

# Ekstrakcija metalnih kationa s poroznim oksa-aza makrocikličkim spojevima

---

Zajkić, Hana

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*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:182:277289>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Hana Zajkić

Ekstrakcija metalnih kationa s poroznim oksa-aza  
makrocikličkim spojevima

Diplomski rad

Osijek, 2022.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Hana Zajkić

Ekstrakcija metalnih kationa s poroznim oksa-aza  
makrocikličkim spojevima

Diplomski rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2022.

*Prvenstveno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Tomislavu Baliću na iskazanom povjerenju, svakom savjetu, volji i prilici da pod njegovim mentorstvom izradim ovaj diplomski rad.*

*Zahvaljujem se najbližima jer su uvijek vjerovali u mene i ohrabivali me onda kada to sama nisam mogla.*

*Najveće hvala mojim roditeljima koji su uvijek bili uz mene, na svojoj podršci i razumijevanju kako za vrijeme cijelog studiranja tako i u životu.*

*Od srca, Hana*

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek****Odjel za kemiju****Diplomski studij kemije****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija****Ekstrakcija metalnih kationa s poroznim oksa-aza makrocikličkim spojevima**

Hana Zajkić

**Rad je izrađen na:** Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić**Sažetak**

Makrociklički spojevi definiraju se kao makromolekule cikličke strukture ili ciklički dio makromolekule. Ovi spojevi mogu se promatrati kao polidentatni ligandi čiji strukturni „okvir“ gradi minimalno 9 atoma od kojih je najmanje 3 potencijalno donorskih atoma. Za raširenost primjene makrocikličkih Schiffovih baza u ulozi liganda, zaslužna je jednostavna metoda sinteze. U ovome radu opisana je sinteza i karakterizacija Schiffove baze ( pDo5 = 1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25 – tetraen ) i reducirana Schiffova baza pDo5R (1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta). Dobiveni produkti okarakterizirani su FT-IR i NMR spektroskopijom te je ispitana ekstrakcija metalnih kationa iz vodenih otopina. Provedena je ekstrakcija metalnih kationa, a korišteno je 12 metalnih soli: Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O). Rezultati su pokazali selektivnu ekstrakciju Cu<sup>2+</sup> korištenjem pDo5 spoja te izvrsnu ekstrakciju Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup> i Fe<sup>3+</sup> kationa pomoću spoja pDo5R.

**Diplomski rad obuhvaća:** 39 stranica, 24 slike, 11 tablica i 26 literaturnih navoda**Jezik izvornika:** hrvatski**Ključne riječi:** Schiffova baza/ makrociklički spojevi/ redukcija/ metalni kationi/ ekstrakcija**Rad prihvaćen:** 28. lipnja 2022.**Stručno povjerenstvo:**

1. doc. dr. sc. Martina Šrajer Gajdošik, predsjednica
2. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, članica
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, zamjena člana

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Department of Chemistry**  
**Graduate Study of Chemistry**  
**Scientific Area: Natural Sciences**  
**Scientific Field: Chemistry**

**Extraction of metal cations with porous oxo-aza macrocyclic compounds**

Hana Zajkić

**Thesis completed at:** Department of Chemistry, J. J. Strossmayer University of Osijek

**Supervisor:** Associate prof. Tomislav Balić, PhD

**Abstract**

Macrocyclic compounds are defined as macromolecules with cyclic structure or the cyclic part of the macromolecule. These compounds can also be considered as polydentate ligands whose structural frame is built from minimally 9 atoms, of which at least 3 are potentially donor atoms. The widespread use of macrocyclic Schiff bases in a role of a ligand is due to a simple synthesis method. This paper describes the synthesis and characterization of Schiff's base (pDo5 = 1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25 – tetraen) and reduced Schiff base pDo5R (1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta). The obtained products were characterized by FT-IR and NMR spectroscopy and the extraction of metal cations from aqueous solutions was investigated. The extraction of metal cations was carried out, and 12 metal salts were used: Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O). The results showed selective Cu<sup>2+</sup> extraction using the pDo5 compound and excellent extraction of Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> cation using the pDo5R compound.

**Thesis includes:** 39 pages, 24 figures, 11 tables and 26 references

**Original in:** Croatian

**Key words:** Schiff base/ macrocyclic compounds/ reduction/ metal cations/ extraction

**Thesis accepted:** June 29, 2022.

**Reviewers:**

1. Assist. prof. Martina Šrajer Gajdošik, PhD
2. Associate prof. Tomislav Balić, PhD
3. Associate prof. Martina Medvidović-Kosanović, PhD
4. Assist. prof. Olivera Galović, PhD

**Thesis deposited in:** Department of Chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Makrociklički spojevi.....	2
2.1.1. Makrociklički efekt .....	4
2.1.2. Čimbenici koji utječu na konstantu stabilnosti .....	5
2.2. Makrocikličke Schiffove baze.....	6
2.2.1. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza .....	7
2.2.1.1. Reduktivna aminacija .....	8
2.2.1.2. Reduktivna aminacija Schiffovih baza .....	8
2.2.1.3. Redukcija Schiffovih baza .....	10
2.2.1.4. Redukcija Schiffovih baza uz NaBH <sub>4</sub> .....	11
2.3. EKSTRAKCIJA .....	11
2.3.1. Ekstrakcija tekuće-tekuće.....	12
2.4. Instrumentalne metode .....	14
2.4.1. UV-VIS spektroskopija .....	14
2.4.2. Nuklearna magnetna rezonancija (NMR).....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
3.1. Instrumentalne analize.....	16
3.2. Priprava dialdehida (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd).....	16
3.3. Priprava makrocikličkog spoja pDo5 (1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta- 1,6,20,25 – tetraen) .....	18
3.4. Redukcija pDo5 u sekundarni amin (pDo5R = 1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta) ....	19
3.5. Ekstakcija metalnih kationa .....	21
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
4.1. FT-IR spektroskopija.....	23
4.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) .....	27
4.3. Ekstrakcija metalnih kationa .....	28
5. ZAKLJUČAK .....	36
6. LITERATURNI IZVORI .....	37
7. ŽIVOTOPIS.....	39

# 1. UVOD

Razvojem novih intradisciplinarnih područja kemije, povezuju se anorganska i organska kemija, naočigled dvije suprotne grane kemije. Supramolekulska kemija jedno je od tih područja, a blisko je povezana s makrocikličkim spojevima. Od samog otkrića, makrociklički spojevi pobudili su interes znanstvenika za daljnje istraživanje. Makrociklički spojevi definiraju se kao makromolekule cikličke strukture ili ciklički dio makromolekule, a mogu se promatrati i kao polidentatni ligandi [1]. Pronalaze se u biološkim sustavima u procesima fotosinteze, transporta kisika kod sisavaca te drugim procesima koji uključuju transport kisika [2]. Makrocikličke Schiffove baze su često korišteni spojevi zbog jednostavnosti pripreme i mogućnosti različite uporabe [1].

U kemiji makrocikličkih spojeva važnu ulogu zauzimaju makrocikličke Schiffove baze i njihovi kompleksi. Makrociklički spojevi svoju ulogu pronalaze kao osnovne građevne jedinice metaloenzima (mioglobin, hemoglobin i dr.). Makrociklički efekt, odnosno izrazita termodinamička i kinetička stabilnost je svojstvo zajedničko svim makrocikličkim kompleksima. Kao posljedica ovog efekta, metalni kationi u enzimima čvrsto su vezani za organski kostur, a supstrati se vežu neometano bez opasnosti od disocijacije metalnog kationa iz enzima [3].

Konstantom stabilnosti kompleksnog spoja izražava se jakost makrocikličkog efekta, a čimbenici koji utječu na nju su: sterički čimbenici, vrsta donornih atoma, podudaranje radijusa veznog prostora makrocikličkog liganda i metalnog kationa, konformacija i raspored donornih atoma [3].

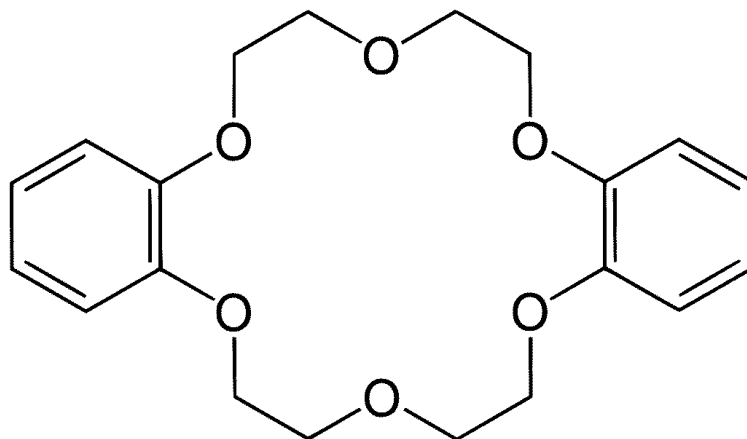
Cilj ovoga rada je sintetizirati porozne oksa-aza makrocikličke spojeve te ispitati ekstrakciju metalnih kationa iz vodenih otopina metalnih pikrata. Nuklearna magnetska rezonancija i FTIR spektroskopija korištene su metode za utvrđivanje strukturnih karakteristika. Metoda UV-VIS spektroskopije korištena je pri mjerenju apsorbancije vodenih otopina metalnih pikrata bez prisutnosti makrocikličkih liganda, a zatim u njihovoj prisutnosti, čime je određena ekstrakcija metalnih kationa.



## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Makrociklički spojevi

Sintezom prvih makrocikličkih polietera započinje razvoj makrocikličke kemije. Za sam razvoj i popularnost zaslužan je američki kemičar Charles John Pedersen. On je 1967. godine izolirao krunasti eter dibenzo-18-kruna-6 kao nusprodukt reakcije benzen-1,2-diola i kloriranog ugljikovodika (*Slika 1*). Dobitnik je Nobelove nagrade za kemiju 1987. godine zajedno s Jean-Marie Lehnom i Donaldom Cramom [3].



*Slika 1. Struktura dibenzo-18-kruna-6 etera [4].*

Makrociklički spojevi definiraju se kao makromolekule cikličke strukture ili ciklički dio makromolekule. Ovi spojevi mogu se promatrati kao polidentatni ligandi čiji strukturni „okvir“ gradi minimalno 9 atoma od kojih je najmanje 3 potencijalno donornih atoma. Krunski eteri u samom početku nisu pobudili zainteresiranost znanstvenika, a razlog tome su atomi kisika kao jedini donorni atomi u prvom sintetiziranom spoju [3]. Daljnjim istraživanjem znanstvenici su potvrdili mogućnost oblikovanja makrocikličkih liganda s različitim donorskim atomima. To saznanje olakšava odabir donorskih atoma prilikom ugradnje metalnih kationa unutar makrocikličkog sustava. Otkriće selektivnosti makrocikličkih spojeva prema određenim kationima metala rezultiralo je povećanim interesom za iste.

Zbog prethodno navedenog svojstva omogućena je raznolika primjena ovih spojeva, poput uklanjanja plinova ili iona metala iz okoline, prijenosa ili skladištenja iona [5].

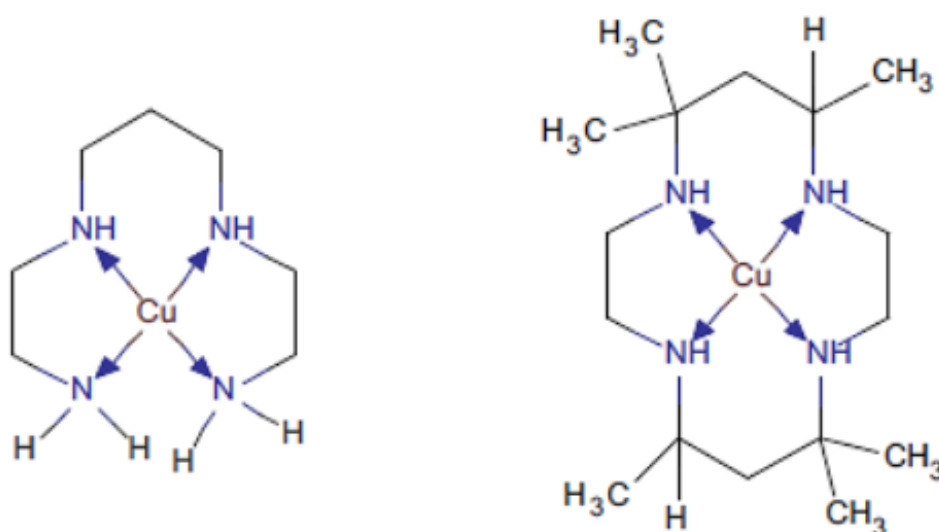
Uzimajući u obzir vrstu donornih atoma, makrociklički spojevi dijele se u dvije skupine. Prvoj skupini pripadaju makrocikli s atomima dušika, fosfora, sumpora i selena koji ujedno pokazuju visok afinitet prema kationima prijelaznih metala i teških metala. Makrocikli koji za donorne atome imaju eterske skupine čine drugu skupinu. Kod ovih spojeva za povećan afinitet prema ionima metala prve i druge skupine periodnog sustava elemenata zaslužan je atom kisika eterske skupine koji se klasificira kao tvrda baza, što objašnjava HSAB princip [6].

