

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Maja Barešić

Templatna sinteza

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: dr.sc. Tomislav Balić

Osijek, 2014. godina

SAŽETAK

Makrociklički spojevi postaju vrlo važni spojevi za istraživanje u koordinacijskoj kemiji. Njihova priprema je ono što predstavlja najveći problem. Templatna sinteza se koristi kao jedan od vrlo uspješnih načina sinteze makrocikličkih spojeva. U ovom radu je templatnom sintezom dobiven niklov i bakrov makrociklički kompleks.

KLJUČNE RIJEČI

makrociklički spoj, templatna sinteza, niklov kompleks, bakrov kompleks

ABSTRACT

Macrocyclic compounds become very important for research in the development of coordination chemistry. The preparation of these compounds represents the biggest problem. Template synthesis is used as one of the most successful ways of synthesis of macrocyclic compounds. In this final paper with template synthesis prepared nickel and copper macrocyclic compounds.

KEY WORDS

macrocyclic compound, template synthesis, nickel compounds, copper compounds

Sadržaj

1. Makrociklički spoj.....	2
2. Templatna sinteza.....	3
2.1. Templatna sinteza dva otvoreno lančana reaktanta	5
2.2. Prednosti templatne sinteze	6
2.3. Nedostaci templatne sinteze	6
3. Metalni ion	7
4. Eksperimentalni dio.....	8
4.1. Priprema niklovog makrocikličkog kompleksa.....	9
4.2. Priprema bakrovog makrocikličkog kompleksa.....	10
4.3. Instrumentalne metode	11
5. Rezultati i rasprava.....	12
5.1. Rezultati termičke analize Ni i Cu kompleksa	12
5.2. Rezultati IR spektroskopije	17
ZAKLJUČAK	21
POPIS LITERATURE	22

UVOD

Makrociklički spojevi, u novije vrijeme, postaju sve važniji za istraživanje i razvoj koordinacijske kemije. Sama sinteza makrocikličkih spojeva je vrlo važna za pripremu istih makrocikličkih spojeva. Templatna sinteza postaje značajna u koordinacijskoj kemiji od 1963. godine kada ju je predstavio Daryle Busch. Danas se templatna sinteza koristi kao metoda za sintezu makrocikličkih spojeva. U ovom radu je korištena templatna sinteza kao metoda za sintezu niklovog i bakrovog makrocikličkog kompleksa.

U prvom dijelu je dana definicija što je makrociklički spoj, koji spojevi pripadaju, a koji ne pripadaju makrociklima.

U drugom dijelu je objašnjena templatna sinteza, templatna sinteza dva otvoreno lančana reaktanta te prednosti i nedostaci opisane metode.

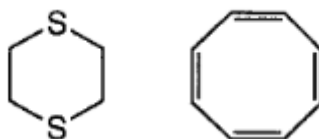
U trećem dijelu je prikazan metalni ion i koji se kemijski elementi najčešće koriste kao metalni ioni u kompleksnim spojevima.

U četvrtom dijelu je eksperimentalni prikaz ovog rada.

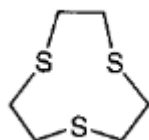
U petom dijelu se nalaze rezultati i rasprava.

1. Makrociklički spoj

Makrocikl je kružna molekula s tri ili više potencijalno donorskih atoma u prstenu počevši od devet atoma pa nadalje. Ovakvu definiciju makrocikala je predložio Melson. Definicija ističe svojstva liganda da se veže na metal te ugrađuje metal u sredinu vezne šupljine. Ne ubrajaju se svi spojevi u makrocikličke spojeve. Spojevi kao što su 1,4-ditian i ciklooktatraen (slika 1.) se ne smatraju makrocikličkim spojevima, dok se 1,4,7-tritiaciklononan ubraja (slika 2.). Makrociklički spojevi imaju trivijalna imena zbog predugih naziva prema IUPACU [1].



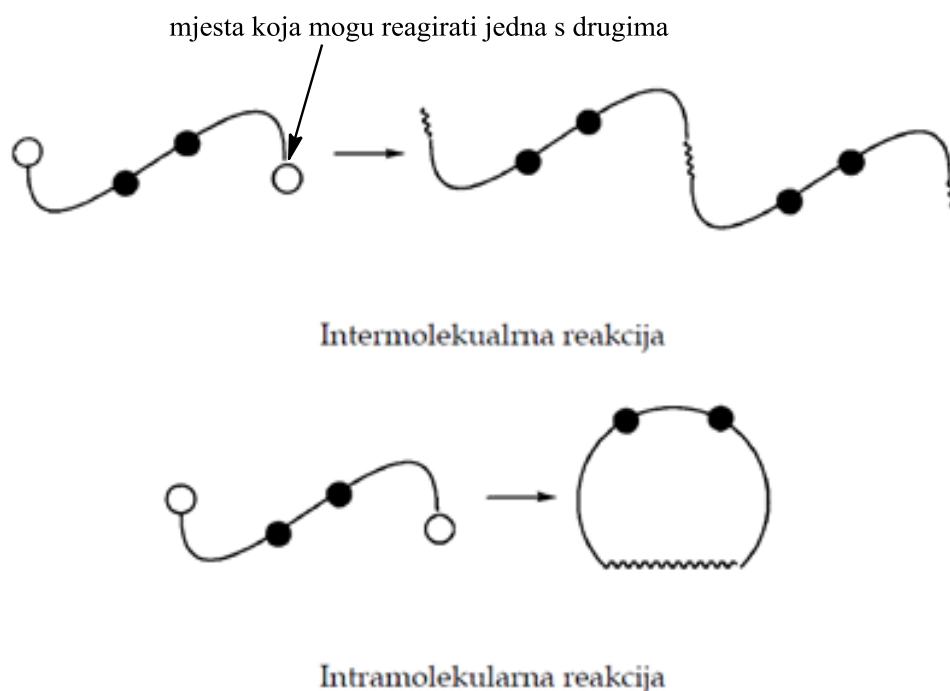
Slika 1. 1,4-ditian i ciklooktatraen – spojevi koji ne pripadaju makrociklima



Slika 2. 1,4,7-tritiaciklononan – makrociklički spoj

2. Templatna sinteza

Priprava velikih makrocikličkih spojeva predstavlja problem već godinama. Problem se javlja vezano za usmjeravanje reaktivnih mjesta na način da daju intramolekularne (cikličke), a ne intermolekularne (acikličke) produkte [1]. Zbog nepovoljne reakcijske entropije te zbog male vjerojatnosti da će se dva kraja lanca približiti i stvoriti ciklički spoj, intermolekularne reakcije imaju prednost pred intramolekularnim. Intermolekularne reakcije dovode do stvaranja oligomera i polimera. Intramolekularne reakcije dovode do stvaranja cikličkih spojeva [3].



