

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva prijelaznih metala s acetilacetonom

Đukić, Ljiljana

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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:182:828008>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-09**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ljiljana Đukić

**Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva prijelaznih
metala s acetilacetonom**

Završni rad

Doc.dr.sc. Berislav Marković

Osijek, 2014

Sažetak

Sintetizirani su spojevi prijelaznih metala s acetilacetonom kao ligandom. Ukupno je sintetizirano sedam spojeva. Kao polazni reaktanti su korištene soli prijelaznih metala i acetilaceton. U ovom se radu sintetizirani su kompleksi željeza, kobalta, bakra, nikla i cinka s acetilacetonom, a potom su snimljeni IR spektri kako bi se odredile pojedine funkcionalne skupine. Potom su spojevi analizirani termičkom analizom. Cilj sinteze jest predvidjeti koordinaciju dobivenoga kompleksa.

Ključne riječi

Acetilaceton, koordinacijski spojevi, ligandi, prijelazni metali

Abstract

Complex compounds of transition metals with acetylacetonate as a ligand are synthesized. A total of seven compounds were synthesized. As starting reactants are used salts of transition metals and the solution of acetylacetonate. In this paper were synthesized complexes of iron, cobalt, copper, nickel and zinc with acetylacetonate, and then the IR spectra were recorded to determine the individual functional groups. Afterwards, the compounds were analyzed by thermal analysis. The goal of these synthesis is to predict the coordination obtained complexes.

Key words

Acetylacetonate, coordination compounds, transition metals, ligands

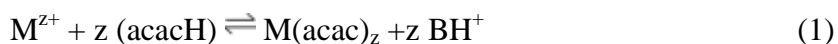
Sadržaj:

I.	Uvod.....	5
II.	Literaturni pregled	6
2.1.	Svojstva acetilacetona.....	6
2.2.	Mogućnosti pripreve acetilacetona	7
2.3.	Acetilaceton kao ligand	8
2.4.	Reakcije kojima podliježe acetilaceton	10
III.	Eksperimentalni dio.....	11
3.1.	Sinteza tris(2,4-pentandionato) željeza(III)	11
3.2.	Sinteza tris(2,4-pentandionato) kobalta(III)	11
3.3.	Sinteza bis(2,4-pentanionato) bakra(II)	11
3.4.	Sinteza bis(2,4-pentandionato) nikla(II).....	12
3.5.	Sinteza tris(2,4-pentandionato) cinka(III) dihidrata	12
3.6.	Instrumentalne metode	12
3.6.1.	IR spektroskopija.....	12
3.6.2.	Termička ispitivanja	13
4.	Rezultati i rasprava	14
4.1.	Tris(2,4-pentandionato) željeza(III)	14
4.2.	Tris(2,4-pentandionato) kobalt(III)	16
4.3.	Bis(2,4-pentandionato) bakar(II)	17
4.4.	Bis(2,4-pentandionato) nikla(II)	19
4.5.	Tris(2,4-pentandionato) cinka(III) dihidrata.....	21
5.	Zaključak.....	24
6.	Literatura.....	25

I. Uvod

Acetilaceton je organski spoj koji se pojavljuje u dva oblika. Najstabilniji oblik je diketon koji se naziva pentan-2,4-dion. Manje zastupljen tautomer je enolni oblik. Keto i enolni oblici koegzistiraju u otopini, te forme se nazivaju tautomeri. Par tautomera se brzo pretvara jedan u drugi pa se smatra kao jedan spoj. Keto oblik je povoljniji u nepolarnim otapalima (npr. cikloheksan), dok se u polarnim najčešće pojavljuje enolni oblik (npr. voda). Najjednostavniji kompleksi imaju formulu $M(\text{acac})_3^1$ i $M(\text{acac})_2$. Mješoviti - ligand kompleksi, npr. $VO(\text{acac})_2$, također su brojni.

Acetilacetonat anion (acac^-) tvori komplekse s mnogim prijelaznim metalima. Najčešća provedena metoda je reakcija soli pojedinog prijelaznog metala s acetilacetonom u bazičnom mediju (1).



Baza potiče uklanjanje protona iz acetilacetona i pomiče ravnotežu u korist nastajanja kompleksa. Oba atoma kisika se vežu za metal u obliku šesteročlanog kelatnog prstena. U nekim slučajevim kelatni učinak je toliko snažan da se ne treba dodavati baza za nastajanje kompleksa. Budući da metalni kompleks ne nosi električni naboj, zbog toga je topljiv u nepolarnim organskim otapalima.

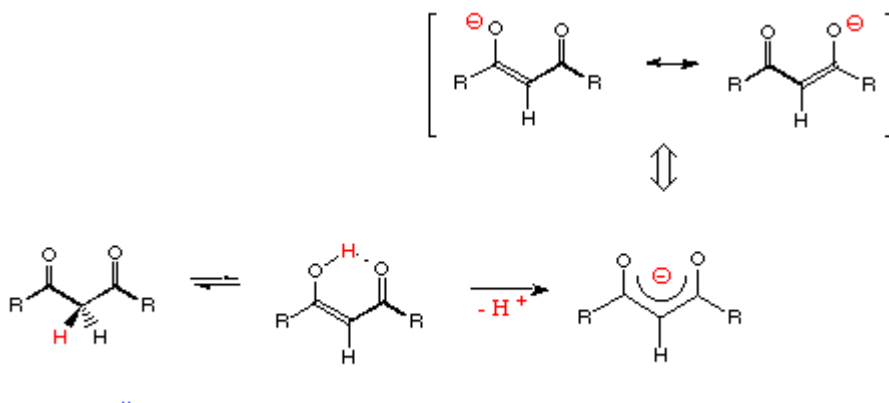
¹ acac - acetilaceton

II. Literaturni pregled

2.1. Svojstva acetilacetona

Pentan-2,4-dion ili acetilaceton pripada skupini organskih spojeva koji se nazivaju β -diketoni. Za β -diketone karakteristično je premiještanje vodikovog atoma s α -ugljkovog atoma karbonilnog spoja na karbonilni kisikov atom. Taj proces naziva se enolizacija ili keto-enolna tautomerija. Karbonilni i enolni oblici molekule su tautomeri. Reakcija enolizacije je ravnotežan proces u kojem je obično zastupljeniji karbonilni oblik molekule.

Keto i enolni oblici koegzistiraju u otopini kao dva tautomerna obika (shema1). U plinovitoj fazi konstanta ravnoteže $K_{\text{keto-enol}}$ je 11.7 dajući predonost enolnom obliku (tablica1). Konstanta ravnoteže je visoka u nepolarnim otapalima. Stoga je u polarnim otapalima, poput vode, zastupljeniji keto oblik. Enolni oblik je analog karboksilne kiseline.



Shema 1: Keto enolna tautomerija acetilacetona ($R = -\text{CH}_3$)

Tablica 1: Konstante ravnoteže keto-enolnog obika ovisno o korištenom otapalu

Otapalo	$K_{\text{keto-enol}}$
Plinska faza	11.7
Cikloheksan	42
Toluen	10
THF ²	7.2

² THF - tetrahidrofuran

Acetilaceton se ponaša kao slaba baza. Samo jake baze (poput dilitijevih spojeva) mogu deprotonirati acetilaceton (2). pKa konstante ravnoteže u vodenoj otopini (pri 25 °C) je oko 9. [1]



Tablica 2: pKa vrijednost u ovisnosti o temperaturi i vrsti otapala

Otapalo	T/°C	pK _a
40% etanol/voda	30	9.8
70% dioksan/voda	28	12.5
80% DMSO/voda	25	10.16
DMSO ³	25	13.41

2.2. Mogućnosti pripreve acetilacetona

Acetilaceton je moguće pripremiti industrijski termičkim raspadom izopropilacetata(3). [2]



Prilikom laboratorijske sinteze obično se koristi aceton. Najčešće se dobiva iz acetona i acetanhidrida gdje se koristi BF₃ kao katalizator (4).