S obzirom na navedenu klasifikaciju, skupini aza-makrocikala pripadaju spojevi s dušikovim atomima kao donornim atomima, oksa-makrocikli imaju kisikove atome, tia-makrocikli sumporove atome itd. Ovaj rad temelji se na proučavanju oksa-aza makrocikličkih spojeva, odnosno *N,O* – donornih makrocikla koji se klasificiraju kao mješoviti makrocikli [7].

Makrociklički ligandi najbolje će koordinirati metalne ione ionskog polumjera koji se podudaraju s veličinom šupljina makrocikla. To ukazuje na najveću energiju vezanja makrocikličkog liganda i iona prilikom sudjelovanja svih donornih atoma u stvaranju veze. U slučaju razlike u veličini radijusa šupljine i radijusa iona, dolazi do propadanja samog iona kroz šupljinu. Odnosno, ukoliko je radijus šupljine veći u odnosu na radijus iona. Do djelomičnog vezanja dolazi u slučaju znatno većeg radijusa iona u odnosu na radijus šupljine. Također, narušava se ravnoteža u konformaciji samog liganda što rezultira smanjenom stabilnošću. Manipuliranje veličinom makrocikličkog prstena moguće je postići na dva načina. Prvi od njih ujedno je i najučinkovitiji, može se ostvariti povećanjem broja donornih atoma. Povećanje broja ugljikovih mostova koristi se kao drugi način.

### 2.1.1. Makrociklički efekt

Izrazita termodinamička stabilnost makrocikličkog kompleksa u donosu na aciklički kompleks s istim metalom, nastaje kao posljedica povećanog afiniteta makrocikličkog liganda prema određenom metalu. Ova pojava nazvana je makrociklički efekt, a uočena je kod velikog broja makrocikličkih spojeva. Eksperimentalno je dokazana prvi put na primjeru dva tetraaza bakrova (II) kompleksa prikazana na slici 2 [3].

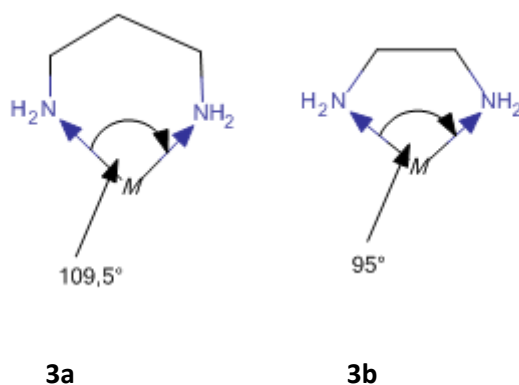


*Slika 2. Struktura acikličkog i cikličkog bakrova (II) kompleksa. [3]*

Očekivana razlika u stabilnosti bila je oko 10 do 100 puta, a provedenim eksperimentom hipoteza je djelomično potvrđena, odnosno, stabilnost makrocikličkog spoja pokazala se oko 10 000 puta veća u usporedbi s acikličkim spojem. Konstanta stabilnosti ( $K_{st}$ ) koristi se za iskazivanje jačine ovog efekta, a sama „povezanost“ makrocikličkog liganda s metalnim kationom je u proporcionalnom odnosu s istom [3].

## 2.1.2. Čimbenici koji utječu na konstantu stabilnosti

Čimbenici koji utječu na konstantu stabilnosti ujedno predstavljaju i čimbenike koji nam pokazuju koja vrsta metalnih kationa će biti najbolje (u kvalitativnom i kvantitativnom smislu) ekstrahirana iz određenog medija. Među čimbenicima postoje dobro poznati koji su temelj dizajniranja makrocikličkih liganada za specifično vezanje određenih kemijskih vrsta, a to su: vrsta donornih atoma, konformacija donornih atoma, veličina makrocikličkog prstena, geometrija kelatnog prstena te razni sterički čimbenici. Kada je riječ o vrsti donornih atoma, najvažniji pojam kod ovog čimbenika je HSAB princip koji klasificira i metalne katione i ligande u tvrde/meke baze i kiseline. Oksa-aza makrocikli su prema ovom principu tvrde baze zbog prisustva eterske skupine, odnosno srednje tvrde baza zbog prisustva iminskog i aminskog dušika. Stoga bi ovi spojevi trebali pokazivati sklonost ka vezanju tvrdih i srednje tvrdih kiselina. Veličina makrocikličkog prstena oslanja se na „best fit“ koncept, odnosno podudaranje u radijusima metalnih kationa i šupljine makrocikličkog prstena. Ovo je u potpunosti eksperimentalni podatak koji se dobiva rješenjem kristalne strukture makrocikličkog liganda. Naravno, što je bolje podudaranje u radijusima to je i veća konstanta stabilnosti, odnosno veći udio ekstrahiranog metalnog kationa. Geometrija kelatnog prstena govori nam o afinitetu određenog liganda prema manjim i većim metalnim kationima. Manjim metalnim kationima odgovara nastanak 6-članog kelatnog prstena s ligandom, dok većim metalnim kationima odgovara nastanak 5-članog prstena. Prikaz idealne geometrije za dva navedena slučaja dan je na slici 3 [3].

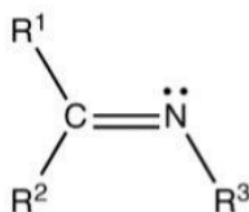


**Slika 3.** Prikaz idealne geometrije 6-članog (3a), 5-članog (3b). [3]

Konformacija donornih atoma također je značajan čimbenik koji opisuje orijentaciju nepodijeljenih elektronskih parova u prostoru. Moguće su dvije osnovne konformacije: *egzo* i *endo*, odnosno kada su parovi orijentirani van šupljine makrocikličkog prstena i unutar šupljine. *Egzo* konformacija obično rezultira stvaranjem koordinacijskih polimera, dok je *endo* konformacija tipična za diskretne komplekse s makrocikličkim ligandima. Značajan čimbenik na konstantu stabilnosti može biti i induktivni efekt, koji opisuje promjenu u bazičnosti liganda. Tako primjerice imini imaju manju bazičnost o sekundarnih i tercijarnih amina (bazičnost se povećava u nizu:  $\text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$ ), dok se recimo kod tercijarnih amina bazičnost povećava dodavanjem većeg broja ugljikovih atoma na tercijarni dušik (primjerice dodavanjem većeg broja alifatskih skupina). Svi navedeni čimbenici mogu značajno utjecati na ekstrakcijska svojstva pojedinog makrocikličkog liganda [3].

## 2.2. Makrocikličke Schiffove baze

Schiffove baze sadrže funkcionalnu skupinu imina, odnosno  $\text{-HC=N}$  vezu u kojoj je s arilnom ili alkilnom skupinom povezan atom dušika (*slika 4*). Za njihovu raširenu primjenu u ulozi liganda zaslužna je jednostavnost metode sinteze. Također, zbog svoje uloge u raznim biološkim procesima, koriste se za medicinska i biokemijska istraživanja. Schiffove baze definiraju se kao produkti kondenzacije aldehida i/ili ketona s primarnim aminima [9].



**Slika 4.** Općenita struktura Schiffove baze [10].

Njemački kemičar, Hugo Schiff po kojemu su nazvane, sintetizirao ih je prvi u 19. stoljeću. U ovim spojevima na ugljikov atom imino skupine vezan je vodikov atom. U  $\sigma$  orbitali dušikovog atoma nalazi se elektronski par u ulozi potencijalnog donornog atoma, a ugljikov atom iz imino veze je  $sp^2$  hibridiziran. Između amino i imino skupine ugrađene u makrociklički

sustav postoji nekoliko razlika. Jedna od njih je duljina veze. U prosjeku amino veza je znatno dulja u odnosu na imino vezu što utječe na smanjenje slobodnog prostora za vezanje unutar makrocikličkog prstena [3].

Kao druga razlika ističe se promjena hibridizacije iz  $sp^3$  u  $sp^2$  čime makrociklički prsten postaje znatno rigidniji, posebice u prisutnosti arilnih skupina što uvelike utječe na selektivnost sustava. Na stabilnost kompleksa utjecaj ima i prisustvo  $\pi$ - orbitala kod imino skupine za razliku od amino skupine. Makrociklički ligandi koji sadrže imino skupinu karakterizira rigidnost. Kompleksiraju se s metalima u nižim oksidacijskim stanjima, a nisu skloni promjenama konformacije [3].

### 2.2.1. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza

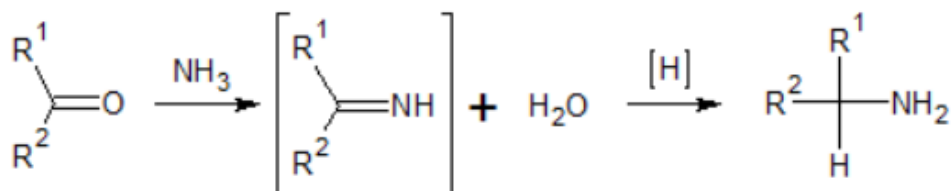
U određenom stupnju sinteze kod makrocikličkih Schiffovih baza dolazi do potrebe za ciklizacijom molekule. Za uspješno intramolekulsko povezivanje koriste se dvije metode sinteze: metoda velikih razrjeđenja i templatna metoda [3].

Prednost metode velikih razrjeđenja je postizanje željenog efekta, tj. povećana vjerojatnost intramolekulskog povezivanja, a nedostatak je potreba za ultra čistim otapalima i reagensima što rezultira malim iskorištenjem reakcije. Zbog prethodno navedenog, templatna sinteza češće je korištena. U njoj se za postavljanje funkcionalnih skupina u položaj pogodan za ciklizaciju molekule koristi predložak. Kationi prijelaznih metala najčešće su korišteni u tu svrhu. Ukoliko se odabere krivi predložak reakcija može krenuti u neželjenom smjeru, odnosno može doći do hidrolize produkta, pregradnje početnih reaktanata itd [3].

Karakterističan problem prilikom sinteze imina je nastanak termodinamički prestabilnog kompleksa zbog čega je praktički nemoguće izdvojiti nekompleksirani makrociklički spoj bez razaranja istog. Iz tog razloga sve češće se koriste metode sinteze makrocikličkih imina direktnim reakcijama dialdehida i diamina [3]. Mehanizam sinteze imina, odnosno Schiffovih baza objašnjen je u nastavku.

### 2.2.1.1. Reduktivna aminacija

Za uspješnu sintezu primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina iz aldehida i ketona najčešće se koristi reakcija reduktivne aminacije. Mehanizam reakcije provodi se u dva koraka prikazana na slici 5 [11].



*Slika 5. Reakcija nastajanja amina iz aldehida [11].*

U prvome koraku formira se imin kao produkt nukleofilnog napada amina na karbonilnu skupinu. Zatim slijedi redukcija imina kao drugi korak pri čemu nastaje amin, a kao međuprodukt imin. Reduktivna aminacija rezultira pucanjem C=O veze pri čemu nastaje C-H ili C-N veza [11].

Kao reducirajuća sredstva koriste se razni reagensi, a neki od njih su H<sub>2</sub>/Pd, NaBH(OAc)<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub>. Po završetku reakcije u kojoj su korištena borhidridno-bazirana sredstva za redukciju obavezna je ekstrakcija kao i pravilno zbrinjavanje nusprodukata koji su potencijalno toksični. Za ovu reakciju najefikasnije sredstvo za redukciju je derivat natrijevog borhidrida (NaBH<sub>4</sub>), odnosno natrijev cijanoborohidrid (NaBH<sub>3</sub>CN) [12].