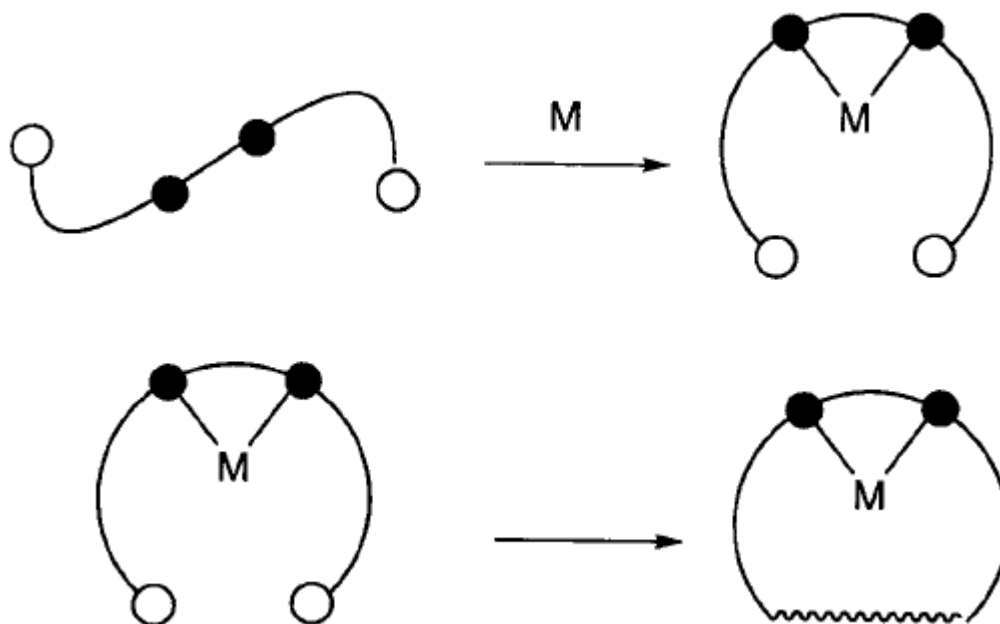
Slika 3. Intermolekularna i intramolekularna reakcija

Kako bi se izbjegle nepoželjne intermolekularne reakcije i stvaranje nepoželjnih produkata, sinteza se odvija u uvjetima umjerenog do velikog razrjeđenja. Moguće je da se miligrami reaktanata otapaju u litrama otapala. Osim što se javlja ograničenje na čistoću

reaktanta i otapala, javlja se i problem s obzirom na to da su mnogi prekursori osjetljivi na vodu [2]. Reakcije gdje u razrjeđenju s 0,1 mmol spoja u jednoj litri otapala, zahtijeva samo 1,8 mg vode za potpuno razaranje reaktanta. To odgovara 0,0002 % vode u otapalu [1].

Templatna sinteza kao metoda počela se razvijati tijekom 1960-tih godina [2]. Sam naziv templatna se koristi od 1964. godine [3]. Templatna sinteza je jedan od načina dobivanja makrocikličkog spoja. Templatna sinteza je povezana s konformacijom reaktanata i reaktivnim mjestima te smještanje donornih atoma omogućuje metalnom ionu nadzor [1]. Metalni ion je templat oko kojeg se formira makrociklički spoj [3].

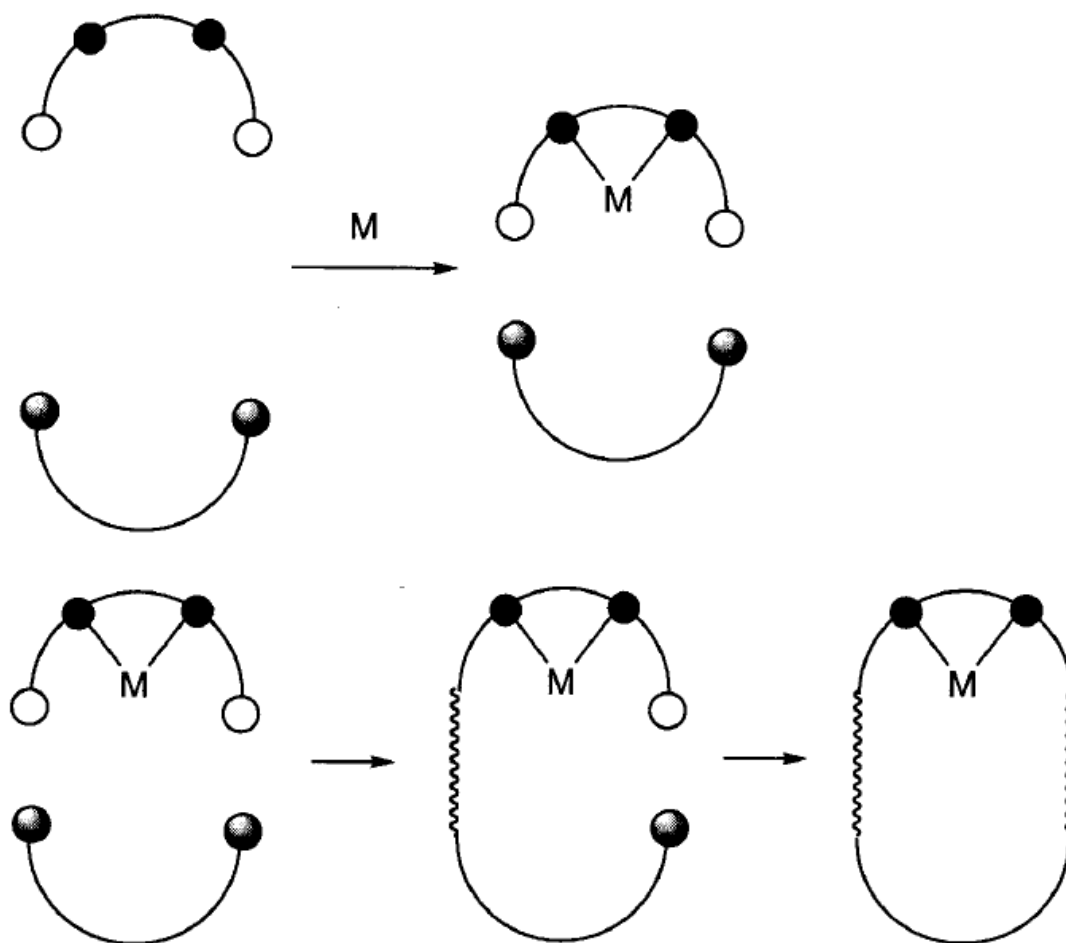
Na slici 4. je prikazan način templatne ciklizacije metalnim ionom. Donorni atomi se vežu na metalni ion. Ako se povežu na način kelata, reaktivna mjesta se nalaze blizu jedan drugome i postoji velika vjerojatnost da će nastati intramolekularna reakcija koja će dati makrociklički produkt. Makrociklički produkt nastaje kao metalni kompleks [1].



