsti doniranja elektronskog para liganda, dolazi do cijepanja *d* orbitale metala te nastanka kvadratne, tetraedarske ili oktaedarske geometrije [6, 7].

### 2.3.1. Oktaedarska geometrija

Ligandi sa svojim donorskim elektronskim parovima popunjavaju jednu *s*, dvije *d* i tri *p* orbitale, stoga kod oktaedarske geometrije govori se o *sp*<sup>3</sup>*d*<sup>2</sup> hibridizaciji, a rezultat je šest hibridnih orbitala jednakih energija što uzrokuje simetrično vezanje šest atoma liganda na centralni atom [6]. Kod oktaedarske geometrije može doći do nejednakog popunjavanja *d* orbitala kada se u dvije orbitale nalaze tri elektrona što uzrokuje iskrivljenje oktaedarske

geometrije i čini takav spoj energetski nestabilnim. U tom slučaju govori se o nepravilnoj oktaedarskoj geometriji.

### **2.3.2. Ravninska geometrija**

Kod ravninske (kvadratne) geometrije, položaj liganada opisuje se hibridizacijom tipa  $sp^2d$ , gdje se četiri liganda vežu za središnji metalni ion, a peti i šesti su predaleko da ostvare vezu s metalom [6]. Ovakav tip geometrije pojavljuje se kod liganada koji jako cijepaju oktaedarsko polje ili su velike organske molekule što dovodi do steričkih smetnji koje onemogućuju vezanje liganada na peto i šesto vezno mjesto.

### **2.3.3. Kvadratno piramidska i trigonsko bipiramidska geometrija**

Kvadratna piramida česti je oblik molekula sa središnjim  $Cu^{2+}$  ionom, a u takvoj geometriji dolazi do vezanja četiri liganda, dok se peti, vršni ligand, nalazi na određenoj udaljenosti, a zbog steričkih smetnji ne dolazi do vezanja liganda na šesto koordinacijsko mjesto.

Koordinacija trigonske bipiramide slična je kao i kvadratne piramide s hibridizacijom  $sp^3d$ . Ova dva oblika imaju koordinacijski broj 5, slične su energije i jednakog oblika pa vrlo lako prelaze jedan u drugi, ovisno o steričkim smetnjama koje se javljaju.

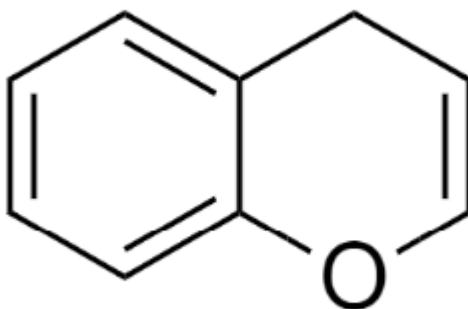
### **2.3.4. Tetraedarska geometrija**

Kod tetraedarske geometrije dolazi do cijepanja  $d$  orbitala na dva nivoa. Četiri liganda nalaze se u vrhovima pravilnog tetraedra, a koordinacijski broj je 4. U stvarnim strukturama najčešće se javlja oblik spljoštenog tetraedra, a dolazi prijelazni oblik između kvadrata i tetraedra. Takvu koordinaciju imaju kompleksni anioni  $Cu(II)$  s halogenima te spojevi na čijim se vrhovima tetraedra nalaze četiri atoma kisika (npr.  $CuCr_2O_4$ ).

## 2.4. SPECIFIKACIJE LIGANADA

### 2.4.1. Benzopirani

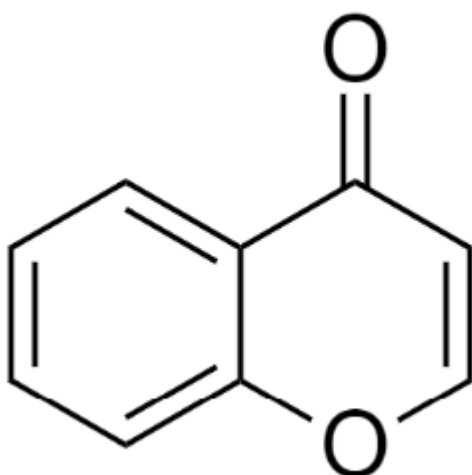
Kromeni ili benzopirani policiklički su organski spojevi koji nastaju vezanjem heterocikličkog piranskog i benzenskog prstena (slika 1). Prema IUPAC-ovom nazivlju koristi se ime kromen ili 2H-1-benzopiran. Postoje dva izomera benzopirana, ovisno o položaju dvostruke veze, usporedno s kisikovim atomom, 1-benzopiran (kromen) i 2-benzopiran (izokromen). Derivati ovih spojeva pokazali su se kao potencijalno korisni u medicinskoj kemiji zbog svojih protuupalnih svojstava i mogućnosti inhibicije prijenosa signala ovisnih o proteinima. Njihovoj važnosti doprinosi i činjenica da su neki derivati benzopirana pokazali antikancerogena svojstva u *in vitro* uvjetima [8].



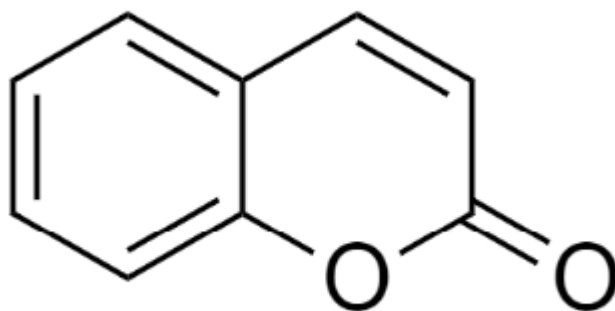
Slika 1. Strukturna formula benzopiranskog prstena

### 2.4.2. Benzopironi

Benzopironi su derivati benzopirana sa supstituiranom keto skupinom na piranoznom prstenu, a kao takvi služe kao centralni spoj mnogih flavonoida. Poznata su dva izomera: kromon (kromen-4-on) (slika 2) i kumarin (2-H-kromen-2-on) (slika 3). Važni su u medicini jer služe kao modifikatori edema, odnosno stimuliraju makrofage koji potom razgrađuju albumin izvan stanica što dovodi do brže resorpcije edematoznih tekućina [9].



Slika 2. Strukturna formula kromonskog prstena



Slika 3. Strukturna formula kumarinskog prstena

### 2.4.3. Kromon-2-karboksilna kiselina (Kr-2-COOH)

**Opći podaci** [10]:

Naziv prema IUPAC-u : 4-oksokromen-2-karboksilna kiselina (slika 4)

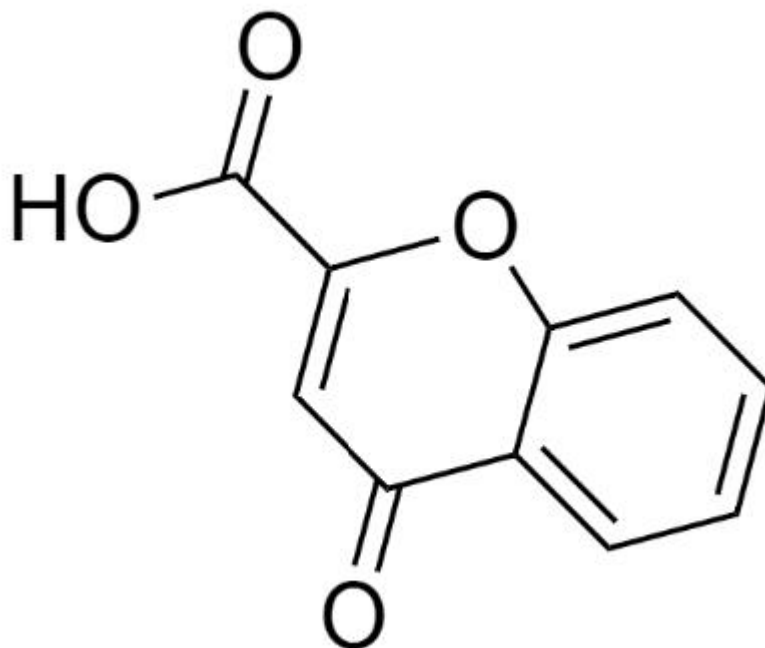
Molekulska formula:  $C_{10}H_6O_4$

Molekulska masa:  $190,15 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura taljenja:  $260 \text{ }^\circ\text{C}$

Donori vodikovih veza: 1

Akceptori vodikovih veza: 4



Slika 4. Strukturna formula kromon-2-karboksilne kiseline

#### 2.4.4. Kromon-3-karboksilna kiselina (Kr-3-COOH)

**Opći podaci** [11]:

Naziv prema IUPAC-u: 4-oksokromen-3-karboksilna kiselina (slika 5)

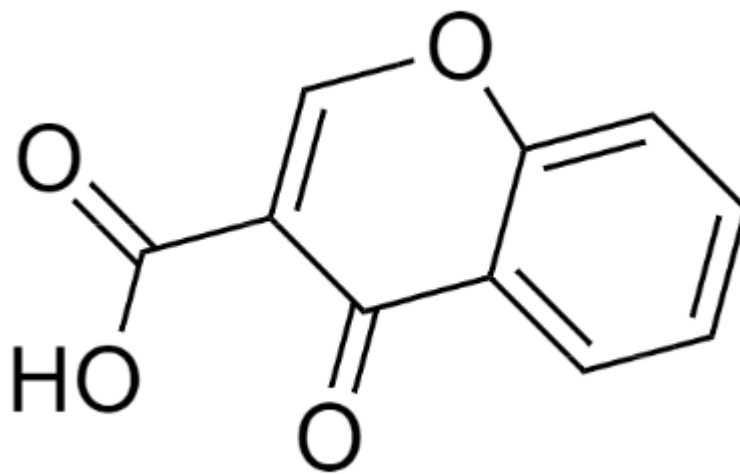
Molekulska formula:  $C_{10}H_6O_4$

Molekulska masa:  $190,15 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatura taljenja:  $202 - 205 \text{ }^\circ\text{C}$

Donori vodikovih veza: 1

Akceptori vodikovih veza: 4



Slika 5. Strukturna formula kromon-3-karboksilne kiseline



## 2.5. PRIMJENA SPOJEVA BAKRA U MEDICINI

Otkriće cisplatina, kemoterapeutika, dovodi do intenzivnih istraživanja bakra i njegovih spojeva u području medicinske kemije. Bakar je esencijalni element koji se u ljudskom organizmu nalazi u tragovima te se može pronaći u svim tkivima, a sudjeluje u formiranju crvenih krvnih stanica, održavanju neurona i imunološkog sustava [12]. Ukoliko je u ljudskom organizmu deficitaran, javljaju se iscrpljenost, učestale prehlade, krhke kosti te problemi s pamćenjem. S druge strane, povišena koncentracija bakra u organizmu je toksična, jer proizvodi reaktivne kisikove vrste koje izravno cijepaju DNA i RNA. Razni kompleksi bakra podvrgnuti su nekoliko *in vitro* i *in vivo* testova na miševima te su pokazali antitumorska djelovanja [13]. Terapija za snižavanje koncentracije bakra (kelacija) koristi se kod antifibroze te za protuupalne svrhe, a pokazala se uspješnom kod liječenja Alzheimerove bolesti u glodavaca. Također se pokazala uspješnom kod antiangiogeneze tumora, odnosno korištenje te terapije usporava proces rasta zloćudnih stanica raka.

## 2.6. METODE IDENTIFIKACIJE

### 2.6.1. Infracrvena spektroskopija (IR spektroskopija)

Infracrvena (eng. *Infrared*, *IR*) spektroskopija instrumentalna je metoda koja proučava interakcije molekula primjenom infracrvenog zračenja [14]. IR zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina između 0,7 i 500  $\mu\text{m}$ . Od otkrića 50-ih godina 20. stoljeća pa sve do danas, ova se metoda primjenjuje za identifikaciju anorganskih i organskih spojeva, posebice nakon što su se počele primjenjivati Fourierove transformacije koje su omogućile uklanjanje pozadinskih signala i veću rezoluciju prilikom detekcije signala [14]. Svaka molekula ima specifične vibracije ovisno o jakosti veze jer svaka veza ima karakterističan raspon valnih duljina na kojima apsorbira IR zračenje. Valna duljina i količina apsorbiranog zračenja ovise o kompletnoj strukturi molekule, što znači da svaka molekula ima jedinstven IR spektar [14, 15].

