

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva srebra s N2O2-donornim makrocikličkim Schiffovim bazama

Šebalj, Lorena

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:649149>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-19**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Lorena Šebalj

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva srebra sa N₂O₂-donornim makrocikličkim
Schiffovim bazama

Synthesis and characterization of N₂O₂- donor macrocyclic Schiff base silver complexes

Završni rad

Mentor: doc.dr.sc. Tomislav Balić

U Osijeku, 2020. godine

SAŽETAK :

Predmet ovog završnog rada je sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva srebra sa N_2O_2 -donornim makrocikličkim Schiffovim bazama. U svim sintezama koristili su se Schiffove baze kao ligandi. Korištene Schiffove baze nastale su reakcijom dialdehida sa *m*-fenilendiaminom uz etanol te trietilamin kao katalizator. Kompleksi su dobiveni reakcijom određenih Schiffovih baza sa $AgPF_6$ i uparavanjem pomoću etera. Od ukupno 5 provedenih sinteza dobivena su 3 kompleksna spoja koja su analizirana IR spektroskopijom i čiji su spektri uz pretpostavljene strukture prikazane u ovom radu.

Ključne riječi: Schiffove baze, srebro, kompleksni spojevi, IR spektroskopija

ABSTRACT:

The subject of this paper work is the synthesis and characterization of complex silver compounds with N_2O_2 donor macrocyclic Schiff bases. In all synthesis of complex compounds as ligands Schiff bases were used. They were synthesized by the reaction of dialdehydes and m-phenylenediamine in ethanol and triethylamine as a catalyst. Complexes were made by the reaction of Schiff bases and $AgPF_6$ in ether. Only 3 compounds from performed 5 synthesis were used for IR spectroscopy analysis and their assumed structures are presented in his paper work.

Key words: Schiff bases, silver, complex compounds, IR spectroscopy

Sadržaj

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Aldehidi.....	2
2.1.1. Fizikalna svojstva aldehida	2
2.1.2. Dobivanje aldehida.....	3
2.2. Dialdehidi	3
2.3. Schiffove baze.....	4
2.3.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza.....	4
2.4. Makrociklički spojevi.....	6
2.4.1. Makrociklički efekt	7
2.4.2. Makrocikličke Schiffove baze.....	8
2.5. Srebro	9
2.6. Kompleksni spojevi.....	9
2.6.1. Ligandi	10
2.6.2. Koordinacijski broj.....	10
2.6.3. Kelatni ligandi	10
2.7. Infracrvena spektroskopija	11
2.7.1. FT-IR spektroskopija.....	12
2.7.1.1. Dijelovi FT-IR spektroskopa.....	13
2.7.1.2. Izvor zračenja	13
2.7.1.3. Michelson-ov interferometar.....	13
2.7.1.4. Detektor	14
2.7.1.5. Računalo.....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Sinteza kompleksa.....	14
3.1.1. Sinteza mDo3AgPF6.....	14
3.1.2. Sinteza mDo4AgPF6.....	14
3.1.3. Sinteza mDo5AgPF6.....	15
3.1.4. Sinteza mDo6AgPF6.....	15
3.1.5. Sinteza mDo7AgPF6.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1. FT-IR spektar liganda mDo5.....	16

4.1.2. FT-IR spektar kompleksa mDo5AgPF6.....	17
4.2. FT-IR spektar mDo6 liganda.....	19
4.2.1 FT-IR spektar kompleksa mDo6AgPF6.....	20
4.3. FT-IR spektar liganda mDo7.....	22
4.3.1. FT-IR spektar kompleksa mDo7AgPF6.....	24
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURA.....	27

1. UVOD

Organska kemija se izdvojila kao posebna disciplina zbog povijesnih razloga. Prvotno se mislilo da su spojevi u živim bićima, nazvani organski spojevi, fundamentalno drukčiji nego spojevi u neorganskim tvarima, nazvani anorganski spojevi. Iako već više od 150 godina znamo da ta razlika nije vjerodostojna, zadržao se naziv organska kemija. Danas se taj pojam odnosi na znanost koja proučava spojeve koji sadrže ugljik, od kojih se, slučajno, mnogi nalaze u živim organizmima. [1]

S druge strane, anorganska kemija, bavi se proučavanjem sinteza, reakcija, struktura i svojstava spojeva elemenata, ali se i preklapa sa organskom kemijom u području organometalne kemije u kojoj na metale vezani spojevi putem ugljika i organske molekule. Anorganska kemija je također temelj za mnoge praktične tehnologije uključujući katalizu i materijale, pretvorbu i skladištenje energije itd. Anorganski spojevi nalaze se i u biološkim sustavima u kojima su neophodni za životne procese. [2]

U ovom završnom radu prikazana je poveznica između organske i anorganske kemije na način da su sintetizirani kompleksni spojevi metalnog iona sa ligandima koji su Schiffove baze, odnosno organski spojevi.

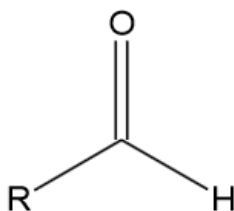
U literaturnom pregledu ovog završnog rada detaljno su objašnjeni spojevi koji koriste za sintezu Schiffovih baza te kako organske spojeve kao što su Schiffove baze možemo upotrijebiti kao ligande za sintezu kompleksnih spojeva.

U eksperimentalnom dijelu opisana je sinteza i karakterizacija Schiffovih baza pomoću dialdehida i *m*-fenilendiamina. Drugi dio eksperimentalnog dijela bavi se sintezom kompleksnih spojeva srebra sa makrocikličkim Schiffovim bazama. FT-IR spektroskopijom prikazane su 3 analize novosintetiziranih kompleksa i objašnjeni su prikazi analiza. Također su prikazane i pretpostavljene strukture dobivenih kompleksa.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aldehidi

Aldehidi su spojevi koji imaju funkcionalnu karbonilnu skupinu u kojoj su ugljik i kisik povezani dvostrukom vezom C=O, odnosno jednom σ - (sigma) i jednom π vezom (Slika 1). Aldehidi imaju opću formulu R-CHO. [3]



Slika 1: Strukturna formula aldehida

Aldehidi sadržavaju barem jedan vodikov atom vezan na karbonilni ugljik. Karbonilna grupa je hibridizirana i trigonalno planarna što molekulu čini rigidnom. Elektronegativni kisikov atom polarizira karbonilnu grupu i tako čini karbonilni ugljikov atom elektrofilnim. To omogućava aldehidima da reagiraju sa nukleofilima. Reaktivnost karbonilne skupine je određena brojem funkcionalnih skupina koje su na nju vezane. Povećanjem broja alkilnih skupina na karbonilnom ugljikovom atomu, smanjuje se reaktivnost aldehida zbog steričkih smetnji. [3]

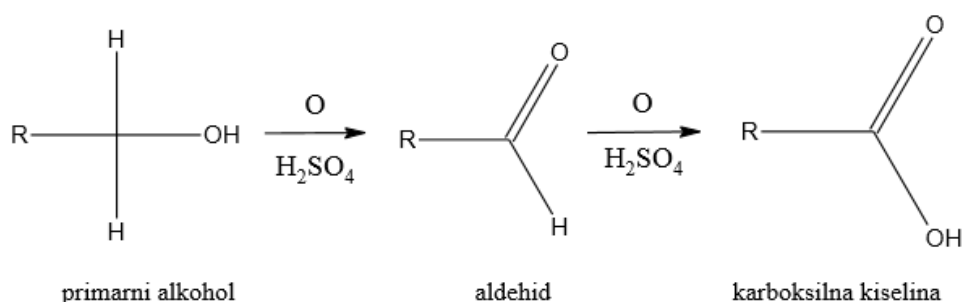
2.1.1. Fizikalna svojstva aldehida

Metanal (formaldehid) je plin bockava mirisa koji nadražuje sluznicu, dobro je topljiv u vodi (40 %-tna otopina se naziva formalin). Budući da formalin reagira s proteinima i izaziva njihovo očvršćivanje, koristi se kao tekućina za balzamiranje i za zaštitu bioloških preparata. Formaldehid se koristi i za proizvodnju umjetnih goriva, umjetne svile i plastičnih masa. Etanal je tekućina oštrog mirisa, lako zapaljiva i hlapljiva, a dobro je topljiva u vodi. Aldehidi imaju niža vrelišta od alkohola odgovarajuće relativne mase, kod njih se molekule ne povezuju vodikovim vezama. Kako je karbonilna skupina polarna zbog razlike u

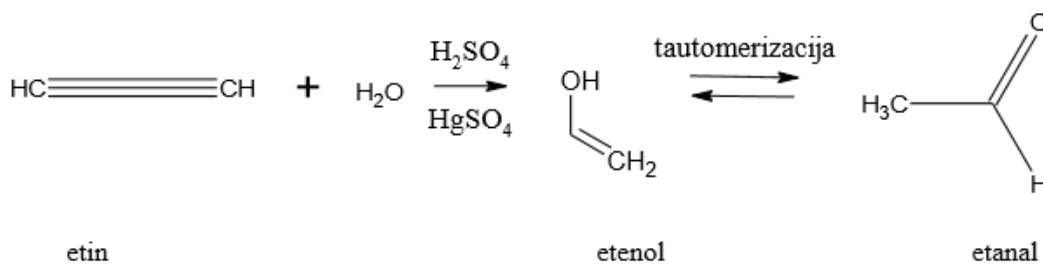
elektronegativnosti kisika i ugljika, njezini pripadnici mogu stvarati vodikove veze s molekulama vode pa su zato dobro topljivi u vodi. [3]

2.1.2. Dobivanje aldehida

Aldehidi se mogu dobiti oksidacijom primarnih alkohola (Slika 2) sa katalizatorom (CrO_3 ili $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Bez katalizatora je gotovo nemoguće zaustaviti reakciju na aldehidu, on se dalje oksidira u karboksilnu kiselinu. Aldehidi se mogu dobiti hidratacijom terminalnih alkina, odnosno adicijom vode (Slika 3). [3]



Slika 2: Oksidacija primarnog alkohola.