Jedan od laboratorijskih postupaka uključuje bazično-kataliziranu kondenzaciju acetona i etil-acetata (5). Drugi korak te sinteze jest zakiseljavanje jakim kiselinom. (6)

³ DMSO – dimetilsulfoksid, polarno aprotično otapalo. Često se koristi u organskoj kemiji kao otapalo



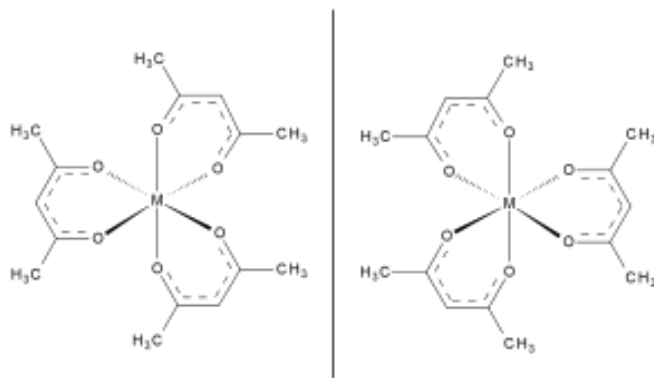
Budući da se mnoge sinteze acetilacetona odvijaju vrlo jednostavno bez posebnih uvijeta pripreme, taj je spoj je dobro istražen, a poznat je velik broj spojeva u kojima je acetilaceton ligand budući da se vrlo lako kompleksira s mnogim metalima.[3]

2.3. Acetilaceton kao ligand

Spojevi kojima je acetilaceton ligand dobro su istraženi i poznat je velik broj takvih spojeva. Opisani su kompleksi s koordiniranom neutralnom molekulom pentan-2,4-diona, ali je u najvećem broju spojeva pronađen pentan-2,4-dionatni ion ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^{2-}$).

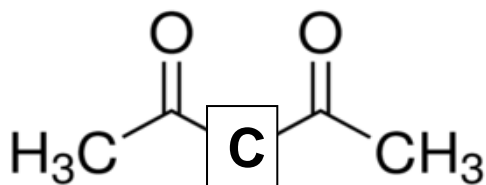
Količina nastalog kompleksa ovisi o pH otopine. Dodatak baze pomiče ravnotežu u smjeru nastajanja kompleksnog spoja. Ako je pH prenizak, dolazi do protoniranja pentan-2,4-dionatnog iona i pomicanja reakcije u smjeru nastajanja pentan-2,4-diona. U slučaju previsokog pH postoji opasnost od taloženja odgovarajućeg metalnog hidroksida. Pentan-2,4-dionatni ligand najčešće se na metalni ion veže kelatno preko oba kisikova atoma te na taj način nastaje šesteročlani prsten. Metalni ioni u kompleksima s pentan-2,4-dionom najčešće su oktaedarski koordinirani. Ovakvi spojevi mogu biti monomerni poput primjerice $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ i $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$.

Kompleksi formule $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ kiralne su molekule te razlikujemo enantiomere koji zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u lijevo odnosno u desno. Enantiomeri oktaedarskih kompleksa s tri ekvivalentna bidentatna liganda (poput pentan-2,4-dionatnog iona) označavaju se prefiksima Δ (zakretanje u desno) i Λ (zakretanje u lijevo) (shema 2).



Shema 2: Enantiomeri oktaedarskog kompleksa acetilacetona

Kompleksni spojevi cinka(II), nikla(II) i mangana(II) s pentan-2,4-dionom su trinuklearni dok je spoj kobalta(II) tetranuklearan. U kristalnim strukturama polinuklearnih kompleksnih spojeva pentan-2,4-dionatni ion premošćuje dva odnosno tri metalna iona. Reakcijom bakrovih(II) soli s pentan-2,4-dionom uz dodatak slabe baze dobiva se spoj $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ u kojem je bakrov(II) ion kvadratne koordinacije. Kompleksni spoj vanadija(IV) s pentan-2,4-dionom može se prirediti redukcijom vanadijevog(V) oksida u kiseljoj otopini. Dodatkom pentan-2,4-diona nastaje plavo-zeleni kompleks $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$. Koordinacijski poliedar oko vanadija(IV) je kvadratna piramida. Kada se govori o boji i magnetskim svojstvima ovih spojeva treba naglasiti da pentan-2,4-dionatni ligand slabo cijepa energetske nivoe d -orbitala metalnih iona pa su ovi kompleksi najčešće visokospinski odnosno imaju maksimalni broj nesparenih elektrona. Izuzetak su primjerice oktaedarski kompleksi $d6$ -iona (Co^{3+}) koji su i u slabom kristalnom polju dijamagnetični. Osim kompleksnih spojeva s kelatno vezanim pentan-2,4-dionatnim ligandom poznati su i kompleksi nekih metala poput platine, paladija i žive u kojima je pentan-2,4-dionatni ion koordiniran preko ugljikova atoma u γ -položaju. (Shema 3). [4]



Shema 3: Gama položaj ugljika (veže se na atom metala)

2.4. Reakcije kojima podliježe acetilaceton

Acetilaceton je povoljan bifunkcionalni prekursor za heterocikle jer obje keto grupe podliježu kondenzaciji. Hidrazin reagira s acetilacetonom dajući pirazol, dok urea daje pirimidin. Kondenzacija sa aril- i alkilaminima rezultira nastajanjem mono- i diketaminima gdje je kisikov atom acetilacetonu zamjenjen –NR skupinom (R=alkil/aril).

III. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu su navedene različite metode pripreme koordinacijskih spojeva prijelaznih metala s acetilacetonom. Metode su se razlikovale po korištenju različitih reagensa i otapala. Korištene metode i postupci su navedeni u nastavku.

3.1. Sinteza tris(2,4-pentandionato) željeza(III)

Otopi se 0,33g fino smrvljenog željezova(III)klorida heksahidrata u 2,5 mL destilirane vode. U vremenu od 15 minuta se postepeno dodaje otopina acetilacetona (0,39 mL acetilacetona u 10 mL etanola) uz konstantno miješanje na magnetskoj mješalici. U dobivenu smjesu se postepeno kroz 5 minuta doda otopina natrijeva acetata (0,51 g natrijeva acetata u 1,5 ml destilirane vode) uz neprestano miješanje. Smjesa se naglo zagrije na 80°C i održava na toj temperaturi kroz 15 minuta, također uz miješanje. Potom se smjesa ohladi na sobnu temperaturu, te stavi u ledenu kupelj kako bi se istaložio produkt. Talog se odvoji filtriranjem uz ispiranje s 10 mL destilirane vode. Dobiveni produkt se prekrizalizira uz etanol kao otapalo. Potom se izvažu osušeni kristali i izračuna iskorištenje. Iskorištenje ovog spoja je 38.75%.

3.2. Sinteza tris(2,4-pentandionato) kobalta(III)

Smjesa 2,5g kobaltova karbonata i 20 mL acetilacetona se zagrije na parnoj kupelji na temperaturu oko 85°C. Zatim se doda kap po kap 30mL 10%-tne otpine vodikova peroksida. Smjesa postaje zelene boje i počne kipjeti. Kada kipljenje prestane, reakcija je završena. Potom se smjesa hladi u slanoj ledenoj kupelji. Dobiveni produkt se odvoji vakuum filtracijom. Osušeni produkt se prekrizalizira pomoću toluena i heptana. Kristali se osuše i izvažu, te se računa iskorištenje. Iskorištenje ovog spoja je 73%.

