

# Priprava kompleksnih spojeva s karboksilnim kiselinama kinolina

---

Šilješ, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

*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:182:367971>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-01**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Tomislav Šilješ

**Priprava kompleksnih spojeva s karboksilnim kiselinama kinolina**

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2021.

## SAŽETAK

Kompleksni spojevi se definiraju kao spojevi koji su građeni od metalnog centra i unutrašnje i vanjske sfere ispunjene ligandima. Razlikuju se po geometrijskim oblicima, bojama i magnetnim svojstvima koja objašnjava teorija kristalnog polja. Vezanjem liganada na metalni kation dolazi do energetskog cijepanja  $d$  orbitala što uzrokuje nastanak visoko- i nisko- spinskih kompleksnih spojeva. Nadalje, geometrijski oblici koje kompleksni spojevi najčešće tvore su kvadratni planarni, tetraedarski i oktaedarski oblik.

Heterociklički spojevi s dušikom vrsta su spojeva koja sadrži vezan jedan ili više dušikovih atoma u cikličkoj strukturi umjesto ugljikovih atoma. Glavni predstavnici su piridin, pirimidin i kinolin, a jednako važni su piperidin, pirol, indol i kinazolin. Zbog prisustva dušika u strukturi i njegovog induktivnog djelovanja na elektrone smanjena im je reaktivnost u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, a povećava u nukleofilnoj aromatskoj supstituciji. U kompleksnim spojevima vežu se pomoću elektronskih parova dušika.

Sintetizirani kompleksni spojevi s ligandom (4-oksokinazolin-3(4*H*)-il)-octena kiselina s metalnim kationima srebra, kadmija, bakra i cinka analizirani su FT-IR i TGA metodama. Pomoću dobivenih rezultata pretpostavka je da se ligand veže na metalne katione pomoću karboksilne skupine i putem dušika sa kinazolinskog prstena.

Ključne riječi: kompleksni spojevi, teorija kristalnog polja, piridin, pirimidin, kinolin, (4-oksokinazolin-3(4*H*)-il)-octena kiselina

## ABSTRACT

Complex compounds are defined as compounds that are constructed of a metal center and an inner and outer sphere filled with ligands. They differ in geometric shapes, colors, and magnetic properties as explained by crystal field theory. Binding of ligands to metal cations leads to energy cleavage of d orbitals, which causes the formation of high- and low-spin complex compounds. Furthermore, the geometric shapes most often formed by complex compounds are square planar, tetrahedral, and octahedral shapes.

Nitrogen heterocyclic compounds are a type of compound that contains one or more attached nitrogen atoms in a cyclic structure instead of carbon atoms. The main representatives are pyridine, pyrimidine and quinoline, and equally important are piperidine, pyrrole, indole and quinazoline. Due to the presence of nitrogen in the structure and its inductive action on electrons, their reactivity in electrophilic aromatic substitution is reduced, and it increases in nucleophilic aromatic substitution. In complex compounds they are bound by electronic nitrogen pairs.

Synthesized complex compounds with ligand (4-oxoquinazoline-3(4*H*)-yl)-acetic acid with metal cations of silver, cadmium, copper and zinc were analyzed by FT-IR and TGA methods. Using the obtained results, it is assumed that the ligand binds to metal cations using a carboxyl group and via nitrogen from the quinazoline ring.

Keywords: complex compounds, crystal field theory, pyridine, pyrimidine, quinoline, (4-oxoquinazoline-3(4*H*)-yl)-acetic acid

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	1
2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI.....	1
2.1.1. GRAĐA KOMPLEKSNOG SPOJA .....	3
2.1.2. GEOMETRIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA .....	6
2.1.3. IZOMERI KOMPLEKSNIH SPOJEVA.....	8
2.1.4. HIBRIDIZACIJA METALNOG KATIONA.....	9
2.1.5. TEORIJA KRISTALNOG POLJA .....	10
3.1. HETEROCIKLIČKI SPOJEVI S DUŠIKOM .....	12
3.1.1. PIRIDIN .....	13
3.1.2. PIRIMIDIN .....	16
3.1.3. KINOLIN .....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. SINTEZA LIGANDA (4-oksokinazolin-3(4 <i>H</i> )-il)-octene kiseline (Lg, L).....	22
3.2. SINTEZA SREBROVA KOMPLEKSA, AgLg .....	22
3.3. SINTEZA KADMIJEVA KOMPLEKSA, CdLg.....	23
3.4. SINTEZA BAKROVA KOMPLEKSA, CuL .....	23
3.5. SINTEZA CINKOVA KOMPLEKSA, ZnL.....	23
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	24
4.1. SREBROV KOMPLEKS .....	24
4.1.1. FT-IR.....	24
4.1.2. TGA.....	25
4.2. KADMIJEV KOMPLEKS .....	26
4.2.1. FT-IR.....	26
4.2.2. TGA.....	27
4.3. BAKROV KOMPLEKS.....	28
4.3.1. FT-IR.....	28
4.3.2. TGA.....	29
4.4. CINKOV KOMPLEKS .....	30
4.4.1. FT-IR.....	30
4.4.2. TGA.....	31
5. ZAKLJUČAK .....	32
6. LITERATURA.....	34

## 1. UVOD

Cilj ovog rada je objasniti strukturu kompleksnih spojeva, objasniti njihova svojstva i njihovu geometriju. Kompleksni spojevi se definiraju kao spojevi koji su građeni od metalnog centra i unutrašnje i vanjske sfere ispunjene ligandima. Svaki kompleksni spoj ima svoj geometrijski oblik, karakterističnu boju koja ovisi o vrsti metalnog kationa i liganda, kao i magnetna svojstva, po kojima se razlikuje od ostalih spojeva. Navedena svojstva objašnjava teorija kristalnog polja koja će biti objašnjena u nastavku teksta. Interakcijom liganda sa atomskim orbitalama metalnog kationa doći će do razlike u energiji  $d$  orbitala. To će za posljedicu imati podjelu kompleksnih spojeva na nisko- i visoko- spinske. Nadalje, geometrijski oblici koje kompleksni spojevi najčešće tvore su kvadratni planarni, tetraedarski i oktaedarski oblik, koji će biti detaljno objašnjeni u Poglavlju 2.1.2.

Heterociklički spojevi s dušikom vrsta su spojeva koja sadrži vezan jedan ili više dušikovih atoma u cikličkoj strukturi umjesto ugljikovih atoma. Predstavnicima koji će biti obrađeni u radu su piridin, pirimidin i kinolin, ali jednako su važni piperidin, pirol, indol i kinazolin. Prisustvo dušika u prstenu utječe na gustoću elektrona i njihovu delokalizaciju putem rezonantnih hibrida. Posljedica prisustva dušika je smanjena reaktivnost s elektrofilima, a povećana s nukleofilima zbog induktivnog efekta dušika na elektrone. U kompleksnim spojevima vežu se pomoću elektronskih parova dušika.

Za sintezu kompleksnih spojeva na bazi dušičnih heterocikličkih spojeva korišten je ligand (4-oksokinazolin-3(4*H*)-il)-octena kiselina s metalnim kationima srebra, kadmija, bakra i cinka. Dobiveni spojevi analizirani su FT-IR i TGA metodama, a rezultati i pretpostavke objašnjene su u Poglavlju 5.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI

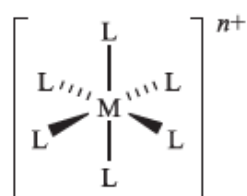
Korištenje kompleksnih spojeva seže do 1700-ih godina gdje su ih slikari koristili kao boje za slikanje. Jedna od najpoznatijih boja tog vremena je Berlinsko modriilo ili prusko plavo koje se koristilo za bojanje uniformi pruske vojske u tamnoplavu boju po čemu je dobila ime [1]. Također je korištena kao pigment u slikarstvu od sredine 18. stoljeća pa sve do kraja 19. stoljeća. Danas se zna da je po sastavu Berlinsko modriilo kompleksni spoj željeza (II) i željeza (III) međusobno povezanih cijanidnim anionima kao ligandima i kalija kao kationa,  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ . Osim plavog pigmenta korišteni su alizarin kao crveni pigment i aureolin kao žuti pigment. Alizarin je poznat još iz doba starih Egipćana i

Perzijanaca gdje se koristio kao ratna boja za ukrašavanje lica. Aureolin je korišten kao žuti pigment u slikarstvu i tekstilnoj industriji, a po sastavu je kompleksni spoj kobalta (III) koordiniran sa šest nitritnih aniona i kalija kao kationa,  $K_3[Co(NO_2)_6] \times 6 H_2O$  [1].