### 2.2.1.2. Reduktivna aminacija Schiffovih baza

Dva najčešća tipa reakcija korištenih za sintezu amina su reduktivna aminacija i Buchwald-Hartwigova reakcija. U prvom koraku reduktivne aminacije nastaje imin, koji se zatim reducira do amina. Temeljna razlika ovih reakcija je ta što za razliku od reduktivne aminacije kod Buchwald-Hartigowe reakcije prvi korak je preskočen, odnosno amin nastaje direktnim putem uz prisutnost raznih katalizatora. Četvrtina ukupnih reakcija u farmaceutskoj industriji za formiranja C-N veze svodi se na reduktivnu aminaciju. Zbog velikog izbora

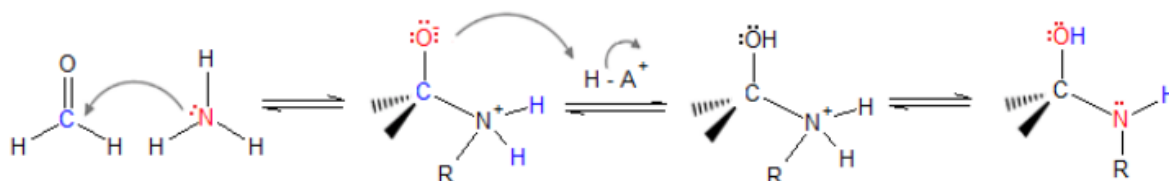
možnosti samog pristupa reakciji te jednostavne izvedbe, ova reakcija je najkorištenija pri sintezi amina, a posebice imina [13].

Reakcija reduktivne aminacije provodi se u 2 koraka, a svaki od njih sadrži 3 koraka

1. Sinteza Schiffovih baza kondenzacijom amina s ketonom ili aldehidom pri čemu se oslobađa molekula vode
2. Redukcija imina ili Schiffovih baza na odgovarajuće amine [14].

1.a) Formacija intermedijera karbinolamina ili hemiaminala.

Mehanizam započinje nukleofilnim napadom dušika na elektrofilni karbonilni ugljik pri čemu nastaje međuprodukt čiji se negativni naboj uklanja protoniranjem. Zatim, u završnom koraku nastaje nestabilan karbinolamin ili hemiaminal deprotonacijom intermedijera. Početak mehanizma za nastanak imina prikazan je na *slici 6* [14].

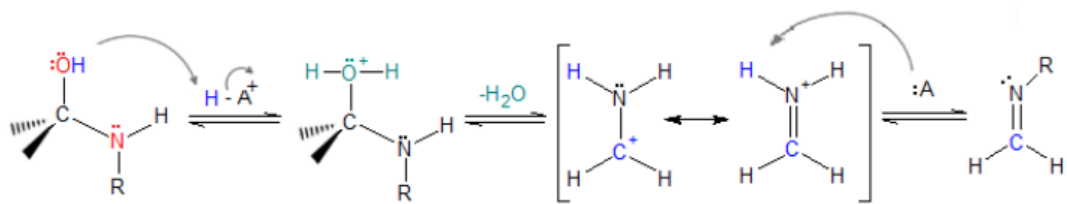


**Slika 6.** *Mehanizam nastajanja intermedijera karbinolamina ili hemiaminala.*[14]

b) Pretvorba karbinolamina u imin

Alkohol karbinolamin lako podliježe reakciji dehidratacije uz kiselinu kao katalizator. Iz tog razloga dolazi do protoniranja OH skupine koja se eliminira u obliku molekule vode što uzrokuje nastanak iminijeva iona stabiliziranog rezonancijom. Zatim dolazi do nastanka imina, deprotonacijom iminijevog iona, što je ujedno i posljednji korak. Reakcija rezultira zamjenom C=O veze s C=N vezom. Mehanizam pretvorbe karbinolamina u imin prikazan je na *slici 7* [14].



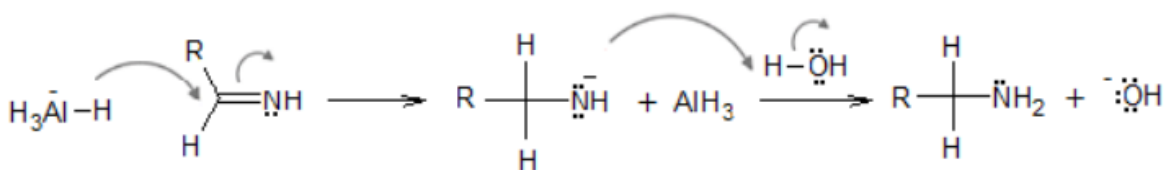


**Slika 7.** Mehanizam pretvorbe karbinolamina u imin. [14]

### 2.2.1.3. Redukcija Schiffovih baza

U skupinu imina ubrajaju se Schiffove baze, iz tog razloga kada se govori o redukciji Schiffovih baza odnosi se na redukciju imina. S odabranim reagensom u suvišku moguća je redukcija derivata Schiffovih baza u amine. Uzimajući u obzir podložnost Schiffovih baza hidrolizi, pri čemu se razlažu na aldehide ili ketone i amine, nužno je smanjenje udjela iminske veze koristeći odgovarajuće redukcijsko sredstvo. Redukcija utječe na svojstva molekule, odnosno ona postaje fleksibilnija i neplanarna prilikom koordinacije metalnog iona [15].

Reakcijski mehanizam opisuje se kroz dva koraka prikazana na *slici 8*. U početku dolazi do nukleofilnog napada  $\text{H}^-$  iz reagensa  $\text{LiAlH}_4$ , a zatim se intermedijarni dušikov ion protonira. Reakcija rezultira adicijom molekule vodika u intermedijarni imin [15].



**Slika 8.** Redukcija imina uz  $\text{LiAlH}_4$  [15].

#### **2.2.1.4. Redukcija Schiffovih baza uz NaBH<sub>4</sub>**

Natrijev borhidrid ističe se kao najkorištenije reducirajuće sredstvo zbog svojstava poput: sigurnog i jednostavnog korištenja, skladištenja, dostupnosti, ekološke prihvatljivosti i kratkog vremena reakcije. Posebna važnost pridaje se samoj selektivnosti reagensa koja je izrazito visoka, zbog čega potencijalno nalazi upotrebu u redukciji Schiffovih baza [13].

### **2.3. EKSTRAKCIJA**

Postupak odjeljivanja čistih tvari iz tekuće ili krute smjese naziva se ekstrakcija. Temelji se na različitoj topljivosti tvari u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju. Ekstrakcija rezultira nastankom dviju novih smjesa, odnosno otopine iz koje se odvaja sastavnica (rafinat) i otopine obogaćene sastavnicom koja se odvaja (ekstrakt). Na efikasnost provedene ekstrakcije utječe polarnost otapala ili smjese otapala. U idealnom slučaju postupak ekstrakcije je jednostavan, jeftin, brz, pruža dovoljno koncentriranu otopinu analita iz koje je moguće direktno mjerenje bez potrebe za koncentriranjem, daje kvantitativne analitičke rezultate pri čemu ne dolazi do gubitka ili razgradnje analita [16].

Metode ekstrakcije izabiru se ovisno o polarnosti, strukturi, topljivosti, molekularnim masama i drugim svojstvima tvari koje se razdvajaju ili izoliraju. Općenita podjela ekstrakcije, ovisno o agregatnom stanju iz kojeg se prenosi tvar je slijedeća:

**Ekstrakcija kruto-tekuće** – prijenos tvari iz krute faze u tekuću fazu

**Ekstrakcija tekuće-tekuće** – prijenos tvari iz tekuće faze u tekuću fazu [17].

U ovom radu korištena je metoda ekstrakcije tekuće-tekuće koja će u daljnjem tekstu biti objašnjena.

### 2.3.1. Ekstrakcija tekuće-tekuće

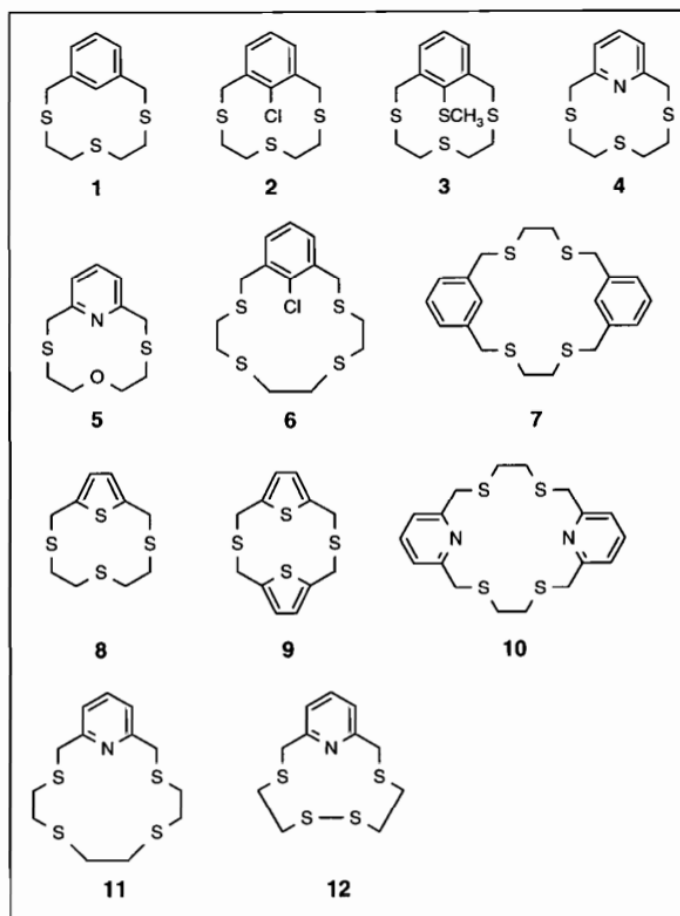
Dugo korištena metoda pri odvajanju i određivanju metalnih kationa je ekstrakcija metalnih iona otapalom. Metali poput kobalta, nikla i bakra su nužni, ali i toksični za mnoge biološke sustave. Zbog očuvanja okoliša iznimno je bitno određivanje tragova toksičnih metala u njemu. Atomskom apsorpcijskom spektrometrijom i spektrofotometrijskim metodama moguće je točno i brzo određivanje teških metala u prirodnim i otpadnim vodama [17].

Ukoliko su metali prisutni u vrlo niskim koncentracijama, nemoguće ih je izravno detektirati bez prethodnog predkoncentriranja i odvajanja. U tom slučaju koristi se metoda ekstrakcije tekuće-tekuće pri čemu su u jednom koraku izvedena oba zahtjeva [17].

Ukoliko je vodena faza u dodiru s organskom fazom u kojoj je sadržano metalno selektivno sredstvo, dolazi do odvajanja metalnih iona iz vodene faze. Krunski eteri, Schiffove baze i amini su najčešće korištena kelatna sredstva [18].

Eksperimentalno je potvrđeno da Schiffove baze koje za donorske atome imaju atome dušika i kisika pokazuju ionorfna svojstva, a posebno prema teškim metalima.

Njemački znanstvenici su proučavali niz makrocikličkih liganada s donornim atomima sumpora i njihova ekstrakcijska svojstva za Ag (I) , Au (III), Hg (II) i Pd (II) u vodenim / organskim sustavima. Sintetizirani makrociklički spojevi na kojima su provedena istraživanja prikazani su na *slici 9*.



**Slika 9.** Sintetizirani makrociklički spojevi. [19]

Kao što je bilo i očekivano, pri ekstrakciji, tih makrocikla favoriziraju meke metalne ione. U slučaju Au (III) strukturni utjecaji na ekstrakciju su bili najmanji. Ekstrakcijske sposobnosti za Au (III) su niže kod pripremljenih spojeva nego za jednostavane dialkil-sulfide, što ukazuje na to da već jedan donorni atom sumpora u ligandu omogućuje stvaranje kompleksa izrazite stabilnosti s Au (III). Uočene su razlike u ekstrakciji Ag (I) i Hg (II), temeljene na strukturnim parametrima. Aciklički ligandi koji sadrže dva ili tri donorna atoma sumpora imaju ekstrakcijske sposobnosti usporedive s postojećim makrociklima, ali gubi se Ag (I) / Hg (II) selektivnost. Velika preferencija Ag (I) prema Hg (II) uočava se za ekstrakciju s bazičnim spojem 1 prikazanim na **slici 9**. Modifikacijom strukture, odnosno ugradnjom donornih atoma sumpora ili aromatskih podjedinica dolazi do „razbijanja“ Ag (I) / Hg (II) selektivnosti. Ugradnjom piridinskih jedinica u makrociklički spoj postiže se znatno smanjenje ekstrakcijske sposobnosti za Pd (II). U tom slučaju, otkrivena je visoka selektivnost prema Ag (I) i Au (III) u odnosu na Pd (II) [19].