Slika 4. *Templatna ciklizacija metalnim ionom*

2.1. Templatna sinteza dva otvoreno lančana reaktanta

Templatna sinteza dva otvorena lančana reaktanta ne obuhvaća samo jedan organski spoj i jedan metalni ion. One obuhvaćaju dva reaktanta koja imaju komplementarna reaktivna mjesta. U neusmjereoju reakciji bi nastao polimer kao produkt, ali koordiniranjem na metalni atom reaktivna mjesta se postave tako da mogu reagirati s drugim organskim spojem (slika 5.) [1].



Slika 5. Templatna sinteza dva otvoreno lančana reaktanta

2.2. Prednosti templatne sinteze

Velika prednost je sintetska korist metalom upravljane ciklizacijske reakcije. Prednosti su i to što metalni kompleksi nastaju izravno iz templatnih reakcija, nema potreba za umetanjem metala nakon pripremljenog liganda, makrociklički spojevi mogu nastati iz molekula koje se ne mogu izolirati bez da sadrže metal. Visoko razrjeđivanje, ograničenje na čistoću reaktanta i otapala su smanjena. Iskorištenja mogu biti vrlo dobra. Može se postići, u mnogim reakcijama, visok stupanj stereo- i regiospecifičnosti [1,2].

2.3. Nedostaci templatne sinteze

Uz sve prednosti, javljaju se i određeni nedostaci. Najvažniji nedostatak je da se ne mogu svi metalni ioni koristiti kao templati. U nekim reakcijama se ne može pronaći podesni metalni ion. Ako se treba doći do slobodnog liganda, to može predstavljati problem jer se metalni ion teško uklanja iz kompleksa. Stehiometrija reakcija nije uvijek očekivana ili nastaju produkti koje je usmjeravao metal [1,2]. Ipak, više je prednosti nego nedostataka templatne sinteze jer je jedan veliki broj makrocikličkih spojeva nastao upravo templatnom sintezom.

3. Metalni ion

Kako je već prethodno rečeno, ne mogu svi metalni ioni biti templati [3]. Koordinacijski kemičari biraju metalne ione prema HSAB pravilu [2]. Meki metalni ioni se koriste za meke donorske atome, a tvrdi metalni ioni za tvrde donore. Alkalijski metali su tvrdi atomi te se oni koriste za pripremu krunastih etera i liganada koji sadrže kisikove atome. Atomi prijelaznih metala su meki atomi te se koriste s mekim ligandima koji sadrže dušikove i sumporove atome. Najčešće korišteni metalni ion je nikal(II) ion [3]. Sama veličina vezne šupljine unutar makrocikličkog liganda je dobro mjerilo za izbor dobrog metalnog iona [2]. Na stehiometriju reakcije mogu nadalje utjecati i veličina i konformacija makrocikličkog prstena, vodikove veze te mnogi drugi čimbenici [3].

4. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio ovog završnog rada bavi se pripremom niklovog i bakrovog makrocikličkog kompleksa templatnom sintezom.

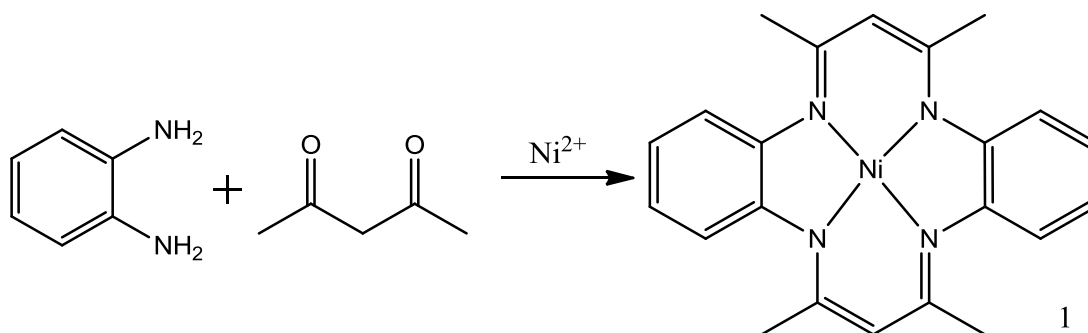
Kemikalije korištene pri izradi završnog rada su:

Niklov (II) acetat tetrahidrat $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
o-fenilendiamin
butan-1-ol
penta-2,4-dion
metanol
Bakrov (II) acetat tetrahidrat $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.1. Priprema niklovog makrocikličkog kompleksa

2 g niklova (II) acetata tetrahidrata $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 1,73 g o-fenilendiamina se zagrijava u tikvici s okruglim dnom. Niklov acetat tetrahidrat je zelene boje dok su kristali o-fenilendiamina smeđe boje. Ulije se 30 mL butan-1-ola i 1,7 mL penta-1,4-diona. Otopina se refluksira pri $200\text{ }^\circ\text{C}$ dva sata. Zagrijavanjem otopine, mijenja se boja iz smečkasto-crvene preko zelenkasto-smeđe do tamno zelene. Početna zelena boja se javlja zbog $[\text{Ni}(o\text{-(H}_2\text{N)C}_6\text{H}_4)_3]^{2+}$ kompleksa. Na površini se pojavljuju mjehurići vode. Butan-1-ol se dodaje kako bi se uklonila voda. Voda će ispariti jer butan-1-ol ima više vrelište te voda isparava.

Nakon refluksiranja, otopina se hladi u ledenoj kupelji. Ulije se 30 mL metanola i ostavi da se hladi još 20 minuta. Otopina se odfiltrira preko Bücherova lijevka uz dodavanje još 30 mL metanola. Nastaju zeleni kristali niklovog makrocikličkog kompleksa 1[4].



Slika 6. *Sinteza niklovog makrocikličkog kompleksa*

4.2. Priprema bakrovog makrocikličkog kompleksa

1,6 g bakrovog (II) acetata tetrahidrata $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 1,73 g *o*-fenilendiamina se zagrijava u tikvici s okruglim dnom. Bakrov acetat tetrahidrat je zeleno-plave boje dok su kristali *o*-fenilendiamina smeđe boje. Ulije se 30 mL butan-1-ola i 1,7 mL penta-1,4-diona. Otopina se refluksira pri 200 °C dva sata. Otopina mijenja boje iz ljubičasto-crvene preko zeleno-smeđe do tamno zelene boje. Na površini se pojavljuju mjehurići vode.

Nakon refluksiranja, otopina se hladi u ledenoj kupelji. Ulije se 60 mL metanola i ostavi da se hladi još 20 minuta. Otopina se odfiltrira preko Bücherova lijevka. Nastaju crni kristali bakrovog makrocikličkog kompleksa.