IR spektrometar je uređaj na kojem se provode mjerenja, a sastoji se od izvora IR zračenja (Nernstov keramički štapić koji se zagrijava na određenu temperaturu, IR laser ili IR LED), interferometra koji mjeri sve frekvencije istovremeno te generira signal, nosača uzorka i detektora koji pretvara zračenje u električni signal koji se obrađuje programski.

### **2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

TGA ili termogravimetrijska analiza analitička je metoda koja se koristi za karakterizaciju i identifikaciju materijala, a mjeri se promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi. Koristi se za određivanje termičke stabilnosti, određivanje anorganskog ili organskog dijela te za proučavanje kinetike i mehanizama oksidacije i razgradnje tvari [16].

Uzorak se nalazi u kontroliranoj atmosferi inertnog plina te se podvrgava programiranoj promjeni temperature u jedinici vremena [17]. Instrument za takva mjerenja sastoji se od precizne vage uklopljene u držač uzorka i peći koja se može programirati na konstantan porast temperature. Podatci prikupljeni takvom analizom prikazuju se na (x,y) grafikonu, gdje se na y-osi nalazi masa uzorka, a na x-osi temperatura ili vrijeme te se naziva TG krivulja.

### **2.6.3. Razlikovna (diferencijalna) pretražna kalorimetrija (DSC)**

DSC (eng. *Differential Scanning Calorimetry*) termoanalitička je metoda koja ispituje toplinska svojstva uzorka. Ova se metoda zasniva na hlađenju ili zagrijavanju standardnog (referentnog) materijala i ispitivanog uzorka programiranom brzinom te se mjeri razlika dovedene ili oslobođene energije kao funkcije temperature [17]. Količina topline koju uzorak apsorbira ili otpušta tijekom analize registrira se kao karakteristični pik na DSC krivulji jer dolazi do javljanja toplinskih prijelaza što rezultira egzotermnom ili endotermnom promjenom. Ovakvom se metodom određuju temperature faznih prijelaza (temperatura taljenja, temperatura kristalizacije), specifični toplinski kapacitet, podatci o oksidaciji i polimerizaciji te promjene entalpije.

### **2.6.4. CH analiza – Elementna analiza**

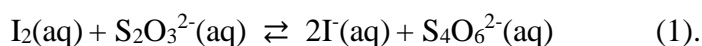
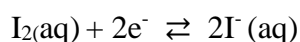
Elementna analiza skup je metoda za kvantitativno i kvalitativno određivanje kemijskog sastava nekog spoja organskog podrijetla. Analiza se odvija tako da se uzorak razara, najčešće spaljivanjem, te se elementi kvantitativno prevode u jednostavne anorganske spojeve [18].

Vodik, ugljik i dušik prevode se u plinovite produkte izgaranja ( $\text{CO}_2$ , vodenu paru i  $\text{N}_2$ ) u komori te pomoću inertnog plina nosača (He) se prenose do zagrijanog bakra visoke čistoće čija je uloga uklanjanje kisika. Produkti izgaranja se potom prenose do kolona na kojima će

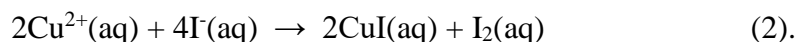
se apsorbirati [18, 19]. Detekcija i kvantifikacija plinova odvijaju se pomoću plinske kromatografije spregnute s detektorom termalne provodljivosti.

### 2.6.5. Jodometrijsko određivanje bakra(II)

Jodometrija je kvantitativna analitička volumetrijska metoda analize za određivanje tvari koje mogu oksidirati jodidni anion ( $I^-$ ) u jod ( $I_2$ ) [20]. Ova metoda zasniva se na reakciji titracije otopine joda poznate koncentracije sa standardnom otopinom natrijeva tiosulfata ( $Na_2S_2O_3$ ), prema jednadžbi:



Ispitivanoj se otopini (analit) dodaje u suvišku otopina kalijevog jodida (KI) poznate koncentracije, a titracijom sa standardnom otopinom izlučuje se količina joda, ekvivalentna količini oksidativne tvari koja se nalazi u analitu [20]. Kao indikator, za određivanje završne točke titracije, koristi se vodena otopina škroba jer apsorbira oslobođeni  $I_2$  što uzrokuje promjenu boje prilikom titracije (amiloza-trijodidni kompleks, modro obojenje). Između ostalog, jodometrija se koristi za kvantitativno određivanje  $Cu^{2+}$ , što je prikazano sljedećom jednadžbom:



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada pripreve neutralnih kompleksa bakra(II) s kromon-2- i kromon-3-karboksilnom kiselinom korišteni su reagensi navedeni u tablici 1.

Tablica 1. Korišteni reagensi za izvođenje eksperimentalnog dijela rada.

Ime reagensa	Proizvođač	Država proizvodnje	Kemijska formula
Kromon-2-karboksilna kiselina (99,0%)	Alfa Aesar	Njemačka	$C_{10}H_6O_4$
Kromon-3-karboksilna kiselina (99,0%)	Alfa Aesar	Njemačka	$C_{10}H_6O_4$
Bakrov(II) sulfat pentahidrat (99,0%)	T.T.T. doo	Hrvatska	$CuSO_4 \times 5H_2O$
Bakrov(II) nitrat hemi(pentahidrat) (99,0%)	J. T. Baker	Nizozemska	$Cu(NO_3)_2 \times 2,5H_2O$
Bakrov(II) klorid dihidrat ( $\geq 99,0\%$ )	Sigma-Aldrich	SAD	$CuCl_2 \times 2H_2O$
Bakrov(II) acetat (97%)	ThermoFisher	SAD	$Cu(CH_3COO)_2$
Natrijev karbonat (bezvodni) (99,5%)	Kemika	Hrvatska	$Na_2CO_3$
Etanol, apsolutni	Gram-Mol	Hrvatska	$C_2H_5OH$
Kalijev jodid (99,9%)	VWR	Čile	KI
Natrijev tiosulfat (99,5%)	T.T.T. doo	Hrvatska	$Na_2S_2O_3$

Prilikom priprema spojeva korišteni su: okrugla tikvica od 25 cm<sup>3</sup>, Liebigovo hladilo, laboratorijske čaše od 25 cm<sup>3</sup>, električna grijanja kapa, magnetska miješalica s grijačem, analitička vaga, bireta od 50 cm<sup>3</sup>, Erlenmayerove tikvice od 250 cm<sup>3</sup>, pipeta od 20 cm<sup>3</sup>, Büchnerov lijevak, pH metar SI Analytics Lab 845.

## 3.2. PRIPRAVE SPOJEVA

### 3.2.1. Račun: Mase soli i liganada

Određena je topljivost liganada i soli te se u daljnjem eksperimentu kao otapalo za soli koristi deionizirana voda, a apsolutni etanol za ligande. Masa anorganskih soli iznosila je 0,20 g. Masa liganada određena je prema stehiometrijskom odnosu soli i liganda. Stehiometrijski omjer soli i liganda iznosi 1:2.

### 3.2.2. Reakcija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$

Izvagana je masa modre galice (0,20 g) te otopljena u 5 cm<sup>3</sup> deionizirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,30 g) kromon-2-karboksilne kiseline (prema tablici 2.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80°C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaćoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 2. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b><math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>Kr-2-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	X
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	249,68	190,15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	249,68	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,30</b>

### 3.2.3. Reakcija $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$

Izvagana je masa modre galice (0,20 g) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,30 g) kromon-3-karboksilne kiseline (prema tablici 3.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80 °C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 3. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b><math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>Kr-3-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	X
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	249,68	190.15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	249,68	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,30</b>

### 3.2.4. Reakcija $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$

Izvagana je masa bakrova(II) klorida (0,20 g) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,45 g) kromon-2-karboksilne kiseline (prema tablici 4.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima. Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 4. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b>CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kr-2-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	x
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	170,48	190.15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	170,48	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,45</b>

### 3.2.5. Reakcija CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O + Kr-3-COOH

Izvagana je masa bakrova(II) klorida (0,20 g) te otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,45 g) kromon-3-karboksilne kiseline (prema tablici 5.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80 °C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaćoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 5. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b>CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kr-3-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	X
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	170,48	190.15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	170,48	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,45</b>

### 3.2.6. Reakcija $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$

Izvagana je masa bakrova(II) nitrata (0,20 g) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,45 g) kromon-2-karboksilne kiseline (prema tablici 6.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80 °C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaćoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 6. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b><math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>Kr-2-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	x
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	241,60	190,15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	241,60	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,31</b>

### 3.2.7. Reakcija $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$

Izvagana je masa bakrova(II) nitrata (0,20 g) te otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,45 g) kromon-3-karboksilne kiseline (prema tablici 7.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80 °C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaćoj kapi do vrenja, cca 90°C, kroz 2 sata, s hladilom.



Tablica 7. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kr-3-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	X
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	241,60	190,15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	241,60	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,31</b>

### 3.2.8. Reakcija Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + Kr-2-COOH

Izvagana je masa bakrova(II) acetata (0,20 g) te otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,45 g) kromon-2-karboksilne kiseline (prema tablici 8.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80 °C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaćoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 8. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b>Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b>	<b>Kr-2-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	X
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	181,63	190,15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	181,63	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,42</b>

### 3.2.9. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-3-COOH}$

Izvagana je masa bakrova(II) acetata (0,20 g) te otopljena u 5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Izvagana je izračunata masa (0,45 g) kromon-3-karboksilne kiseline (prema tablici 9.) te je otopljena u 5 cm<sup>3</sup> etanola. Spojevi su pripremljeni sljedećim metodama. Solvotermalna sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u autoklavu koji se potom zatvara i ostavlja kroz 2 sata u određenim uvjetima (temperatura od 80 °C). Otopinska sinteza izvedena je na način da su priređene otopine, vodena otopina soli i alkoholna otopina liganda, pomiješane u okrugloj tikvici s brušenim grlom koja se potom zagrijavala na električnoj grijaćoj kapi do vrenja, kroz 2 sata, s hladilom.

Tablica 9. Račun za dobivanje potrebne mase liganda.

	<b><math>\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2</math></b>	<b>Kr-3-COOH</b>
stehiometrijski omjer	1	2
masa/g	0,20	X
molarna masa/g mol <sup>-1</sup>	181,63	190,15
molarna masa prema omjeru/g mol <sup>-1</sup>	181,63	380,30
<b>masa/g</b>	0,20	<b>0,42</b>

### 3.3. POSTUPAK PRIPRAVE SPOJEVA

Nakon što su izračunate potrebne mase, odvažu se mase soli i liganada te se prebace u zasebne vijalice. Za ove pripreve potrebno je koristiti što manje otapala, stoga je eksperimentalno utvrđeno da je optimalni volumen otapala 5 cm<sup>3</sup>. U vijalicu s anorganskom soli dodaje se 5 cm<sup>3</sup> deionizirane vode, a u vijalicu s kiselinom 5 cm<sup>3</sup> apsolutnog etanola. Otapanje se pospješuje miješanjem otopina na magnetskoj miješalici uz zagrijavanje (40 - 45 °C). Prije početka pripreve, vodena otopina soli i alkoholna otopina kiseline međusobno se pomiješaju te im se izmjeri pH. Ovisno o pH pomiješanih otopina, potrebno je smjesu neutralizirati koristeći 10%-tnu otopinu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Nakon neutralizacije u slučaju otopinske sinteze, smjesa se prebacuje u okruglu tikvicu od 25 cm<sup>3</sup> ili 50 cm<sup>3</sup>. Tikvica se spaja na hladilo kroz koje se propušta voda iz slavine kako bi

se pare otapala kondenzirale. Ispod tikvice stavi se električna grijaća kapa te se namjesti temperatura zagrijavanja, da pare otapala ni u jednom trenutku ne prijeđu 2/3 hladila. Ova sinteza izvodi se 2 sata te se prate eventualne promjene boja. Nakon završetka reakcije, smjesa iz reakcijske tikvice prebacuje se u laboratorijsku čašu od 50 cm<sup>3</sup> te se pokrije parafilmom do kristalizacije u hladnoj atmosferi. Kristalizacija je trajala od nekoliko sati do nekoliko tjedana, ovisno o spoju.