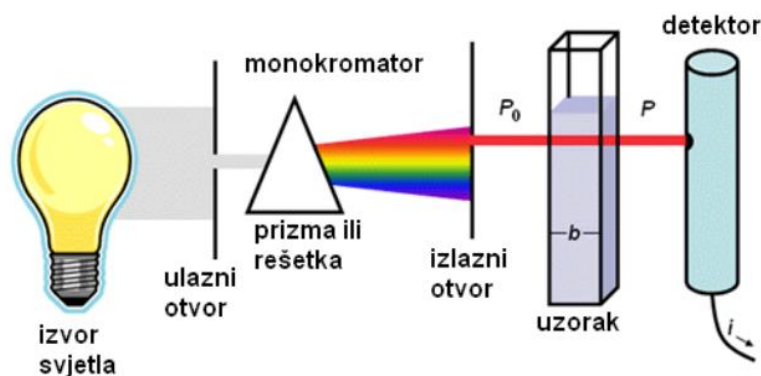
## 2.4. Instrumentalne metode

Za određivanje strukturnih karakteristika makrocikličkih Schiffovih baza koriste se različite tehnike. Kako bi se potvrdila uspješnost provedene sinteze i redukcije Schiffovih baza korištene su dvije metode: FTIR spektroskopija i nuklearna magnetska rezonancija, a za određivanje ekstrakcijskih svojstava UV-VIS spektroskopija.

### 2.4.1. UV-VIS spektroskopija

Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija najčešće je korištena tehnika prilikom određivanja koncentracije otopljenih tvari, koje su uzrok obojenja otopine. Kod ultraljubičastog zračenja, raspon valnih duljina je od 200 nm do 400 nm, a kod vidljivog zračenja od 400 nm do 800 nm. Sukladno s time, spoj propušta ili apsorbira svjetlost unutar tog raspona [20].

Spektrofotometar je uređaj koji kao funkciju valne duljine svjetlosti mjeri apsorbanciju. Prolaskom svjetlosti kroz otopinu ispitivane molekule, dio svjetlosti apsorbira molekula, a dio svjetlosti se propušta. Neapsorbirano zračenje mjeri se spektrofotometrom. Odnosno, uspoređuje se izmjereni intenzitet propuštenog svjetla kroz analizirani uzorak s intenzitetom ulaznog svjetla. Instrumentom je moguće mjeriti transmitanciju, apsorbanciju i odrediti u ispitivanim otopinama koncentraciju analita. Osnovni dijelovi spektrofotometra prikazani su na slici 10 [20]. U ovom radu UV-VIS spektroskopija korištena je za određivanje ekstrakcijskih svojstava makrocikličkih liganada. Metoda se zasniva na kvantitativnom određivanju udjela pikratnog aniona.



Slika 10. Shematski prikaz spektrofotometra [20].

## 2.4.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija je spektroskopska metoda korištena za identifikaciju i određivanje struktura organskih molekula. Metoda se temelji na apsorpciji elektromagnetskog zračenja atomskih jezgri analiziranog uzorka, prisutnih u snažnom magnetskom polju. Najzastupljeniji kemijski elementi u organskim spojevima su vodik i ugljik, a sukladno tome su i njihove jezgre najčešće istraživane nuklearnom magnetskom rezonancijom. NMR spektroskopija dijeli se na  $^1\text{H}$  NMR spektroskopiju i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiju [11]. U radu je korištena  $^1\text{H}$  NMR spektroskopija pomoću koje je vrlo lako odrediti uspješnost redukcije imina u amin. NMR spektar iminskih spojeva karakterističan je po prisustvu rezonancije vodikova atoma iminske skupine pri 8 - 9 ppm. Prilikom redukcije imina u amin dolazi do pomaka u rezonancijama pri čemu se spomenuta rezonancija ne pojavljuje u spektru, dok se istovremeno mogu uočiti nove rezonancije u području od 4 - 6 ppm koje se pripisuju rezonanciji vodikova atoma vezanog na dušikov atom sekundarnog amina i vodikovih atoma vezanih na ugljikov atom aminske skupine [26].

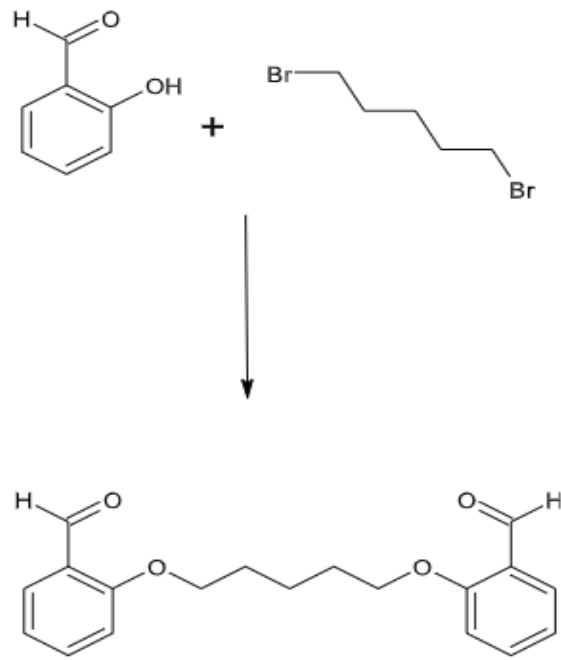
## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Instrumentalne analize

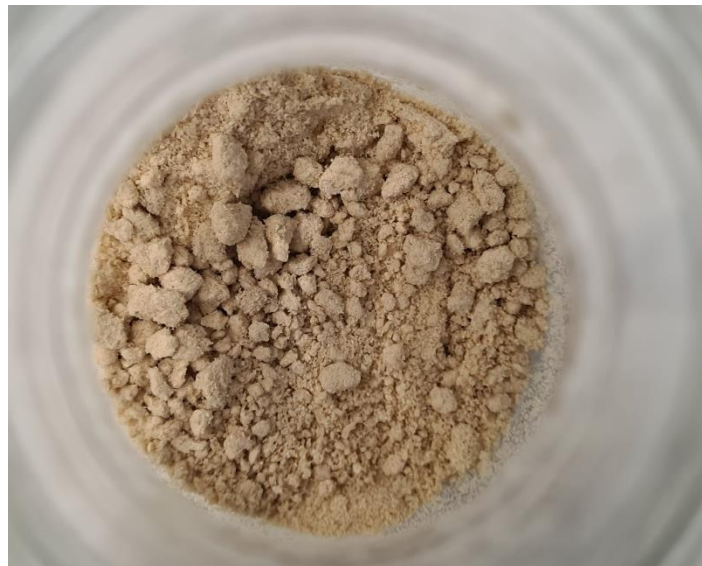
Spojevi su karakterizirani FT-IR spektroskopijom u valnom području od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  korištenjem Shimadzu FT-IR 8400S spektrofotometra opremljenog DRIFT-8000 nastavkom. UV-VIS analize provedene su korištenjem Shimadzu Science UV-VIS spektrofotometra UV-1800. Spektri su snimljeni pri valnoj duljini  $356\text{ nm}$  što odgovara valnoj duljini apsorpcijskog maksimuma pikrata koji su korišteni u eksperimentima.  $^1\text{H}$  NMR spektar snimljen je na Bruker Avance III 500 u DMSO- $d_6$  otapalu i TMS-om kao unutarnjim standardom.

### 3.2. Priprava dialdehida (2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyd)

U okrugloj tikvici suspendirano je  $10,46\text{ mL}$  ( $0,01\text{ mol}$ ) 2-hidroksibenzaldehida i  $13,83\text{ g}$  ( $0,01\text{ mol}$ ) kalijeva karbonata u  $50\text{ mL}$  DMF-a. Smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji do temperature vrenja ( $155\text{ }^\circ\text{C}$ ). Priređenoj suspenziji postepeno je dokapavana prethodno priređena otopina od  $20\text{ mL}$  DMF-a i  $6,85\text{ mL}$  1,5 dibrompentana. Po završetku dokapavanja nastala smjesa je refluksirana 3 sata uz neprestano miješanje, a nastali produkt je preliven u Erlenmayerovu tikvicu u kojoj se nalazilo  $50\text{ mL}$  deionizirane vode. Nastala suspenzija je hlađena 18 h u hladnjaku pri čemu je došlo do postepene kristalizacije spoja. Nastali kristali smeđe boje profiltrirani su preko Buchnerovog lijevka te ispirani s deioniziranom vodom. Konačni produkt dobiven je prekrizacijom iz smjese etanola i vode u omjeru 2:1 (% iskorištenja = 51 %). Balić, T. i Marković, B. (2016.) prethodno su opisali kristalnu i molekulsku građu dobivenog spoja [21].



*Slika 11. Shematski prikaz sinteze dialdehida Do5.*

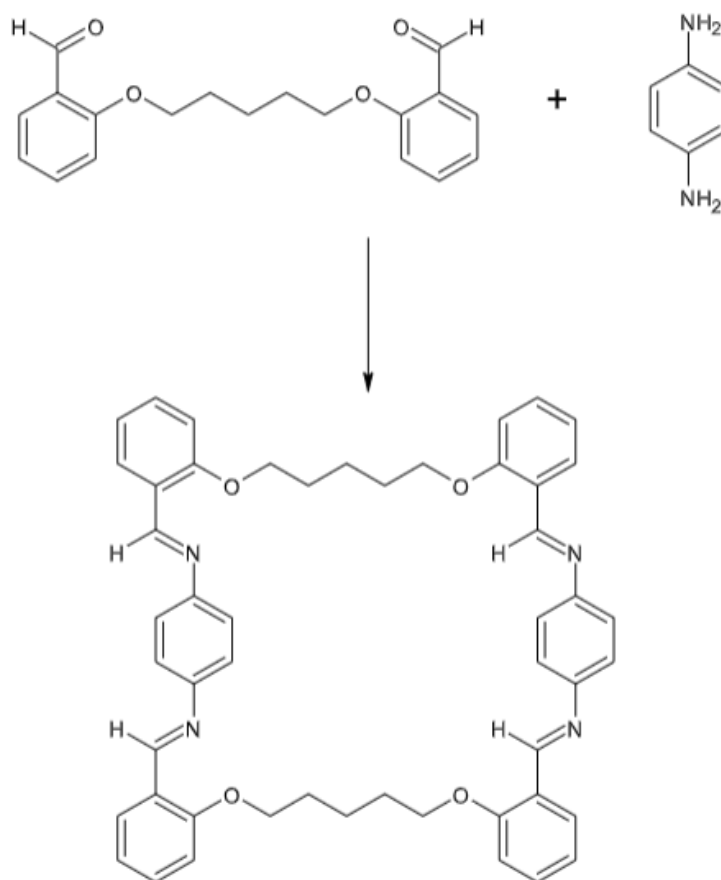


*Slika 12. Kristali sintetiziranog dialdehida Do5.*



### 3.3. Priprava makrocikličkog spoja pDo5 (1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenzo – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta-1,6,20,25 – tetraen)

U okrugloj tikvici otopljeno je 1,25 g prethodno pripravljenog dialdehida Do5 u 80 mL apsolutnog metanola te je dodano par kapi anhidrida octene kiseline. Otopina je zagrijana na temperaturu refluksa te joj je dokapano 0,49 g *p*-fenilendiamina otopljenog u 40 mL metanola. Smjesa je refluksirana 3 sata pri čemu je nastala žutozeleno suspenzija. Hlađenjem smjese dolazi do procesa kristalizacije. Prekristalizacijom produkta iz kloroforma nastaju žuti kristali ( $m_E = 0,15$  g, % iskorištenja = 77, 72 %). Balić, Marković i sur. (2016.) prethodno su opisali kristalnu i molekulsku građu dobivenog spoja [22].