Slika 3: Hidratacija terminalnih alkina

2.2. Dialdehidi

Dialdehidi su organski spojevi koji nastaju reakcijom aldehida i primjerice dugolančanog alkalhalogenog spoja uz specifične katalizatore i uvjete. Najčešće su to reakcije polimerizacije u dugačke lance aldehida ili intramolekulska kondenzacija. Velika

većina dialdehida se koriste kao pesticidi, antioksidansi, dezinfekcijska sredstva i dr. Reakcije i mehanizmi su slični kao i kod običnih aldehida koji sadrže jednu karbonilnu skupinu.[4]

2.3.Schiffove baze

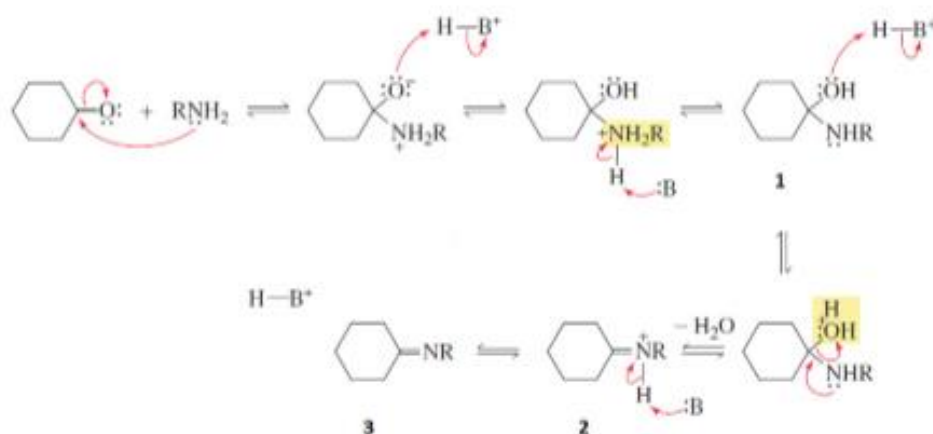
Imini ili Schiffove baze su organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju dvostruku vezu između jednog ugljikovog i jednog dušikovog atoma (Slika 4). Schiffove baze nastaju adicijom nukleofila, to jest primarnog amina, na karbonilni ugljik aldehida ili ketona. Baze dobivene iz aldehida nastaju lakše od baza dobivenih iz ketona jer su aldehidi manje sterički zaklonjeni, a općenito su reaktivniji od ketona. [5]



Slika 4: a-Opća formula Schiffove baze nastale iz aldehida. b-Opća formula Schiffove baze nastale iz ketona. [5]

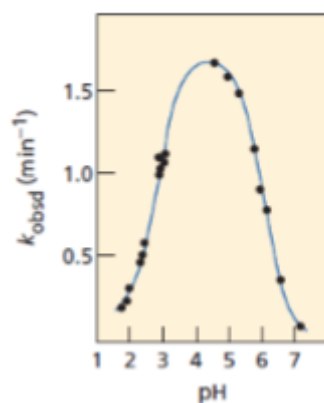
2.3.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza

Prvi korak u mehanizmu nastajanja Schiffove baze (Slika 5) je nukleofilni napad primarne amino skupine na karbonilni ugljik. Nastali alkoksidni ion se protonira, a protoniraniaminski dušik se deprotonira. Kao međuprodukt nastaje amino alkohol (1) koji je nestabilan. Njegova OH skupina se protonira. Stvaranje C=N veze potiče otpuštanje vode koja je dobra izlazna skupina. Preostali protonirani imin (2) se deprotonira i nastaje konačni produkt imin ili Schiffova baza (3). S obzirom da je imino veza dvostruka, mogu nastati *cis* ili *trans* izomeri. [5]



Slika 5: Mehanizam sinteze Schiffove baze [5]

Brzina i uspješnost reakcije znatno ovisi o pH vrijednosti medija u kojem se sinteza odvija (Slika 6). Optimalni pH je oko 4,5 zbog toga što je potrebna određena količina H^+ iona za protoniranje O^- i OH skupine. Pri nižem pH, protonira se primarna amino skupina te time gubi nukleofilno svojstvo. Bazni uvjeti onemogućavaju protoniranje O^- skupine pa stoga niti ne nastaje međuprodukt amino alkohol. [5]

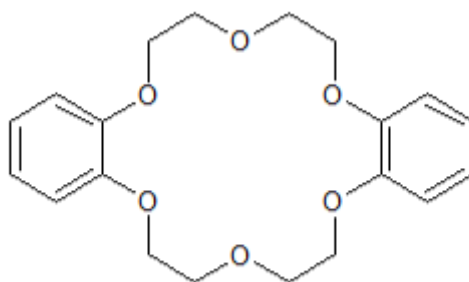


Slika 6: Ovisnost brzine sinteze Schiffovih baza o pH mediju [5]

2.4. Makrociklički spojevi

Kemija makrocikala je privlačno znanstveno područje već gotovo pet desetljeća. Potraga za objašnjenjem prirodnih procesa koji uključuju centralne metalne atome, glavna je pokretačka snaga koja motivira znanstvenike za istraživanje upravo ovog područja. Makrocikli se obično pripremaju za njihovu upotrebu kao specifična vezna sredstva i za kompleksiranje nabijenih i neutralnih vrsta. Osim toga, neobična stabilnost makrocikličkih kompleksa, poznata kao makrociklički efekt, jedno je od glavnih obilježja ovih spojeva. [6]

Početak razvoja makrocikličke kemije pripisuje se američkom kemičaru Charles John Pedersenu, koji je 1967. godine sintetizirao prve makrocikličke polietere, tj. krunske etere. Prvi sintetizirani krunski eter, dibenzo-18-kruna-6 eter (Slika 7), ciklički je spoj sa 18 atoma, od kojih su 6 atoma kisika koji se mogu koordinirati na kation u unutrašnjost prstena. [7]



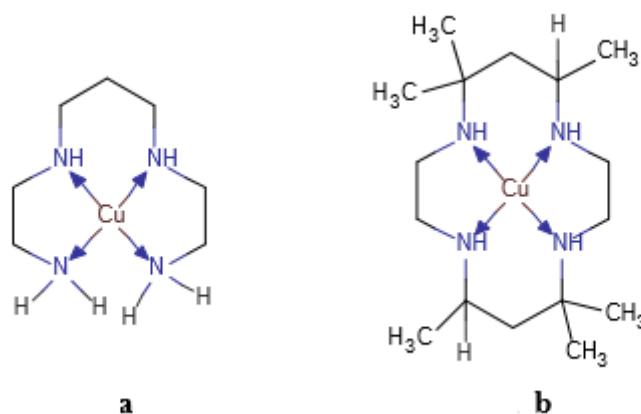
Slika 7: Prvi sintetizirani krunski eter. [7]

Makrociklički spojevi se definiraju kao cikličke makromolekule ili ciklički dio makromolekule. Ponešto drugačija definicija makrocikličkih spojeva može se izvesti ako se promatraju kao potencijalni ligandi za vezanje metalnih vrsta. Prema tome se makrociklički ligand definira kao polidentatni ligand koji se sastoji od najmanje devet atoma u prstenu od kojih su najmanje tri donorna atoma. Postoje dvije povijesno značajne skupine makrocikličkih spojeva: jedna u kojima se kao donorni atomi nalaze isključivo atomi dušika, te druga u kojoj se kao donorni atomi nalaze kisikovi atomi. Makrociklički ligandi koji sadrže isključivo kisikove atome kao donore, stvaraju stabilne komplekse sa elementima 1. i 2. grupe, dok ligandi s N-donornim atomima stvaraju stabilne komplekse s prijelaznim metalima. [8]

Zajednička karakteristika makrocikličkih spojeva je povećana termodinamička stabilnost njihovih kompleksa u odnosu na komplekse s analognim acikličkim spojevima. Ova pojava povećane stabilnosti naziva se makrocikličkim efektom. [8]

2.4.1. Makrociklički efekt

Makrociklički efekt je prvi puta eksperimentalno dokazan na primjeru dva tetraaza bakrova (II) kompleksa (Slika 8). Stabilnost cikličkog kompleksa u odnosu na aciklički je bila 10 000 puta veća od acikličkog zbog čega je uočena važnost ciklizacije.