U slučaju solvotermalne sinteze u autoklavu ponovi se postupak otapanja i neutralizacije, ali se vodeno-alkoholna otopina prebacuje u autoklav (slika 6) koji se potom hermetički zatvori navojnim vijcima. Autoklav se prebacuje u laboratorijski sušionik, na temperaturu od 80 °C, i ostavi stajati 2 sata. Nakon završetka reakcije, autoklav se hladi na sobnoj temperaturi, potom se smjesa prebacuje u laboratorijsku čašu od 50 cm<sup>3</sup> te se pokrije parafilmom do kristalizacije u hladnoj atmosferi.

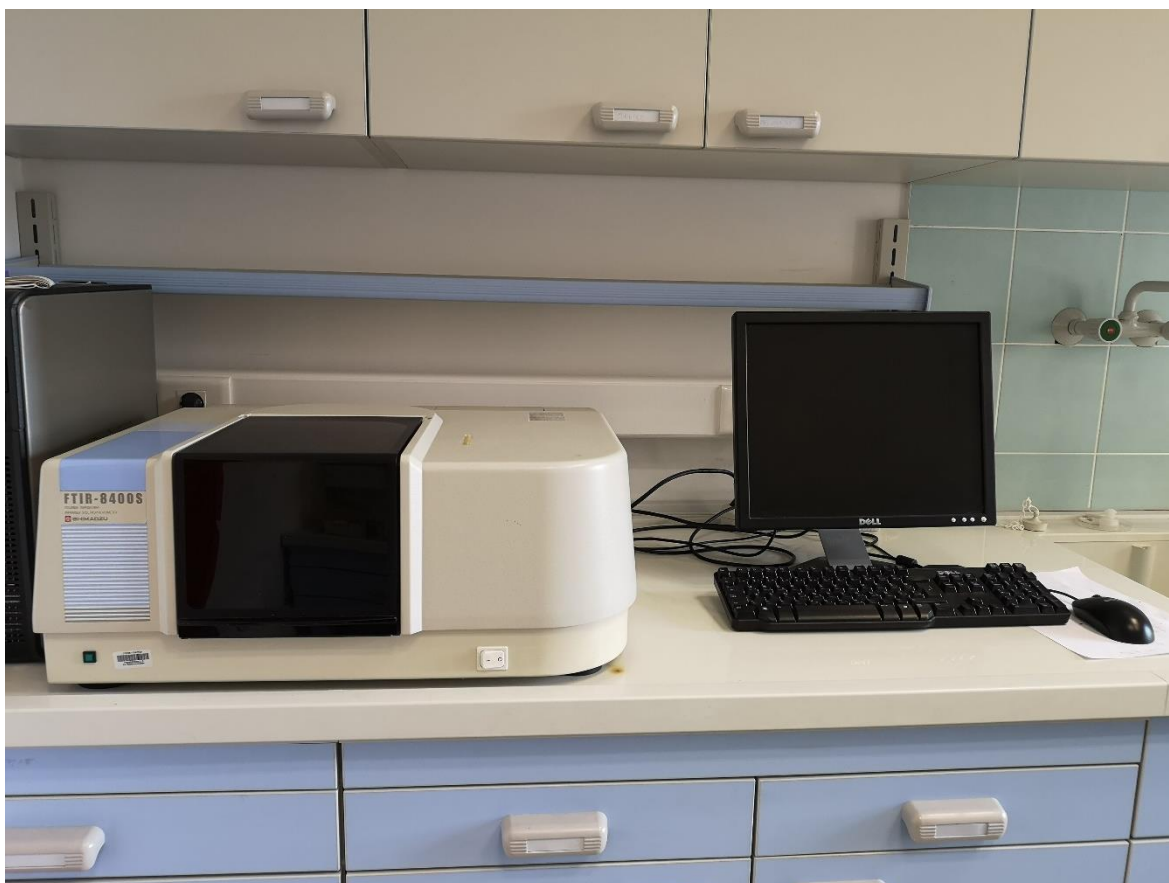


Slika 6. Autoklav korišten za solvotermalnu kemijsku sintezu

### 3.4. METODE IDENTIFIKACIJE

#### 3.4.1. FT-IR spektroskopija

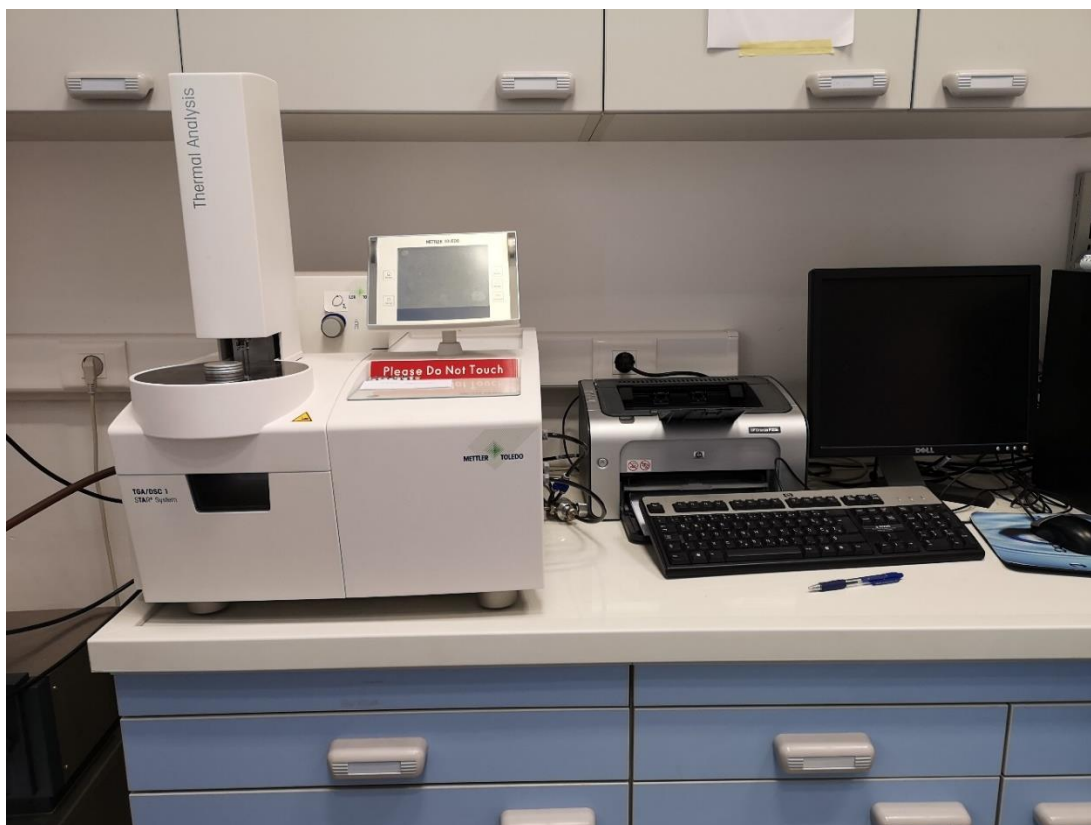
Za snimanje IR spektara priređenih spojeva na Odjelu za kemiju u Osijeku, korišten je FTIR-8400s SHIMADZU spektrofotometar (slika 7), metodom DRIFT (difuzna refleksija infracrvenog zračenja), u valnom području od 400 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pri rezoluciji od 4,0  $\text{cm}^{-1}$ . Svi spektri snimljeni su iz praškastog uzorka pomiješanog s bezvodnim kalijevim bromidom u približnom omjeru 5 : 100. Podatci su prikupljeni i obrađeni računalnim programom IR Solution 1.30.



Slika 7. FT-IR spektrofotometar

### 3.4.2. TGA/DSC

Termogravimetrijska analiza uzoraka izvedena je na Odjelu za kemiju u Osijeku koristeći simultani TGA/DSC1 uređaj, STAR<sup>e</sup> System, Mettler Toledo (slika 8), u inertnoj atmosferi dušika te u struji kisika. Uzorci su snimani u temperaturnom području od 25 do 600 °C s brzinom zagrijavanja od 10 °C/min i brzinom protoka plina 200 cm<sup>3</sup>/min za dušik i 150 cm<sup>3</sup>/min za kisik. Podatci su prikupljeni i obrađeni računalnim programom STAR<sup>e</sup> Software 9.30.



Slika 8. Uređaj za simultanu TGA/DSC analizu

### 3.4.3. Elementna analiza

Elementna analiza, odnosno sadržaj ugljika i vodika u priređenim kompleksnim spojevima, određena je u Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pomoću CHNS analizatora Perkin Elmer 2400 Series II (slika 9). Napravljena su tri mjerenja od kojih je izračunata aritmetička sredina.



Slika 9. Uređaj za CHNS analizu [21]

### 3.4.4. Jodometrijsko određivanje $\text{Cu}^{2+}$

Jodometrijsko određivanje bakra izvedeno je na Odjelu za kemiju u Osijeku (slika 10). Ispitivani je uzorak izvagan i otopljen u deioniziranoj vodi. Napravljene su tri titracije ispitivanog uzorka uz dodatak poznatog volumena 5% otopine kalijevog jodida, potom sa standardiziranom otopinom natrijeva tiosulfata ( $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te uz škrob kao indikator.

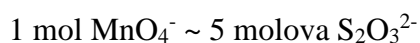
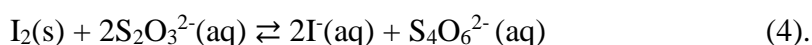
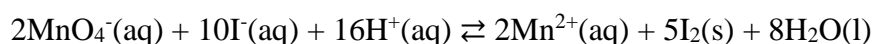
#### Priprema standardne otopine $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

1. Izračunati potrebnu masu natrijeva tiosulfata za pripremu određenog volumena otopine koncentracije  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = V_{\text{otopine}} \cdot c_{\text{otopine}} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \quad (3).$$

2. Titracija s standardnom otopinom  $\text{KMnO}_4$  ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ )

U Erlemeyerovu tikvicu potrebno je otpipetirati  $25 \text{ cm}^3$  otopine  $\text{KMnO}_4$  te dodati  $12,5 \text{ cm}^3$  20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $12,5 \text{ cm}^3$  5% otopine KI. Tako priređena otopina titrira se s prethodno priređenom otopinom natrijeva tiosulfata do svijetlo žute boje, potom se dodaje škrob te se titrira do bezbojne otopine.



3. Račun za dobivanje potrebne mase bakra(II) u ispitivanoj otopini titriranoj sa standardnom otopinom natrijeva tiosulfata:

$$m(\text{Cu}) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) \quad (5).$$



Slika 10. Slika aparature za jodometrijsko određivanje udjela bakra(II) u spojevima

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom eksperimentalnog dijela izvedeno je sveukupno 16 priprava spojeva. U priprave su bile uključene četiri različite soli bakra(II) i dvije vrste liganda. U svakoj pripravi, kao produkt, nastali su kristali različitih oblika kojima su snimljeni IR spektri i TG/DSC krivulje. U ovom poglavlju prikazani su IR spektri i TG/DSC krivulje pet priprava, a nakon provedenih analiza kao najvjerojatniji novonastali produkt, pokazao se produkt jedne sinteze: bakrova(II) acetata i Kr-2-COOH. Produkt ove sinteze poslan je na elementnu (CH) analizu te je maseni udio bakra(II) u spoju određen jodometrijskom metodom. Nakon provedenih svih analiza pretpostavljena je struktura novosintetiziranog spoja.