Po definiciji, kompleksni spojevi su spojevi kojima je koordinacijski broj središnjeg metalnog kationa veći od oksidacijskog broja metala u spoju [1]. Primjer takvog spoja je  $[B(OH)_4]^-$  gdje je koordinacijski broj borova atoma jednak četiri dok je oksidacijski broj bora tri. Također, koordinacijski spojevi mogu se definirati kao spojevi u kojima dolazi do stvaranje koordinirano kovalentne veze između središnjeg atoma i zasebnih molekula ili iona nazvanih ligandima [1]. Kroz povijest razvijano je više teorija strukture kompleksnih spojeva. Jedna od njih je Grahamova teorija koja govori da su amonijevi ioni vezani na metalni kation kobalta pomoću vodikovog iona, no takav model nije mogao objasniti vezu između tercijarnih amina i metala [1]. Sljedeća teorija predstavljena od strane Christiana Wilhelma Blomstranda predstavljala je kompleksne spojeve kao lančaste molekule kojima je osnovni kostur lanac amonijaka sa krajnjim halogenim ionom, slično kao osnovni kostur ugljikovodika, vezan na metalni kation kobalta. No takva struktura nije zadovoljavala eksperimentalne rezultate reakcije kloridnih iona vezanih u strukturi kompleksa sa srebrovim nitratim. Blomstrandovu teoriju unaprijedio je danski kemičar Sophus Mads Jørgensen zaključivši da neki od halogenih atoma moraju biti čvršće i „bliže“ vezani za metalni kation čime je predložio da su neki od kloridnih iona u strukturi kompleksnog spoja vezani direktno na kobalt, a ostali na lanac amonijaka [1]. Ovim unapređenjem objašnjen je utrošak srebrova nitrata u reakciji sa kompleksom kobalta, amonijaka i klora te je teorija prihvaćena sve do Wernerove teorije. Alfred Werner, švicarski kemičar, predstavio je teoriju u kojoj kompleksni spojevi posjeduju primarnu i sekundarnu valenciju. Primarna valencija odnosi se na valenciju središnjeg metalnog kationa i ona je jednaka oksidacijskom broju kationa dok se sekundarna valencija odnosi na valenciju kompleksnog iona. Nadalje, podijelio je ligande na unutrašnju i vanjsku koordinacijsku sferu. Unutrašnju koordinacijsku sferu čine molekule ili ligandi vezani direktno na metalni kation koordinirano kovalentnim vezama dok vanjsku koordinacijsku sferu čine ioni koji neutraliziraju naboj kompleksnog iona [1]. Ovom teorijom objašnjena je točna struktura kompleksnih spojeva budući da je objašnjavala reakcije srebrovog nitrata s kompleksnim spojevima kobalta, amonijaka i klora te je objasnila reakciju između  $AgNO_3$  i kompleksa kobalta  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ . U Jørgensenovom modelu kompleksnog spoja reakcijom  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$  i srebrova nitrata trebala bi nastati jedna molekula srebrova klorida dok je eksperimentalno pokazano da ne nastaju molekule srebrova nitrata što je potvrdio Wernerov model kompleksnog spoja.

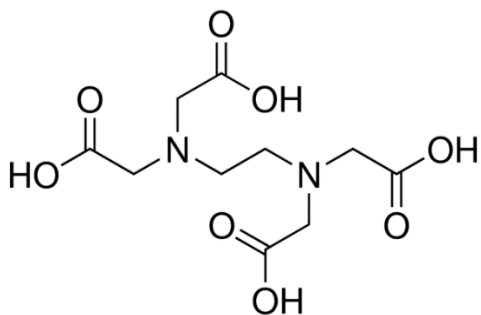
### 2.1.1. GRAĐA KOMPLEKSNOG SPOJA

Kao što je već navedeno, kompleksni spoj građen je od središnjeg metalnog kationa i liganada (Slika 1.) koji su povezani koordinirano kovalentnim vezama. Koordinirano kovalentna veza vrsta je kovalentne veze u kojoj oba elektrona u vezi potječu od jednog atoma. Elektroni potječu od liganda što ih čini elektron donorima ili Lewisovim bazama dok je središnji metalni kation elektron akceptor ili Lewisova kiselina. Ligand može biti bilo koja molekula koja ima višak elektrona, npr. OH<sup>-</sup> ion ili slobodni elektronski par, npr. H<sub>2</sub>O. Budući da neke molekule mogu imati više slobodnih elektronskih parova mogu se vezati s više atoma na isti metalni kation. Tako dijelimo ligande na monodentatne, bidentatne i polidentatne. Monodentatni ligandi su molekule koje stvaraju koordinirano kovalentnu vezu preko jednog atoma iz strukture, a primjeri takvih liganada su H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CN<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> itd. Bidentatni ligandi su, kako im ime kaže, ligandi koji stvaraju koordinirane veze pomoću dva atoma iz svoje strukture, a primjeri takvih molekula su oksalatni anion, etilendiamin itd. Polidentatni ligandi su molekule koje mogu stvarati više koordiniranih veza pomoću više atoma iz strukture, a jedan od najčešćih i najpoznatijih polidentatnih liganada je etilendiamintetraoctena kiselina ili EDTA čija je struktura prikazana na Slici 2. i način vezanja za metalni kation na Slici 3. Ambidentatni ligandi su spojevi koji imaju više mogućih atoma za stvaranje koordinirane veze, a primjer takvog liganda je tiocijanatni ion, NCS<sup>-</sup> koji može stvoriti vezu pomoću dušika ili sumpora [2].

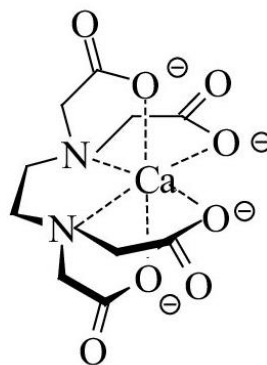


Slika 1. Opći oblik kompleksnog spoja. M je simbol za metalni kation, L za ligand, a  $n$  je valencija kompleksnog iona [3].





Slika 2. Struktura etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) [4].



Slika 3. Način vezanja EDTA za metalni kation na primjeru kalcija [5]. Elektron donorske skupine EDTA su četiri kisikova atoma iz karboksilnih skupina i dva dušika sa slobodnim elektronskim parovima.

Naboj kompleksnog iona jednak je zbroju naboja metalnog kationa i liganada. Tako postoje pozitivno i negativno nabijeni kompleksni ioni i neutralni kompleksni spojevi. S obzirom na naboj kompleksnog iona različito se imenuje metalni kation i sami kompleksni spoj. Pravilna nomenklature kompleksnih spojeva su sljedeća:

1. prvo se navodi kation, a zatim anion.
2. ligandi koji se nalaze u unutarnjoj koordinatnoj sferi navode se prvi nakon kojih slijedi ime metalnog kationa sa navedenim oksidacijskim stanjem u zagradi.
3. prefiksi za ligande u unutrašnjoj koordinacijskoj sferi su:
  - a) monodentatni – di (2), tri (3), tetra (4), penta (5), heksa (6), hepta (7), okta (8), nona (9) i deka (10),
  - b) kelatni – bis (2), tris (3), tetrakis (4), pentakis (5), heksakis (6), heptakis (7), oktakis (8), nonakis (9) i dekakis (10).
4. *cis* i *trans* koriste se kao prefiksi za iskazivanje optičkih i geometrijskih izomera.
5. ako ligand povezuje dva metalna središta u kompleksnom spoju (most) ispred njegova imena navodi se prefiks  $\mu$ -.
6. ligandi unutarnje koordinacijske sfere navode se abecednim redom ne računajući prefikse.