Slika 8: Prikaz acikličkog (a) i makrocikličkog (b) Cu(II) kompleksa na kojima je opažen makrociklički efekt. [7]

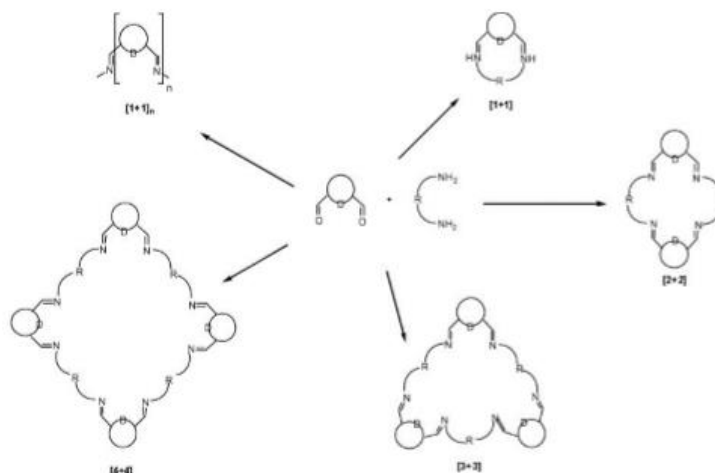
Jačina makrocikličkog efekta se iskazuje preko konstante stabilnosti. Što je bolja povezanost metalnog kationa i makrocikličkog liganda, konstanta stabilnosti je veća. Neki čimbenici koji utječu na konstantu stabilnosti su konformacija donorskih atoma, ali i njihova veličina. Promatrajući strukturu određenog makrocikličkog spoja, veličinu unutrašnje šupljine te vrstu donorskih atoma, može se pretpostaviti hoće li se metalni ion „ugraditi“. Međutim, svaki makrociklički spoj ima svoju „preferiranu“ konformaciju koja određuje hoće li se metalni ion vezati unutar ili izvan šupljine. Slobodni elektronski parovi koordiniraju vezanje metalnog iona, ali nije nužno da će se kompleksiranje izvršiti unutar šupljine. Krajnji učinak selektivnosti je maksimalna stabilnost potaknuta podudaranjem ionskog polumjera metalnog kationa sa šupljinom makrocikličkog prstena. Postoje još brojni

čimbenici koji utječu na stabilnost i konformaciju makrocikličkih spojeva i kompleksa. Neki od njih su induktivni i sterički efekt, geometrija veznih orbitala metalnog iona, elektronski efekti itd. [8]

2.4.2. Makrocikličke Schiffove baze

Za nastanak najjednostavnije makrocikličke Schiffove baze potrebna je uspješna kondenzacija minimalno jednog diamina i jednog dialdehida (ili diketona), jer će jedino tako nastati ciklički spoj. Još jedan uvjet je da se u tom spoju nalazi barem još jedna potencijalna elektrondonorska skupina osim dva dušika iz imino veze i da makrocikl sadrži dovoljan broj atoma. Schiffove baze koje u svojoj strukturi imaju benzenske prstenove, odlikuju se većom stabilnošću od onih koji ih nemaju jer je dušik koji stvara imino vezu sp^2 hibridiziran. U dvostrukoj imino vezi stoga imamo π vezu i σ vezu. Aromatski π elektroni omogućuju delokalizaciju π elektrona imino veze čineći Schiffovu bazu stabilnijom. [6]

Lakše je sintetizirati acikličku Schiffovu bazu iz monoaldehidnog i monoamino prekursora jer postoji vrlo velika mogućnost nastanka samo određenog produkta visoke čistoće bez dodatnih nusprodukata. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza se ne odvija tako lako jer nastaje mnogo neželjenih nusprodukata. Tako na primjer, može doći do kondenzacije aldehidne i amino skupine u dugi linearni polimer umjesto u makrocikličku strukturu. Isto tako umjesto željene [1+1] kondenzacije, može doći do neželjene [2+2], [3+3] ili neke druge kondenzacije (Slika 9), što drastično smanjuje prinos traženog produkta. [5]



Slika 9: Prikaz nastajanja mogućih produkata kondenzacijom diamina i dialdehida. [5]

2.5.Srebro

Srebro, uz bakar i zlato, pripada 11. skupini periodnog sustava. Sva tri elementa su poznata od davnina kao metali za izradbu novca. Odlikuju se neobičnom otpornošću protiv korozije. Sva tri metala prave mnoštvo kompleksnih spojeva sa stupnjem oksidacije +1. [9]

Zbog djelomično popunjene d-podljuske elektrona kod srebrova (II) i srebrova (III) iona, srebro se ubraja u prijelazne elemente. U prirodi dolazi u obliku dvaju stabilnih izotopa, ^{107}Ag i ^{109}Ag . Elementarno srebro je bijel, kovak i lako obradiv metal. Koristi se u proizvodnji nakita, pribora za jelo, kovanica i medicinskih instrumenata.[10]

U prirodi se nalaze vrlo male količine čistog srebra, uglavnom se nalazi u olovnim i bakrenim rudama koje su i glavni izvor za dobivanje srebra. Ponegdje se srebro može naći i u obliku elementarne tvari ili u obliku argentita Ag_2S . [9]

Već dugi niz godina, srebro se koristilo za brojna zdravstvena stanja, ponajviše zbog svog antibakterijskog djelovanja kao i u proizvodima za njegu rana, medicinskim proizvodima, tekstilu, kozmetici pa i kućanskim aparatima. Najviše se koristilo u obliku anorganskih soli i kompleksa kao što je srebrov nitrat. Međutim, oni su imali svoje nedostatke. Najveći nedostatak u upotrebi srebrova (I) nitrata je njegova topljivost u ljudskom serumu u fiziološkim uvjetima praćenim disocijacijom. To dovodi do njihove brze inaktivacije i stvaranjem netopljivog kompleksa sa klorom. Srebrovi ioni koji se nalaze u kremama, npr. u srebrovom sulfadiazinu dokazano imaju visoku toksičnost pri nanošenju na suhu kožu zbog povećane apsorpcije srebrovih iona. Kao prednost korištenja srebra navodi se kako srebro nema utjecaja na životinjsku staničnu membranu i nije u potpunosti toksično za ljude. [11]

2.6. Kompleksni spojevi

Kompleksni spojevi građeni su od složenih iona ili molekula koje nazivamo kompleksima. Osnove kemije kompleksnih spojeva postavio je švicarski kemičar A. Werner 1893. godine teorijom koordinacije. Zato se kompleksni spojevi zovu još koordinacijski spojevi. [14] Prema teoriji koordinacije, atomi, posebno atomi metala, premda su već ušli u

kemijski spoj, mogu vezati ili koordinirati atome, ione ili molekule u određenom broju i prostornom razmještanju i tako praviti kompleksne spojeve. Tu sposobnost atoma Werner je nazvao sporednom valencijom. Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi vezani za njega sporednom valencijom jesu atomi ligandi. [14]

2.6.1. Ligandi

Ligandi su najčešće anioni kao što su halogenidni ioni (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), hidroksidni ion OH^- , cijanidni ion CN^- , tiocijanatni ion (rodanid) NCS^- , anioni okso-kiselina (nitrit, nitrat, sulfat, tiosulfat i dr.), pa anioni karboksilnih kiselina (kao acetat, oksalat i dr.).

Ligandi mogu biti i kationi, kao što je nitrozil NO^+ , u navedenom primjeru pentacijanonitrozilferat (II) iona (poznatog pod imenom nitroprusida).

Od neutralnih liganada najčešći su voda, amonijak, ugljikov monoksid, amini, fosfini, arsini, piridin i drugi organski spojevi. [14]

2.6.2. Koordinacijski broj

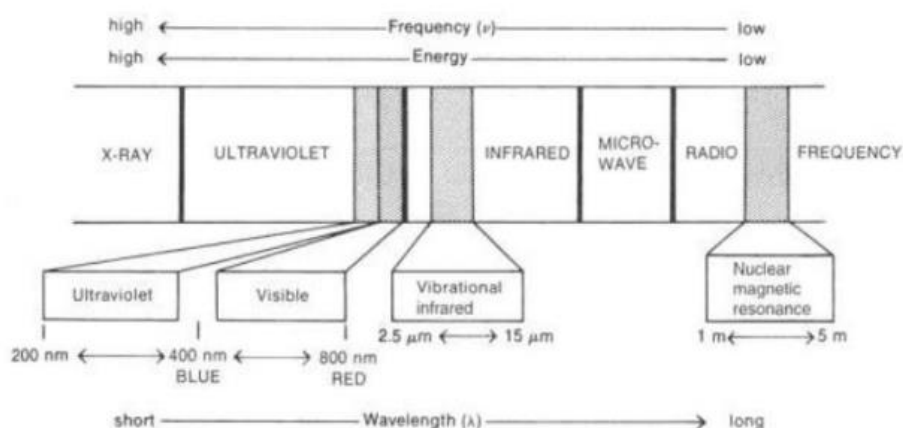
Koordinacijska sposobnost središnjeg atoma mjeri se brojem atoma vezanih neposredno za centralni atom u kompleksu. Taj se broj zove koordinacijski broj. On ovisi o prirodi središnjeg atoma; u prvom redu o njegovoj veličini. Najčešći koordinacijski brojevi jesu 4 ili 6, ali su također mogući 2, 3, 5, 7 ili 8. Isti metal obično se pojavljuje u više koordinacijskih brojeva, uglavnom u ovisnosti o ligandu. [14]