3.3. Sinteza bis(2,4-pentanionato) bakra(II)

Otopi se 0,4g bakrova(II) klorida dihidrata u 2,5 mL destilirane vode. U vremenu od 20 minuta dodaje se kap po kap otopina acetilacetona (0,5 mL acetilacetona u 1mL etanola) uz konstantno miješanje. U dobivenu smjesu se doda 0,68 g natrijeva acetata otopljenog u 1,5 mL destilirane vode. Smjesa se zagrije na 80°C uz brzo miješanje. Smjesa se zatim ohladi na

sobnu temperaturu, a onda se hladi u ledenoj kupelji sve dok se ne istaloži sirovi produkt koji se odvoji filtriranjem. Prekristalizacija se izvodi uz metanol kao otapalo. Kristali se osuše, važu i izračuna se iskorištenje. Iskorištenje ovog spoja je 40%.

3.4. Sinteza bis(2,4-pentandionato) nikla(II)

Kompleks nikla sa acetalacetonom se dobiva tretiranjem niklova nitrata acetalacetonom u prisutnosti baze. Otopljeno je 2 g niklova nitrta heksahidrata u 20 mL destilirane vode. Zatim se dodaje 2,3 mL acetalacetona, uz konstantno miješanje u periodu od 20 minuta. Smjesa se ostavi na sobnoj temperaturi dok se ne istaloži produkt. Prekristalizacija se izvodi uz etanol kao otapalo. Kompleks je pripremljen uz iskorištenje 12%.

3.5. Sinteza tris(2,4-pentandionato) zinka(III) dihidrata

Izvaže se 0,80 g cinkova oksida i stavi u posudu s 25 mL destilirane vode. Smjesa se zagrije do vrenja, a zatim doda 3 mL acetalacetona kap po kap uz konstantno miješanje. Kada je dodan sav acetalacetone smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, a potom stavi u ledenu kupelj. Produkt odvoji filtracijom i ostavi sušiti. Ovaj kompleks je pripremljen sa iskorištenjem 50,59%.

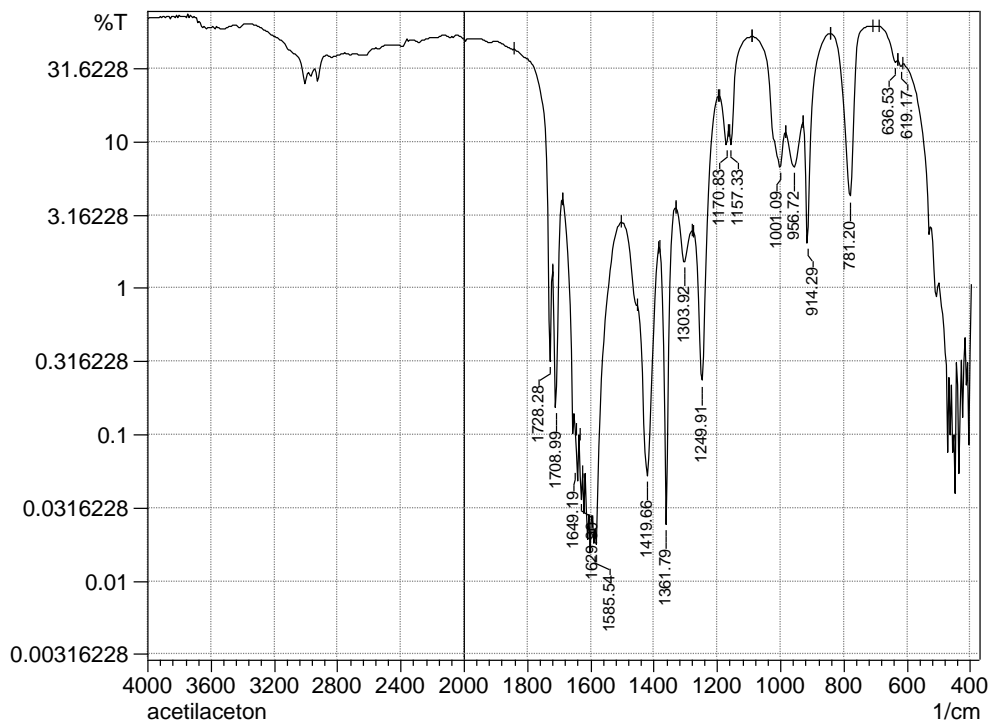
3.6. Instrumentalne metode

3.6.1. IR spektroskopija

Zbog istovremenog postojanja keto i enolnog oblika u IR spektru acetalacetona (slika1) pojavljuju se različite vibracijske vrpce obiju formi. Keto oblik karakteriziraju dva apsorpcijska maksimuma koja dolaze od C=O veze dviju keto skupina pri oko 1725cm^{-1} . Druga karakteristična vrpca srednjeg intenziteta javlja se u području $1300\text{-}1100\text{cm}^{-1}$, ona potiče od -C-C- istezanja, te deformacija C(C=O)C skupine.

Enolni oblik karakteriziraju široka vrpca jakog intenziteta u području $1640\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ i široka vrpca slabog intenziteta u području $3000\text{-}2700\text{cm}^{-1}$, ta vrpca potiče od istezanja -OH skupine prisutne kod enolnog oblika.

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 1100 do 3000 cm^{-1} , tehnikom KBr pastile. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.



Slika 1 : IR spektar acetilacetona

3.6.2. Termička ispitivanja

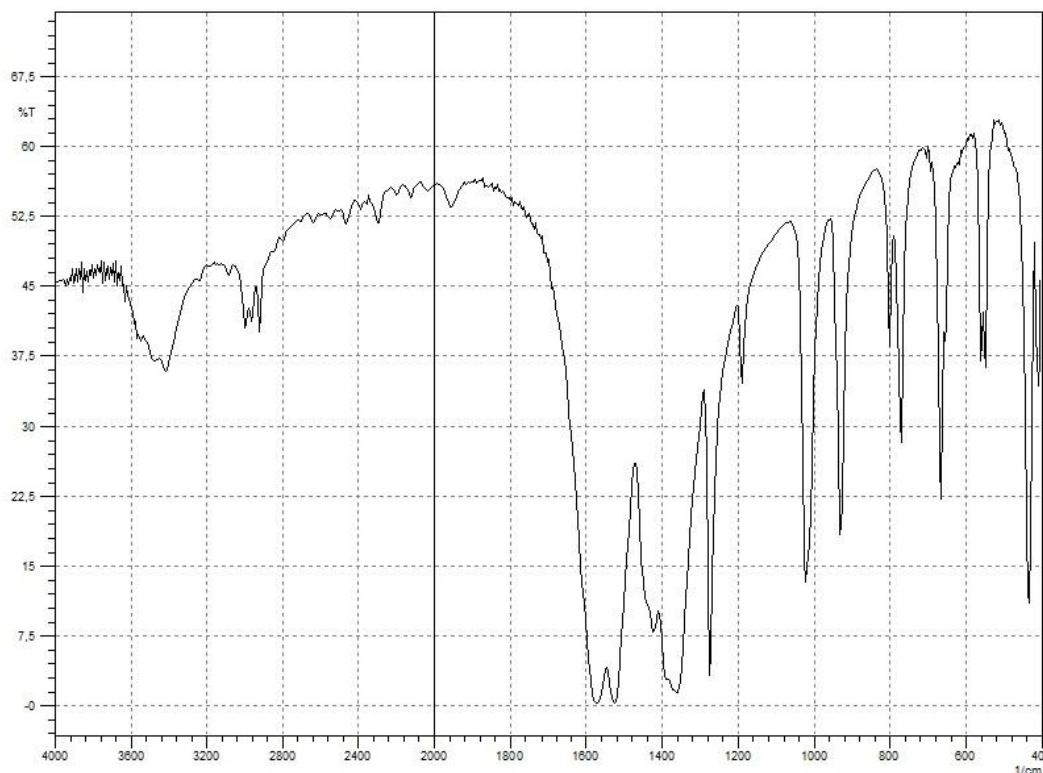
Termička ispitivanja priređenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo. Uzorci su ispitivani u atmosferi zraka. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 30 do 500 °C ili 550 °C s korakom snimanja od 10 °C/min te brzinom protoka plina od 200 cm³ u minuti.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Tris(2,4-pentandionato) željeza(III)