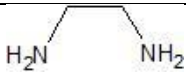
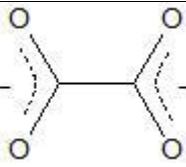
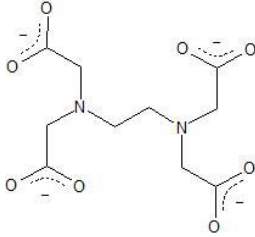

7. ako je kompleksni ion kation metalni kation se navodi u latinskom obliku (ferat, kuprat, plumbat) ili se dodaje nastavak -at (molibdat, cinkat, niklat).

8. Ligandi unutarnje sfere imenuju se dodatko sufiksa -o, -il, posebnim imenima ili samim imenom spoja (Tablica 1. i 2.)

Tablica 1. Nazivi i kemijske formule najčešćih monodentatnih liganada.

Naziv liganda	Kemijska formula
fluoro	$F^-$
kloro	$Cl^-$
cijano	$CN^-$
tiocijanato	$SCN^-$
izotiocijanato	$NSC^-$
akva	$H_2O$
amin	$NH_3$
karbonil	$CO$
hidrokso	$OH^-$
nitril	$NO_2$
karbonato	$CO_3^{2-}$
metilamin	$CH_3NH_3$
amido	$NH_2^-$

Tablica 2. Nazivi, kratice i strukturne formule kelatnih liganada.

Naziv liganda	kratica	Formula
etilendiamin	en	
oksalato	ox	
Etilendiami- ntetraacetato	edta	
acetylacetonato	acac	

Nekoliko primjera imenovanja kompleksnih spojeva:

$K_3[Fe(CN)_6]$  – kalijev heksacijanoferat (III),

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$  – heksaaminkobaltat (III) klorid,

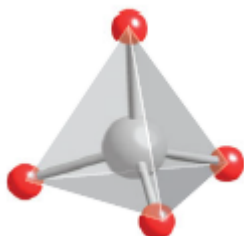
$[Al(OH)_4]^-$  - tetrahidroksoaluminat (III),

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  - heksaakvanikal (II),

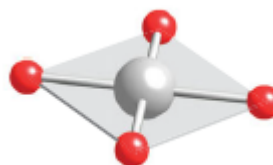
$[Fe(en)_3]^{2+}$  - trisdietilaminželjezo (II).

### 2.1.2. GEOMETRIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA

Geometrija kompleksnog spoja određena je brojem i veličinom liganda i oksidacijskim brojem metalnog kationa. S obzirom na broj liganada kompleksni spojevi dijele se na male, srednje i velike koordinacijske brojeve [2]. Geometrija kompleksnih spojeva sa koordinacijskim brojem 2 je linearna, a može se pronaći u spojevima koji sadrže  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Ag}^+$  ione. Kompleksni spojevi s koordinacijskim brojem tri nisu česti u svijetu kompleksnih spojeva, no postoji nekoliko primjera takvih spojeva, a jedan od njih je  $[\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3]$ . Geometrija kompleksnih spojeva sa tri liganda je planarna. Pod srednje koordinacijske brojeve ubrajaju se kompleksi sa četiri, pet i šest liganada. Kompleksi sa četiri liganda mogu tvoriti dvije različite geometrije: tetraedarski i planarni (Slike 4. i 5.). Tetraedarski oblik molekule češća je geometrija od planarne zbog manjeg odbijanja liganda i boljeg prostornog rasporeda. Metalni kationi će preferirati tetraedarsku strukturu umjesto struktura viših koordinacijskih brojeva kada je radijus metalnog kationa manji, a ligand je veći [2]. Što se tiče planarne geometrije, ona se pojavljuje kod spojeva koji imaju dva različita liganda ili kod spojeva koji sadrže kao metalni kation  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  i  $\text{Au}^{3+}$ . Primjeri za kompleksni spoj tetraedarske strukture su  $[\text{MnO}_4]^-$ ,  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  i  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  dok su primjeri za planarnu geometriju  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  i  $[\text{AuCl}_4]$ .



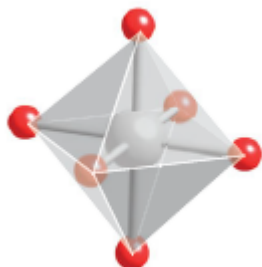
Slika 4. Tetraedarska geometrija [2].



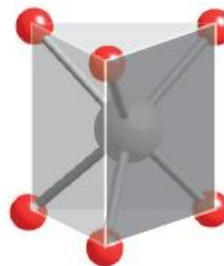
Slika 5. Planarna geometrija [2].

Kompleksi s koordinacijskim brojem pet nisu toliko česta pojava kao spojevi sa četiri i šest liganada. Geometrija spojeva sa pet liganada je kvadratna piramida ili trigonalna bipiramida. U trigonalnoj bipiramidalnoj geometriji odbijanja liganada su najmanja, no neki ligandi koji se mogu vezati sa više strana metalnog kationa preferiraju kvadratnu piramidalnu geometriju [2]. Primjer takvog kompleksa je mioglobin koji sadrži porfirinski prsten vezan na atom željeza i aksijalni histidin stvarajući kvadratnu piramidalnu geometriju. Tripodali su ligandi koji svojim vezanjem na metalni kation nameću trigonalnu bipiramidalnu strukturu te su oni najčešće polidentatni. Koordinacijski broj šest najčešći je broj liganada u kompleksnim spojevima. Geometrija koju tvore je oktaedarska (Slika 6.) ili

malo deformirani oktaedar, ovisno o vrsti liganada. Deformacijom oktaedra na način da se dvije suprotne strane udaljavaju jedna od druge prema vrhovima originalnog oktaedra nastaju dvije skupine po tri atoma pri čemu se formira trigonalna prizma (Slika 7.) Primjeri kompleksnih spojeva sa oktaedarskom strukturom su  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  i  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

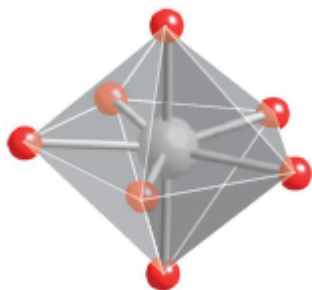


Slika 6. Oktaedarska geometrija [2].

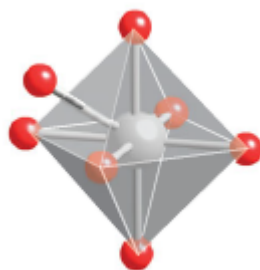


Slika 7. Geometrija trigonalne prizme [2].

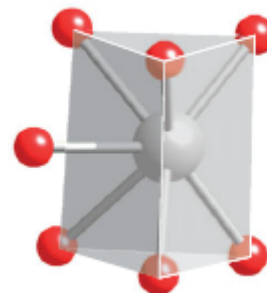
Pod više koordinacijske brojeve ubrajaju se kompleksi koji sadrže sedam, osam, devet, deset i dvanaest liganada. Geometrijski oblici koji mogu nastati vezanjem sedam liganada na metalni kation su pentagonalna bipiramida (Slika 8.), poklopljeni oktaedar (Slika 9.) i poklopljena trigonalna prizma (Slika 10.) [2]. Geometrija spojeva s osam liganada može biti kvadratna antiprizma i rjeđe kubična, dok je kod spojeva sa devet liganada geometrija tripoklopljene trigonalne prizme [2]. Primjeri spojeva sa sedam, osam i devet liganada su  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  i  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ . Spojevi sa deset i dvanaest liganada su rijetki, a sadrže di- ili polidentatne ligande kao što su oksalatni ion i nitratni ion [2]. Posebnu vrstu kompleksnih spojeva čine spojeva sa dva metalna središta u kojima metalni mogu biti povezani metal-metal vezom ili povezani ligandom preko mosta. Ako su metalni centri povezani metal-metal vezom takav spoj se naziva metalnom nakupinom ili metalnim klasterom, a ako su povezani preko liganda nazivaju se zatvorenim kompleksom.