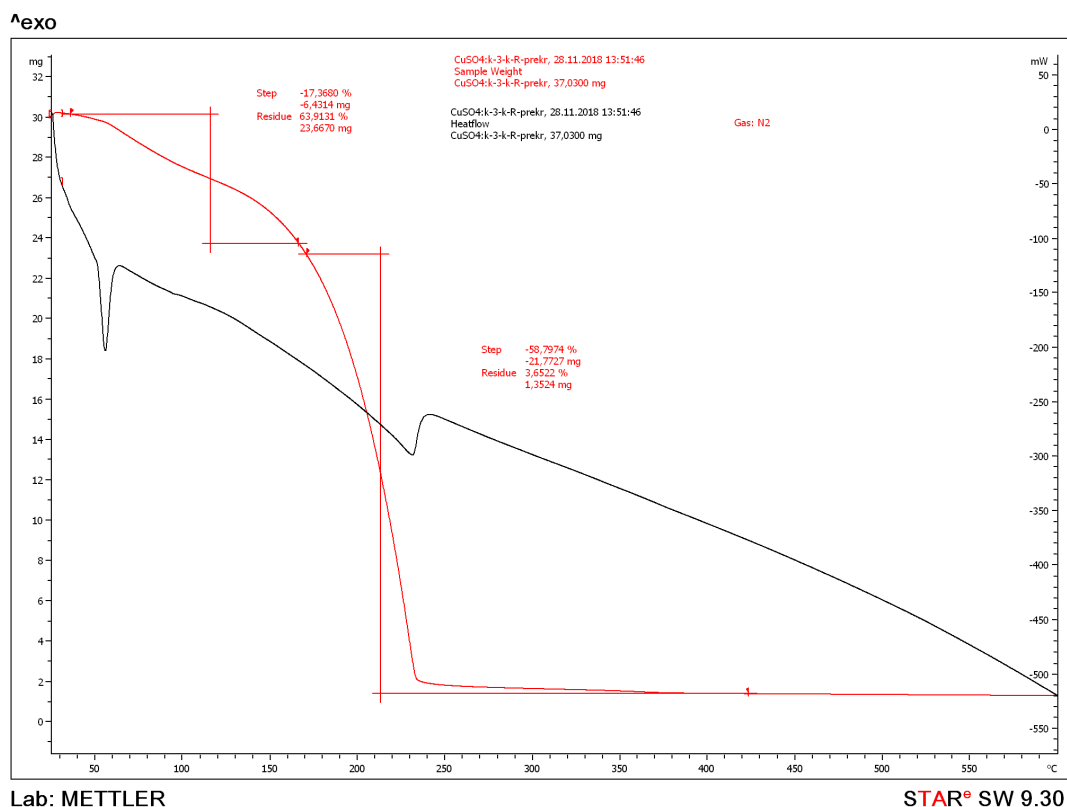


## 4.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$

Kompleksni spoj priređen je otopinskom sintezom, u omjeru 1:2 soli i liganda.

### 4.1.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa

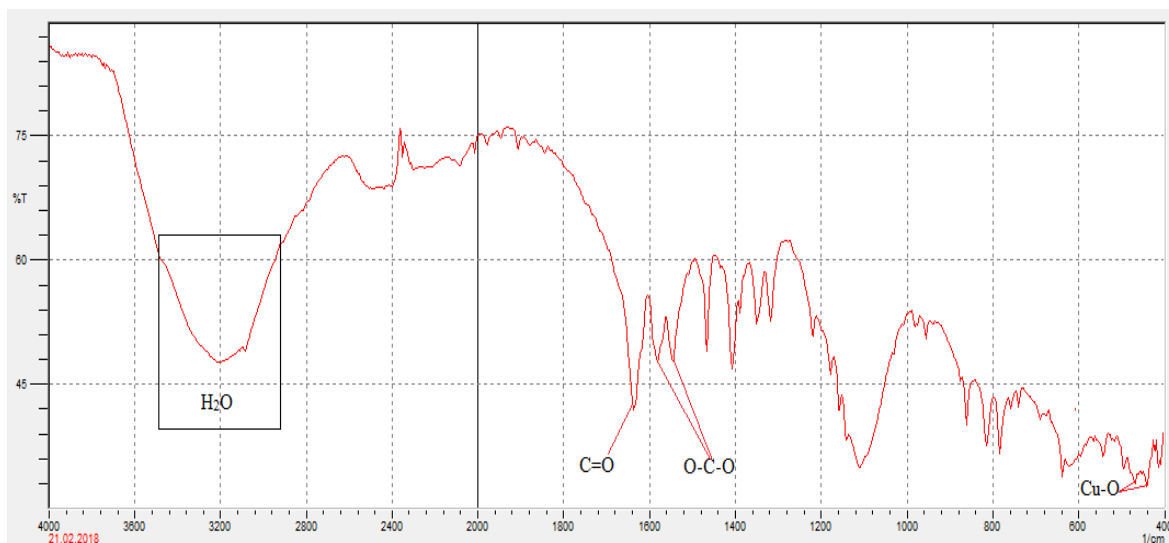
Termička stabilnost kompleksa proučavana je TG/DSC analizom u struji dušika, a TG/DSC krivulja prikazana je na slici 11.



Slika 11. TG/DSC krivulja kompleksnog spoja priređenog otopinskom sintezom

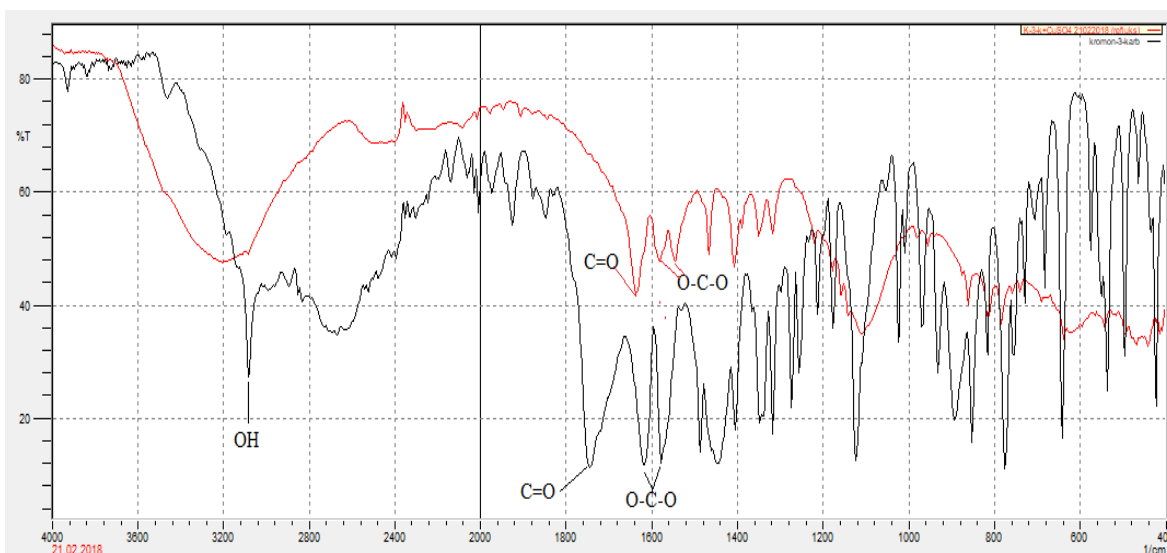
Iz TG krivulje vidljivo je da se termička razgradnja odvija u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 17,36%, pri temperaturnom intervalu između 70 i 120 °C, što odgovara gubitku kristalne vode. U drugom koraku dolazi do gubitka mase od 58,79%, pri temperaturi od 200 °C, što odgovara gubitku organskog dijela anaerobnim raspadom (gubitak liganada u struji  $\text{N}_2$ ). Ostatak nakon analize, 3,65% uzorka, ukazuje na ostatak anorganskog dijela ( $\text{CuO}$ ). Iz DSC krivulje vidljivo je da je termička razgradnja sintetiziranog kompleksa endotermna reakcija.

#### 4.1.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa



Slika 12. IR spektar dobivenog kompleksa

Na IR spektru (slika 12) vidljive su vrpce pri 3350 – 3078  $\text{cm}^{-1}$  što odgovara apsorpciji infracrvenog zračenja vode. Pik koji se nalazi oko 1640  $\text{cm}^{-1}$  odgovara valnim duljinama koje imaju  $\text{C}=\text{O}$  veze. Apsorpcija zračenja pri 1110  $\text{cm}^{-1}$  odgovara  $\text{C}-\text{O}$  vibraciji koordiniranoj na metalni kation. Također postoje vibracije pri 470 - 440  $\text{cm}^{-1}$  koje bi mogle odgovarati vibracijama  $\text{Cu}-\text{O}$  veze. Apsorpcija zračenja pri 1582  $\text{cm}^{-1}$  odgovara antisimetričnom istežanju karboksilne skupine, dok apsorpcija pri 1543  $\text{cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju karboksilne skupine.



Slika 13. Preklopljeni IR spektri dobivenog kompleksa (crveno) i čistog liganda (crno)

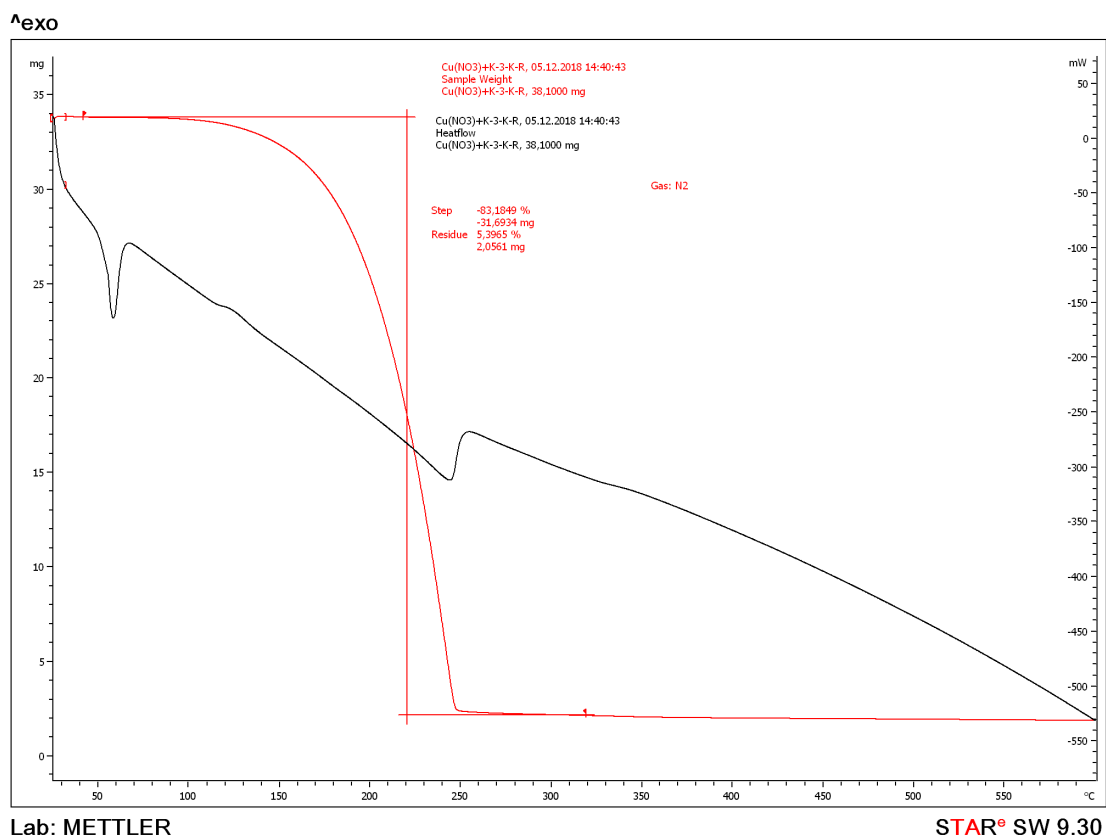
Pomaci u valnim duljinama vidljivi su na slici 13. Spektar čistog liganda prikazan je crnom bojom, dok je crvenom bojom označen spektar dobivenog kompleksa. Kod čistog liganda, pri  $3080\text{ cm}^{-1}$ , vidljiv je pik koji odgovara istezanju O-H veze, a nema ga kod produkta. Vidljiv je pomak u piku C=O veze koji se kod liganda nalazi na  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Antisimetrično istezanje karboksilne kiseline u ligandu odgovara apsorpciji zračenja pri  $1617\text{ cm}^{-1}$ , a simetričnom istezanju odgovara apsorpcija zračenja pri  $1573\text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2. Reakcija $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-3-COOH}$

Kompleksni spoj priređen je otopinskom sintezom, u omjeru 1:2 soli i liganda.