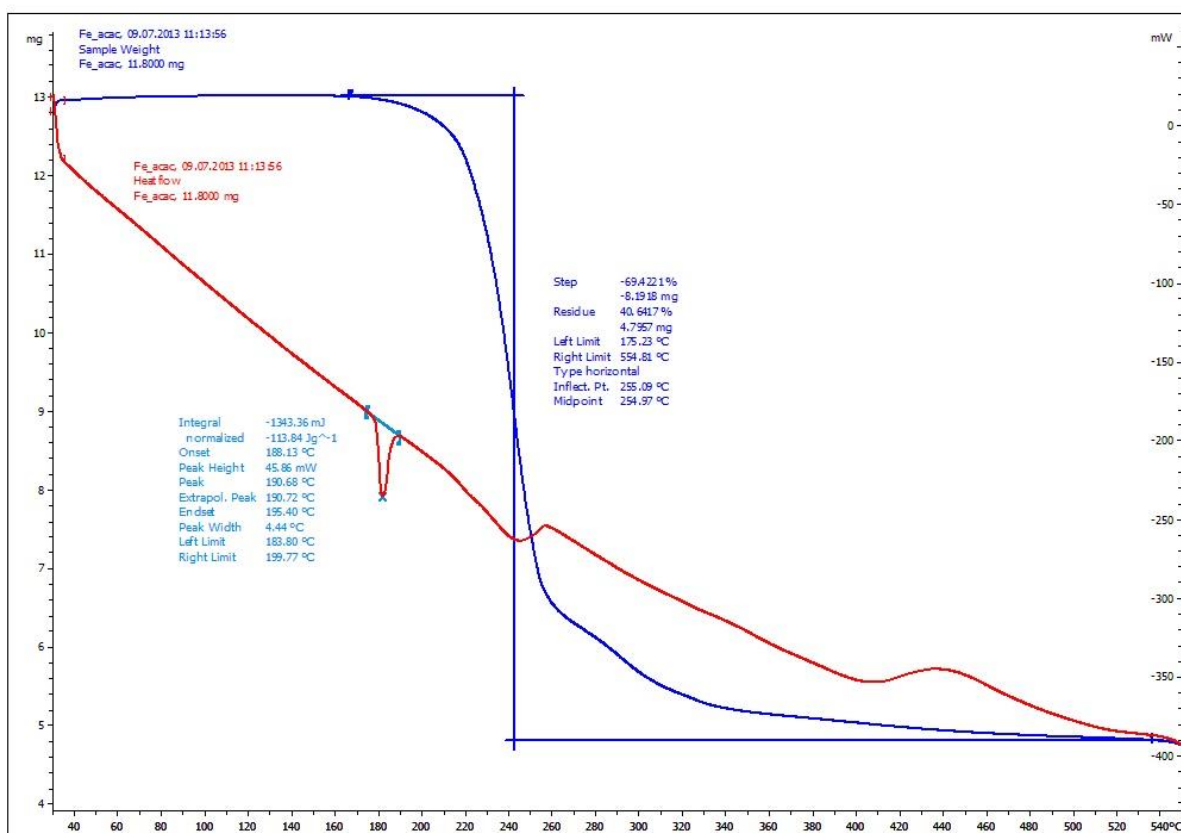
Prilikom pripreme ovog spoja dodatkom otopine acetilacetona i etanola smjesa se oboji crveno-smeđe, nakon dodavanja natrijeva acetata nema promjene boje kao ni zagrijavanjem otopine. Hlađenjem smjese dolazi do postepenog taloženja crvenih kristala tris(2,4-pentandionato) željeza(II).

Analizom IR-spektra (slika 2) 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 istežanja C-CH₃ veza molekula liganada. Maksimum pri oko 1500 cm^{-1} javlja se zbog istežanja C=O veze.



Slika 2 : IR spektar tris(2,4-pentandionato) željeza(III)

Analiza TGA grafa (Slika3) pokazuje talište pri temperaturi od 190,72° što se vidi iz endoternog maksimuma koji se javlja na DSC krivulji (crveno). Organski dio se raspada pri oko 250°C. Tu dolazi do kontinuiranog raspada molekula liganda (3 molekule acetilacetona). Na kraju preostaje 36% ukupne mase što odgovara smjesi nastalih oksida prilikom izvođenja termogravimetrijske analize jer se snimanje odvija u atmosferi kisika, pa je vrlo lako moguće nastajanje željezovih oksida. Za vrijeme snimanja ovaj spoj djelomično siblikira.



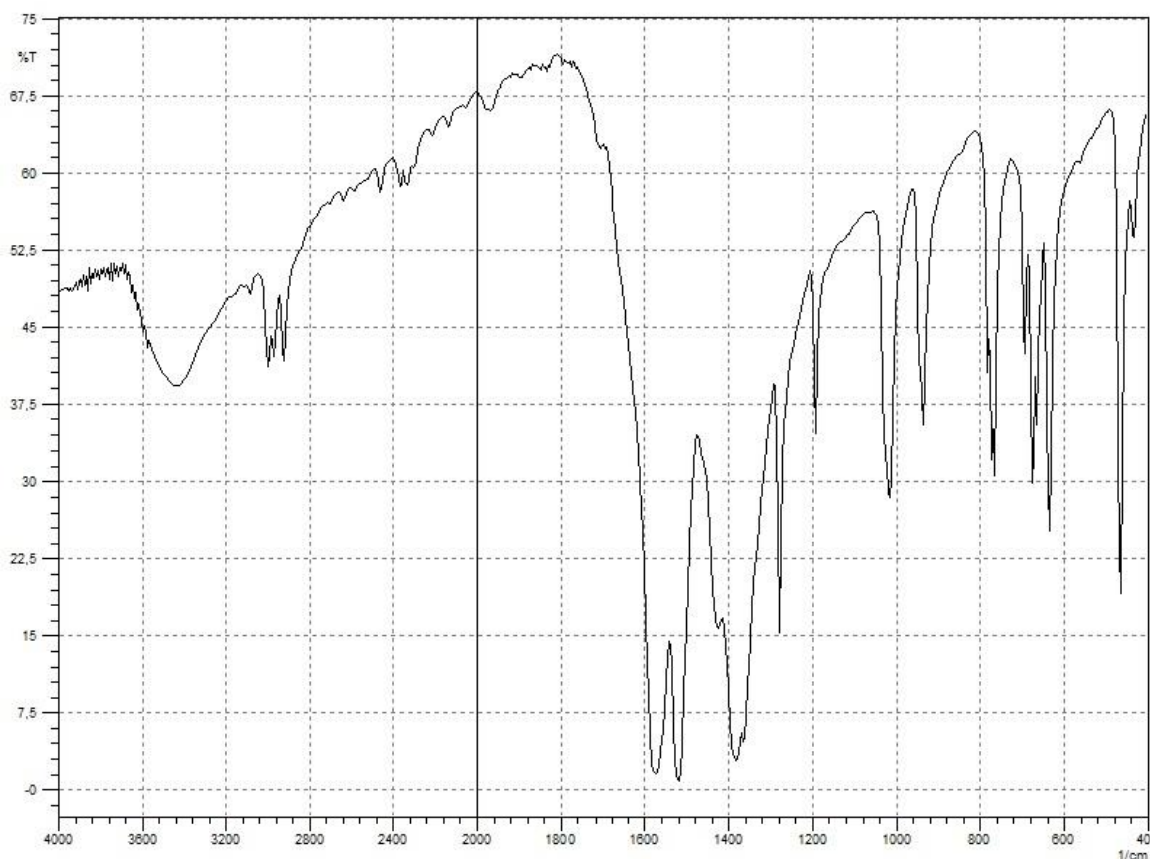
Slika 3: TGA tirs(2,4-pentandioato) željeza(II)