2.6.3. Kelatni ligandi

Broj liganda u kompleksu ovisi također o koordinacijskoj sposobnosti liganda. Višeatomni ligandi mogu se vezati na centralni atom, ne samo s jednim nego i s dva, tri ili više svojih atoma. Takvi su ligandi poznati pod imenom kelatni ligandi ili kelati. Kelati s dvije funkcije, kao npr. etilendiamin, zovu se didentatni, s tri funkcije tridentatni, s četiri tetradentatni ili, općenito, polidentatni. [12]

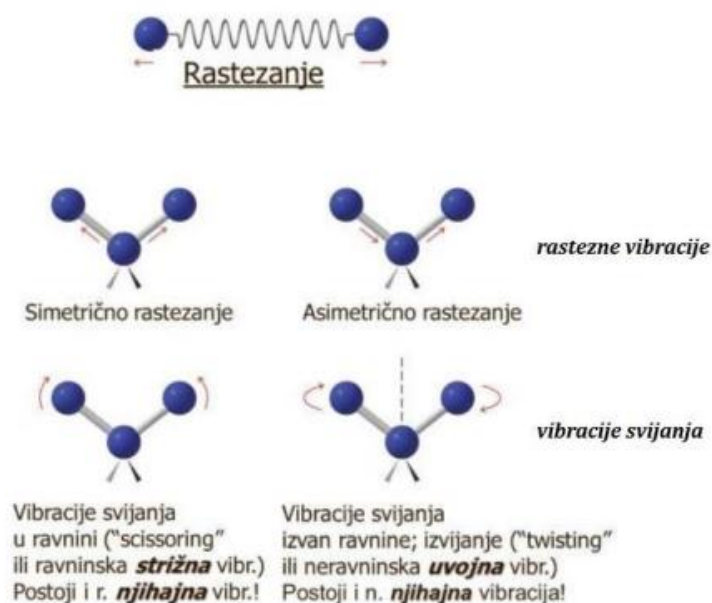
2.7. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija omogućuje detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Danas je relativno lagano otkriti strukturu molekule zahvaljujući velikom razvoju metoda te instrumenata koji koriste zračenja različitih valnih duljina. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje u rasponu valnih duljina od 0,7 μm do 500 μm (Slika 10).



Slika 10: Raspon infracrvenog zračenja. [12]

IR spektroskopija je jedna od najvažnijih metoda kojom se mogu identificirati čisti organski, čak i anorganski spojevi. Upravo zbog toga što sve molekule apsorbiraju IR zračenje osim O_2 , N_2 i Cl_2 . IR spektar je zapravo snimka apsorbiranog svjetla kao funkcije valne duljine. Dolazi do apsorpcije svjetla čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Vibracija je gibanje pri kojem se svi atomi gibaju istovremeno te u fazi zbog čega dolazi do promjene relativnih položaja atoma u molekuli. Sve molekule vibriraju na različite načine, ali uvijek u jednakim kvantiziranim energetske razinama te njihov broj ovisi o geometriji molekule. Neki od faktora koji utječu na apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma, vrste vibracije. Postoje dva različita načina vibracije (Slika 11) molekule, a to su istezanje veza te vibracije savijanja kutova veze. Razlika među njima je to što vibracije istezanja mogu biti simetrične i asimetrične, dok vibracije savijanja kutova u ravnini (strižna vibracija, njihanje) i izvan nje (mahanje, uvojna vibracija). [12]



Slika 11: Prikaz dva različita načina vibracije molekule [12]

IR spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u unaprijed definiranim područjima valnih duljina. Na apscisi se nalazi valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbancija. Najvažnije područje je zapravo od 500 do 1500 cm^{-1} te ga nazivamo područjem otiska prsta (eng. *fingerprint region*). Pomoću njega se uspoređuju dvije molekule te sa sigurnošću može reći radi li se o identičnim molekulama. [12]

2.7.1. FT-IR spektroskopija

FT-IR spektroskopija se temelji na principu da dvije zrake radijacije međusobno interferiraju te daju interferogram. Nužno je da su zrake radijacije koherentne. Posljedica te interferencije je signal koji je nastao zbog promjene duljine puta između dvije zrake. Radijacija koja izlazi iz izvora prolazi kroz interferometar na uzorak te dolazi na detektor. Nakon toga signal se pojačava u pojačalu u kojem se visoko frekventni signali eliminiraju preko filtera te signal odlazi u analogno-digitalni konverter koji analogni signal pretvara u digitalni čime se dobiju podatci pogodnog oblika koji se pomoću računala obrađuju matematičkom operacijom koja se naziva Fourierova transformacija. [13]

2.7.1.1. Dijelovi FT-IR spektroskopa

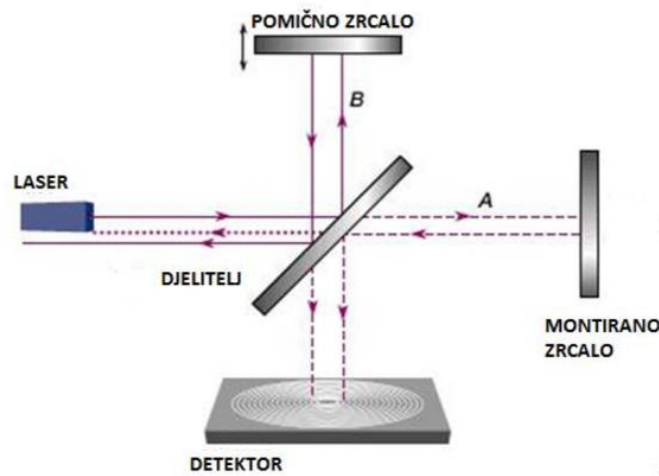
FT-IR spektroskop se sastoji od 6 glavnih dijelova: izvor zračenja, Michelsonov interferometar, detektor, pojačalo, analogno-digitalni konverter i računalo.[13]

2.7.1.2. Izvor zračenja

FT-IR spektroskopi koriste Globar ili Nernst izvore za srednje područje infracrvenog zračenja ($\lambda=3-8 \mu\text{m}$). Ukoliko se ispituje daleko infracrveno područje ($\lambda= 15-1000 \mu\text{m}$),onda se koriste živine lampe pod visokim pritiskom dok se za blisko infracrveno područje ($\lambda= 0.751.4 \mu\text{m}$) koriste volfram-halogenidne lampe kao izvor zračenja. [13]

2.7.1.3. Michelson-ov interferometar

Interferometar je uređaj koji uzrokuje interferenciju dvaju ili više valova tako da se oni superponiraju i tvore interferencijske uzorke koji su onda prikladni za proučavanje. [13]



Slika 12: Michaelsonov interferometar[13]

Najčešće korišteni interferometar u FT-IR spektroskopiji je Michaelsonov interferometar koji se sastoji od 2 međusobno okomita zrcala od kojih je jedno pomično u smjeru okomitom na izvor zračenja i djelitelja čija je funkcija da zrake djelomično odbija, a djelomično lomi. Infracrveno zračenje emitira se iz termičkog izvora i pada na djelitelj, koji u idealnom slučaju jednu polovinu upadnog svjetla propušta, a drugu odbija. [13]

2.7.1.4. Detektor

Detektor je uređaj koji registrirani signal mjeri i šalje dalje na pretvorbu u analogno-digitalni konverter. Uglavnom se koriste dva tipa detektora za infracrveno područje srednjeg pojasa, a to su detektor za rutinska ispitivanja koji koristi piroelektrični uređaj s deuterijevim triglicin sulfatom u temperaturno otpornom alkil-halogenidnom prozoru, a za osjetljivija ispitivanja se koristi živa kadmijev-antimonat. [13]

2.7.1.5. Računalo

Računala su vrlo važna u spektroskopiji jer kontroliraju cijeli instrument. Spektar pretvaraju u digitalizirani oblik i spremaju ga u svoju memoriju. Mogu manipulirati spektrom tako da mijenjaju područje potrebno za analizu te kontinuirano pretražuju spektar, provode kompleksne analize te crtaju prikaze. [13]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza kompleksa

3.1.1. Sinteza mDo3AgPF6

0,1 mmol mDo3 (35,8 mg) otopi se u 4 ml DCM i zagrije do otapanja. 0,1 mmol AgPF₆ (25,283 mg) otopi se u 2 ml metanola i zagrije do otapanja. Obje otopine se pomiješaju, profiltriraju i stave uparavati pomoću etera u zatvorenu posudu na neko vrijeme. Dobiveni kristali se profiltriraju, posuše i analiziraju pomoću FT-IR spektroskopije.