Slika 8. Geometrija pentagonalne bipiramide [2].



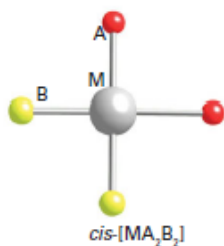
Slika 9. Geometrija poklopljenog oktaedra [2].



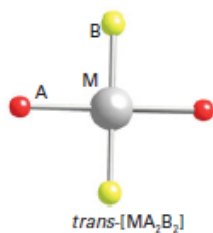
Slika 10. Geometrija poklopljene trigonalne prizme [2].

### 2.1.3. IZOMERI KOMPLEKSNIH SPOJEVA

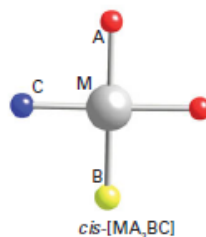
Kompleksni spojevi mogu imati izomere s obzirom na metalni centar. U planarnoj geometriji postoje dva izomera: *cis* i *trans*. Ako se dva ista liganda nalaze jedan pored drugoga u planarnoj geometriji riječ je o *cis* izomeru (Slika 11.), a ako su jedan nasuprot drugoga onda se radi o *trans* izomeru (Slika 12.). Također, ako kompleks sadrži tri različita liganda vrijede ista pravila kao kad kompleks ima dvije vrste liganda jer je bitan položaj dva ista liganda unutar strukture (Slika 13. i 14.). Kod tetraedarske geometrije da bi se dobio izomer potrebno je imati četiri različita liganda pri čemu nastane kiralna molekula, tj. enantiomer originalnog spoja. Kod oktaedarske geometrije moguće su četiri vrste izomera: *cis*, *trans*, *fac* i *mer*. Prvo će biti objašnjen slučaj s dva različita liganda. Ako se dva ista liganda nalaze jedan pored drugog u ekvatorijalnoj ravnini oktaedra riječ je o *cis* izomeru (Slika 15.). Analogno planarnoj geometriji, ako se dva liganda u ekvatorijalnoj ravnini oktaedra nalaze jedan nasuprot drugoga radi se o *trans* izomeru (Slika 16.). Ako se skupine od tri ista liganda nalaze na jednoj strani oktaedra tvoreći dva trokuta radi se o *fac* izomeru (Slika 17.). Ako se skupine od tri liganda nalaze u ekvatorijalnim ravninama oktaedra (ovisno o kutu gledanja na oktaedar) radi se o *mer* izomeru (Slika 18.). Ako kompleksni spoj oktaedarske geometrije sadrži tri vrste ligandada moguće su razne kombinacije *trans-cis* izomera kao i *mer-cis* i *mer-trans* izomera.



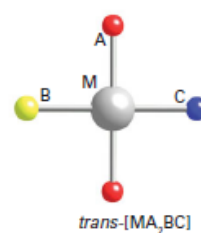
Slika 11. *cis*-izomer planarne geometrije sa dvije vrste liganada [2].



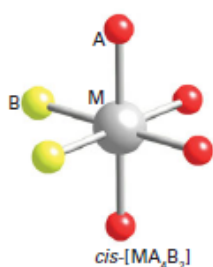
Slika 12. *trans*-izomer planarne geometrije sa dvije vrste liganada [2].



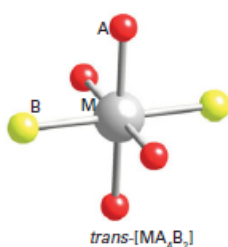
Slika 13. *cis*-izomer planarne geometrije sa tri različite vrste liganada [2].



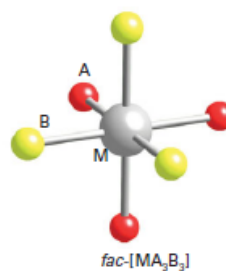
Slika 14. *trans*-izomer planarne geometrije sa tri različite vrste liganada [2].



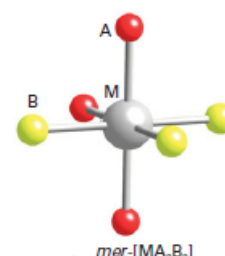
Slika 15. *cis*-izomer oktaedarske geometrije [2].



Slika 16. *trans*-izomer oktaedarske geometrije [2].



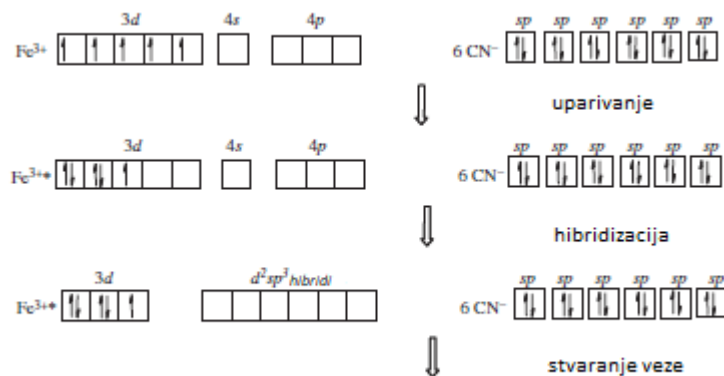
Slika 17. *fac*-izomer oktaedarske geometrije [2].



Slika 18. *mer*-izomer oktaedarske geometrije [2].

#### 2.1.4. HIBRIDIZACIJA METALNOG KATIONA

Prvo će biti objašnjena hibridizacija na primjeru oktaedarskih kompleksa jer su oni najčešći oblik u prirodi. Teorijom valentnih veza uspostavljeno je da hibridizacija metalnog kationa u oktaedarskoj geometriji mora biti  $d^2sp^3$  zbog šest liganada vezanih na metal [1]. Kako bi moglo doći do stvaranja  $d^2sp^3$  orbitala, elektroni iz  $d$  orbitale moraju preći iz energetski viših u niže orbitale. Posljedica tog prijelaza je uparivanje elektrona u nižim orbitalama  $d$  ljuske. Primjer uparivanja elektrona i hibridizacije prikazan je na Slici 19. na primjeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Novonastale hibridne orbitale služe za vezanje elektron iz liganada, koji u ovom slučaju potječu iz  $sp$  orbitala  $\text{CN}^-$  iona. Svojstva kompleksnih spojeva, kao što su magnetska svojstva spojeva i tendencije stvaranje planarnog oblika umjesto tetraedarskog oblika molekule, nije se moglo objasniti pomoću teorije valentnih veza. Zbog toga je postavljena nova teorija, teorija kristalog polja.

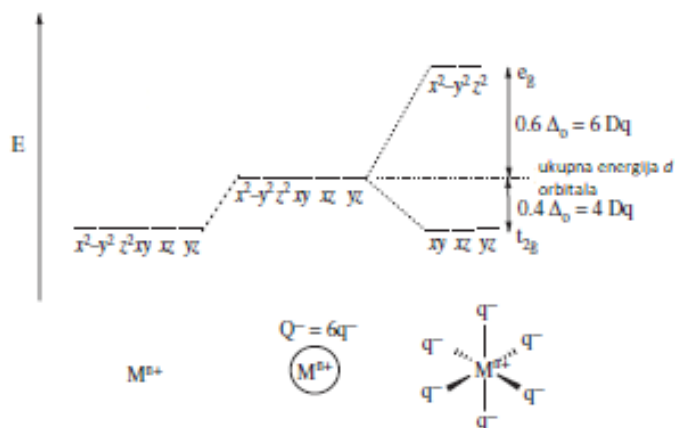


Slika 19. Proces uparivanja elektrona i hibridizacije na primjeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [1].