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

4.2. Tris(2,4-pentandionato) kobalt(III)

Prilikom sinteze kompleksa kobalta s acetilacetonom, dodatkom otopine acetilacetona krutom kobaltovom karbonatu, sol se ne otapa, a otopina je zamućena ljubičaste boje. Kada se doda vodikov peroksid, mjesa postaje zelene boje. Hlađenjem otopine izdvajaju se tamno zeleni kristali.

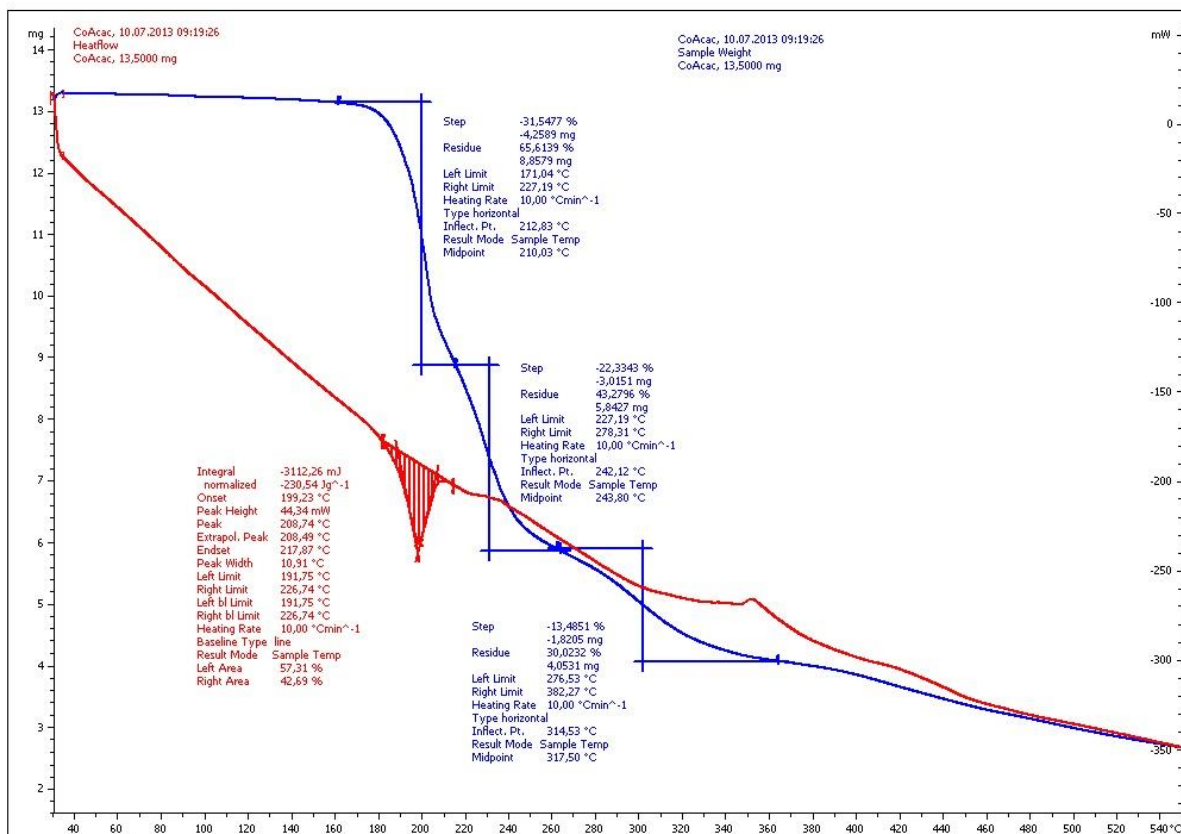
Pripremljeni kompleks je snimljen metodom pastile s KBr, te snimljen IR spektar (slika 4). IR spektar ovog spoja pokazuje kako kompleks ne posjeduje koordiniranu molekulu vode u svojoj strukturi. Maksimum koji se javlja između 3200 i 2800 cm^{-1} javlja se zbog istežanja $-\text{C}-\text{CH}_3$ veza molekula acetilacetona. Maksimum pri oko 1550 cm^{-1} ukazuje na prisutnost $\text{C}=\text{O}$ veze u ispitivanom uzorku.



Slika 4: IR spektar tris(2,4-pentandionato) kobalta(III)

Termogravimetrijskom analizom pripremljenog kompleksa dobiven je dijagram raspada ovog spoja ovisno o temperaturi (slika 5). Na TGA grafu vidljiv maksimum koji pokazuje talište spoja pri 208,49°C. Promjena mase koju pokazuje DSC krivulja (crveno)

prati kontinuiran raspad molekula acetilacetona. Ostatak oko 29% preostale mase jest smjesa kobaltovih oksida nastalih prilikom snimanja u atmosferi kisika. Prema teoriji je dobiveno 35% kobaltova(III) oksida.



Slika 5: TGA tris(2,4-pentandionato) kobalta(III)