3.1.2. Sinteza mDo4AgPF6

0,1 mmol mDo4 (37,044 mg) otopi se u 4 ml DCM i zagrije do otapanja. 0,1 mmol AgPF₆ (25,283 mg) otopi se u 2 ml metanola i zagrije do otapanja. Obje otopine se pomiješaju, profiltriraju i stave uparavati pomoću etera u zatvorenu posudu na neko vrijeme. Dobiveni kristali se profiltriraju, posuše i analiziraju pomoću FT-IR spektroskopije.

3.1.3. Sinteza mDo5AgPF₆

0,1 mmol mDo5 (38,446 mg) otopi se u 4 ml DCM i zagrije do otapanja. 0,1 mmol AgPF₆ (25,283 mg) otopi se u 2 ml metanola i zagrije do otapanja. Obje otopine se pomiješaju, profiltriraju i stave uparavati pomoću etera u zatvorenu posudu na neko vrijeme. Dobiveni kristali se profiltriraju, posuše i analiziraju pomoću FT-IR spektroskopije.

3.1.4. Sinteza mDo6AgPF₆

0,1 mmol mDo6 (39,849 mg) otopi se u 4ml DCM i zagrije do otapanja. 0,1 mmol AgPF₆ (25,283 mg) otopi se u 2 ml metanola i zagrije do otapanja. Obje otopine se pomiješaju, profiltriraju i stave uparavati pomoću etera u zatvorenu posudu na neko vrijeme. Nakon nekog vremena dobivena je vrlo mala količina igličastih kristala. Sintezu smo ponovili sa manjom koncentracijom produkata i dobili kristale. Dobiveni kristali se profiltriraju, posuše i analiziraju pomoću FT-IR spektroskopije.

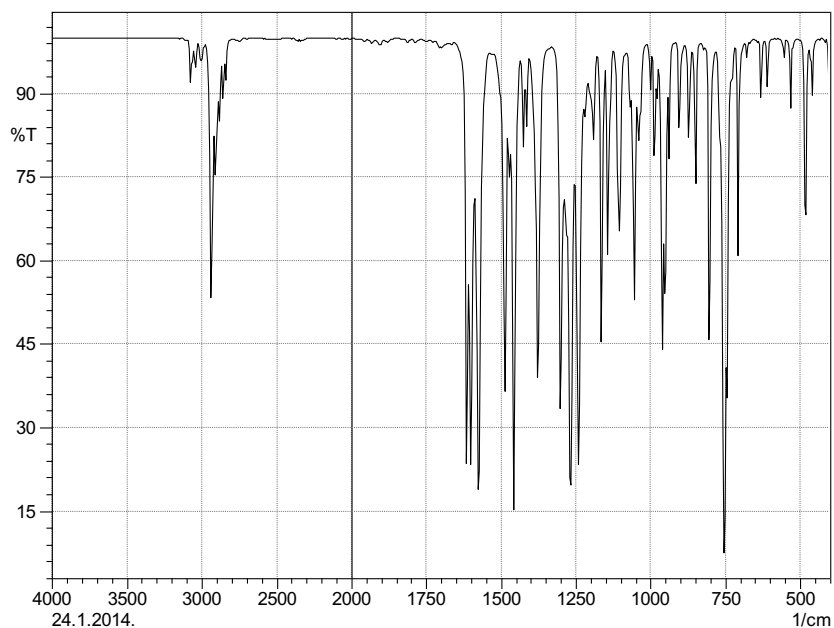
3.1.5. Sinteza mDo7AgPF₆

0,1 mmol mDo7 (41,251 mg) otopi se u 4 ml DCM i zagrije do otapanja. 0,1 mmol AgPF₆ (25,283 mg) otopi se u 2 ml metanola i zagrije do otapanja. Obje otopine se pomiješaju, profiltriraju i stave uparavati pomoću etera u zatvorenu posudu na neko vrijeme. Dobiveni kristali se profiltriraju, posuše i analiziraju pomoću FT-IR spektroskopije.

4. REZULTATI I RASPRAVA

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000 cm⁻¹, pomoću DRS nastavka. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

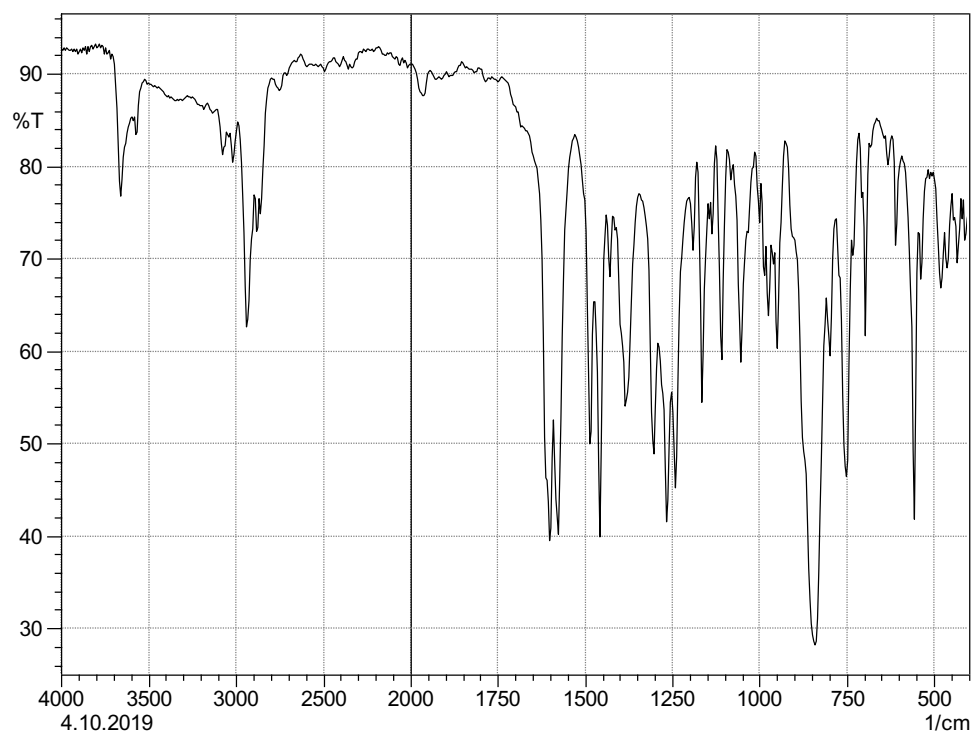
4.1. FT-IR spektar liganda mDo5



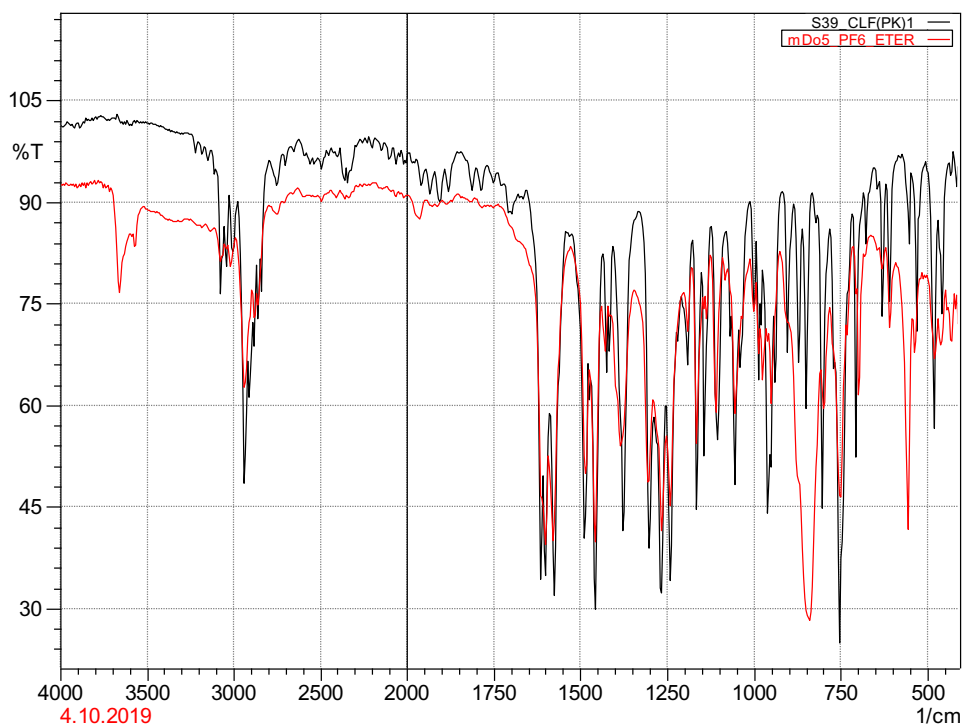
Slika 13: FT-IR spektar liganda mDo5

U IR spektru spoja **mDo5** može se zamijetiti pojava maksimuma pri 1614 cm^{-1} koji se pripisuje C=N istežnoj vibraciji. Također, u spektru su prisutne vibracije karakteristične za *o*-*im*-supstituirani benzenski prsten (754 cm^{-1} i 804 cm^{-1}). U infracrvenom spektru spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, prisutnost C_{aromatski}-O-C istežanja pri 1242 cm^{-1} , C_{aromatski}-O pri 1012 cm^{-1} i istežanja CH₂ grupe pri 2947 i 2873 cm^{-1} upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru.