### 2.1.5. TEORIJA KRISTALNOG POLJA

Teorija kristalnog polja prvobitno je osmišljena kako bi objasnila elektronske prijelaze unutar obojenih kompleksnih spojeva [1]. Temelji se na ionskim interakcijama u kojima je metalni kation prikazan kao nakupina pozitivnog naboja smještena u sredini spoja, a ligandi kao nakupina negativnog naboja raspoređeni oko pozitivnog središta [1]. Prvo će biti objašnjen slučaj kompleksnog spoja koji ima šest liganada, tj. geometrije oktaedra. Prilikom približavanja negativnog naboja pozitivnom naboju dolazi do interakcija između  $d$  orbitala metalnog iona i orbitala liganda. Posljedično dolazi do energetske porasta  $d$  orbitala metalnog kationa. Postavljanjem liganada oko metalnog centra u vrhove oktaedra  $d_z^2$  i  $d_{x^2-y^2}$  orbitale bit će postavljene bliže negativnom naboju u odnosu na  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$  orbitale. Zbog toga će doći do povećavanja energije  $d_z^2$  i  $d_{x^2-y^2}$  orbitala u odnosu na energetske razine svih  $d$  orbitala [1]. Budući da ukupna energija  $d$  orbitala mora ostati konstantna, preostalim  $d$  orbitalama smanjuje se energija u odnosu na energetske razine svih  $d$  orbitala (Slika 20.). Energijska razlika između povećanog i smanjenog energetske stanja orbitala označava se simbolom  $\Delta_o$  ili  $10 Dq$  [3]. Orbitale s povećanom energijom označavaju se  $e_g$ , a orbitale sa sniženom energijom  $t_{2g}$ . Elektroni mogu prelaziti iz energetski nižih u više orbitale i obrnuto, što objašnjava obojenost kompleksnih spojeva [1]. Degenerirane orbitale popunjavaju se prema Hundovu pravilu. Iz toga proizlazi da metali s konfiguracijom  $d^1 - d^3$  mogu imati samo jedan način popunjavanja orbitala, dok kod metala s konfiguracijom  $d^4 - d^7$  postoji dva načina [1]. Kada je ukupna energija uparivanja elektrona (engl. *total pairing energy*)  $P_{tot}$  manja od  $\Delta_o$  elektroni će prvo popunjavati samo energetski niže orbitale [1]. Takvi spojevi imaju niskospinsku konfiguraciju elektrona što znači da neće lako prelaziti u energetski više orbitale. Nasuprot tome, ako je  $P_{tot}$  veća od  $\Delta_o$  elektroni će moći popuniti i

energetski više orbitale prije nego što dođe do uparivanja elektrona. Takvi spojevi imaju visokospinsku konfiguraciju elektrona. Posljedica nisko i visokospinskih konfiguracija metalnog kationa je razlika između broja ne sparenih elektrona u visoko i niskospinskim kompleksima. Tim saznanjem objašnjena su magnetska svojstva kompleksnih spojeva sa istim metalnim centrom, ali različitim ligandima.

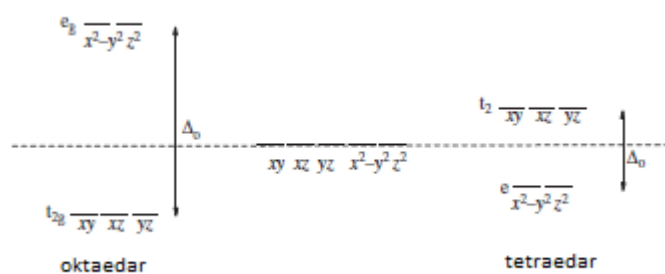


Slika 20. Promjena energije  $d$  orbitala približavanjem negativnog naboja pozitivnom i vezanjem liganada na metalni centar [1].

Ukupna energija uparivanja elektrona ovisi o dva parametra: Coulombova energija uparivanja  $P_c$  (engl. *Coulomb pairing energy*) i energiji izmjene  $P_e$  (engl. *exchange energy*) [1]. Coulombova energija posljedica je elektrostatskog odbijanja dvaju elektrona koji su primorani zauzeti isti prostor prilikom uparivanja. Budući da je rezultat odbijanja elektrona Coulombova energija djeluje destabilizirajuće. Ovisi o vrsti metalnog kationa i radijusu metalnog kationa. Metali koji pripadaju prvom redu tranzicijskih metala imaju veću tendenciju stvaranja visokospinskih spojeva naspram tranzicijskih metala drugog i trećeg reda [1]. Također, povećanjem oksidacijskog broja metala, tj. smanjivanjem radijusa povećava se Coulombova energija [1]. Nadalje, energija izmjene povezana je sa promjenom energije tijekom prijelaza paralelnih elektrona u antiparalelne [1].

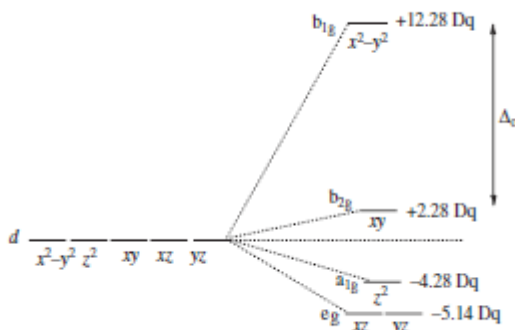
U tetraedarskoj geometriji ligandi se orijentiraju na vrhove zamišljene kocke. Budući da su  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$  orbitale orijentirane u istom smjeru iz kojeg dolaze ligandi one će imati više energije od  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  orbitala. Zbog toga u tetraedarskim spojevima dolazi do razdvajanja  $d$  orbitala metalnog kationa u  $t_2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$ ) i  $e$  ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ ) razine (Slika 21.). Kao što je vidljivo na Slici 21.,  $\Delta_o$  je manja nego kod oktaedarske geometrije, iznosi  $4/9 \Delta_o$  oktaedarskog polja [3], zbog čega je u većini slučajeva  $P_{tot}$  veći od  $\Delta_o$  tetraedarske geometrije i spojevi su visokospinske konfiguracije [1].





Slika 21. Prikaz  $d$  orbitala u tetraedarskoj geometriji i usporedba  $\Delta_o$  oktaedarskog i tetraedarskog polja [1].

U planarnoj geometriji ligandi se vežu na metalni kation u  $xy$  ravnini. Orbitale se cijepaju u četiri skupine:  $a_{1g}$  ( $d_z^2$ ),  $b_{1g}$  ( $d_x^2 - y^2$ ),  $b_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) i  $e_g$  ( $d_{yz}$  i  $d_{xz}$ ) [1]. Budući da  $d_x^2 - y^2$  orbitala ima krajnje vrhove usmjerene prema vrhovima  $xy$  ravnine, imat će najvišu energiju. Sljedeća energetski najviša orbitala bit će  $d_{xy}$ , zatim  $d_z^2$  i zadnje će biti  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$  orbitale (Slika 22.).  $\Delta_o$  u planarnoj geometriji iznosom je jednaka oktaedarskoj geometriji. Metalni kationi koji posjeduju  $d^8$  konfiguraciju mogu stvarati planarne komplekse i niskospinske su konfiguracije što je posljedica velikog  $\Delta_o$  [3].

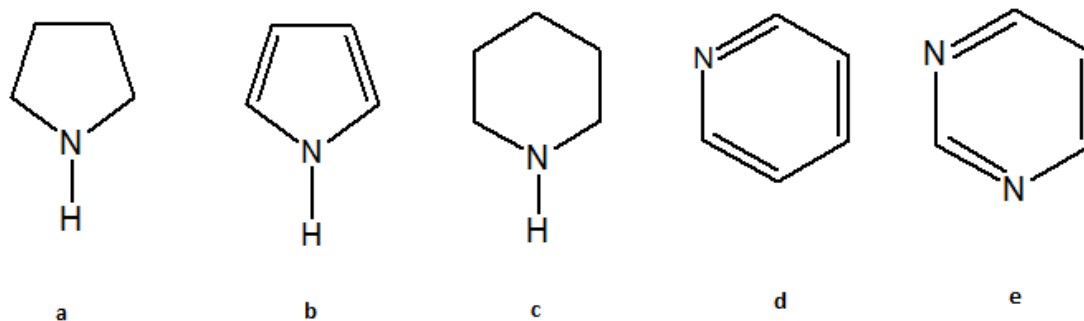


Slika 22. Prikaz  $d$  orbitala u planarnoj geometriji [1].