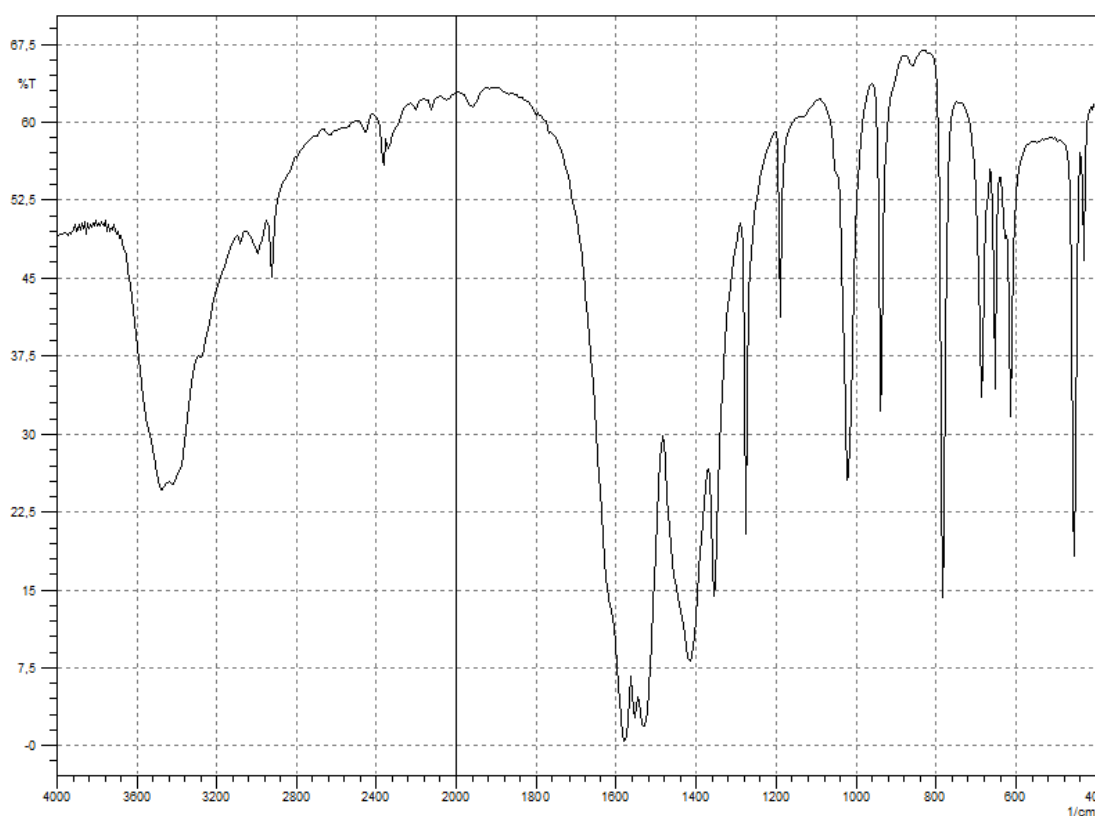
Uspoređivanjem IR i TGA analize, rezultati se poklapaju, u spoju nije nađena molekula vode. Maksimumi koji pokazuju prisutnost C=O veze dokazuju prisutnost acetilacetona kao liganda, što se poklapa sa TGA grafom u koracima gdje se gubi masa koja odgovara trima molekulama acetilacetona.

4.3. Bis(2,4-pentandionato) bakar(II)

Otapanjem bakrova(II) klorida u vodi dobije se tirkizna otopina. Polaganim dodavanjem acetilacetona u etanolu otopina se oboji u zelenom, a vremenom poplavi. Javlja

se zrnati talog, a otopina ostaje zelene boje. Dodatkom otopine natrijeva acetata pojavljuje se bijelo zamućenje koji ubrzo nestaje. Daljnjim ododavanjem natrijeva acetata otopina postaje plava. Hlađenjem otopine talože se plavi kristali sirovog produkta.

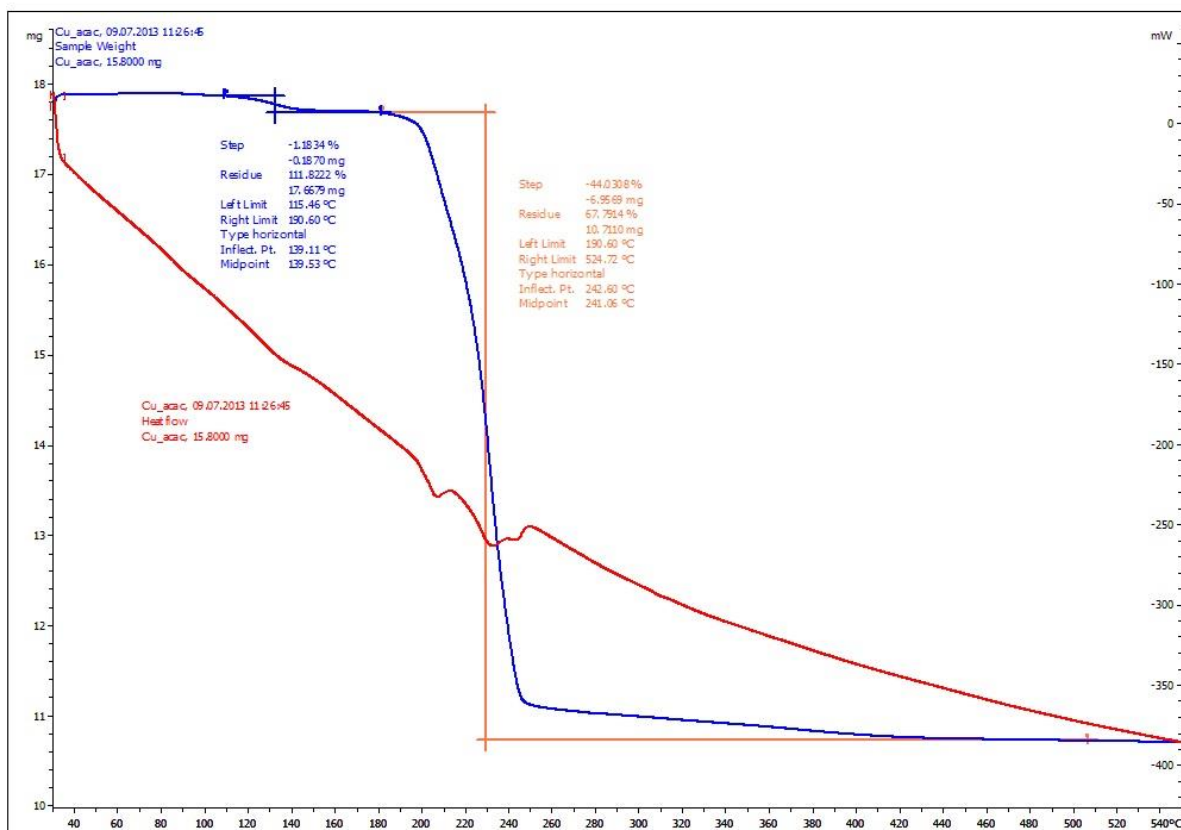
Snimanjem IR spektra (slika 6) ovog kompleksa moguće je identificirati funkcionalne skupine. Javlja se maksimum pri oko 1500 cm^{-1} koji potječe od istezanja C=O veze acetilacetona koji je ligand. Maksimum između 3600 i 3200 cm^{-1} također ukazuje na prisutnost vlage u uzorku. Pretpostavlja se da ovaj kompleks ne sadrži koordiniranu molekulu vode.



Slika 6: IR spektar bis(2,4-pentandionato) bakra(II)

TGA (slika7) pokazuje promjenu mase od 39% u jednom koraku što znači da dolazi kontinuiranog do raspada kompleksa (odlazak molekula liganada) u jednom koraku. Ostatak mase je moguć zbog nastalih oksida prilikom snimanja. Na TGA/DSC krivulji nije vidljiva

promjena mase koja bi odgovarala otpištanju molekule vode. To je također vidljivo i u snimljenom IR spektru da ovaj kompleks ne posjeduje vodu.