4.1.2. FT-IR spektar kompleksa mDo5AgPF6

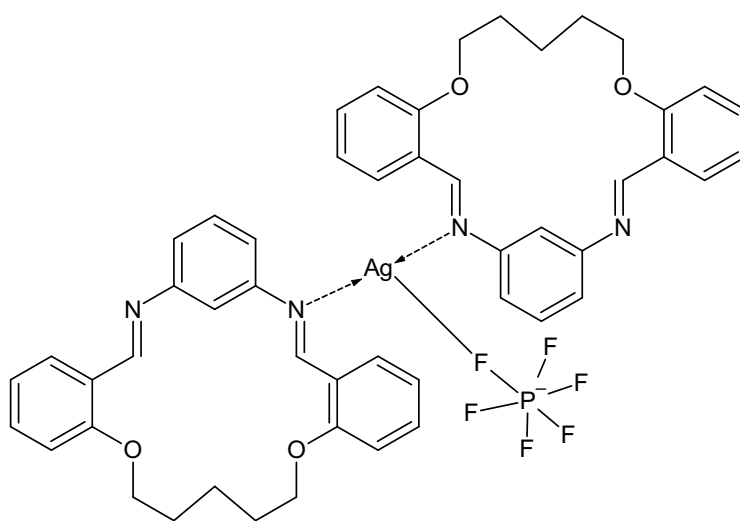


Slika 14: FT-IR spektar kompleksa mDo5AgPF6



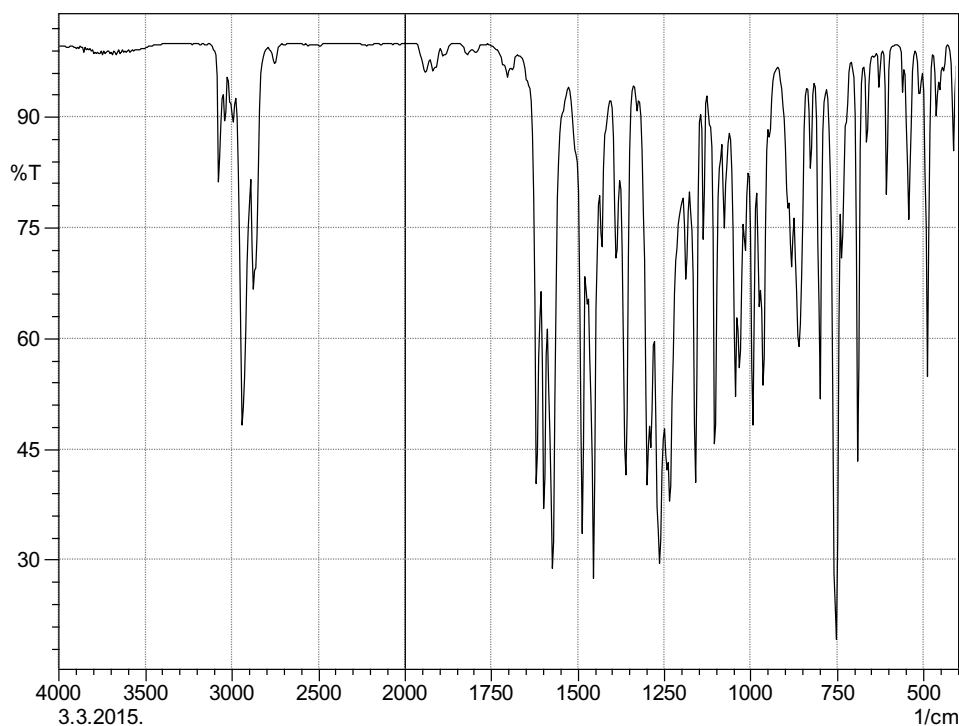
Slika 15: Preklapljeni spektri liganda mDo5 (crno) i kompleksa mDo5AgPF6 (crveno)

U IR spektru pripravljenog kompleksa (crveno) može se uočiti pojava vrlo jakog širokog maksimuma pri 825 cm^{-1} te pri 557 cm^{-1} koje pripisujemo PF_6 skupini. Istezne $\text{C}=\text{N}$ vibracije pomaknute su u odnosu na ligand s 1614 cm^{-1} na 1612 cm^{-1} (crveni pomak) pri čemu se ova vibracija stapa s vibracijama benzenskog prstena. Pomak ove vibracije upućuje na vezanje srebrovog iona na imino skupinu makrocikličkog spoja. Također u spektru se uočava maksimum vrlo slabog intenziteta pri 433 cm^{-1} što se može tumačiti kao Ag-N istežna vibracija. Ostale vibracije u spektru kompleksa ne pokazuju značajnije promjene u odnosu na ligand. S obzirom na rezultate FT-IR spektroskopije može se pretpostaviti struktura spoja (slika 16).



Slika 16: Pretpostavljena struktura kompleksa mDo5AgPF_6

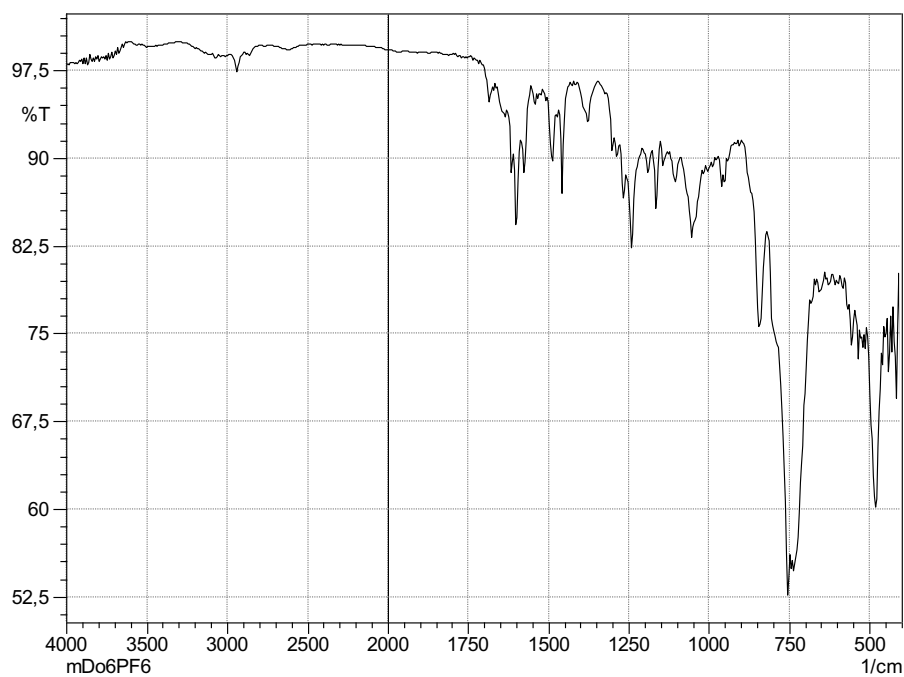
4.2. FT-IR spektar mDo6 liganda



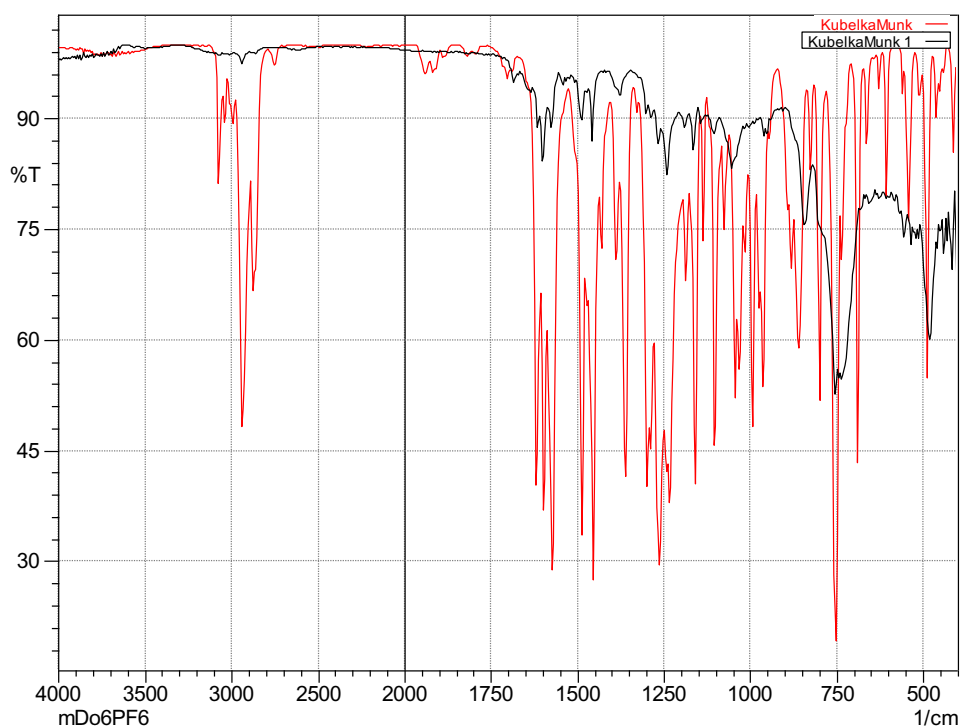
Slika 17: FT-IR spektar liganda mDo6

U IR spektru spoja **mDo6** može se zamijetiti pojava maksimuma pri 1614 cm^{-1} koji se pripisuje C=N istežnoj vibraciji. Također, u spektru su prisutne vibracije karakteristične za *o-im*-supstituirani benzenski prsten (754 cm^{-1} i 804 cm^{-1}). U infracrvenom spektru spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, prisutnost C_{aromatski}-O-C istežanja pri 1242 cm^{-1} , C_{aromatski}-O pri 1012 cm^{-1} i istežanja CH₂ grupe pri 2947 i 2873 cm^{-1} upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzensku jezgru.