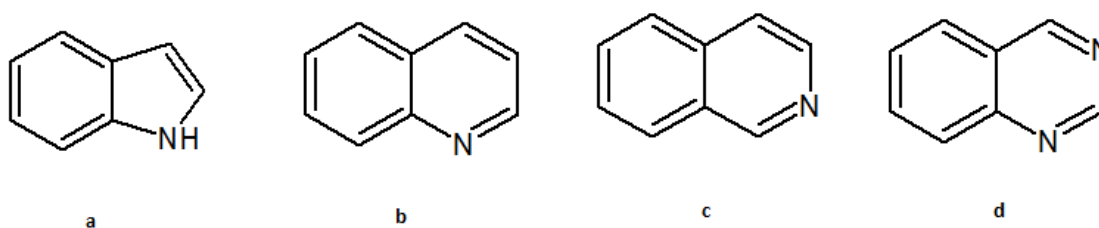
### 3.1. HETEROCIKLIČKI SPOJEVI S DUŠIKOM

Heterociklički spojevi s dušikom sadrže ciklički vezan jedan ili više dušika sa ugljicima. Izgrađuju biološki važne spojeve kao što su dušične baze u molekulama DNA i RNA, energetski važne molekule kao ATP, prijenosnike funkcionalnih skupina, alkaloida i brojne druge spojeve. Predstavnici peteročlanih heterocikličkih spojeva s jednim dušikom u strukturi su piperidin i pirol. Najbitniji šesteročlani heterociklički spojevi s jednim dušikom u strukturi su piperidin i piridin, a sa dva dušika u strukturi je pirimidin. Strukture

predstavnik heterocikličkih spojeva s dušikom prikazane su na Slici 23. Predstavnici bicikličkih heterocikličkih dušičnih spojeva su indol, kinolin, izokinolin i kinazolin čije su strukture prikazane na Slici 24.



Slika 23. Strukture pirolidina (a), pirola (b), piperidina (c), piridina (d) i pirimidina (e).



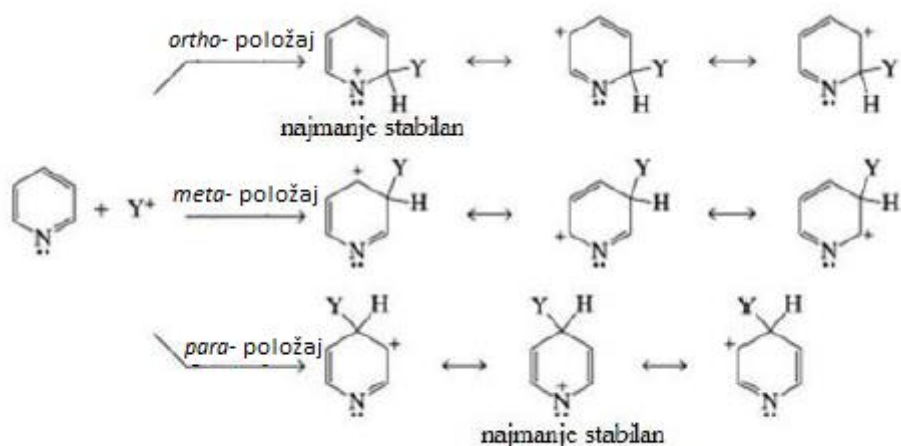
Slika 24. Strukture indola (a), kinolina (b), izokinolina (c) i kinazolina (d).

### 3.1.1. PIRIDIN

Piridin,  $C_5H_5N$ , (vidi Sliku 23.) aromatski je šesteročlani prsten koji sadrži jedan dušikov atom. Bezbojna je tekućina koja ima oštar miris. Budući da sadrži slobodan elektronski par na dušiku može stvarati vodikove veze pa je topljiv u vodi i alkoholu. Vrlo je otrovna supstanca. Koristi se u razne svrhe kao što je otapalo za anorganske soli i organske supstance, u proizvodnji bojila, pesticida i slično [6]. Preteča je za sintezu nikotinske kiseline koja je osnova za sintezu nikotinamid-adenin-dinukleotida (NADH). Talište piridina je na  $-41,6\text{ }^\circ\text{C}$ , vrelište mu je na  $115,2\text{ }^\circ\text{C}$ , a gustoća iznosi  $0,98\text{ g/cm}^3$  [7].

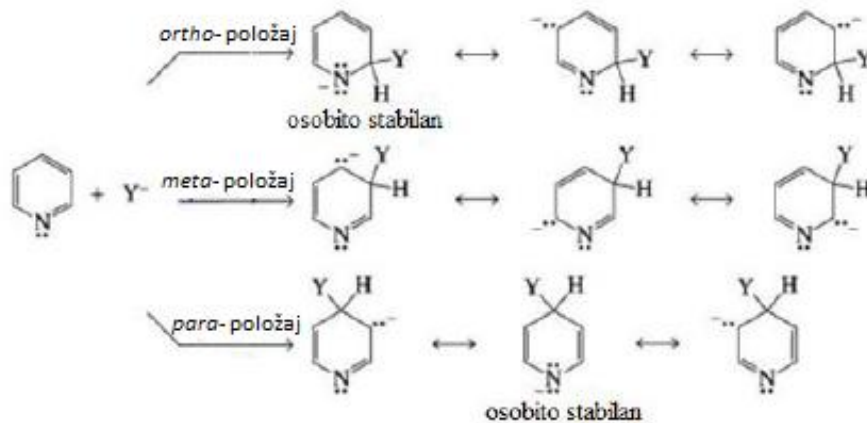
Piridin sadrži  $6\pi$ -elektrona koje čine aromatski sustav preklapanjem  $p$  orbitala te sadrži slobodan elektronski par na dušiku. Budući da slobodni elektronski par ne sudjeluje u aromatskoj strukturi, može na sebe vezati vodik te se ponaša kao organska baza. To za posljedicu ima da reagira sa kiselinama dajući soli, a u reakciji s alkilirajućim reagensima

stvora kvaterne amonijeve soli [8]. Slično kao benzen, piridin je reaktivan u elektrofilnoj i nukleofilnoj aromatskoj supstituciji. Zbog svoje velike elektronegativnosti, dušik odvlači elektrone iz aromatskog prstena te djeluje deaktivirajuće u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji [8]. Do elektrofilne aromatske supstitucije na piridinu doći će na *meta*- položaju prstena jer nastaje stabilniji nabijeni međuprodukt nego kod supstitucije na *ortho*- i *para*- položaju. Stabilniji je zbog toga što se pozitivan naboj u supstituciji na *meta*- položaju nalazi na ugljikovom atomu, dok u supstituciji na *ortho*- i *para*- položaju se pozitivan naboj nalazi na dušikovom atomu, koji je elektronegativniji od ugljikova atoma [8] (Slika 25.).



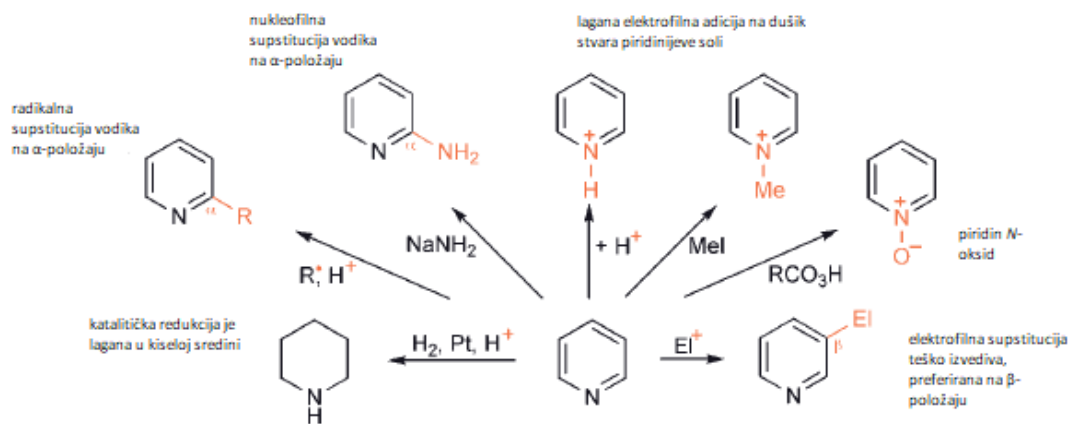
Slika 25. Elektrofilna aromatska supstitucija piridina na *ortho*-, *meta*- i *para*- položaju [8].