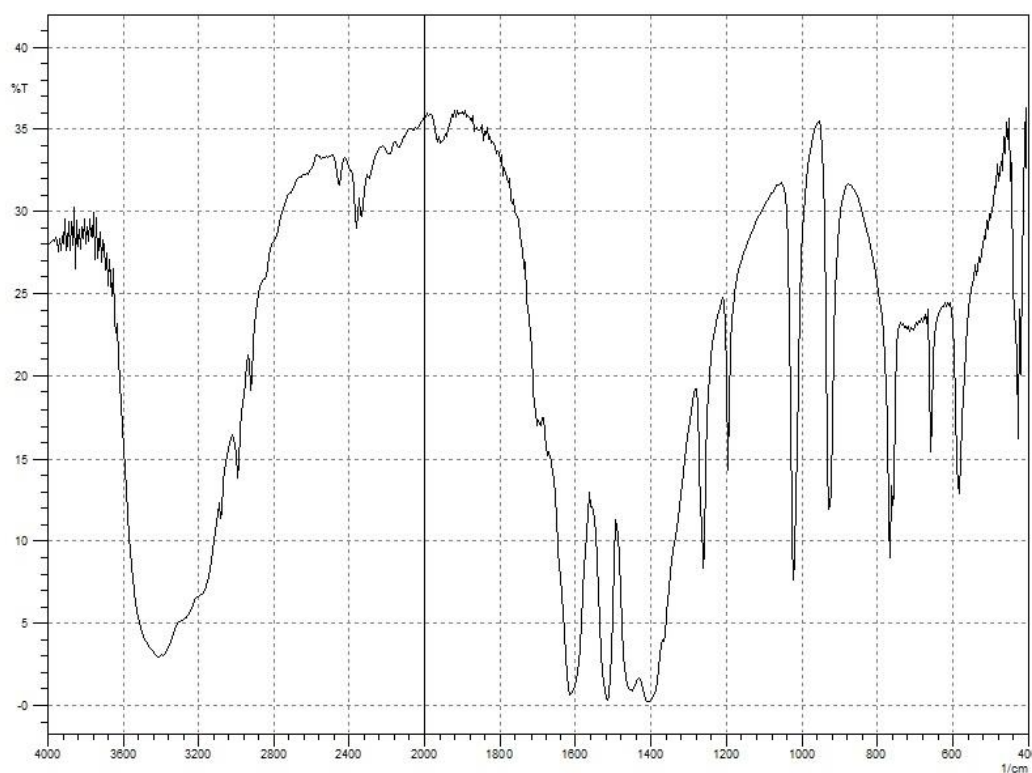


Slika 7: TGA bis(2,4-pentandionato) bakra(II)

4.4. Bis(2,4-pentandionato) nikal(II)

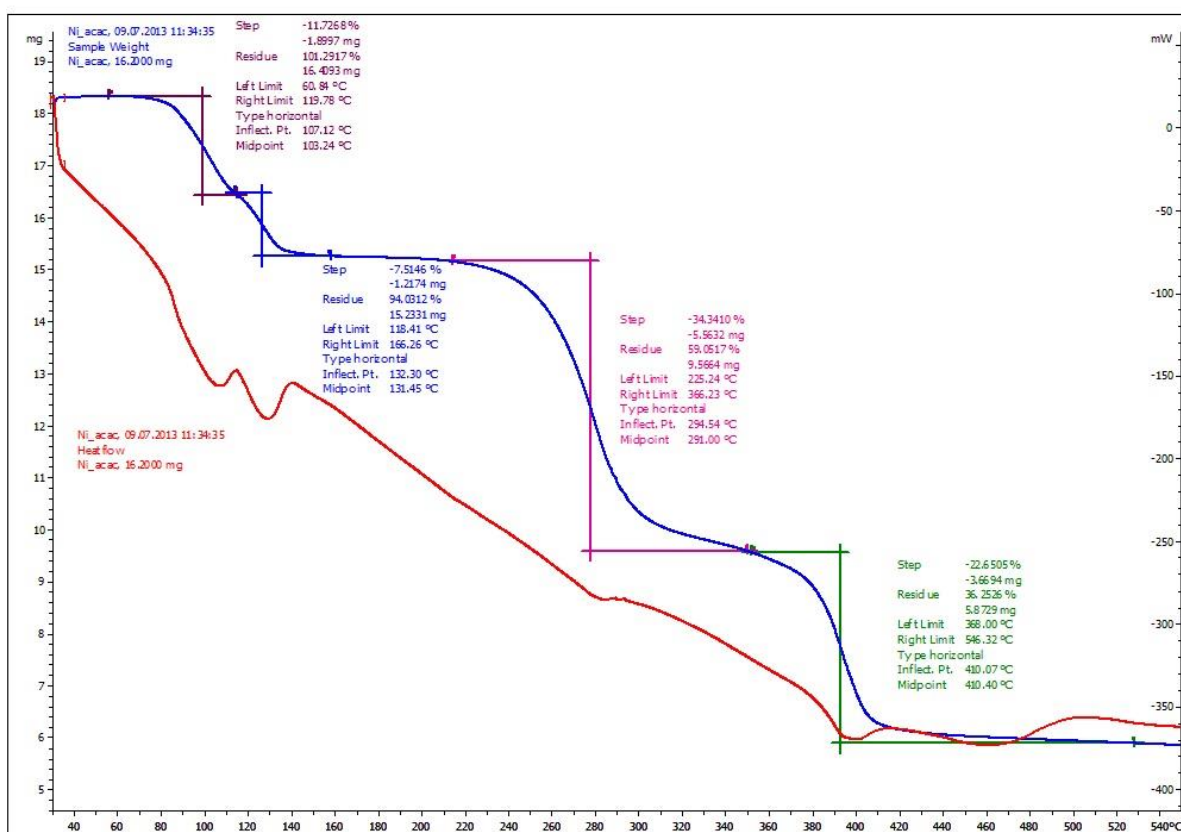
Kompleks nikla sa acetilacetonom je pripremljen tretiranjem nikkova nitrata acetilacetonom u lužnatom mediju. Hlađenjem otopine talože se plavozeleni kristali.

Snimljen je IR spektar pripremljenog kompleksa i identificirane funkcionalne skupine. Prema IR spektru (slika 8), kompleks sadrži koordinirane molekule vode. Vidljivo je također i istežanje C=O veze pri valnoj duljini između 166 i 1400 cm^{-1} . Pri oko 3000 cm^{-1} vidi se maksimum koji pokazuje istežanje C-H veze -CH₃ skupina u molekulama acetilacetona. Široki maksimum koji pokazuje prisutnost molekula vode je prisutan između 3600 i 3200 cm^{-1} .



Slika 8: IR spektar bis(2,4-pentandionato) nikla(II)

TGA analizom (slika 9) vidljiva je promjena mase u prvom koraku od 10.37% što odgovara otpuštanju dvije molekule vode. U drugom koraku dolazi do gubitka 66,5% ukupne mase što odgovara dvijema molekulama acetilacetona. Preostalo 32% mase odgovara oksidima nastalim prilikom snimanja.



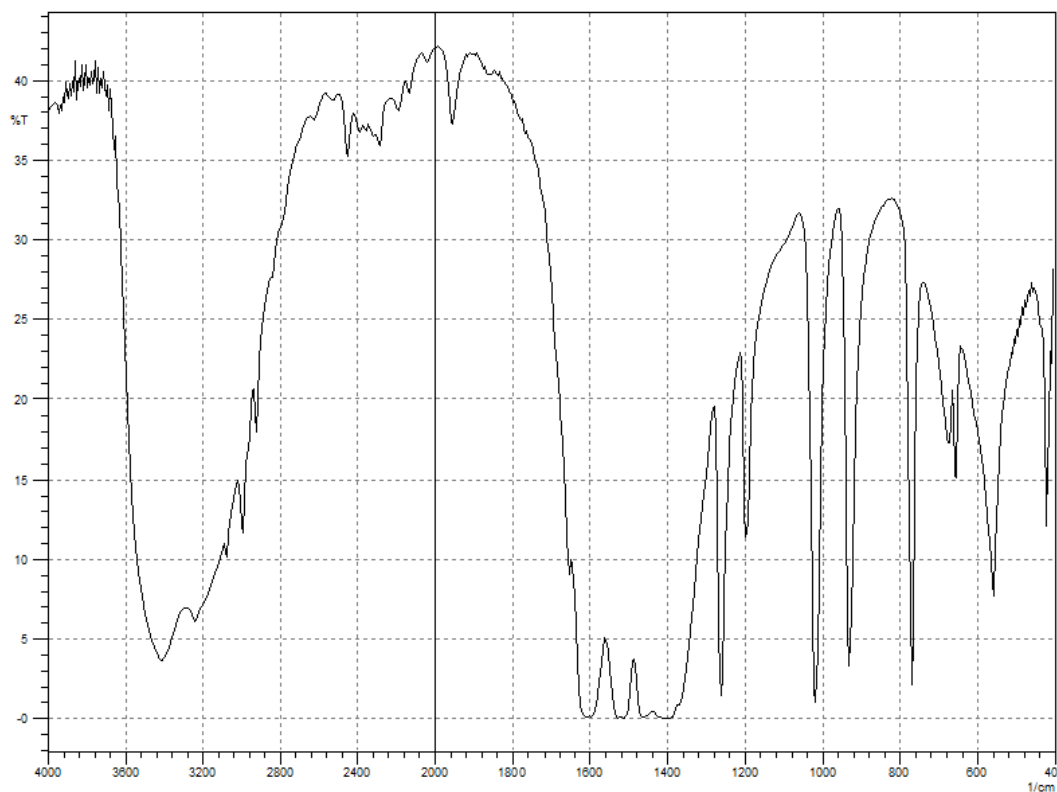
Slika 9: TGA bis(2,4-pentandionato) nikla(II)