### 4.2.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa

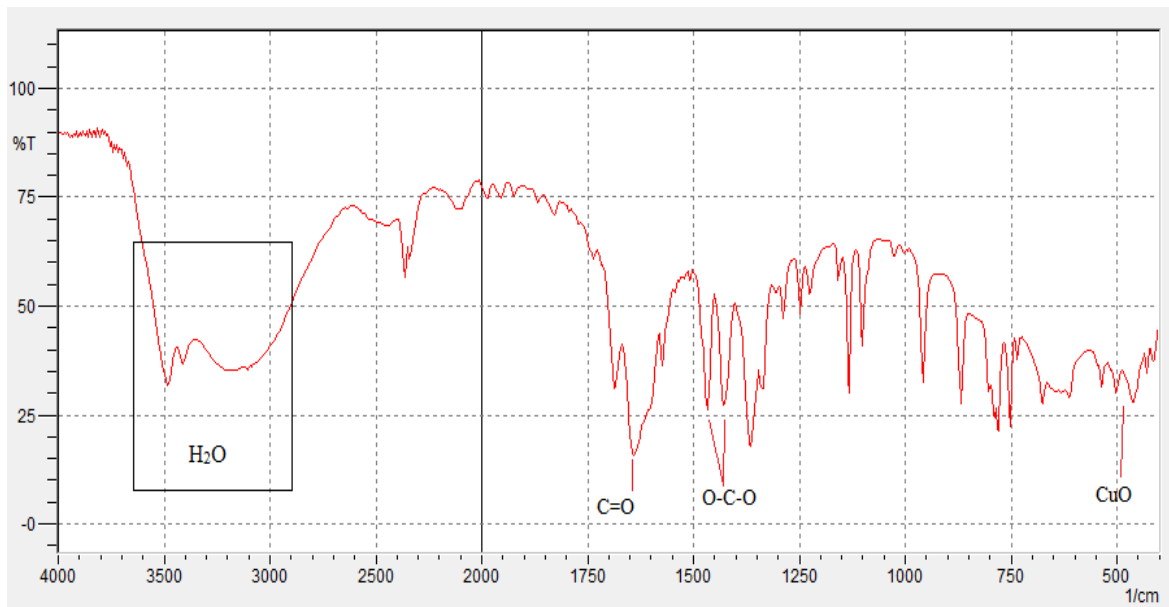
Termička stabilnost kompleksa proučavana je TG/DSC analizom u struji dušika, a TG/DSC krivlja prikazana je na slici 14.



Slika 14. TG/DSC krivulja kompleksnog spoja priređenog otopinskom sintezom

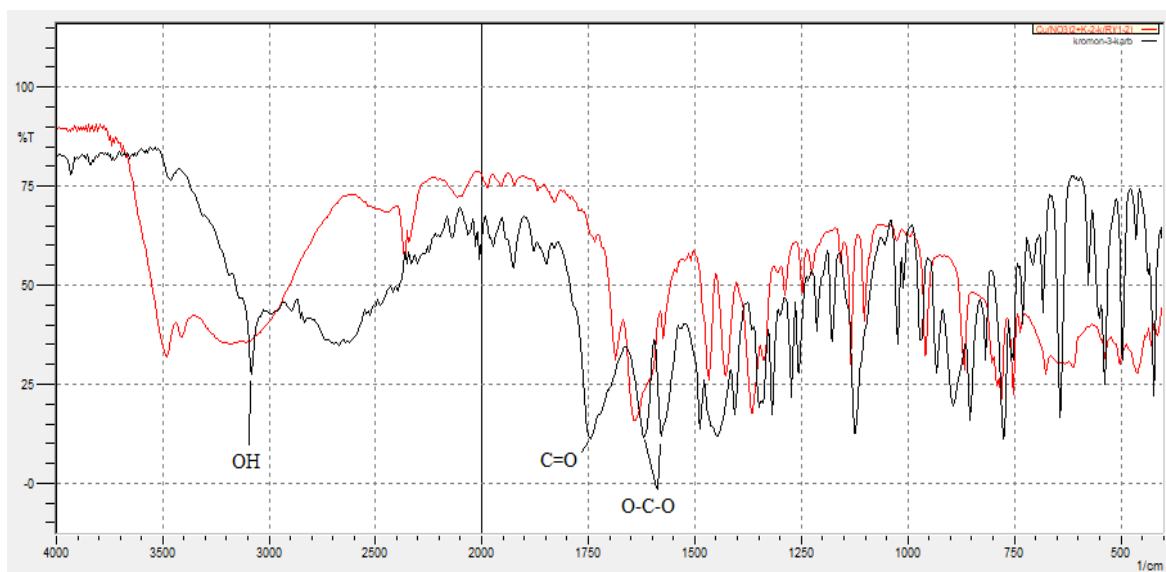
Iz TG krivulje vidljivo je da se termička razgradnja odvija u jednom koraku. U tom koraku dolazi do gubitka mase od 83,19% pri temperaturnom intervalu od 100 – 250 °C, što odgovara gubitku organskog dijela i kristalne vode. Ostatak nakon analize, 5,39% uzorka, ukazuje na ostatak anorganskog dijela (CuO). Iz DSC krivulje vidljivo je da je termička razgradnja sintetiziranog kompleksa endotermna reakcija te da postoje 2 koraka termičke razgradnje koja su se odvijala u isto vrijeme.

#### 4.2.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa



Slika 15. IR spektar dobivenog kompleksa

Na IR spektru (slika 15) vidljive su vrpce pri  $3485 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  što odgovara apsorpciji infracrvenog zračenja vode. Pik koji se nalazi oko  $1641 \text{ cm}^{-1}$  odgovara valnim duljinama koje imaju C=O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1134 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C-O vibraciji koordiniranoj na metalni kation. Također postoje vibracije pri  $500 - 460 \text{ cm}^{-1}$  koje bi mogle odgovarati vibracijama Cu-O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1469 \text{ cm}^{-1}$  odgovara antisimetričnom istežanju karboksilne skupine, dok apsorpcija pri  $1425 \text{ cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju karboksilne skupine.



Slika 16. Preklopljeni IR spektri dobivenog kompleksa (crveno) i čistog liganda (crno)

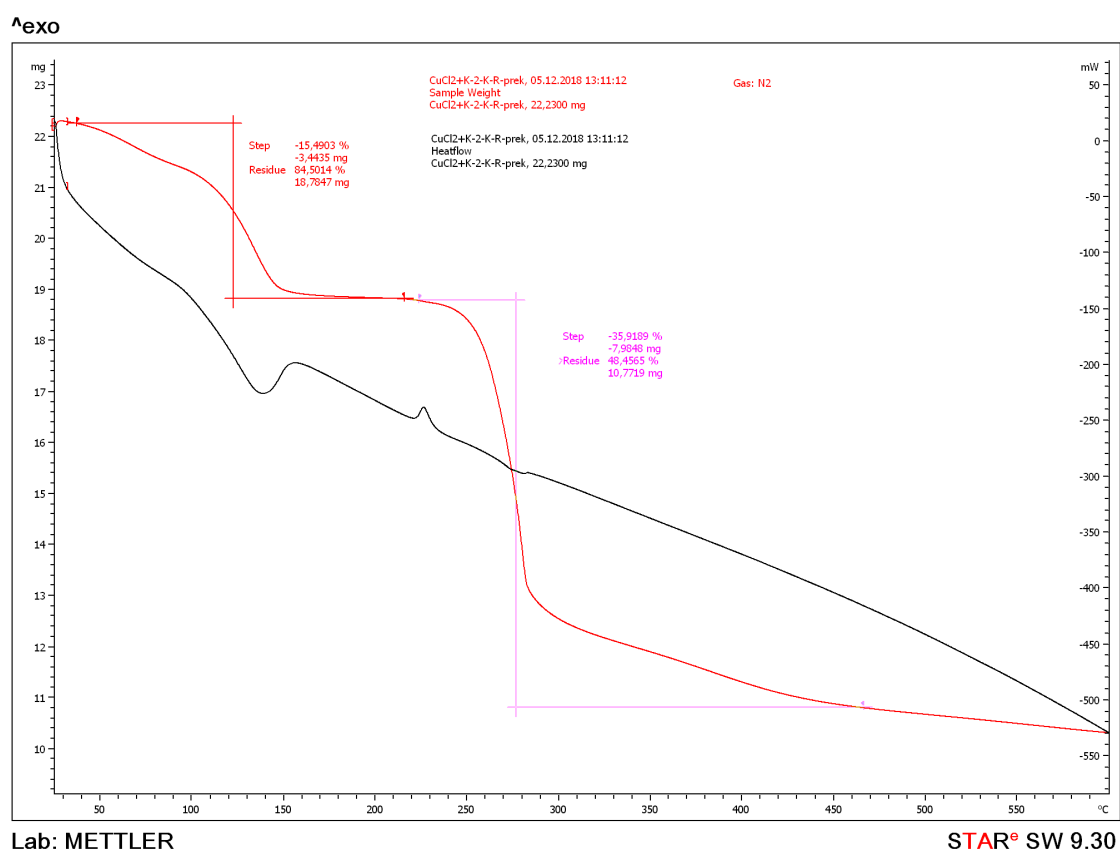
Pomaci u valnim duljinama vidljivi su na slici 16. Spektar čistog liganda prikazan je crnom bojom, dok je crvenom bojom označen spektar dobivenog kompleksa. Kod čistog liganda, pri  $3080\text{ cm}^{-1}$ , vidljiv je pik koji odgovara istežanju O-H veze, a nema ga kod produkta. Vidljiv je pomak u piku C=O veze koji se kod liganda nalazi na  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Antisimetrično istežanje karboksilne kiseline u ligandu odgovara apsorpciji zračenja pri  $1617\text{ cm}^{-1}$ , a simetričnom istežanju odgovara apsorpcija zračenja pri  $1573\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3. Reakcija $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Kr-2-COOH}$

Kompleksni spoj priređen je otopinskom sintezom, u omjeru 1:2 soli i liganda.

#### 4.3.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa

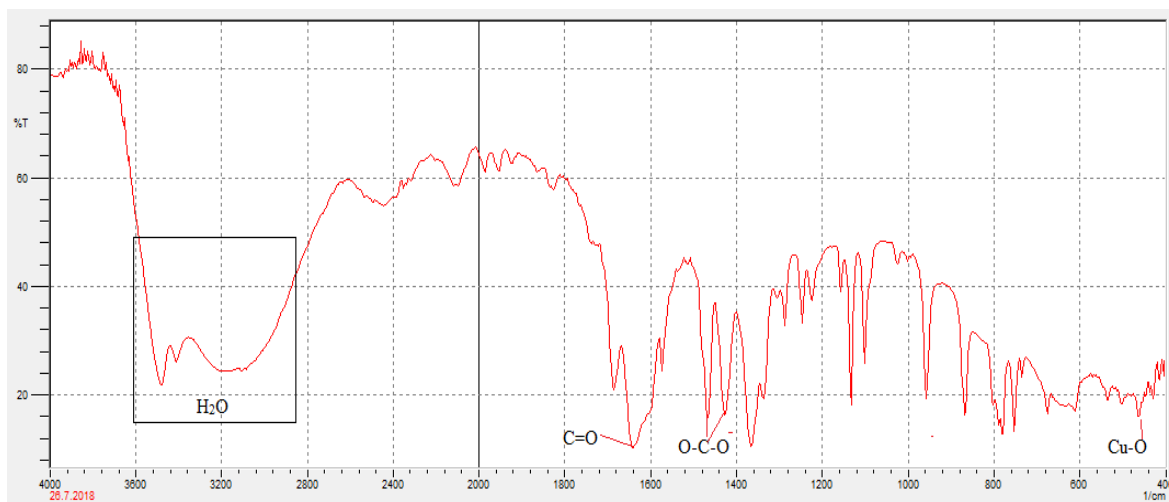
Termička stabilnost kompleksa proučavana je TG/DSC analizom u struji dušika, a TG/DSC krivlja prikazana je na slici 17.