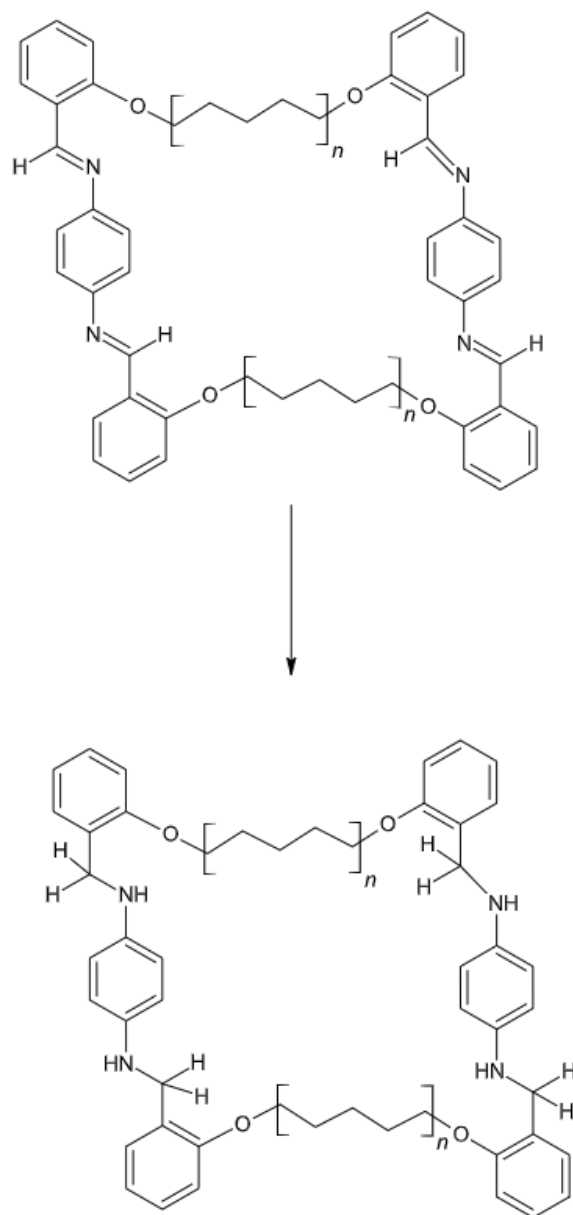
*Slika 13. Shematski prikaz sinteze spoja pDo5.*



*Slika 14. Kristali sintetizirane Schiffove baze pDo5.*

#### **3.4. Redukcija pDo5 u sekundarni amin (pDo5R = 1,6,20,25 – tetraaza – 2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37 – heksabenz – 10,16,29,35-tetraoksa-ciklooktatriakonta)**

U tikvici od 25 mL s okruglim dnom, u smjesi otapala diklormetana i metanola u omjeru 3:1, otopljeno je 150 mg prethodno pripremljene Schiffove baze pDo5. Postepeno je dodavan natrijev borhidrid u pripremljenu otopinu. Smjesa je miješana 24 h, a potom je dodan mali volumen deionizirane vode. Nakon nekoliko dana stajanja smjese na sobnoj temperaturi nastali su kristali žuto-smeđe boje ( $m_E = 0,087$  g, % iskorištenja = 23,51 %)  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 756 (m), 860(m), 1010(m), 1047(m), 1122(m), 1250(s), 1600(s), 2850(m), 2950(m), 3230(m), 3345(m).



*Slika 15. Shematski prikaz sinteze spoja pDo5R.*

### 3.5. Ekstakcija metalnih kationa

Ekstakcija metalnih kationa izvedena je prema Pedersenovoj proceduri [23]. Korišteni su navedeni metalni kationi:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### Pedersenova procedura

Za pripremu vodene otopine pikrinske kiseline, množinske koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> potrebno je otopiti 0,0572 g pikrinske kiseline u 1 L deionizirane vode. Korištene su odmjerne tikvice od 50 mL za pripremu vodenih otopina metala množinske koncentracije  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Korištene mase metalnih soli prikazane su u *tablici 1*. Schiffova baza i reducirana Schiffova baza prenesene su u odmjerne tikvice, a zatim su otopljene u diklormetanu pri čemu nastaju otopine množinske koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Pomiješano je 5 mL otopine metala i 5 mL pikrinske kiseline za pripremu otopina metalnih pikrata. Kod eksperimenta sa ekstrakcijom Au(III) korištene su izvorno pripremljena otopina (oznaka  $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ) i otopina s dodanom pikrinskom kiselinom (oznaka AuPIK). Zatim su razrijeđene do 50 mL pri čemu množinska koncentracija iznosi  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Za pripremu potrebnih otopina za ekstrakciju metalnih iona, u prvom slučaju pomiješano je 5 mL otopine metalnih pikrata i 5 mL otopine Schiffove baze, a u drugom 5 mL otopine metalnih pikrata i 5 mL otopine reducirane Schiffove baze.

Treskanjem uzoraka tri sata pri sobnoj temperaturi na mehaničkoj tresilici potpomognuta je ekstrakcija metalnih kationa (*slika 16*). Nakon 24 sata provedeno je mjerenje koristeći UV-VIS spektrofotometar. Mjerena je apsorbancija vodenih otopina metalnih pikrata, a zatim i u prisutnosti Schiffove baze i reducirane Schiffove baze pri valnoj duljini od 356 nm.



*Slika 16. Pripremljeni uzorci na mehaničkoj tresilici.*

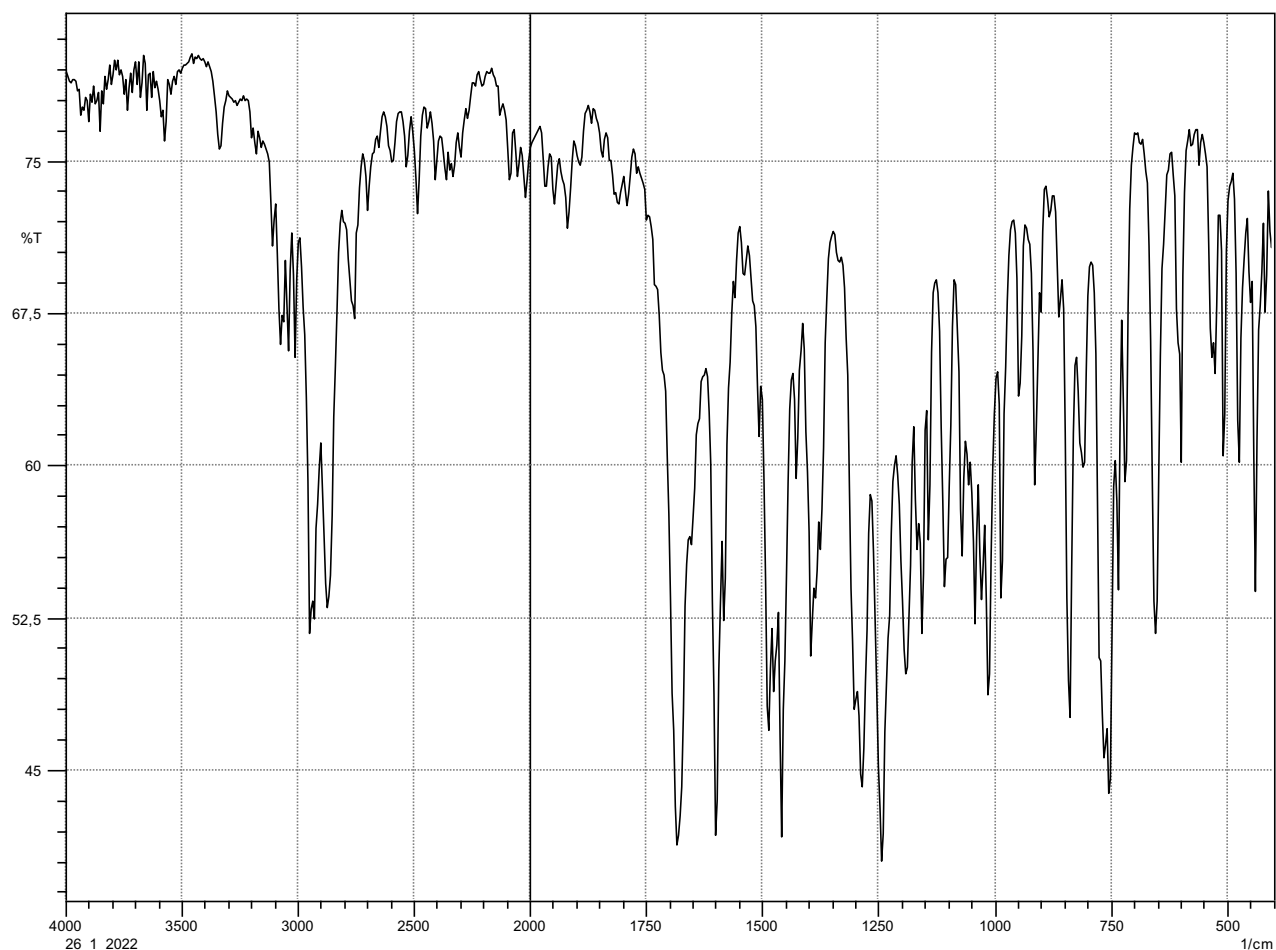
*Tablica 1. Korištene mase metalnih soli.*

<b>Soli metala</b>	<b>Mr / g mol<sup>-1</sup></b>	<b>m (nitrata/klorida) / g</b>
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$	241,618	0, 01208
$\text{AgNO}_3$	169,910	0, 00850
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$	404,024	0, 02020
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	291,046	0, 01455
$\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$	393,830	0,01969
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	308,484	0,01542
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	432,716	0,02164
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	290,806	0,01454
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	251,024	0,01255
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	297,496	0,01487
$\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	266,436	0,01332

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. FT-IR spektroskopija

Na FT-IR spektru uzorka Do5 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (*slika 17*) maksimumi u području 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju C-H istezanju. Pri 1600  $\text{cm}^{-1}$  nalazi se maksimum koji odgovara aromatskim C=C isteznim vibracijama. U području 1250-1050  $\text{cm}^{-1}$  nalaze se maksimumi koji odgovaraju C-O-C istezanjima. Pri 1680  $\text{cm}^{-1}$  nalaze se maksimumi koji odgovaraju C=O istezanju. IR maksimumi uzorka 2-[5-(2-formilfenoksi) pentoksi] benzaldehyda prikazani su u *tablici 2.*

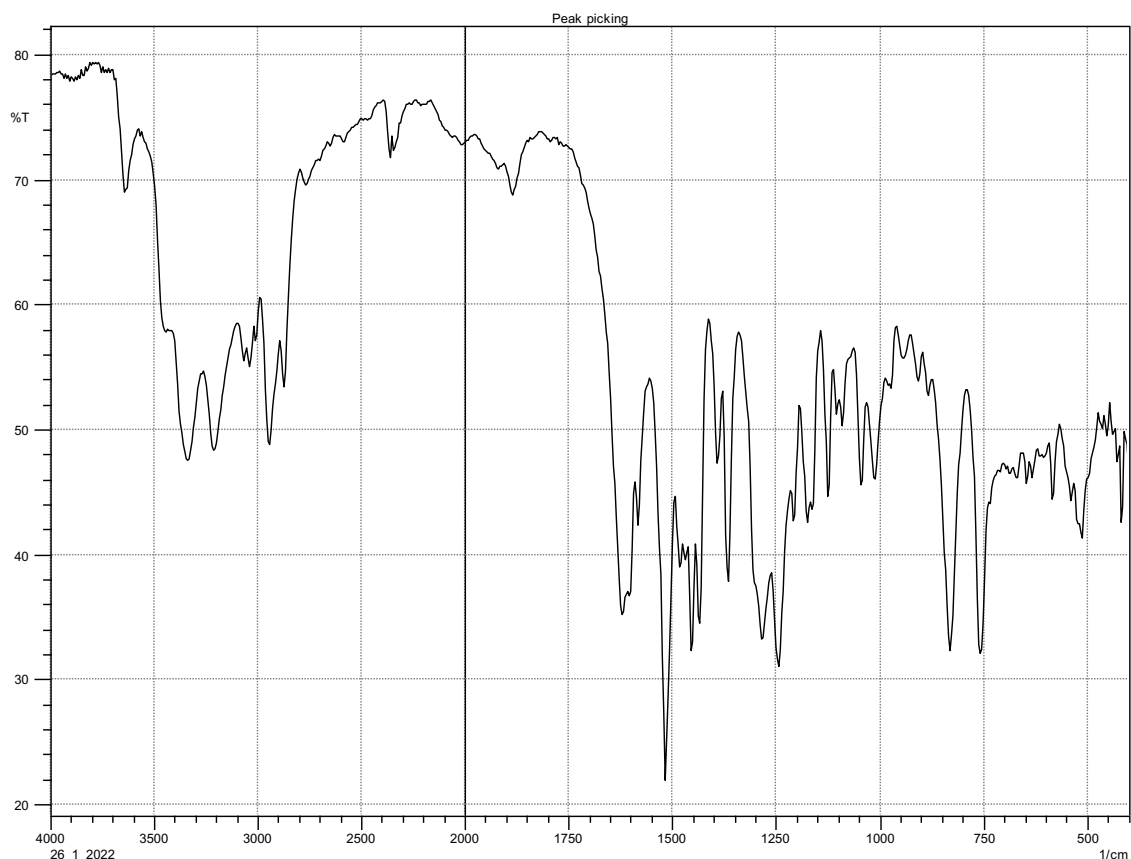


*Slika 17. FT-IR spektar Do5.*

**Tablica 2.** IR maksimumi uzorka Do5 i asignacija.

$\nu/\text{cm}^{-1}$ (valni broj)	asignacija
2950-2850	C-H
1600	Aromatski C=C
1250-1050	C-O-C
1680	C=O

Na FT-IR spektru uzorka pDo5 = 1,6,20,25- tetraaza-2,5:8,9:17,18:21,24:27,28:36,37- heksabeno-10,16,29,35- tetraoksa- ciklooktatriakonta- 1,6,20,25- tetraen (slika 18) maksimumi u području 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju alifatskom C-H istezanju. U području 1620  $\text{cm}^{-1}$  je maksimum koji odgovara istezanju imino skupine C=N. Pri 1250  $\text{cm}^{-1}$  nalazi se maksimum koji odgovara C-O-C istezanju. Pri 1600  $\text{cm}^{-1}$  je maksimum koji odgovara C=C istezanju. IR maksimumi uzorka pDo5 prikazani su u tablici 3.