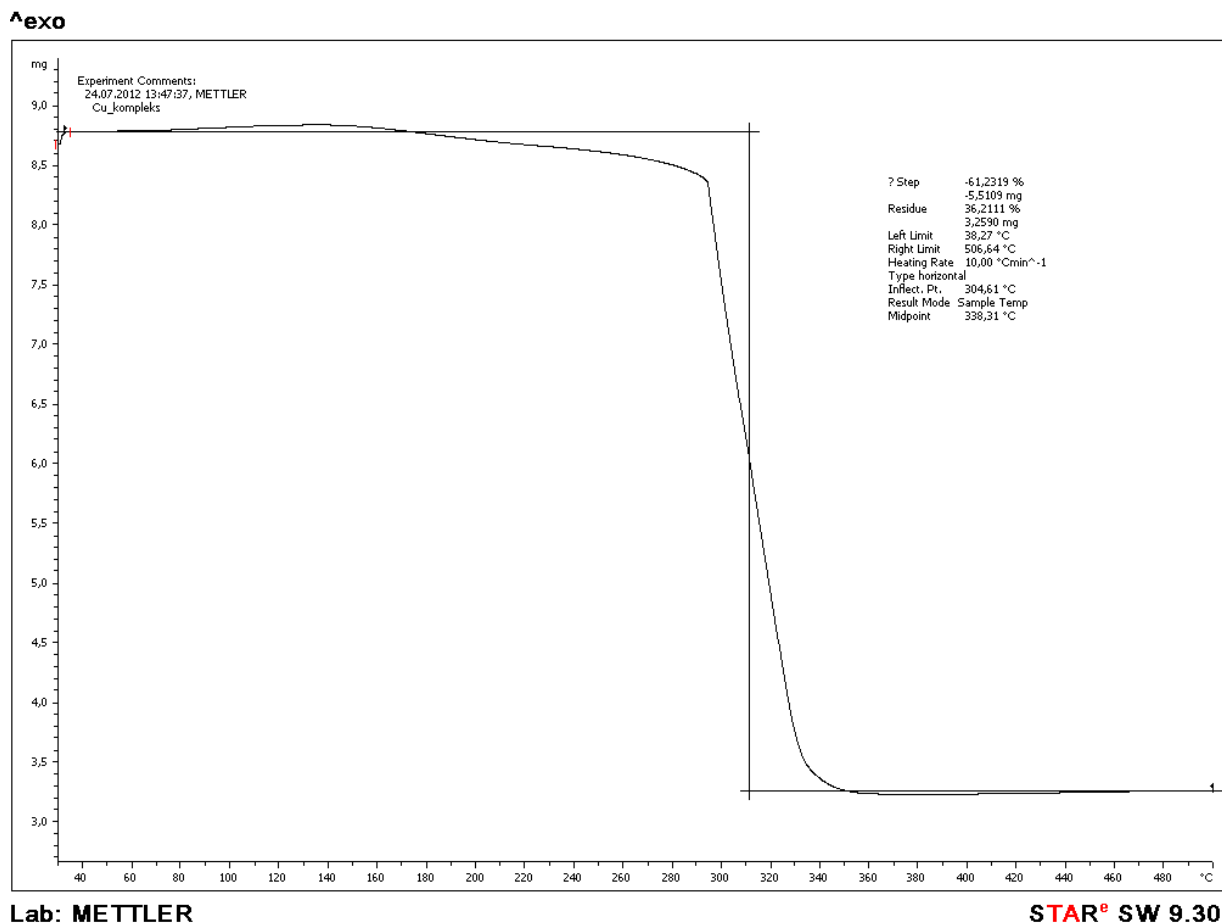
4.3. Instrumentalne metode

Infra crveni (infra red - IR) spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} , tehnikom KBr pastile. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

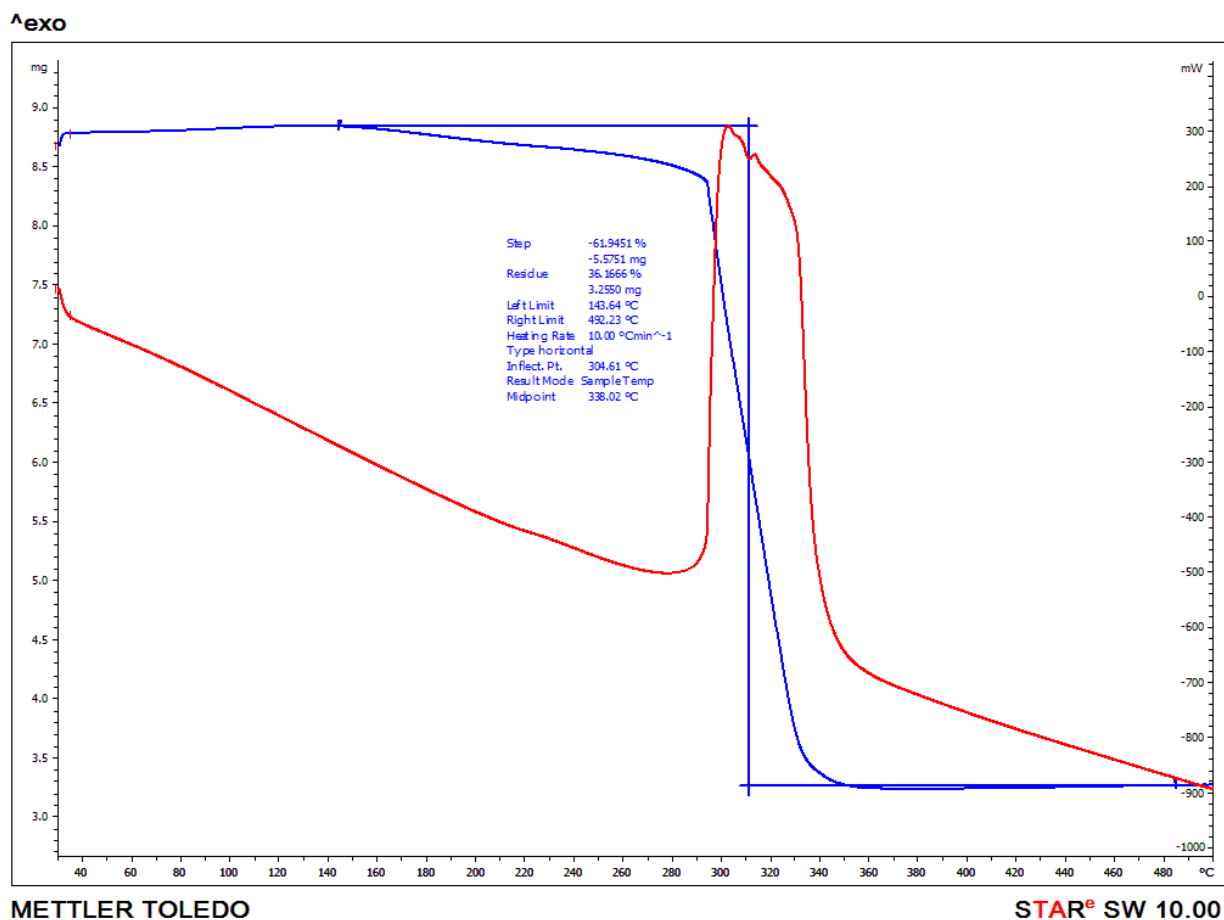
Termička ispitivanja priređenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo. Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STAR^e Software 9.30 i 10.0.