Slika 17. TG/DSC krivulja kompleksnog spoja priređenog otopinskom sintezom

Iz TG krivulje vidljivo je da se termička razgradnja odvija u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 15,49%, pri temperaturnom intervalu od 50 – 150 °C, što odgovara gubitku kristalne vode. U drugom koraku dolazi do gubitka mase od 35,91%, pri temperaturi od 280 °C, što odgovara gubitku organskog dijela. Ostatak nakon analize, 48,46% uzorka, ukazuje na ostatak anorganskog dijela (CuO). Iz DSC krivulje vidljivo je da je termička razgradnja sintetiziranog kompleksa endotermna reakcija.

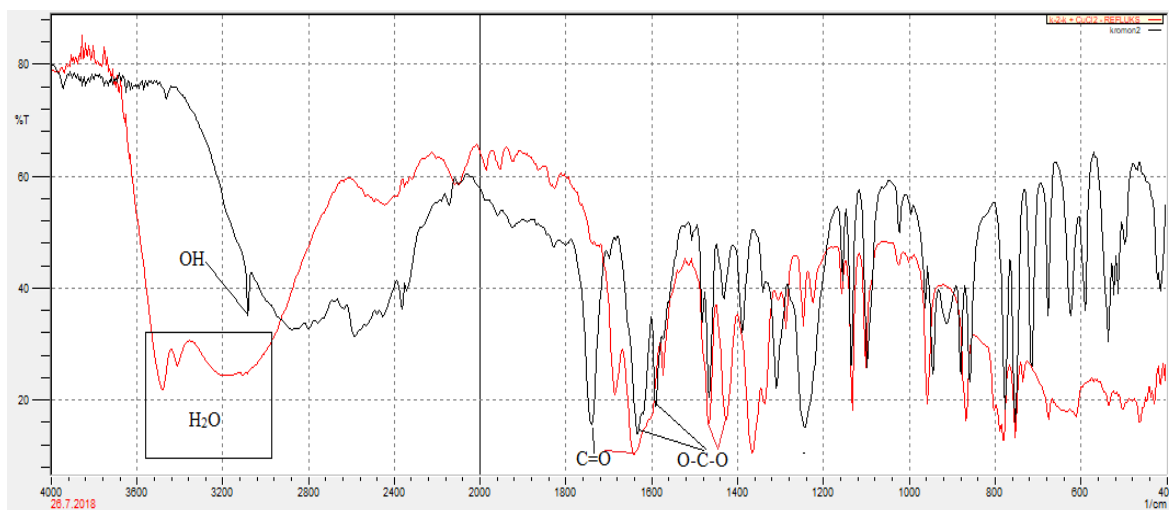
### 4.3.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa



Slika 18. IR spektar dobivenog kompleksa

Na IR spektru (slika 18) vidljive su vrpce pri  $3488 - 3407 \text{ cm}^{-1}$  što odgovara apsorpciji infracrvenog zračenja vode. Oko  $1645 \text{ cm}^{-1}$  vidljiv je pik koji odgovara valnim duljinama koje imaju C=O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1131 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C-O vibraciji koordiniranoj na metalni kation. Također, postoje vibracije pri  $463 - 422 \text{ cm}^{-1}$  koje bi mogle odgovarati vibracijama Cu-O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1470 \text{ cm}^{-1}$  odgovara antisimetričnom istežanju karboksilne skupine, dok apsorpcija pri  $1425 \text{ cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju karboksilne skupine.





Slika 19. Preklopljeni IR spektri dobivenog kompleksa (crveno) i čistog liganda (crno)

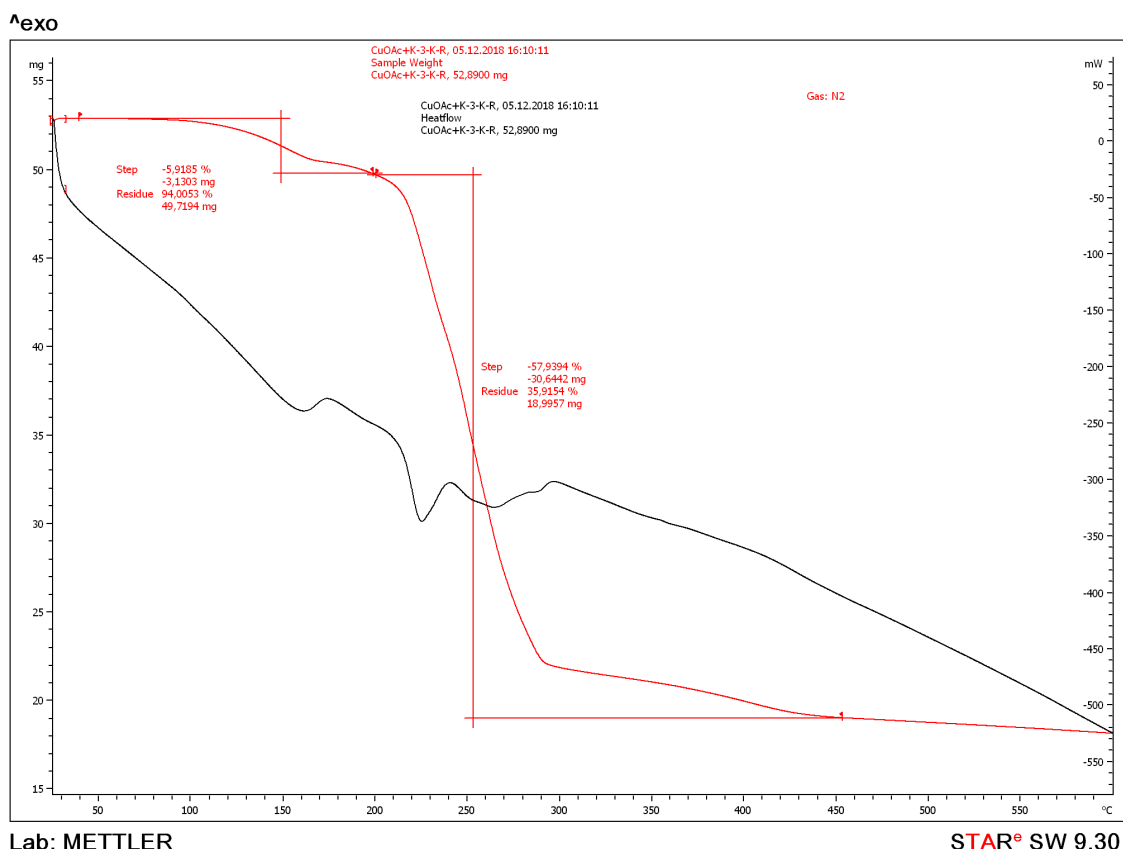
Pomaci u valnim duljinama vidljivi su na slici 19. Spektar čistog liganda prikazan je crnom bojom, dok je crvenom bojom označen spektar dobivenog kompleksa. Kod čistog liganda, pri  $3080\text{ cm}^{-1}$ , vidljiv je pik koji odgovara istežanju O-H veze, a nema ga kod produkta. Vidljiv je pomak u piku C=O veze koji se kod liganda nalazi na  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Antisimetrično istežanje karboksilne kiseline u ligandu odgovara apsorpciji zračenja pri  $1635\text{ cm}^{-1}$ , a simetričnom istežanju odgovara apsorpcija zračenja pri  $1583\text{ cm}^{-1}$ .

## 4.4. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-3-COOH}$

Kompleksni spoj priređen je otopinskom sintezom, u omjeru 1:2 soli i liganda.

### 4.4.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa

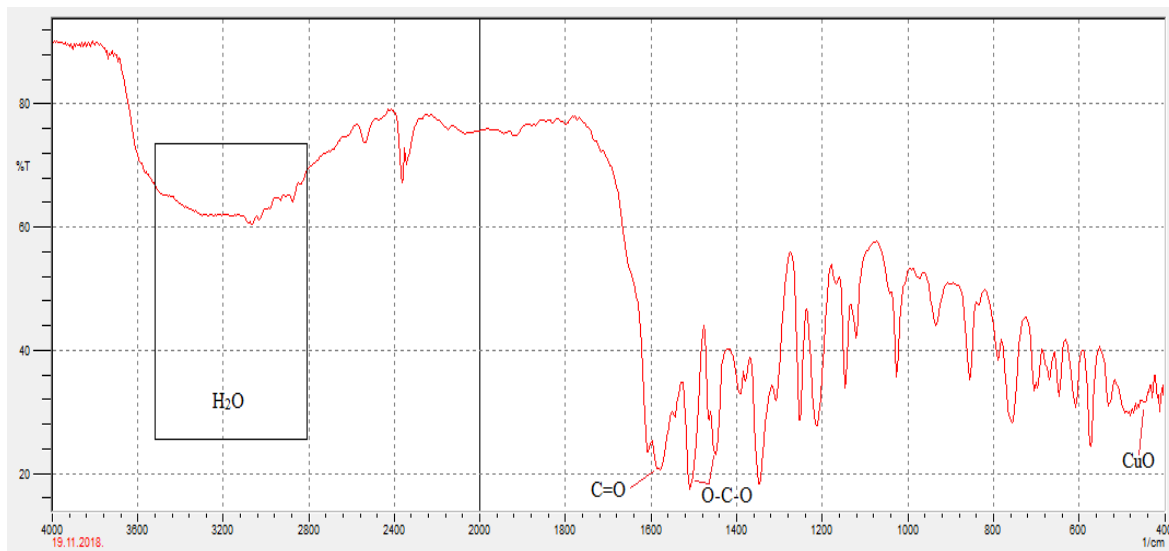
Termička stabilnost kompleksa proučavana je TG/DSC analizom u struji dušika, a TG/DSC krivlja prikazana je na slici 20.



Slika 20. TG/DSC krivulja kompleksnog spoja priređenog otopinskom sintezom

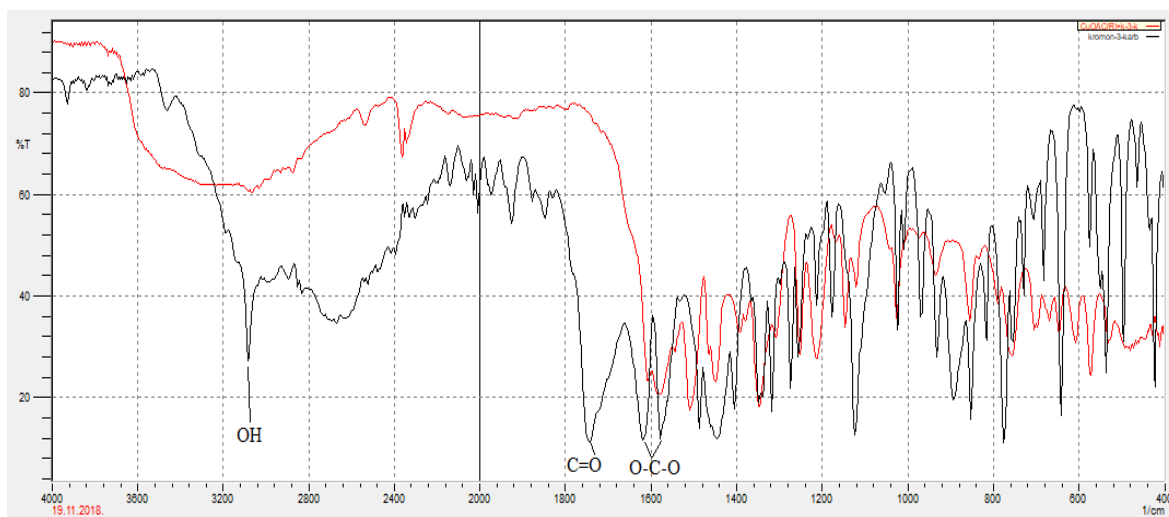
Iz TG krivulje vidljivo je da se termička razgradnja odvija u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 5,92%, pri temperaturnom intervalu od 100 – 200 °C, što odgovara gubitku nekovalentno vezane vode koja se u spoju vjerojatno našla u obliku vlage. U drugom koraku dolazi do gubitka mase od 57,94% što odgovara gubitku organskog dijela anaerobnim raspadom. Ostatak nakon analize, 35,92% uzorka, ukazuje na ostatak anorganskog dijela (CuO). Iz DSC krivulje vidljivo je da je termička razgradnja sintetiziranog kompleksa endotermna reakcija.