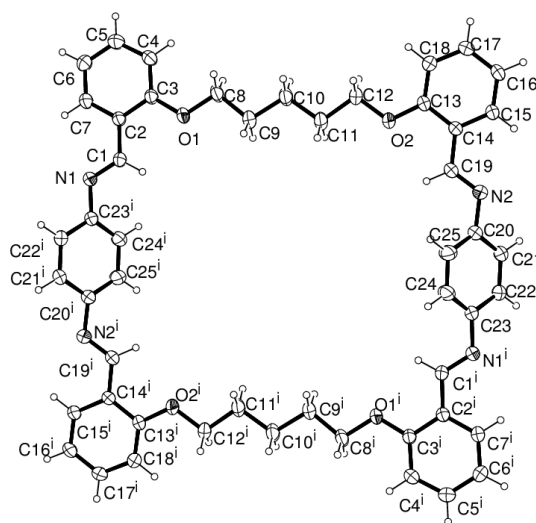


**Slika 18.** FT-IR spektar uzorka pDo5.

**Tablica 3.** IR maksimumi uzorka *pDo5* i asignacija.

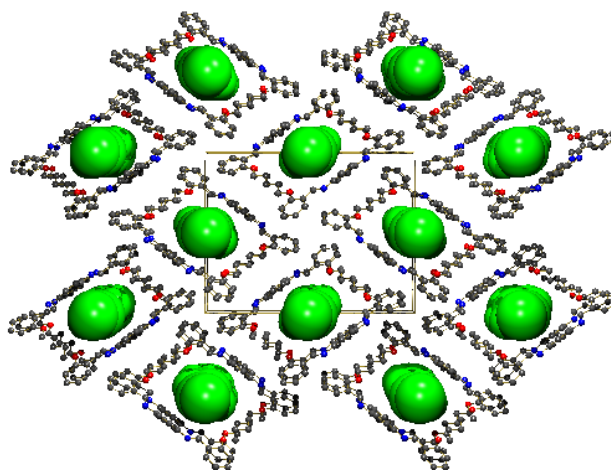
$\nu/\text{cm}^{-1}$ (valni broj)	asignacija
2950-2850	C-H (alifatski)
1620	C=N
1600	C=C (aromatski)
1250	C-O-C

Kristalnu i molekulsku građu spoja *pDo5* prethodno su opisali Balić, Marković i sur. (2016.) te je u ovom diplomskom radu dan kratki pregled građe spoja [22]. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu te ga možemo opisati kao  $\text{N}_4\text{O}_4$  donornu makrocikličku Schiffovu bazu s 38 atoma u unutarnjem makrocikličkom prstenu (*Slika 19*). Spoj je planarne građe s veličinom slobodnog veznog prostora u rasponu od 5,713 – 6,779 Å. Molekule spoja se povezuju slabim van der Waalsovima interakcijama duž osi *a*, a takvim slaganjem molekula nastaje porozna kanalična struktura prikazana na *slici 20*. Šupljine unutar kristalne rešetke veličine su 441,8 Å<sup>3</sup> po jediničnoj ćeliji (*Slika 20*).



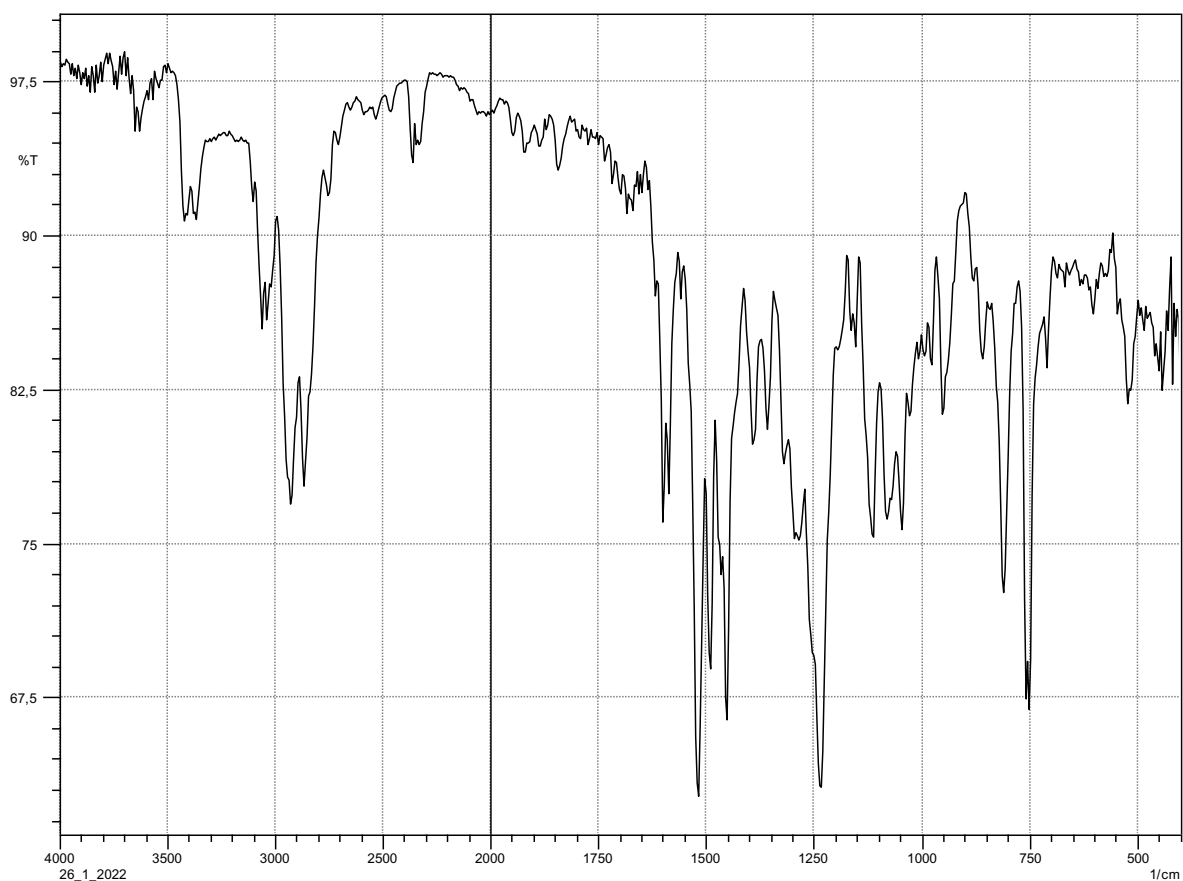
**Slika 19.** Molekulska građa spoja *pDo5* s oznakama nevodikovih atoma. [3]





**Slika 20.** Prikaz slaganja molekula spoja **p-DIAL1** sa šupljinama u kristalnoj rešetci (zelena područja). Prikazana projekcija duž kristalografske osi *a*. [3]

Na FT-IR spektru uzorka pDo5R (*slika 21*) prikazani su maksimumi u području 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$  koji odgovaraju C-H istezanju. Pri 1600  $\text{cm}^{-1}$  su maksimumi koji odgovaraju C=C istezanju. U području od 1250  $\text{cm}^{-1}$  su maksimumi koji odgovaraju C-O-C istezanju. U spoju se ne uočava C=N vibracija te je prisutna N-H vibracija (pri 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) što je dokaz redukcije imina u sekundarni amin.



*Slika 21. FT-IR spektar uzorka pDo5R.*

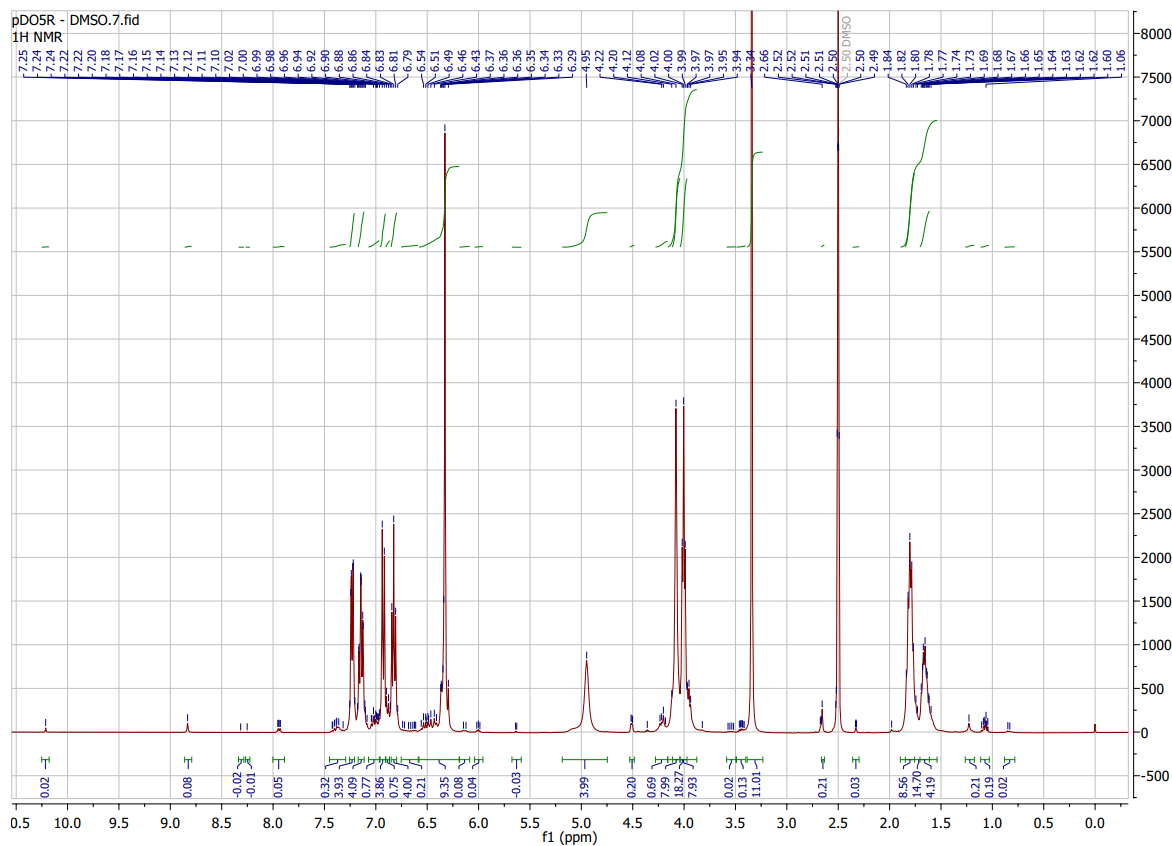
*Tablica 4. IR maksimumi uzorka pDo5R.*

$\nu/\text{cm}^{-1}$ (valni broj)	asignacija
1600	C=C
3400	N-H
1250	C-O-C
2950-2850	C-H

## 4.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

U  $^1\text{H}$  NMR spektru spoja pDo5R (*slika 22*) uočavaju se maksimumi u području 1,5 do 7,5 ppm. Maksimumi u području od 1,5 do 2 ppm te u području 3,5 do 4,5 pripisuju se vodikovim atomima u alifatskom lancu molekule. Pri 4,95 ppm nalazi se maksimum koji pripisujemo rezonanciji vodikova atoma vezanog na atom dušika što potvrđuje da je došlo do redukcije početnog imina u sekundarni amin. Rezonancije u području od 6 do 7,5 ppm mogu

se pripisati vodikovim atomima vezanim na aromatske sustave. Također, rezonancija pri 8 do 8,5 ppm tipična za vodikov atom vezan za imino skupinu ne opaža se u ovom spektru što je dodatna potvrda uspješno provedene redukcije spoja.



Slika 22.  $^1\text{H}$  NMR spektar pDo5R

### 4.3. Ekstrakcija metalnih kationa

U ovome radu, za određivanje ekstraktibilnosti, izmjerene su apsorbancije vodenih otopina metalnih pikrata bez prisutnosti makrocikličkih liganda, a zatim u njihovoj prisutnosti.