5. Rezultati i rasprava

5.1. Rezultati termičke analize Ni i Cu kompleksa



Slika 7. TG krivulja bakrovog makrocikličkog kompleksa



Slika 8. TG (plavo) i DSC (crveno) krivulje bakrovog makrocikličkog kompleksa

Na osnovi dobivenih rezultata, slijedi izračun količine metala (bakra) u makrocikličkom kompleksu.

Račun TG:

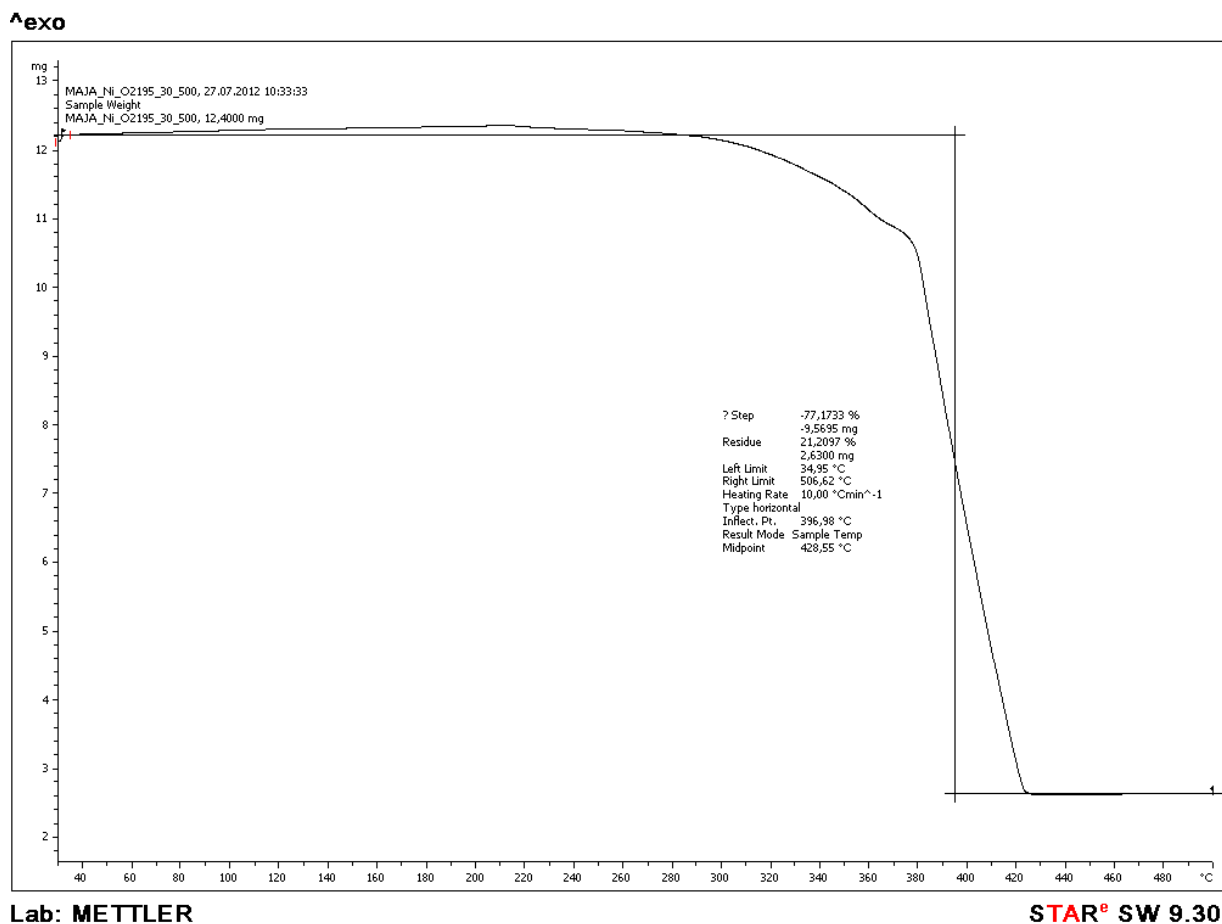
Cu-kompleks

$$m \text{ (ukupna uzorka)} = 5,5751 \text{ mg} + 3,255 \text{ mg} = 8,8301 \text{ mg}$$

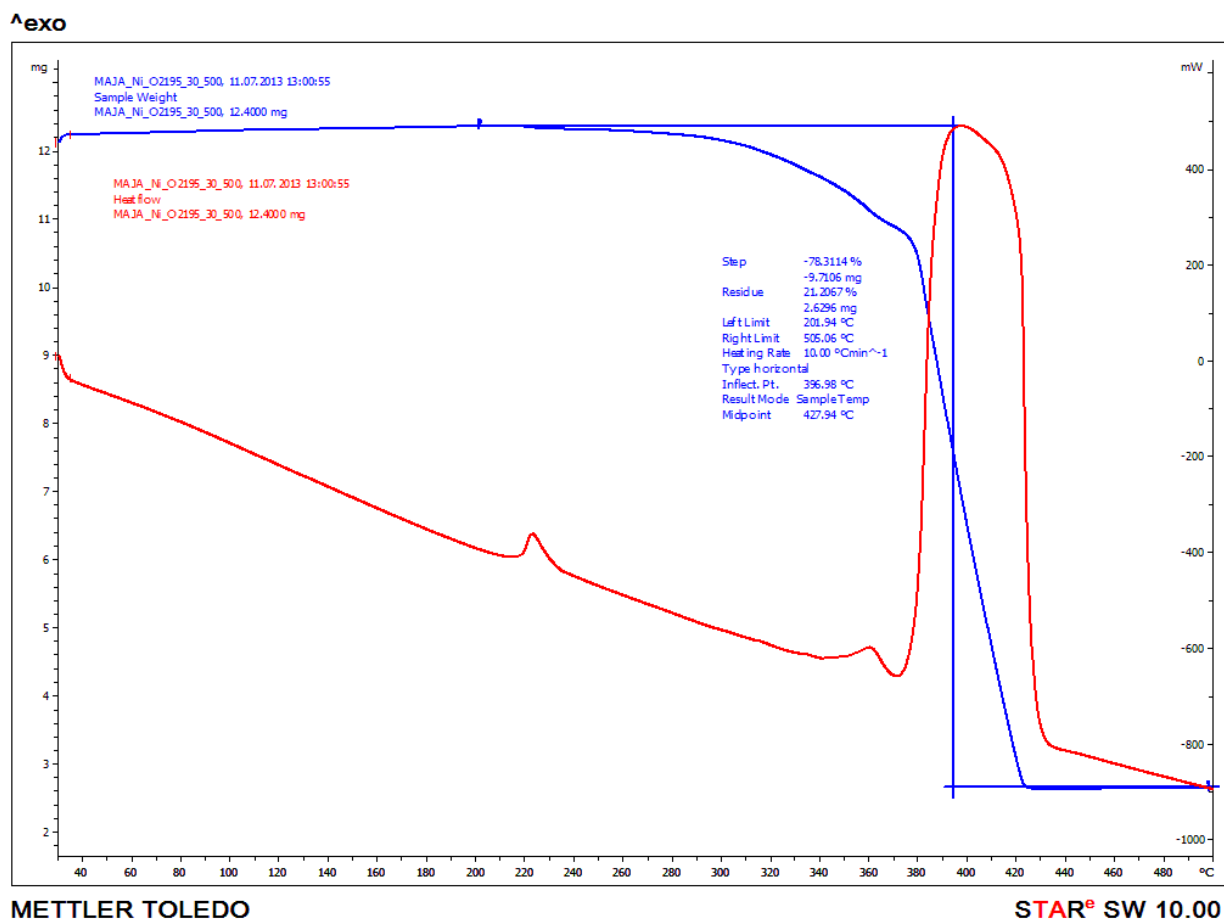
$$\% \text{ (udio bakra i bakrovih oksida)} = \frac{m \text{ (početna)}}{m \text{ (ukupna)}} = \frac{3,255}{8,8301} = 0,3686 * 100 \% = 36,86 \%$$