Usporedbom rezultata TGA i IR spektra dobiva se da ovaj kompleks sadrži koordinirane dvije molekule vode, te dvije molekule acetilacetona. Na IR spektru se vide sve funkcionalne skupine koje odgovaraju raspadu kompleksa prilikom TGA analize.

4.5. Tris(2,4-pentandionato) cink(III) dihidrat

Zagrijavanjem cinkova oksida, cinkov se oksid ne otapa u vodi. Tek dodatkom acetilacetona i zagrijavanjem bijeli prah se otapa. Hlađenjem se izlučuju bijeli igličasti kristali.

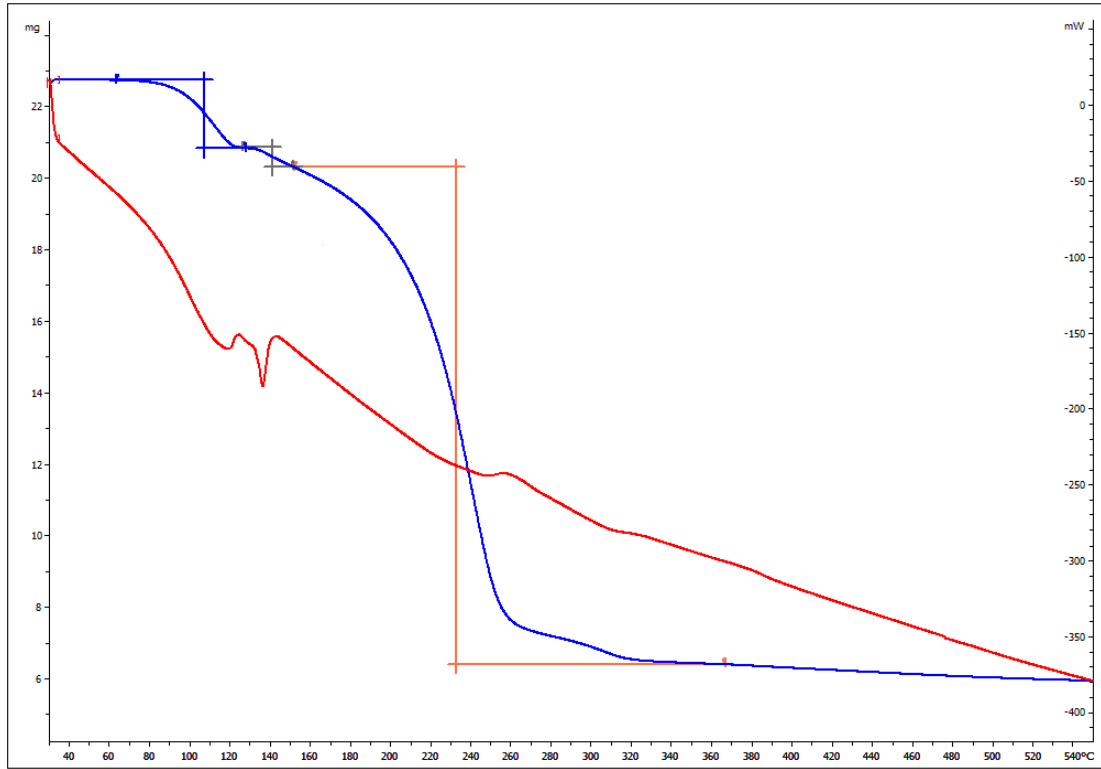
Analizom IR spektra (slika 10) kompleksa vidi se maksimum pri 1400 do 1600 cm^{-1} koji pokazuje prisutnost C=O veze u spoju. Serija maksimuma od 3200 do 2800 cm^{-1} se javlja zbog istezanja C-H veza. Veliki maksimum između 3600 i 3200 cm^{-1} ukazuje na prisutnost vode koja je koordinirana u molekuli kompleksa.



Slika 10: IR spektar tris(2,4-pentandionato) cinka(III)

Analizom TGA grafa (slika 11) vidi se gubitak mase u prvom koraku od oko 9% što odgovara masi dvije molekule vode. Nagli gubitak mase u drugom koraku od oko 61% se događa zbog kontinuiranog raspada triju molekula acetilacetona. Preostalih 28% odgovara masi metala (približno 17%) i nastalim oksidima cinka koji su prisutni zbog snimanja u atmosferi kisika.

Uspoređivanjem rezultata dobivenih snimanjem IR spektra i TGA analizom potvrđeno je da kompleks sadrži dvoje molekule vode što je vidljivo i na IR spektru. Funkcionalne skupine identificirane IR spektroskopijom odgovaraju termičkom raspadu kompleksa.



Slika 11: TGA tris(2,4-pentandionato) cinka(III)

5. Zaključak

Kompleksni spojevi acetilacetona su vrlo raširena i istražena skupina spojeva. Sinteza takvih spojeva je relativno lako izvediva. Ključnu ulogu pri tim sintezama ima pH vrijednost. Kompleksi se lako sintetiziraju s relativno visokim iskorištenjima. Acetilaceton je ligand kojeg je moguće kompleksirati s velikim brojem metala. Osim „klasičnih“ kompleksa, acetilaceton je zanimljiv jer premošćuje atome nekih metala i daje trinuklearne, odnosno tetranuklearne komplekse. Najčešći su oktaedarski kompleksi koji su zanimljivi zbog svoje kiralnosti. Nešto manje zastupljeni, ali opet brojni su kvadratno koordinirani kompleksi. Na osnovu rezultata dobivenih IR i TGA obradom uočeno je da su spojevi nikla, bakra, željeza, kobalta i cinka oktaedarski koordinirani, dok je bakrov kompleks kvadratno koordiniran.

6. Literatura

1. Sary, J.; Liljenzin, J.O. (1982). "Critical evaluation of equilibrium constants involving acetylacetone and its metal chelates". *Pure and Applied Chemistry* **54** (12): 2557–2592
2. Hardo Siegel, Manfred Eggersdorfer "Ketones" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002, Weinheim
3. C. E. Denoon, Jr., "Acetylacetone", *Org. Synth.; Coll. Vol.* **3**: 16
4. Popović, Z.; Soldin, Ž. "Praktikum anorganske kemije", Zagreb, 2006., 52-57