Ekstraktibilnosti je izračunata koristeći formulu:

$$E / \% = 100 \times \frac{A_0 - A}{A_0}$$

$A_0$  = vrijednost apsorbancije otopine metala prije ekstrakcije

$A$  = vrijednost apsorbancije metala nakon ekstrakcije

Vrijednosti apsorbancije i postotci ekstraktibilnosti za pojedine metalne ione ekstrahirane pomoću Schiffove baze pDo5 prikazani su u *tablici 5*, a za one ekstrahirane pomoću reducirane Schiffove baze pDo5R u *tablici 6*.

**Tablica 5.** Vrijednosti ekstraktibilnosti metalnih kationa za spoj pDo5

Metalni kation	A <sub>0</sub>	A	E / %
Fe <sup>3+</sup>	1,2463	1,2879	0 (-3,34%)
Hg <sup>2+</sup>	1,32805	1,07035	19,40
Ag <sup>+</sup>	1,29425	1,23035	4,94
Cr <sup>2+</sup>	1,3032	1,227	5,85
Cu <sup>2+</sup>	1,3185	0,17175	86,97
Ni <sup>2+</sup>	1,36185	1,26495	7,12
Cd <sup>2+</sup>	1,30255	1,3187	0 (-1,24)
Zn <sup>2+</sup>	1,0451	1,2186	0 (-16,6)
Co <sup>2+</sup>	1,2786	1,12675	11,88
Mn <sup>2+</sup>	1,37625	1,29815	5,67
AuPIK	1,3231	1,34445	0 (-1,61)
HAuCl <sub>4</sub> x 3H <sub>2</sub> O	1,9757	0,9345	52,70

Obzirom na dobivene rezultate moguće je napraviti nekoliko zaključaka povezanih s ekstrakcijskim sposobnostima pripremljenih makrocikla. Kod spoja pDo5 može se uočiti izrazita tendencija ka ekstrakciji bakrovih (II) kationa (87 % ekstrakcije). Od ostalih kationa mali postoci ekstrakcije uočeni su za HAuCl<sub>4</sub> (53 %) te Hg<sup>2+</sup> (19 %). Zanimljivo je uočiti da spoj ekstrahira katione zlata kada je korišten HAuCl<sub>4</sub> dok u slučaju AuPIK (otopina s pikrinskim anionima) ne dolazi do ekstrakcije. Pretpostavljamo da se u slučaju HAuCl<sub>4</sub> dolazi do ekstrakcije anionske vrste AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> koja po svojim svojstvima (kiselost i veličina aniona) odgovara makrocikličkom spoju. Slični rezultati prethodno su opaženi za tetraaza makrocikličke spojeve u radu koji su izvijestili Liu, W., Oliver, A. G. i Smith, B. D. (2018.) [24]. Podosta iznenađujući rezultat dobiven je za Cu<sup>2+</sup> katione koje je vrlo teško objasniti

koristeći osnovne principe dizajna makrocikličkih spojeva (HSAB princip, odnos radijusa makrocikla i kationa i dr.). Dobiveni rezultat ukazuje na mogućnost selektivne ekstrakcije  $\text{Cu}^{2+}$  iz vodenih otopina u kojima se nalazi smjesa kationa prijelaznih elemenata prve periode.

**Tablica 6.** Vrijednosti ekstraktibilnosti metalnih kationa za spoj pDo5R

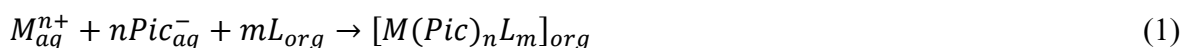
Metalni kation	A <sub>0</sub>	A	E / %
$\text{Fe}^{3+}$	1,2463	0	100
$\text{Hg}^{2+}$	1,32805	0,222	83,28
$\text{Ag}^+$	1,29425	0,11635	91,01
$\text{Cr}^{3+}$	1,3032	0,34915	73,21
$\text{Cu}^{2+}$	1,3185	0	100
$\text{Ni}^{2+}$	1,36185	0,68175	49,94
$\text{Cd}^{2+}$	1,30255	0,9241	29,05
$\text{Zn}^{2+}$	1,0451	0,3797	63,67
$\text{Co}^{2+}$	1,2786	0,12005	90,61
$\text{Mn}^{2+}$	1,37625	0,6596	52,07
AuPIK	1,3231	0,09125	93,1
$\text{HAuCl}_4$	1,9757	0	100

Rezultati ekstrakcije metalnih kationa reduciranim spojem (pDo5R) pokazuju da spoj izvrsno ekstrahira gotovo sve ispitivane katione. Spoj u potpunosti ekstrahira  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{HAuCl}_4$  iz vodenih otopina, a vrlo dobri rezultati dobiveni su i za  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ . U odnosu na iminski analog ovakvo povećanje u postocima ekstrakcije podosta je iznenađujuće te se može objasniti povećanjem bazičnosti reduciranog makrocikličkog spoja. Iako ovaj spoj pokazuje drastično povećanje ekstrakcije metalnih kationa, na žalost selektivnost prema određenom kationu ne postoji, što predstavlja problem prilikom ekstrakcije specifičnog kationa iz smjese više metalnih kationa. Prema HSAB (eng. *Hard and Soft Acid and Bases*) principu sintetizirani sekundarni amin sadrži tvrdu bazu (eterska skupina) i polutvrdu bazu (amino skupina). Obzirom na navedeno, visoki postotci ekstrakcije trebali bi biti zabilježeni za tvrde do polutvrde kiseline (kationi malog radijusa i visokog oksidacijskog stanja), što se donekle očituje u vrlo dobroj ekstrakciji  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ . Spoj također vrlo dobro ekstrahira velike (po radijusu) i meke katione,  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Hg}^{2+}$  što je u suprotnosti sa HSAB principom. Kao što su prethodno objasnili Balić, T., Matasović, B. i sur. (2016.) i Paurević, M., Dandić, A. i sur.

(2020.), ovakva ekstrakcijska svojstva ukazuje na mogućnost postojanja dva (ili više) vezna mjesta za katione; jedno mjesto koje pokazuje sklonost ka vezanju tvrdih i malih kationa, a drugo ka vezanju mekih i velikih kationa [25,26].

Daljnje analize ekstrakcijskih svojstava napravljene su za spoj pDo5 i Cu<sup>2+</sup> kation te spoj pDo5R i Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup> i Fe<sup>3+</sup> katione. Ponovljeno je mjerenje s različitim koncentracijama spojeva pDo5 i pDo5R te su rezultati prikazani u *tablici 7*. Vrijednosti apsorbancije i postotci ekstrabilnosti za metalne ione ekstrahirane pomoću Schiffove baze prikazane su u *tablici 8.*, a za one ekstrahirane pomoću reducirane Schiffove baze u *tablici 9*. Ovim mjerenjima određen je sastav ekstrahirane vrste u odnosu na distribucijski koeficijent (*D*). Kao konačni rezultat moguće je odrediti konstantu ekstrakcije (*K<sub>ex</sub>*) te omjer ligand: metal.

U stanju ravnoteže moguće je odrediti općenitu jednadžbu ekstrakcije (jednadžba 1.). Grafički prikaz log {*D*/[Pic<sup>-</sup>]<sup>*n*</sup>} u funkciji log [*L*] kao rezultat daje pravac s nagibom *m* koji predstavlja omjer ligand: metal, a *K<sub>ex</sub>* se može odrediti prema jednadžbi 2.



gdje su;

*M<sub>aq</sub><sup>n+</sup>* - metalni kation naboja *n* u vodenoj otopini

*Pic<sub>aq</sub><sup>-</sup>* - anion pikrinske kiseline u vodenoj otopini

*n* – naboj kationa i broj aniona

*m* – broj organskih liganada

*L<sub>org</sub>*- organski ligand

[*M(Pic)<sub>n</sub>L<sub>m</sub>*]<sub>org</sub> – sastav kompleksnog spoja u organskoj fazi

$$\log \left\{ \frac{D}{[Pic^{-}]^n} \right\} = \log K_{ex} + m \log [L] \quad (2)$$

gdje su;

*D* – koeficijent distribucije metalnog kationa između vodene i organske faze

*K<sub>ex</sub>*- konstanta ekstrakcije

[*L*] – koncentracija liganda

[*Pic<sup>-</sup>*]<sup>*n*</sup> – koncentracija pikrinskih aniona

*m* – nagib pravca koji predstavlja ligand: metal omjer

*Tablica 7. Pripremljene koncentracije spojeva pDo5 i pDo5R.*

oznaka	c [M]
A	$1 \times 10^{-3}$
B	$8 \times 10^{-4}$
C	$6 \times 10^{-4}$
D	$4 \times 10^{-4}$
E	$2 \times 10^{-4}$

*Tablica 8. Vrijednosti ekstraktibilnosti metalnog kationa za spoj pDo5.*

Metalni kation	A <sub>0</sub>	A	E / %
Cu <sup>2+</sup> A	1,3185	0,17175	86,97
Cu <sup>2+</sup> B	1,3185	1,510	0 (-14,52)
Cu <sup>2+</sup> C	1,3185	1,597	0 (-21,12)
Cu <sup>2+</sup> D	1,3185	1,607	0 (-21,88)
Cu <sup>2+</sup> E	1,3185	1,501	0 (-0,14)

*Tablica 9. Vrijednosti ekstraktibilnosti metalnih kationa za spoj pDo5R.*

Metalni kation	A <sub>0</sub>	A	E / %
Co <sup>2+</sup> A	1,2786	0,12005	90,61
Co <sup>2+</sup> B	1,2786	0,139	89,13
Co <sup>2+</sup> C	1,2786	0,235	81,62
Co <sup>2+</sup> D	1,2786	0,183	85,69
Co <sup>2+</sup> E	1,2786	0,156	87,8
Ag <sup>+</sup> A	1,29425	0,11635	91,01
Ag <sup>+</sup> B	1,29425	0,103	92,04
Ag <sup>+</sup> C	1,29425	0,123	90,50
Ag <sup>+</sup> D	1,29425	0,107	91,73
Ag <sup>+</sup> E	1,29425	0,102	92,12
Au <sup>3+</sup> A	1,3231	0,09125	93,10
Au <sup>3+</sup> B	1,3231	0,198	85,04

Au <sup>3+</sup> C	1,3231	0,204	84,58
Au <sup>3+</sup> D	1,3231	0,177	86,62
Au <sup>3+</sup> E	1,3231	0,118	91,08
Fe <sup>3+</sup> A	1,2463	0	100
Fe <sup>3+</sup> B	1,2463	0,206	83,47
Fe <sup>3+</sup> C	1,2463	0,186	85,08
Fe <sup>3+</sup> D	1,2463	0,203	83,71
Fe <sup>3+</sup> E	1,2463	0,293	76,49

Mjerenja su ponovljena za pDo5R s Au<sup>3+</sup> i Ag<sup>2+</sup>, a korištene koncentracije liganda su prikazane u *tablici 10*. Postotci ekstraktibilnosti ponovljenog mjerenja prikazani su u *tablici 11*.