Postotak od 61,94 % pokazuje gubitak mase, što znači da dolazi do kontinuiranog raspada kompleksa (odlazak molekula liganada) tj. udio liganada.

Gubitak mase odgovara teorijskoj vrijednosti masenog udjela bakra i bakrovih oksida u spoju, 36,16 % dobiveno je eksperimentalno, a računski je to 36,86 %. Prema teoriji udio bakra u spoju iznosi 15,5 %.



Slika 9. TG krivulja niklovog makrocikličkog kompleksa



Slika 10. TG (plavo) i DSC (crveno) krivulje niklovog makrocikličkog kompleksa

Na osnovi dobivenih rezultata, slijedi izračun količine metala (nikla) u makrocikličkom kompleksu.

Račun TG:

Ni-kompleks:

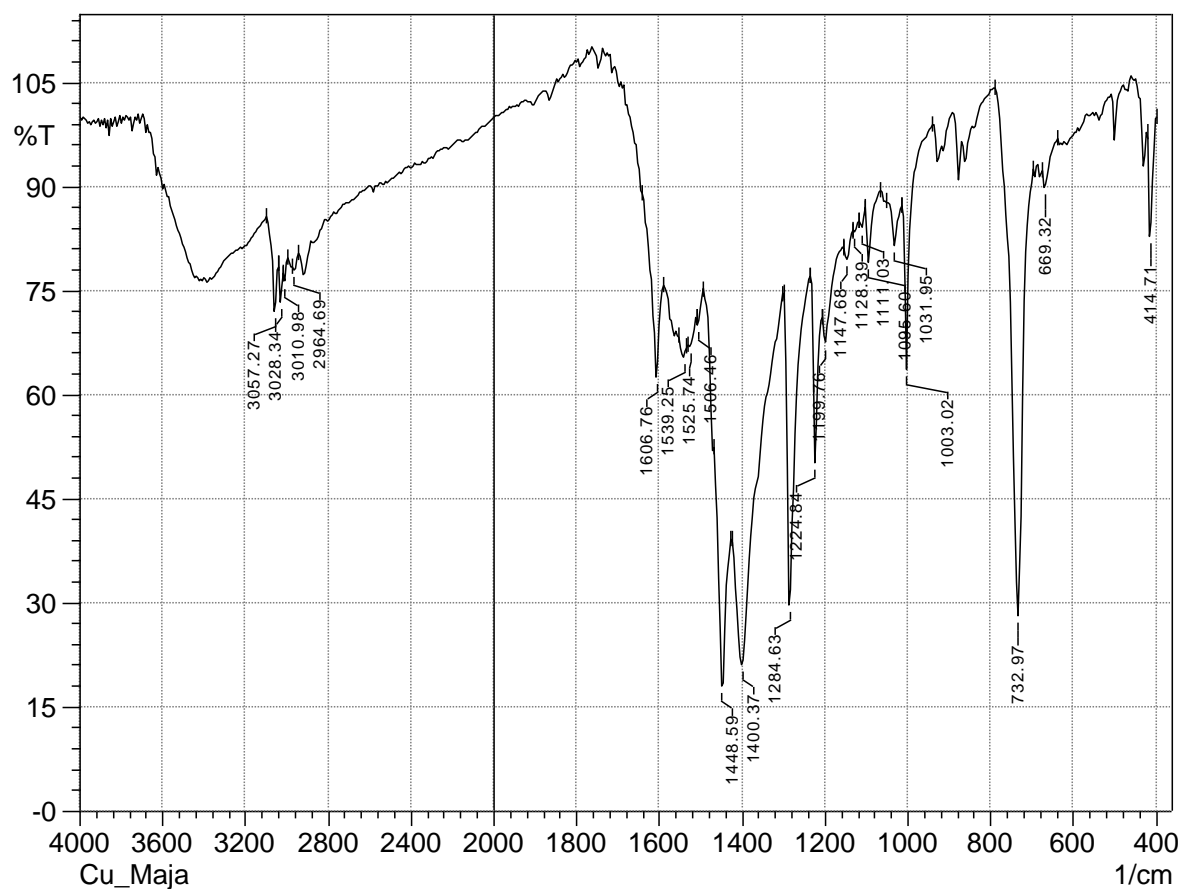
$$m \text{ (ukupna uzorka)} = 9,7106 \text{ mg} + 2,6296 \text{ mg} = 12,3402 \text{ mg}$$

$$\% \text{ (udio nikla i niklovih oksida)} = \frac{m \text{ (početna)}}{m \text{ (ukupna)}} = \frac{2,6296}{12,3402} = 0,2130 * 100 \% = 21,3 \%$$

Postotak od 78,31 % pokazuje gubitak mase, što znači da dolazi do kontinuiranog raspada kompleksa (odlazak molekula liganada) tj. udio liganda.

Gubitak mase odgovara teorijskoj vrijednosti masenog udjela nikla i niklovih oksida u spoju, 21,2% dobiveno je eksperimentalno, a računski je to 21,3 %. Prema teoriji udio nikla u spoju iznosi 14,86 %.