4.2.1 FT-IR spektar kompleksa mDo6AgPF6



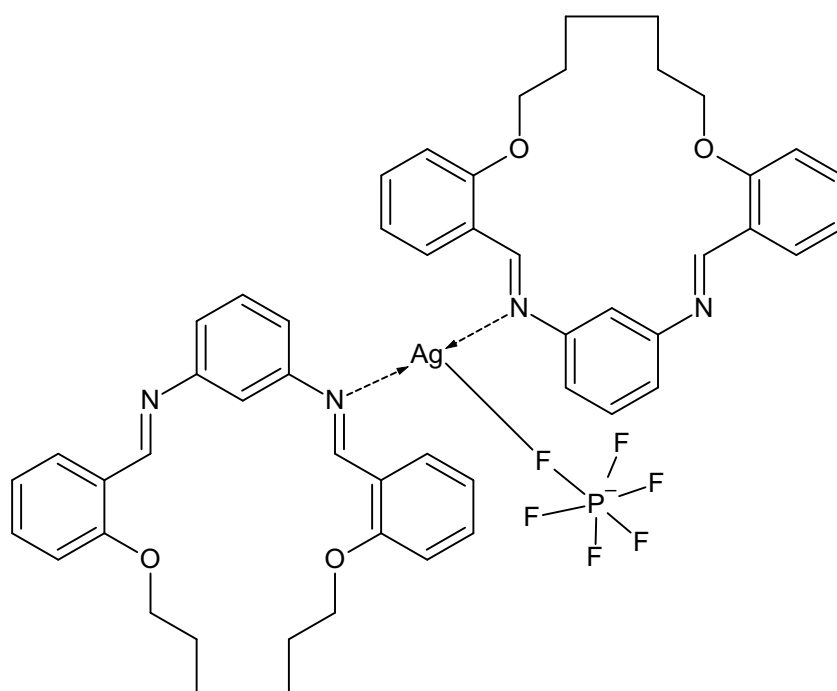
Slika 18: FT-IR spektar kompleksa mDo6AgPF6



Slika 19: FT-IR spektar kompleksa mDo6AgPF6 (crno) i mDo6(crveno)

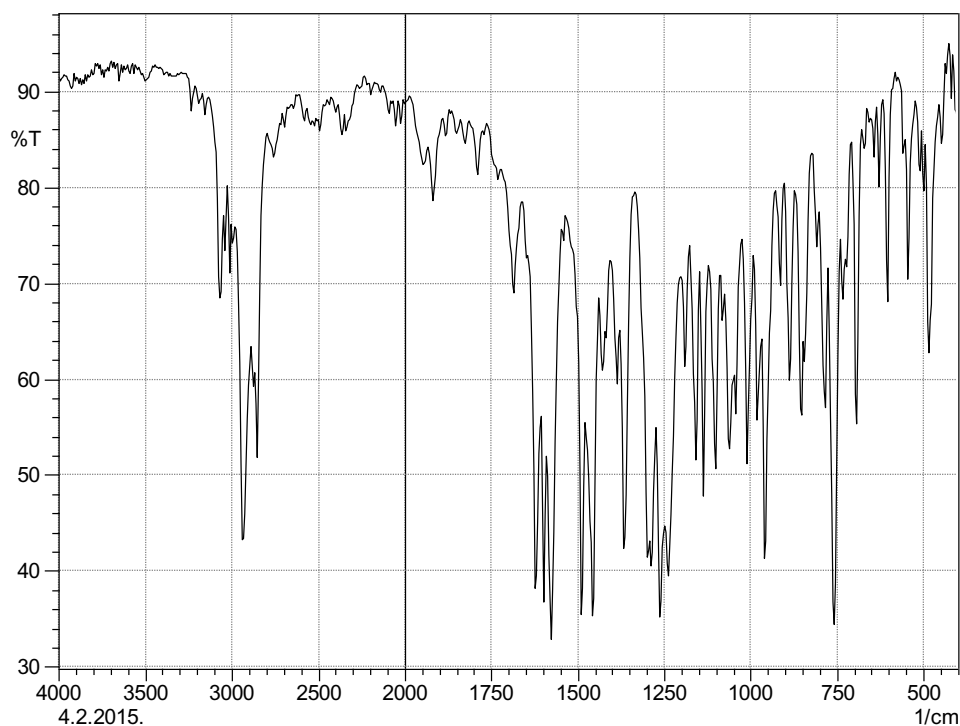
U IR spektru pripravljenog kompleksa (crno) može se uočiti pojava vrlo jakog širokog maksimuma pri 825 cm^{-1} te pri 557 cm^{-1} koje pripisujemo PF_6 skupini. Istezne $\text{C}=\text{N}$

vibracije pomaknute su u odnosu na ligand s 1614 cm^{-1} na 1612 cm^{-1} (crveni pomak) pri čemu se ova vibracija stapa s vibracijama benzenskog prstena. Pomak ove vibracije upućuje na vezanje srebrovog iona na imino skupinu makrocikličkog spoja. Također u spektru se uočava maksimum vrlo slabog intenziteta pri 433 cm^{-1} što se može tumačiti kao Ag-N istezna vibracija. Ostale vibracije u spektru kompleksa ne pokazuju značajnije promjene u odnosu na ligand. S obzirom na rezultate FT-IR spektroskopije može se pretpostaviti struktura spoja (slika 20).