**Tablica 10.** Pripremljene koncentracije spoja pDo5R.

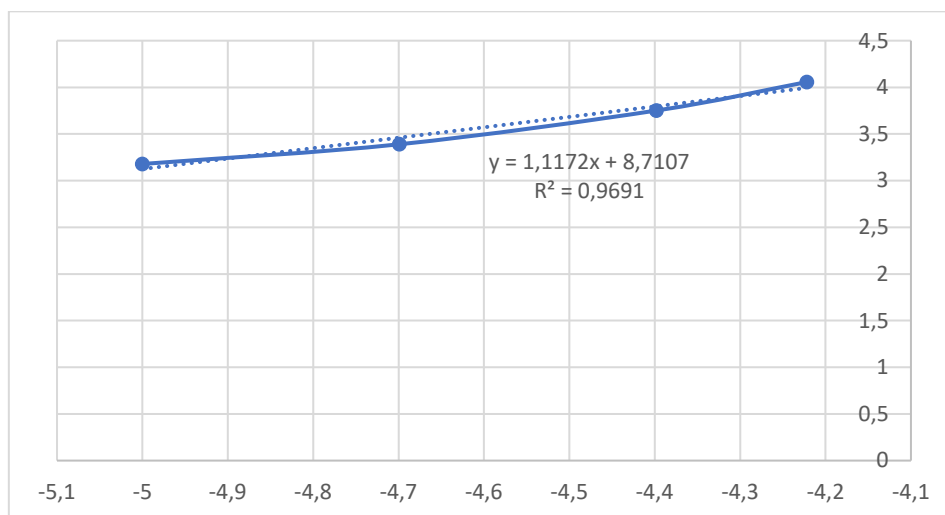
Oznaka	c [M]
A <sub>1</sub>	1,6x10 <sup>-4</sup>
B <sub>1</sub>	1,2x10 <sup>-4</sup>
C <sub>1</sub>	8x10 <sup>-4</sup>
D <sub>1</sub>	4x10 <sup>-4</sup>
E <sub>1</sub>	2x10 <sup>-5</sup>

**Tablica 11.** Vrijednosti ekstraktibilnosti metalnih kationa za spoj pDo5R.

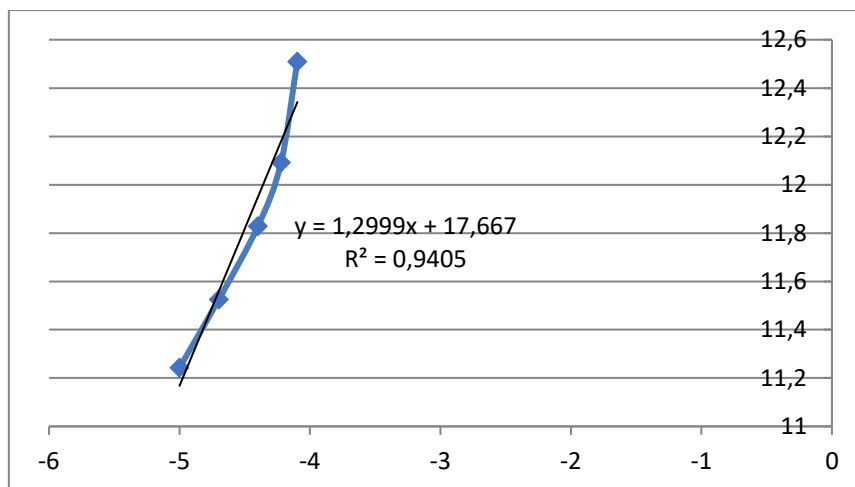
metalni kation	A <sub>0</sub>	A	E / %
Au <sup>3+</sup> A <sub>1</sub>	1,4334	0,3385	76,38
Au <sup>3+</sup> B <sub>1</sub>	1,4334	0,6415	55,24
Au <sup>3+</sup> C <sub>1</sub>	1,4334	0,8559	40,29
Au <sup>3+</sup> D <sub>1</sub>	1,4334	1,0738	25,09
Au <sup>3+</sup> E <sub>1</sub>	1,4334	1,2198	12,90
Ag <sup>+</sup> A <sub>1</sub>	1,4398	0,6051	57,97
Ag <sup>+</sup> B <sub>1</sub>	1,4398	0,6705	53,43
Ag <sup>+</sup> C <sub>1</sub>	1,4398	0,0532	96,31
Ag <sup>+</sup> D <sub>1</sub>	1,4398	1,1560	19,71
Ag <sup>+</sup> E <sub>1</sub>	1,4398	1,2510	13,11



Iz dobivenih rezultata moguće je odrediti  $K_{ex}$  i omjer ligand: metal za dva sustava: pDo5R i srebrov kation te pDo5R i kation zlata (III). Rezultati su prikazani na slikama 23 i 24.



**Slika 23.** Grafički prikaz  $\log \left\{ \frac{D}{[Pic^-]^n} \right\}$  u ovisnosti o  $\log L$  za ekstrakciju  $Ag^+$ .



**Slika 24.** Grafički prikaz  $\log \left\{ \frac{D}{[Pic^-]^n} \right\}$  u ovisnosti o  $\log L$  za ekstrakciju  $Au^{3+}$ .

Vrijednosti nagiba pravca ( $m = 1,1172$  za  $Ag^+$  i  $m = 1,2999$  za  $Au^{3+}$ ) u oba slučaja sugeriraju da je sastav ekstrahiranog kompleksa 1:1. Konstante ekstrakcije iznose 8,7107 za  $Ag^+$  i 17,667 za  $Au^{3+}$  što ukazuje na efektivniji transport  $Au^{3+}$  kationa iz vodene faze u odnosu na  $Ag^+$  katione. Može se reći da pDo5R spoj bolje ekstrahira katione zlata iz vodene otopine u odnosu na katione srebra što ukazuje na mogućnost selektivne ekstrakcije kationa zlata iz vodene

otopine koja sadrži primjese kationa srebra. Na žalost određivanje konstante ekstrakcije i sastava ekstrahiranog kompleksa za ostale katione u istraživanom koncentracijskom području nisu dale suvisle rezultate ( $\log \left\{ \frac{D}{[Pic^-]^n} \right\} - \log L$  grafovi pokazuju velika odstupanja od linearnosti) te su potrebna daljnja istraživanja koja su zbog složenosti izvan okvira ovog rada. Zaključno, oba sintetizirana spoja pokazuju određeni afinitet prema ekstrakciji kationa, s tim da reducirana forma (pDo5R) ekstrahira gotovo sve metalne katione u značajnim postocima, dok je iminski spoj specifičan za katione bakra (II). Na temelju dobivenih rezultata moguće je zaključiti da sintetizirani spojevi imaju potencijalnu primjenu za ekstrakciju bakra te kationa plemenitih metala (zlata (III) i srebra (I)).

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada bio je sintetizirati porozne oksa-aza makrocikličke spojeve te ispitati ekstrakciju metalnih kationa iz vodenih otopina metalnih pikrata. Provedena je sinteza makrocikličkog spoja reakcijom pripremljenog dialdehida Do5 i *p*-fenilendiamina. Uspješnost sinteze, odnosno struktura spoja potvrđena je FT-IR spektroskopijom. Nadalje, provedena je redukcija sintetiziranog spoja pDo5 koristeći redukcijsko sredstvo NaBH<sub>4</sub>. Kod IR spektra spoja pDo5R ne uočava se C=N vibracija, a prisutna je N-H vibracija što potvrđuje redukciju imina u sekundarni amin. Obzirom na dobivene rezultate ekstrakcije moguće je napraviti nekoliko zaključaka povezanih s ekstrakcijskim sposobnostima pripremljenih makrocikla. Kod spoja pDo5 uočava se izrazita tendencija ka ekstrakciji bakrovih (II) kationa. Od ostalih kationa mali postoci ekstrakcije uočeni su za H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> te Hg<sup>2+</sup>. Iznenađujući rezultat dobiven je za Cu<sup>2+</sup> katione koje je vrlo teško objasniti koristeći osnovne principe dizajna makrocikličkih spojeva. Dobiveni rezultat ukazuje na mogućnost selektivne ekstrakcije Cu<sup>2+</sup> iz vodenih otopina u kojima se nalazi smjesa kationa prijelaznih elemenata prve periode. Rezultati ekstrakcije metalnih kationa reduciranim spojem (pDo5R) pokazuju da spoj izvrsno ekstrahira gotovo sve ispitivane katione. Selektivnost prema određenom kationu ne postoji, što predstavlja problem prilikom ekstrakcije specifičnog kationa iz smjese više metalnih kationa. Oba sintetizirana spoja pokazuju određeni afinitet prema ekstrakciji kationa, s tim da reducirana forma (pDo5R) ekstrahira gotovo sve metalne katione u značajnim postocima, dok je iminski spoj specifičan za katione bakra (II). Sintetizirani spojevi imaju potencijalnu primjenu za ekstrakciju bakra te kationa plemenitih metala (zlata (III) i srebra (I)).

## 6. LITERATURNI IZVORI

1. Hirsch, A. K. H., *Supramolecular Chemistry and Beyond*, 54 (2013), 11013-11014.
2. Chaudhary, A., i Rawat, *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2014 (2014), 1-30.
3. Balić, T. (2013), *Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa (Doktorski rad)*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
4. Pedersen, C. J., *The Discovery of Crown Ethers. Science*, 241(1988), 536–540.
5. Pedersen, C. J., *I Am. Chem. Soc.* 89 (1967), 7017.
6. J.E.Y. Sumani (2010), *Synthesis and characterisation of macrocyclic ligands with hydroxyalkyl and thiol pendant arms tethered on 1,5,9-triazacyclododecane and their complex formation chemistry (Degree of Masters of Science)*, University of Stellenbosch
7. Sreenivasulu, B. (2012), *Schiff Base and Reduced Schiff Base Ligands. Supramolecular Chemistry*, National University of Singapore, Singapore
8. Lindoy L.F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
9. Schiff H., *Chim Ann.*, 131 (1864), 118–124.
10. Stryer L., *Biokemija, Školska knjiga*, Zagreb, 1991
11. Smith J.G., *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2008, Second Edition
12. Pine S.H., *Organska kemija, Školska knjiga*, Zagreb, 1994, III.promijenjeno izdanje
13. Roughley, S.D., Jordan, A.M., *The Medicinal Chemist's Toolbox: An Analysis of Reactions Used in th Pursuit of Drug Candidates, Journal of Medicinal Chemistry*, Volume 54, (2011), 3451-3479
14. <https://www.chemistryscore.com/reactions/imine-formation-rnh2/> (08. lipnja 2022.)
15. Patil, U., Khan, A., Nagarsekar, A., Mandewale, M., & Yamgar, R., *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (2018), 2796-2805.
16. Raynie D.E. : *Extraction*, The Procter & Gamble Company, Cincinnati, OH, USA, Academic Press (2000), str. 118
17. Karapinar N., Karapinar E., Ozcan E., *Journal of Cemistra, Liquid-Liquid Extraction of Transition Metal Cations by Glyoximes and Their Macrocyclic Glyoxime Ether Derivatives*, 7 (2013), 1-7.

18. Al Zoubi W., Solvent extraction of metal ions by use of Schiff bases. *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (2013), 2264–2289.
19. O. Heitzsch, K. Gloe, H. Stephan, E. Weber, LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF Ag(I), Hg(II), Au(III) AND Pd(II) BY SOME OLIGOTHIA MACROCYCLIC LIGANDS INCORPORATING AROMATIC AND HETEROAROMATIC SUBUNITS\*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12 (1994) 475–496
20. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy* (5. izd.), Cengage Learning, 2015.
21. Balić, T., & Marković, B. (2016). Crystal structure of 2,2'-[pentane-1,5-diylbis(oxy)]dibenzaldehyde, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. *Zeitschrift Für Kristallographie - New Crystal Structures*, 231(2), 619–621.
22. Balić, T., Marković, B., Jaźwiński, J., & Matković-Čalogović, D. (2016). Synthesis and structural characterization of microporous N 4 O 4 -donor Schiff base macrocycle: Study of host–guest interactions and iodine sorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 53–60.
23. Pedersen J.J., *J. Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 27 (1968), 1305-1309.
24. Liu, W., Oliver, A. G., & Smith, B. D. (2018). Macrocyclic Receptor for Precious Gold, Platinum, or Palladium Coordination Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 140(22), 6810–6813.
25. Balić, T., Matasović, B., Marković, B., Šter, A., Štivojević, M., & Matković-Čalogović, D. (2016). Synthesis, structural characterization and extraction studies of 17-, 18-, 19- and 20-membered N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-donor macrocyclic Schiff bases. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 85(3-4), 217–226.
26. Paurević, M., Dandić, A., Šrajer Gajdošik, M., Vidović, B., Perdih, F., & Balić, T. (2020). Efficient synthesis of new 17-, 18-, 19- and 20-membered N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-donor macrocycles by NaBH<sub>4</sub> reduction and metal picrate extraction studies. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 97(1-2), 87–98.

## 7. ŽIVOTOPIS

**Hana Zajkić**

20.03.1998.

Umaška 35, 31 000 Osijek

Tel: +385 95 534 8482

e-mail: hana.zajkic@gmail.com

---

### Obrazovanje:

- 2020 – danas Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku  
Diplomski studij kemije – istraživački smjer
  - 2020 – danas Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku  
Diplomski studij kemije – nastavnički smjer
  - 2016 – 2020 Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku  
Preddiplomski sveučilišni studij kemije
  - 2012 – 2016 I. Gimnazija, Osijek
- 

### Radna iskustva:

- 05/2021 – danas Studentski servis: Centar Sokol d.o.o., Osijek  
- konobarski poslovi
  - 01/2019 – 06/2019 Studentski servis: Merlin ugostiteljski objekt, Tenja  
- konobarski poslovi
- 

### Ostale vještine:

- svakodnevno korištenje Office alata (Excel, Word, PowerPoint)
- aktivno poznavanje engleskog jezika
- osnovno poznavanje njemačkog jezika
- vozačka dozvola B kategorije