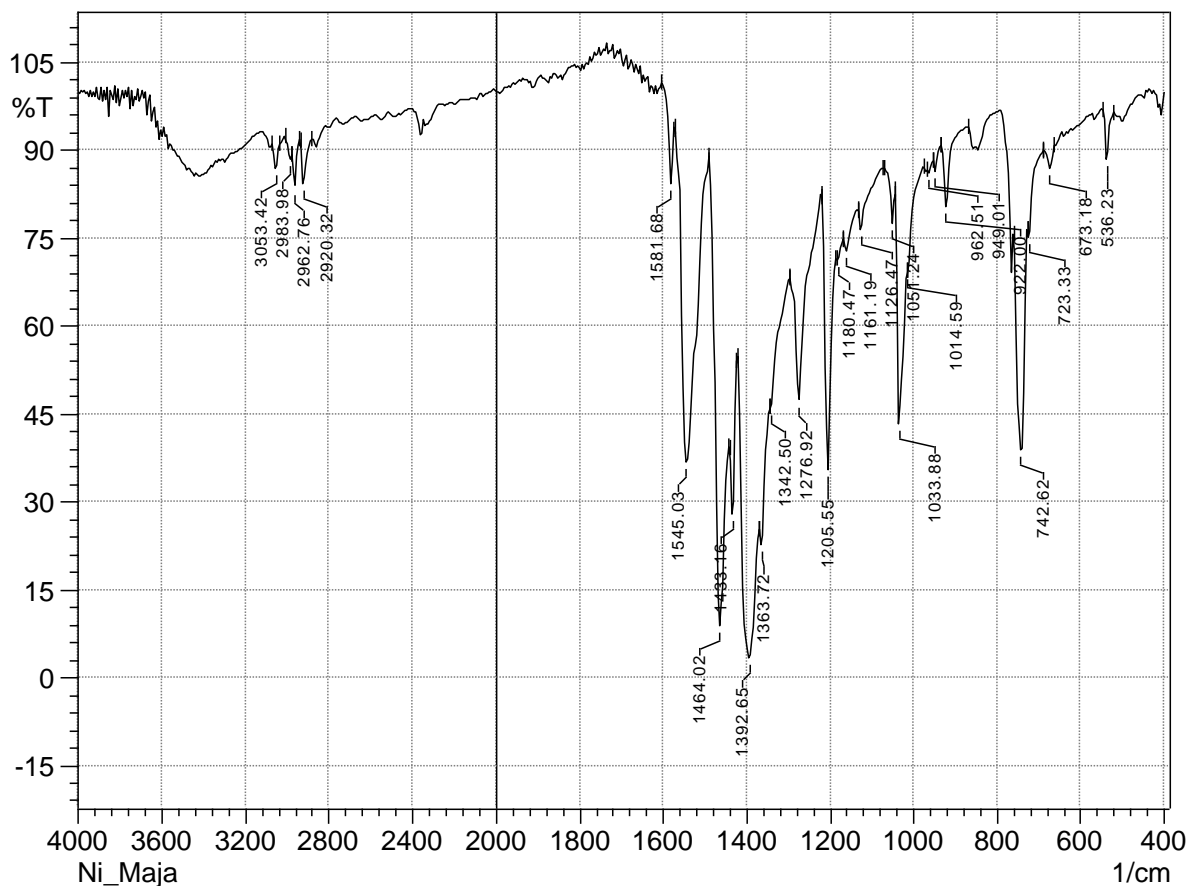
5.2. Rezultati IR spektroskopije



Slika 11. IR spektar bakrovog kompleksa

Analizom IR-spektra vidljivo je da ovaj kompleks nema koordiniranu molekulu vode. Maksimum pri valnoj duljini između 3600 i 3200 cm⁻¹ javlja se zbog vlage koja se nalazi u uzorku ili KBr-u prilikom snimanja. Maksimumi između 3200 i 2800 cm⁻¹ potječe od istezanja metilne veze molekula liganada. Maksimum pri 1606 cm⁻¹ pripisan je C=N isteznoj vibraciji. U spektru se uočava maksimum pri 414,71 cm⁻¹ što se može tumačiti kao Cu-N istezna vibracija.

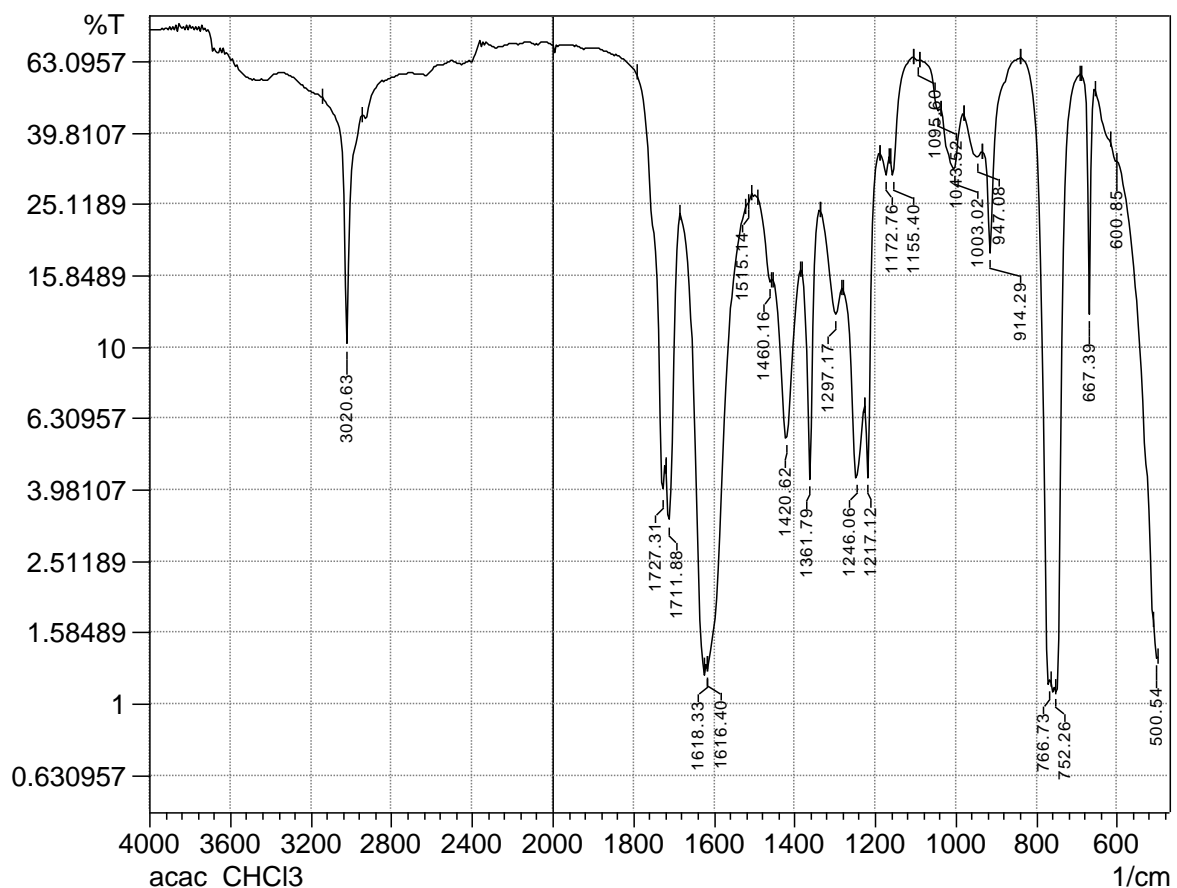
Karakterizacija ovog spoja na temelju IR i TGA rezultata pokazuje kako kompleks nema koordiniranu vodu, voda koja je eventualno zamijećena u IR spektru javlja se zbog vlažnosti uzorka. Gubitak mase prilikom zagrijavanja spoja odgovara strukturi spoja predviđenoj na temelju obrade IR spektra.