#### 4.4.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa



Slika 21. IR spektar dobivenog kompleksa

Na IR spektru (slika 21) vidljive su vrpce pri  $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  što odgovara apsorpciji infracrvenog zračenja vode. Oko  $1577 \text{ cm}^{-1}$  vidljiv je pik koji odgovara valnim duljinama koje imaju C=O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1144 - 1116 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C-O vibraciji koordiniranoj na metalni kation. Također, postoje vibracije pri  $491 - 409 \text{ cm}^{-1}$  koje bi mogle odgovarati vibracijama Cu-O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1510 \text{ cm}^{-1}$  odgovara antisimetričnom istežanju karboksilne skupine, dok apsorpcija pri  $1450 \text{ cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju karboksilne skupine.



Slika 22. Preklopljeni IR spektri dobivenog kompleksa (crveno) i čistog liganda (crno)

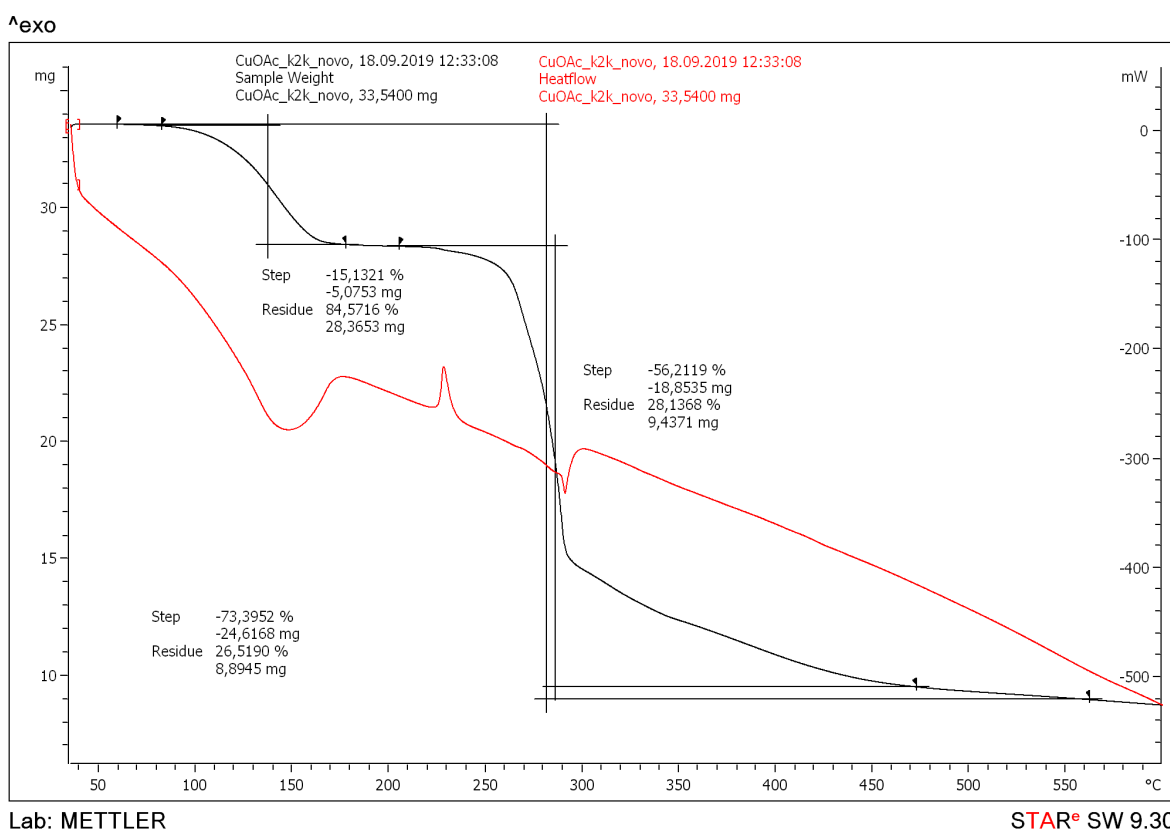
Pomaci u valnim duljinama vidljivi su na slici 22. Spektar čistog liganda prikazan je crnom bojom, dok je crvenom bojom označen spektar dobivenog kompleksa. Kod čistog liganda, pri  $3080\text{ cm}^{-1}$ , vidljiv je pik koji odgovara istezanju O-H veze, a nema ga kod produkta. Vidljiv je pomak u piku C=O veze koji se kod liganda nalazi na  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Antisimetrično istezanje karboksilne kiseline u ligandu odgovara apsorpciji zračenja pri  $1617\text{ cm}^{-1}$ , a simetričnom istezanju odgovara apsorpcija zračenja pri  $1573\text{ cm}^{-1}$ .

## 4.5. Reakcija $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Kr-2-COOH}$

Kompleksni spoj priređen je otopinskom sintezom, u omjeru 1:2 soli i liganda.

### 4.5.1. TG/DSC analiza dobivenog kompleksa

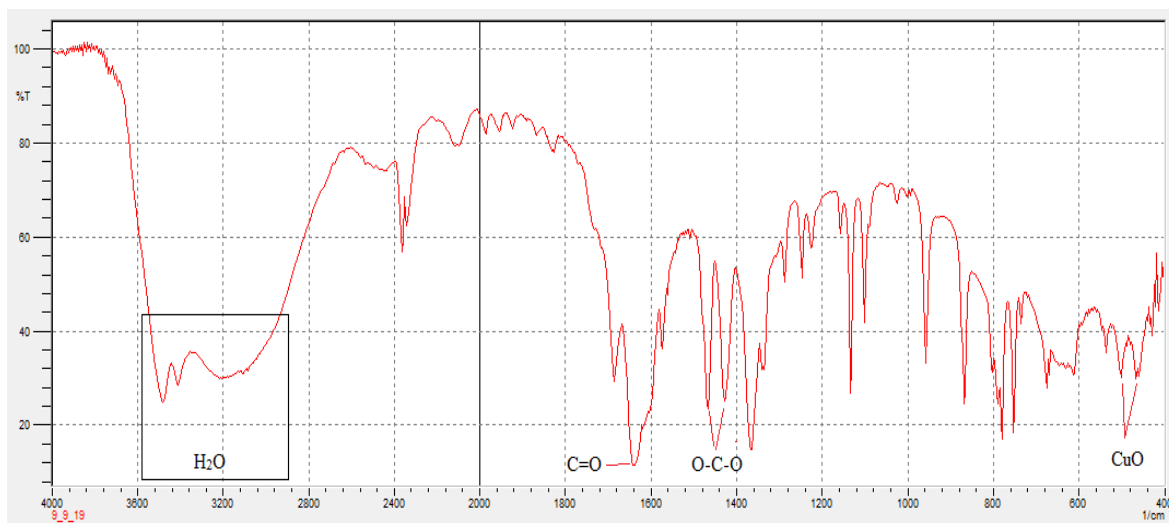
Termička stabilnost kompleksa proučavana je TG/DSC analizom u struji dušika, a TG/DSC krivlja prikazana je na slici 23.



Slika 23. TG/DSC krivlja kompleksnog spoja priređenog otopinskom sintezom

Iz TG krivulje vidljivo je da se termička razgradnja odvija u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 15,13%, pri temperaturnom intervalu od 100 – 180 °C, što odgovara gubitku kristalne vode. U drugom koraku dolazi do gubitka mase od 56,22%, pri temperaturi od 280 °C, što odgovara gubitku organskog dijela. Ostatak nakon analize, 28,14% uzorka, ukazuje na ostatak anorganskog dijela (CuO). Iz DSC krivulje vidljivo je da je termička razgradnja sintetiziranog kompleksa endotermna reakcija.

#### 4.5.2. Analiza IR spektra dobivenog kompleksa



Slika 24. IR spektar dobivenog kompleksa

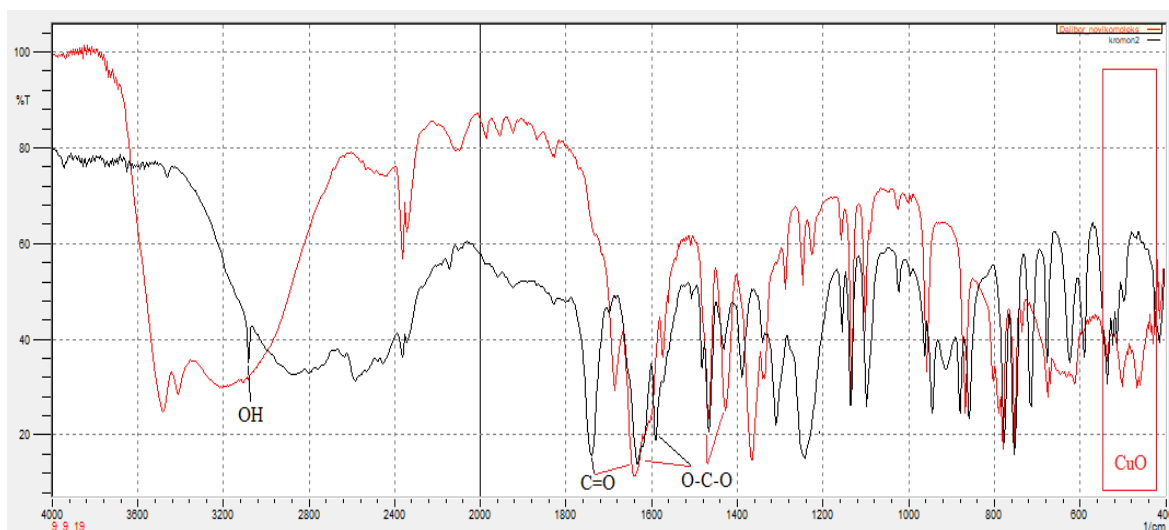
Na IR spektru (slika 24) vidljive su vrpce pri  $3478 - 3085 \text{ cm}^{-1}$  što odgovara apsorpciji infracrvenog zračenja vode. Pik koji se nalazi oko  $1640 \text{ cm}^{-1}$  odgovara valnim duljinama koje imaju C=O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1131 - 1098 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C-O vibraciji koordiniranoj na metalni kation. Također, postoje vibracije pri  $503 - 458 \text{ cm}^{-1}$  koje bi mogle odgovarati vibracijama Cu-O veze. Apsorpcija zračenja pri  $1466 \text{ cm}^{-1}$  odgovara antisimetričnom istežanju karboksilne skupine, dok apsorpcija pri  $1425 \text{ cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju karboksilne skupine.

$$\Delta = [\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$$

$$\Delta = 1466 \text{ cm}^{-1} - 1425 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta = 41 \text{ cm}^{-1}$$

Razlika u valnim duljinama apsorpcije zračenja pikova, koji odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilne skupine, iznosi  $41 \text{ cm}^{-1}$  što je pokazatelj da je vezanje liganda na centralni metalni atom bidentatno [22].



Slika 25. Preklopljeni IR spektri dobivenog kompleksa (crveno) i čistog liganda (crno)

Pomaci u valnim duljinama vidljivi su na slici 25. Spektar čistog liganda prikazan je crnom bojom, dok je crvenom bojom označen spektar dobivenog kompleksa. Kod čistog liganda, pri  $3080\text{ cm}^{-1}$ , vidljiv je pik koji odgovara istezanju O-H veze, a nema ga kod produkta. Vidljiv je pomak u piku C=O veze koji se kod liganda nalazi na  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Antisimetrično istezanje karboksilne kiseline u ligandu odgovara apsorpciji zračenja pri  $1635\text{ cm}^{-1}$ , a simetričnom istezanju odgovara apsorpcija zračenja pri  $1583\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.5.3. Elementna analiza dobivenog kompleksa

Eksperimentalnom CH analizom uzorka određeno je da sintetizirani uzorak sadrži **50,16% C** i **2,43% H**. Informacije o vezanju liganda na metal dobiju se iz njihove strukture. Teorijska pretpostavka je da će se ligand bidentatno vezati na metal preko -COOH skupine te će doći do deprotoniranja liganda. Pretpostavka je da nastaje spoj kemijske formule  $[\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  čija molekulska masa iznosi  $477,85 \text{ g mol}^{-1}$ . Ukoliko se stehiometrijski izračuni podudaraju s eksperimentalno dobivenim podacima može se predložiti struktura.