Do nukleofilne adicije na piridinu dolazi na *ortho*- i *para*- položajima zbog toga što nastaje stabilan nabijeni međuprodukt vezanjem nukleofila na 2. i 4. ugljikovom atomu prsten (Slika 26.). Međuprodukti su stabilizirani na način da se negativan naboj smješta na dušikov atom koji je elektronegativniji od ugljika. Budući da je hidridna skupina slaba odlazeća skupina potreban je snažan nukleofil kako bi došli do nukleofilne supstitucije [8].



Slika 26. Nukleofilna aromatska supstitucija na piridinu [8].

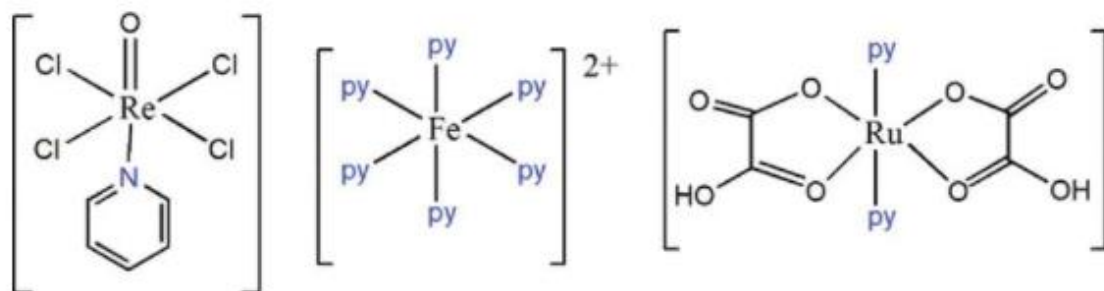
Ostale karakteristične reakcije piridina prikazane su na Slici 27.



Slika 27. Karakteristične reakcije piridina [9].

Slobodni elektronski par piridina omogućuje vezanje piridina kao liganda u kompleksnim spojevima. Veže se kao monodentatni ligand, no ako je kondenziran s više piridina, npr. bipyridin, može se vezati kao polidentatni ligand. Kompleksni spojevi u kojima je piridin vezan na metalni kation četiri ili šest puta su rijetki [10]. Najčešće se veže dva do tri puta u strukturi ili se vežu derivati piridina. Prisutan je u geometriji tetraedra, planarnoj i oktaedarskoj geometriji, ovisno o vrsti metalnog kationa, no najčešće se veže u oktaedarsku geometriju. Kompleksni spojevi sa skandijem i itrijem najčešće sadrže tri vezana piridina vezana u geometriju s četiri liganda [10], no mogući su kompleksi sa koordinacijskim brojem pet i šest. Titanij i cirkonij stvaraju kompleksne spojeve sa piridinom u kombinaciji s

halogenim elementima [10]. Ovisno o oksidacijskom stanju titanija i cirkonija, formirat će se spojevi s četiri liganda ( $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ) i spojevi sa šest i osam liganada ( $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{5+}$ ,  $Zr^{5+}$ ) [10]. Krom stvara tetraedarske komplekse s piridinom uz prisustvo drugih liganda, kao što su kisik, acetoaceton, ugljikov monoksid i dušikov monoksid [10]. Veliki broj kompleksnih spojeva stvaraju željezo i piridin, posebno željezo (II) zbog stabilnosti nastalih spojeva. Kompleksni spojevi s niklom najčešće dolaze u obliku nikla (II) i mogu imati tetra, penta i heksa koordinaciju [10]. Nekoliko primjera kompleksnih spojeva s piridinom prikazano je na Slici 28.



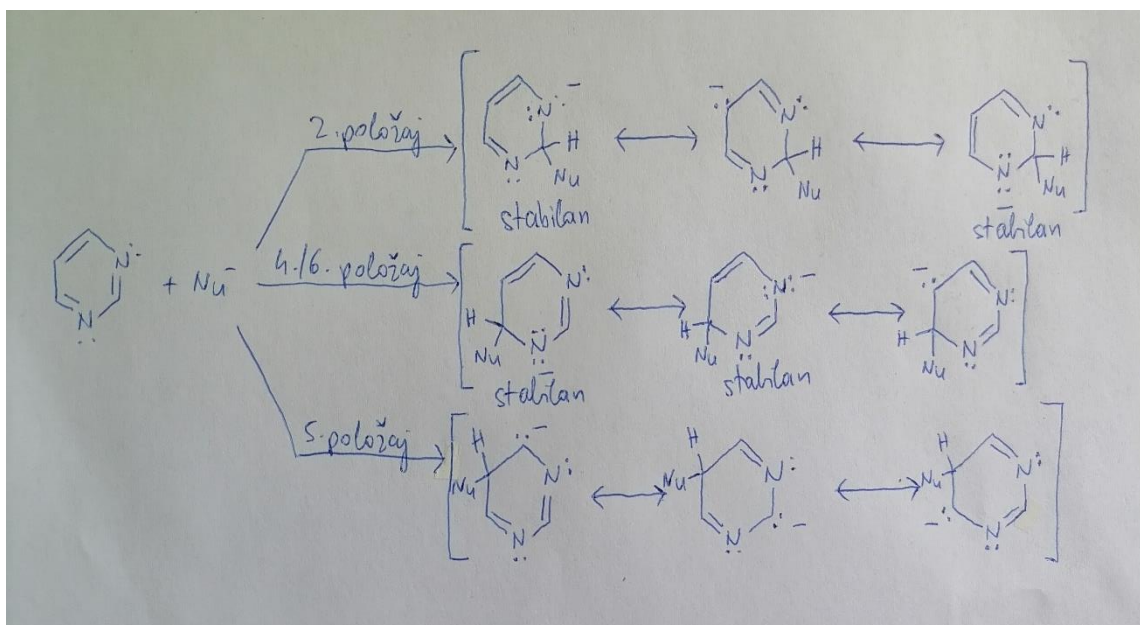
Slika 28. Primjer kompleksnih spojeva piridina (py) s renijem, željezom i rutenijem [10].

### 3.1.2. PIRIMIDIN

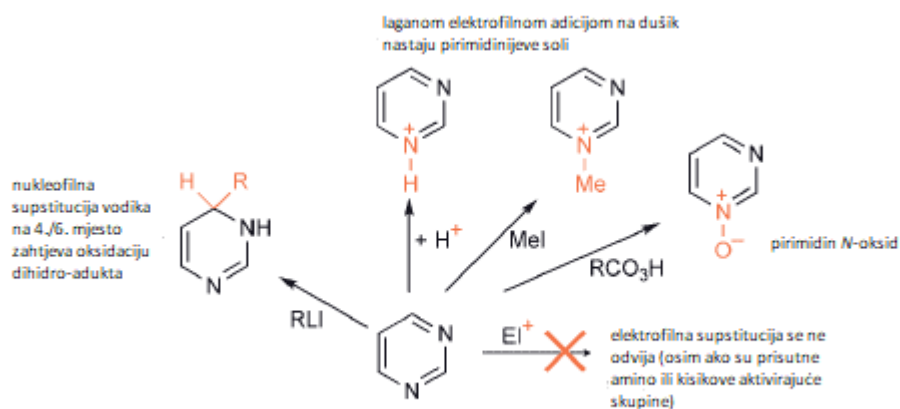
Pirimidin,  $C_4H_4N_2$ , (vidi Sliku 23.) je organski aromatski heterociklički spoj koji sadrži dva dušikova atoma u cikličkoj strukturi zajedno s ugljikovim atomima. Bezbojni je kristal koji se lako otapa u vodi i stvara otopinu neutralnog pH. Talište pirimidina je na  $22\text{ }^\circ\text{C}$ , dok je vrelište u rasponu  $123\text{-}124\text{ }^\circ\text{C}$  [11]. Elektronski parovi na dušicima nisu potrebni za stvaranje aromatičnosti prstena te mogu stvarati vodikove veze, što pirimidin čini topljivim u vodi. Također, zbog posjedovanja dušikovih atoma u strukturi dolazi do odvlačenja elektrona prema dušicima, zbog jače elektronegativnosti dušika nad ugljikom, te je zbog toga pirimidin polarna molekula. Važna je preteča u sintezi biološki važnih molekula kao što su dušične baze citozin, timin i uracil, vitamina tiamina, riboflavina, folne kiseline, alkaloida koji se koriste u medicini i mnogih drugih [11].