Slika 12. IR spektar niklovog kompleksa

Zbog prisutnosti vlage koja se nalazi u uzorku ili KBr-u tijekom snimanja javlja se maksimum pri valnoj duljini između 3600 – 3200 cm^{-1} . Maksimumi između 3200 i 2800 cm^{-1} potječu od istezanja metilne veze molekula liganada. Maksimum pri 1545 cm^{-1} pripisan je C=N isteznoj vibraciji. Također, u spektru se uočava maksimum vrlo slabog intenziteta pri 536,23 cm^{-1} što se može tumačiti kao Ni-N istezna vibracija. Važno je napomenuti da se u ovim spektrima ne pojavljuju maksimumi karakteristični za keto skupinu acetilacetona što znači da je došlo do kondenzacijske reakcije acetilacetona i o-fenilendiamina.

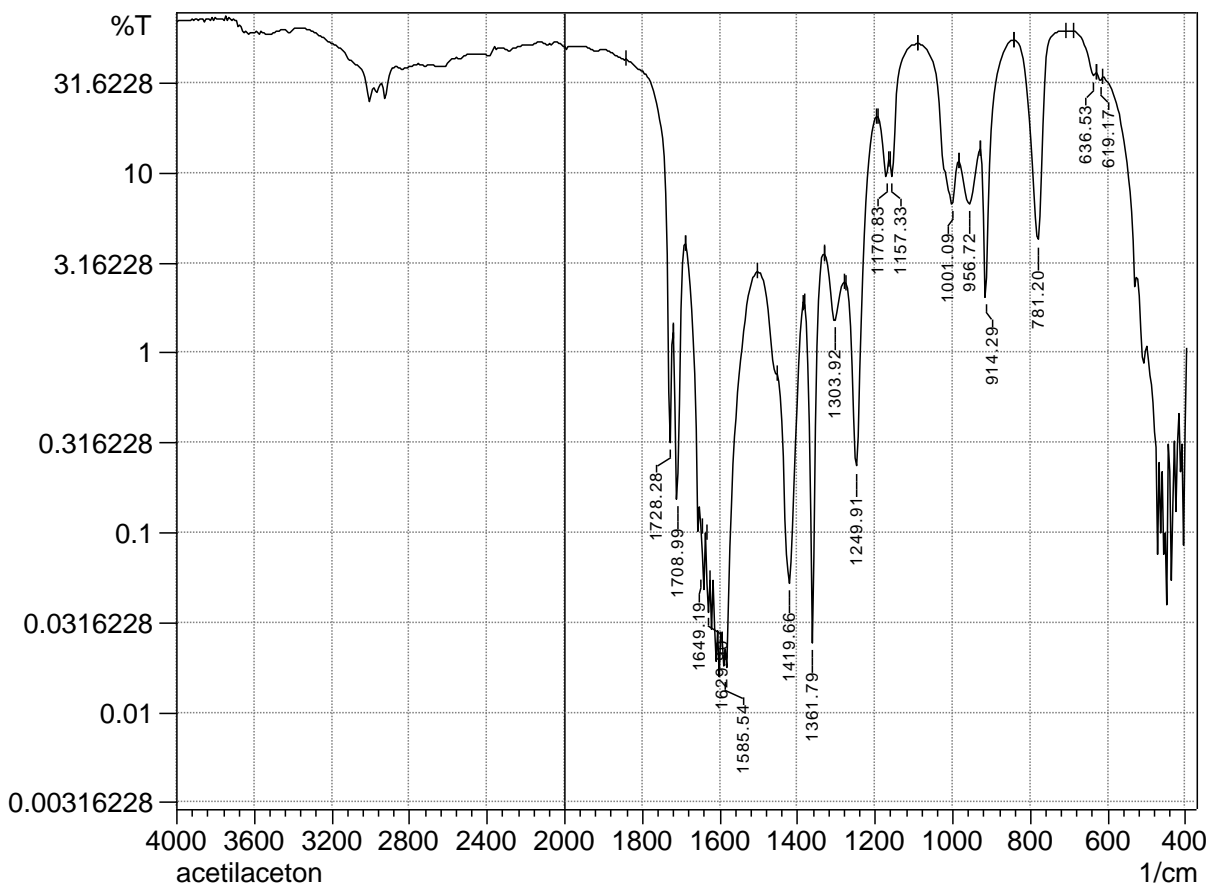
Karakterizacija ovog spoja na temelju IR i TGA rezultata pokazuje kako kompleks nema koordiniranu vodu, voda koja je eventualno zamijećena u IR spektru javlja se zbog vlažnosti uzorka. Gubitak mase prilikom zagrijavanja spoja odgovara strukturi spoja predviđenoj na temelju obrade IR spektra.



Slika 13. IR spektar acetilacetona u $CHCl_3$

Maksimum pri valnoj duljini od 3020 cm^{-1} je OH-istezanje koje potječe od enolne forme acetilacetona. Enolni oblik karakteriziraju široka vrpca jakog intenziteta u području 1650-

1585 cm^{-1} i široka vrpca slabog intenziteta u području 3000-2700 cm^{-1} , ta vrpca potječe od istezanja –OH skupine prisutne kod enolnog oblika.



Slika 14. IR spektar acetilacetona

U IR spektru acetilacetona zbog istovremenog postojanja keto i enolnog oblika pojavljuju se različite vibracijske vrpce obiju formi. Pik pri 1728,28 cm^{-1} karakterizira dva apsorpcijska maksimuma koja dolaze od C=O veze dviju keto skupina (keto oblik). Druga karakteristična vrpca srednjeg intenziteta javlja se u području 1300-1100 cm^{-1} , ona potječe od –C-C- istezanja, te deformacija C(C=O)c skupine.

ZAKLJUČAK

Makrociklički spojevi važni u koordinacijskoj kemiji. Prepoznavanje ili imenovanje ili razvrstavanje makrocikličkih spojeva nije problem, ali ono što predstavlja problem je njihova sinteza. Jedan od načina sinteze makrocikličkih spojeva je i templatna sinteza. Templatna sinteza se koristi od 1963. godine. Templatnom sintezom se pripremaju različiti makrociklički kompleksi s metalnim ionima. U ovom radu je templatnom sintezom pripremljen niklov i bakrov makrociklički kompleks. Termička analiza i IR spektri tu i dokazuju.

POPIS LITERATURE

1. E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
2. B. Kaitner, D. Cinčić, *Metali i ligantna reaktivnost*, dostupno na Internetu: ftp://prelog.chem.pmf.hr/pub/kaitner/Metali%20i%20ligantna%20reaktivnost/6_Prstenasti%20ligandi%20i%20templatni%20u%20C4%8Dinak.pdf (Zadnji puta pregledano 1.9.2014.)
3. N.V.Gerbeleu, V.B.Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, New York, 1999.
4. M. R. Ghadiri, C. Soares, C. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 825-831