---

$$w(\text{C}) = \frac{Ar(\text{C})}{Mr(\text{uzorka})}$$

$$w(\text{C}) = \frac{240,2}{477,85}$$

$$w(\text{C}) = 0,5027 \cdot 100$$

$$w(\text{C}) = \mathbf{50,27\%}$$

---

$$w(\text{H}) = \frac{Ar(\text{H})}{Mr(\text{uzorka})}$$

$$w(\text{H}) = \frac{14,14}{477,85}$$

$$w(\text{H}) = 0,0296 \cdot 100$$

$$w(\text{H}) = \mathbf{2,96\%}$$

---



#### 4.5.4. Jodometrijsko određivanje $\text{Cu}^{2+}$ dobivenog kompleksa

$$m(\text{uzorka}) = 0,029 \text{ g}$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0499 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V_{(\text{srednji})}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0003 \text{ dm}^3$$

#### EKSPERIMENTALNI RAČUN:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = V_{(\text{srednji})}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu})$$

$$= 0,0003 \text{ dm}^3 \cdot 0,0499 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= 0,0009529 \text{ g} \quad /0,025 \text{ dm}^3$$

$$= 0,003812 \text{ g} \quad /0,1 \text{ dm}^3$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{uzorka})}$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{0,00381 \text{ g}}{0,029 \text{ g}}$$

$$w(\text{Cu}) = 0,1314 \cdot 100$$

$$w(\text{Cu}) = \mathbf{13,14\%}$$

#### LITERATURNI RAČUN

$$w(\text{Cu}) = \frac{Ar(\text{Cu})}{Mr(\text{uzorka})}$$

$$w(\text{Cu}) = \frac{63,55}{477,85}$$

$$w(\text{Cu}) = 0,1329 \cdot 100$$

$$w(\text{Cu}) = \mathbf{13,29\%}$$

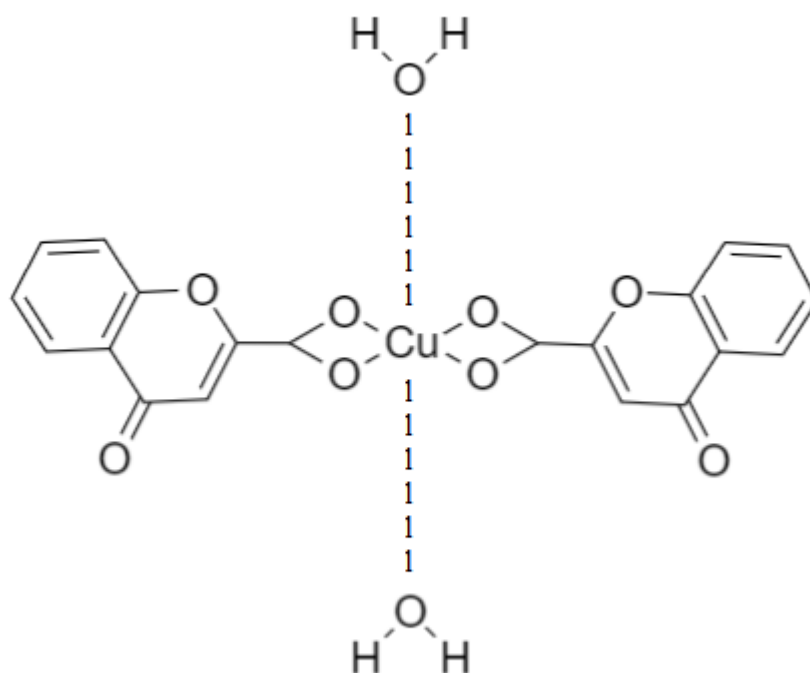
Nakon provedenih elementnih analiza, eksperimentalni su podatci uspoređeni s teorijskim podacima o masenim udjelima pojedinih elemenata spoja u tablici 10. Usporedbom dobivenih rezultata s teorijskim izračunima može se zaključiti da je došlo do nastanka produkta  $[\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  kako je pretpostavljeno te uzimajući u obzir dobivene rezultate, može se nacrtati pretpostavljena strukturna formula kompleksa.

Tablica 10. Usporedba teorijskih s eksperimentalnim podacima o provedenim elementnim analizama dobivenog kompleksa.

	<b>Literaturni izračun</b>	<b>Eksperimentalni izračun</b>
$w(\text{C})$	50,27%	50,16%
$w(\text{H})$	2,94%	2,43%
$w(\text{Cu})$	13,29%	13,14%

#### 4.6. PRETPOSTAVLJENA STRUKTURA

Nakon izvedenih kemijskih analiza prethodno sintetiziranog kompleksa, u ovom slučaju produkta reakcije bakrova(II) acetata i kromon-2-karboksilne kiseline, pretpostavljena je struktura na slici 26. Nastali produkt podvrgnut je termogravimetrijskoj analizi, elementnoj analizi, snimanju FT-IR spektra te jodometrijskom određivanju metala.



Slika 26. Pretpostavljena strukturna formula novosintetiziranog kompleksa  $[\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

## 5. ZAKLJUČAK

Prije izvođenja eksperimentalnog dijela rada pretpostavljeno je da će se ligand vezati na atom metala bidentatno, odnosno za atom dvovalentnog bakra vezat će se dvije molekule liganda u kvadratnoj simetriji preko karboksilne skupine liganda. Teorijski pretpostavljena formula spoja bila je  $[\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , relativne molekulske mase  $477,85 \text{ g mol}^{-1}$  s masenim udjelima:  $w(\text{C}) = 50,27\%$ ,  $w(\text{H}) = 2,96\%$ ,  $w(\text{Cu}) = 13,29\%$ . Eksperimentalni dio rada odvijao se u dvije faze: sinteza i analiza. Sintetizirano je 16 spojeva koji su podvrgnuti kemijskim analizama. Nakon provedenih kemijski analiza (FT-IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza, jodometrijsko određivanje metala i elementna analiza) utvrđeno je da pretpostavljenoj strukturi odgovara produkt reakcije bakrova(II) acetata i kromon-2-karboksilne kiseline. Rezultati kemijskih analiza dali su podatke o masenim udjelima pojedinih elemenata u tom spoju te iznose:  $w(\text{C}) = 50,16\%$ ,  $w(\text{H}) = 2,43\%$ ,  $w(\text{Cu}) = 13,14\%$ . Rezultati masenih udjela elemenata u sintetiziranom spoju približno odgovaraju teorijski pretpostavljenoj strukturi, stoga može se pretpostaviti da je došlo do nastanka pretpostavljenog spoja. Za sinteze su korištene male količine reagensa i otapala te je sav produkt iskorišten za provedene kemijske analize. Prijedlog za budući rad je prekrystalizacija spoja da se dobije monokristal kojeg bi se trebalo podvrgnuti rentgenskoj strukturnoj analizi radi određivanja strukture spoja. Također je potrebno izvršiti analize biološke aktivnosti radi određivanja teorijski mogućih terapijskih učinaka.

## 6. LITERATURA

- [1] D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1979.
- [2] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija I. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1999.
- [4] R. H. Crabtree, The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 4th Ed., J. Wiley&Sons, New Jersey, 2005.
- [5] I. Haiduc and J. J. Zuckerman, Basic Organometallic Chemistry, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [6] J. A. McCleverty, T. J. Meyer, D. E. Fenton, Comprehensive Coordination Chemistry II – From Biology to Nanotechnology 2<sup>nd</sup> Edition, Vol 6, Elsevier, 2005.
- [7] N. Paulić, N. Raos, Review: The Chemistry of Chelates with *N*-alkylated Amino Acids, Journal of Coordination Chemistry, 31, 181-190, 1993.
- [8] A. J. Stevenson, E. I. Ager, M. A. Proctor, D. Škalamera, A. Heaton, D. Brown, B. G. Gabrielli, Mechanism of action of the third generation benzopyrans and evaluation of their broad anti-cancer activity in vitro and in vivo, Scientific Reports, 2018.
- [9] J. R. Casley-Smith, The Benzopyrone Drug sin the Treatment of Lymphoedema (and other High-Protein Oedemas), dostupno na:  
<https://archive.is/20060615151456/http://www.lymphoedema.org.au/bp.html>, 02.06.2019.
- [10] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2741>, 05.06.2019.
- [11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/181620>, 05.06.2019.
- [12] G. J. Brewer, Copper in medicine, Current Opinion in Chemical Biology 7(2):207-12, PubMed, 2003
- [13] Marzano, C., Pellei, M., Tisato, F. and Santini, C., Copper complexes as anticancer agents. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents), 2009., 9(2), pp.185-211

- [14] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [15] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [16] A.W. Coats, J. P. Redfern, Thermogravimetric Analysis: A Review, Analyst, Vol. 88, 1963.
- [17] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principles of instrumental analysis, Brooks/Cole, Belmont Calif, 1998.
- [18] [https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn\\_eng.htm](https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn_eng.htm), 11.06.2019.
- [19] [https://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29\\_tcm18-214833.pdf](https://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf), 11.06.2019.
- [20] G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, VOGEL's TEXTBOOK of Quantitative Chemical Analysis, fifth edition, John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [21] <https://www.perkinelmer.com/product/2400-chns-o-series-ii-system-100v-n2410650>, 02.10.2019.
- [22] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, 6<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc. 2009

## 7. ŽIVOTOPIS

**Dalibor Tatar**

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

**Odjel za kemiju**

Sveučilišni diplomski studij

Cara Hardijana 8/A, 31000 Osijek

### OSOBNI PODATCI:

📍 Matije Gupca 12, 31431 Čepin

✉ tatar.dalibor42@gmail.com

☎ 095/808-3750

Datum i mjesto rođenja: 04.02.1994., Osijek

### OBRAZOVANJE:

**2017. – 2019.** Sveučilišni diplomski studij na Odjelu za kemiju; istraživački smjer, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

**2013. – 2017.** Sveučilišni preddiplomski studij na Odjelu za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

**2008. – 2012.** Medicinska škola u Osijeku, smjer: farmaceutski tehničar

**2000. – 2008.** Osnovna škola Vladimir Nazor, Čepin

### OSTALE AKTIVNOSTI:

**2019./2018./2017.** – sudjelovanje na Festivalu znanosti

**2019./2018.** – predsjednik Studentskog zbora Odjela za kemiju

**2018.** – sudjelovanje na Smotri Sveučilišta J. J. Strossmayera

**2018.** – dobitnik Rektorove nagrade za seminarski rad iz predmeta Fizikalna kemija 2 pod nazivom: „Laseri“

**2018.** – sudjelovanje na 26. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera

Filipović, Nikolina; Brdarić, Jelena; Marković, Berislav; Šantić, Natalija; Tatar, Dalibor: *Adsorption of poly(acrylic) acid onto aluminium oxide and silicon carbide* // 26. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Šibenik, Hrvatska, 2019. str. 137-137

**2018.** – sudjelovanje na 1. Međunarodnoj GREEN konferenciji

Tatar, Dalibor; Filipović, Nikolina; Marković, Berislav; Domaćinović, Magdalena: *Upotreba enzima izoliranih iz voća za biokatalizu industrijskih sinteza* // 1. Međunarodna studentska GREEN konferencija, Osijek, Hrvatska, 2018. str. 27-29

**2018.** – sudjelovanje na 5. Simpoziju studenata kemičara

Brdarić, Jelena; Filipović, Nikolina; Marković, Berislav; Šantić, Natalija; Tatar, Dalibor; Popović, Zora: *Priprava kompleksnih spojeva bakra i vanadija s hidroksipironima* // 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2018. str. 45-46

**2018.** – sudjelovanje na Međunarodnom znanstveno-stručnom skupu 17. Ružičkine dani

Brdarić, Jelena; Filipović, Nikolina; Marković, Berislav; Šantić, Natalija; Tatar, Dalibor: *Adsorpcija hidrofилно modificiranih silikona na oksidnim nanočesticama* // Međunarodni znanstveno-stručni skup 17. Ružičkine dani, Vukovar, Hrvatska, 2018. str. 22-22

**2018./2017.** – sudjelovanje na Danima otvorenih vrata Odjela za kemiju