Slika 20: Pretpostavljena struktura kompleksa mDo6AgPF6

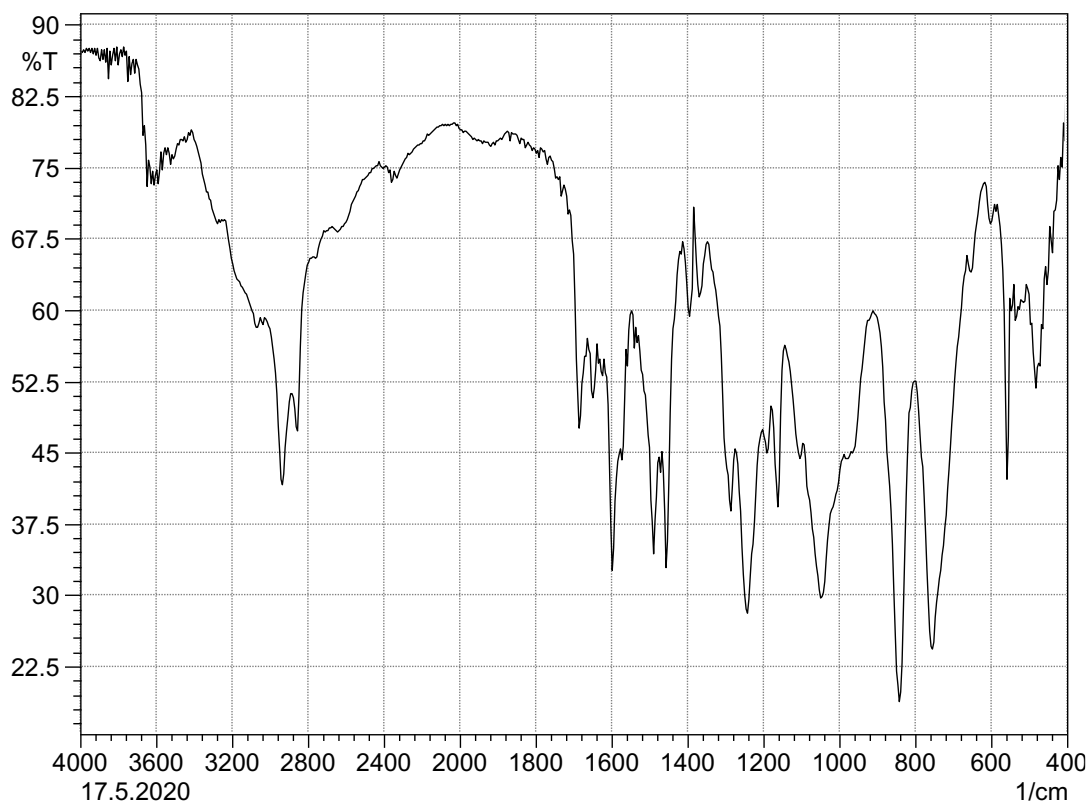
4.3. FT-IR spektar liganda mDo7



Slika 21: FT-IR spektar liganda mDo7

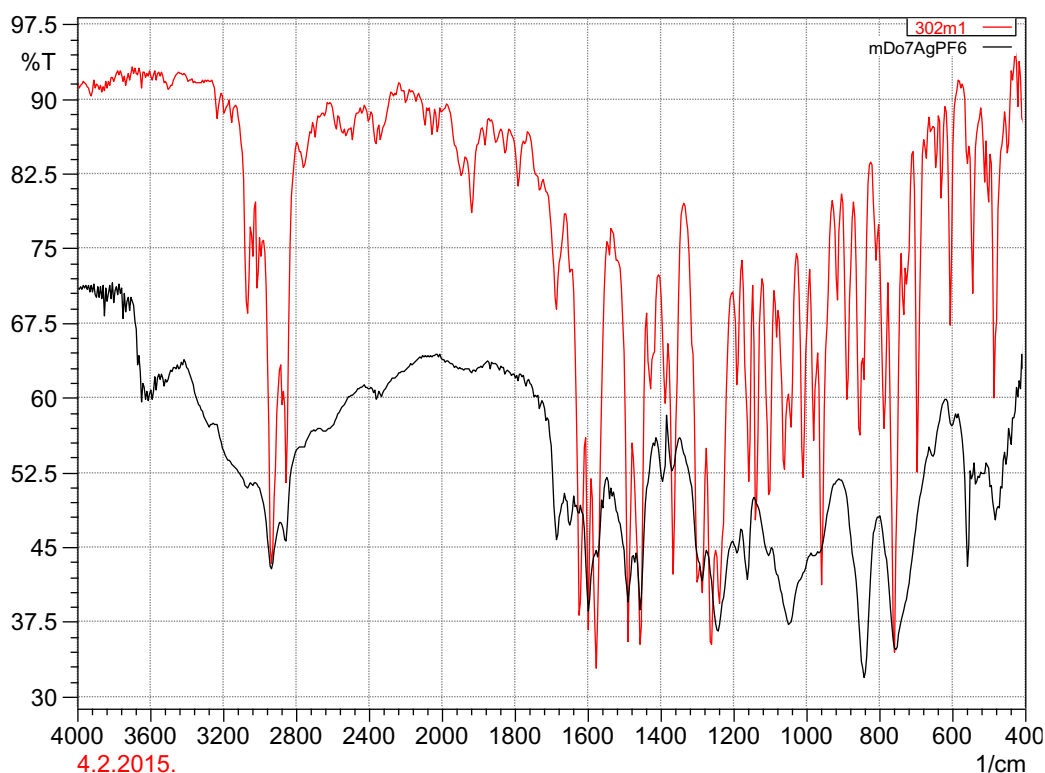
U IR spektru spoja **mDo7** može se zamijetiti pojava maksimuma pri 1614 cm^{-1} koji se pripisuje C=N istežnoj vibraciji. Također, u spektru su prisutne vibracije karakteristične za *o-im*-supstituirani benzenski prsten (754 cm^{-1} i 804 cm^{-1}). U infracrvenom spektru spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji potvrđuju molekulsku građu spoja. Prvenstveno, prisutnost C_{aromatski}-O-C istežanja pri 1242 cm^{-1} , C_{aromatski}-O pri 1012

cm^{-1} i istezanja CH_2 grupe pri 2947 i 2873 cm^{-1} upućuju na prisutnost alifatskog lanca povezanog putem eterskog kisika na benzenu jezgru.



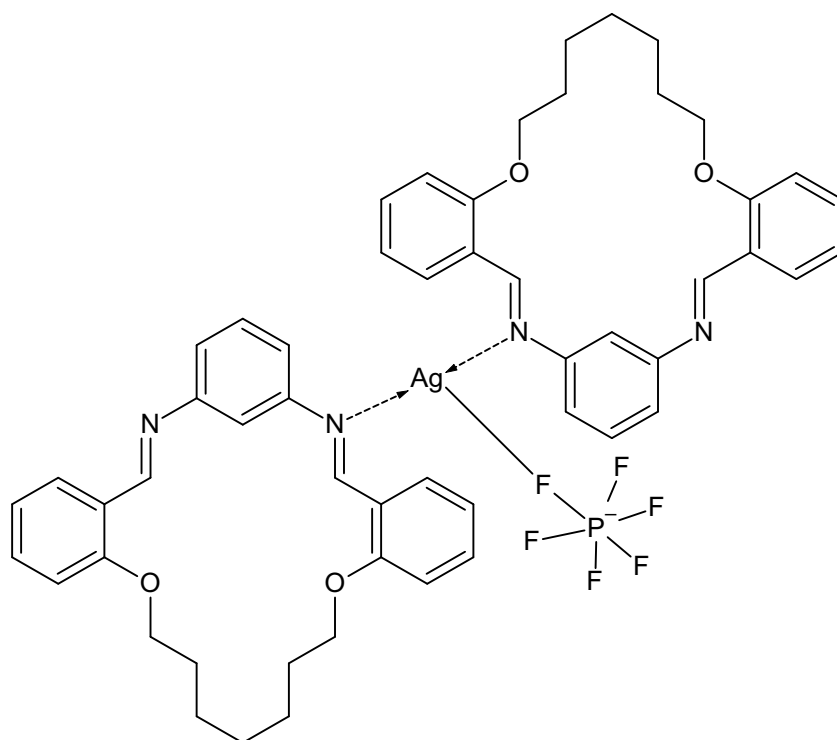
Slika 22: FT-IR spektar kompleksa mDo7AgPF6

4.3.1. FT-IR spektar kompleksa mDo7AgPF6



Slika 23: FT-IR spektar kompleksa mDo7AgPF6

U IR spektru pripravljenog kompleksa (crno) može se uočiti pojava vrlo jakog širokog maksimuma pri 825 cm^{-1} te pri 557 cm^{-1} koje pripisujemo PF_6 skupini. Istezne C=N vibracije pomaknute su u odnosu na ligand s 1614 cm^{-1} na 1612 cm^{-1} (crveni pomak) pri čemu se ova vibracija stapa s vibracijama benzenskog prstena. Pomak ove vibracije upućuje na vezanje srebrovog iona na imino skupinu makrocikličkog spoja. Također u spektru se uočava maksimum vrlo slabog intenziteta pri 433 cm^{-1} što se može tumačiti kao Ag-N istezna vibracija. Ostale vibracije u spektru kompleksa ne pokazuju značajnije promjene u odnosu na ligand. S obzirom na rezultate FT-IR spektroskopije može se pretpostaviti struktura spoja (slika 24).



Slika 24: Prepostavljena struktura kompleksa mDo7AgPF6

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je dobivanje kompleksnih spojeva srebra sa Schiffovim bazama kao ligandima. Od 5 izvedenih sinteza kompleksnih spojeva srebra sa N_2O_2 donornim makrocikličkim Schiffovim bazama, 3 sinteze su uspješno izvedene, tj. dobiveni su kristalni produkti koji su ispitani IR spektroskopijom te su analizirani njihovi spektri i navedene moguće funkcionalne skupine u sintetiziranim kompleksima. IR spektroskopske analize priređenih kompleksa su pokazale da prilikom koordiniranja metala sa Schiffovom ne dolazi do značajnih promjena u spektru osim u pomaku nekih maksimuma. S obzirom na analizu FT-IR podataka, vidjeli smo da su sinteze kompleksa bile uspješne. Novonastali pikovi u analizi FT-IR podataka između liganda i kompleksa, dokazali su nastanak kompleksnih spojeva.

6. LITERATURA

1. Gorzynski Smith, J. (2011). Organic Chemistry, Third edition. University of Hawai'i at Manoa. McGraw-Hill. The McGraw-Hill Companies Inc.
2. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/inorganic-chemistry> (16.5.2020.)
3. Bulić, M. (2016) Kemija u 24 lekcije. Element, Zagreb,
4. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/dialdehyde> (16.5.2020)
5. Ivić, M. (2013). Priprava i karakterizacija kompleksnih spojeva s makrocikličkim Schiffovim bazama. Završni rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
6. 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-N₂O₂-donor macrocyclic Schiff bases. J Incl Phenom Macrocycl Chem. 85(2016), 217-226
7. Vidović, B. (2019). Sinteza, karakterizacija i istraživanje ekstrakcije metalnih kationa s novim oksa-aza makrocikličkim spojevima. Diplomski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
8. Balić, Tomislav (2013). Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa. Doktorski rad. Zagreb.
9. I. Filipović, S. Lipanović (1995). Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb.
10. Marinković, S. (2018). Istraživanje kompleksa srebra(I) sa Schiffovim bazama pomoću spektroskopije NMR, Diplomski rad, Rijeka, 2018.
11. X. Liang, S. Luan, Z. Yin, M. He, C. He, L. Yin, Y. Zou, Z. Yuan, L. Li, X. Song, C. Lv, W. Zhang (2018). Recent advances in the medical use of silver complex, European Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 157, pp. 62-80
12. Szep, I. (2019) Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa sa Schiffovim bazama. Diplomski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
13. Korica, M. (2015). Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

14. Grdenić, D. (2005) Molekuli i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005.