Aromatski prsten pirimidina sadrži  $6\pi$ -elektrona koji potječu iz  $sp^2$  hibridiziranih orbitala ugljikovih i dušikovih atoma. Kao što je navedeno u tekstu, slobodni elektronski parovi nisu potrebni za aromatski sekstet. Pomoću elektronskih parova pirimidin može vezati vodikove atome što ga čini bazičnim. Dodatkom još jednog dušikovog atoma u prsten snižava se energija  $\pi$ -elektrona što za posljedicu ima smanjenu i otežanu reaktivnost

pirimidina u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, a olakšanu reaktivnost u nukleofilnoj aromatskoj supstituciji [12]. Povlačenjem elektrona iz aromatskog prstena, ugljikovi atomi na 2., 4. i 6. mjestu u prstenu postaju „siromašni“ elektronima te su idealna mjesta za izvođenje nukleofilne aromatske supstitucije. Adicijom nukleofila na 2., 4. i 6. mjestu nastaju međuproducti koji doprinose rezonantnom hibridu. U tim međuproductima negativni naboj smješten je na elektronegativnijem dušikovom atomu. U slučaju adicije nukleofila na 5. mjestu prstena negativni naboj je smješten na manje elektronegativnom ugljiku te ne nastaju međuproducti koji će doprinijeti rezonantnom hibridu. Zbog toga se na 5. mjestu prstena ne odvija nukleofilna aromatska supstitucija. Rezonantni hibridi pirimidina adicijom nukleofila na različita mjesta u prstena prikazani su na Slici 29. Budući da na 5. mjestu prstena nema smanjenja gustoće elektrona, moguća je elektrofilna aromatska supstitucija, ali pod uvjetom da aromatski prsten sadrži aktivirajuću amino ili kisikovu skupinu [9]. Na Slici 30. prikazane su neke od reakcija koje se mogu odvijati na pirimidinu.

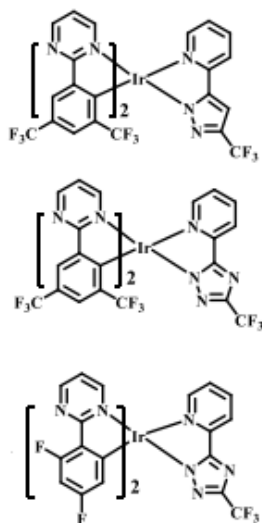


Slika 29. Rezonantni hibridi pirimidina vezanjem nukleofila na aromatski prsten.

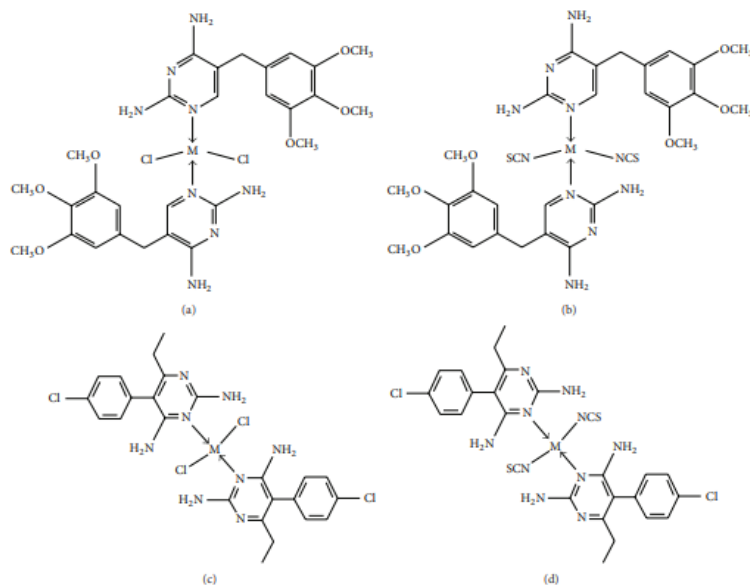


Slika 30. Karakteristične reakcije pirimidina [9].

Pirimidin se veže u kompleksnim spojevima u obliku derivata, a rijetko sam. Svojim slobodnim elektronskim parovima čini koordinacijske veze sa metalnim kationom. Kompleksni spojevi pirimidinskih derivata imaju široku upotrebu. Zbog svog antioksidacijskog, antifungalnog, antibakterijskog, antiviralnog i hepatoprotektivnog djelovanja pirimidinski derivati koriste se u medicinske svrhe [13]. Geometrija kompleksnih spojeva koje sadrže pirimidinske derivate je najčešće planarna ili oktaedarska te se najčešće nalaze u kombinaciji s drugim ligandima. Kompleksi iridija (III) s pirimidinskih i piridinskih derivatima primjeri su kompleksnih spojeva pirimidina s oktaedarskom geometrijom (Slika 31.). Sintetizirani kompleksi koriste se kao luminiscentni materijal u organskim diodama koje emitiraju svjetlo (engl. *organic light-emitting diodes*) [14]. Primjer kvadratno planarnih kompleksnih spojeva pirimidinskih derivata su kompleksi sa paladijem (II) i platinom (II) (Slika 32.). Za ligande su korišteni kloridni i tiocijanatni ioni, trimetoprim i pirimetamin [15]. Ustanovljeno je da navedeni kompleksi imaju antibakterijsko djelovanje protiv gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija, čak bolje nego lijekovi protiv istih vrsta bakterija [15].



Slika 31. Kompleksni spojevi pirimidinskih derivata s iridijem (II) oktaedarske geometrije [14].



Slika 32. Kompleksni spojevi pirimidinskih derivata s platijom (II) i paladijem (II) (označeni simbolom M). Ligandi pod: a) klor i trimetoprim; b) tiocijanid i trimetoprim; c) klor i pirimetamin; d) tiocijanid i pirimetamin [15].

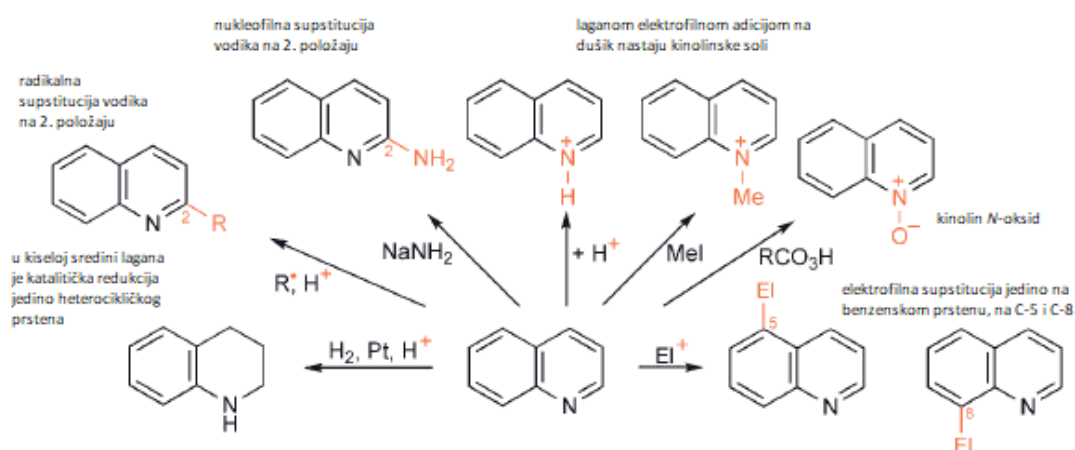
### 3.1.3. KINOLIN

Kinolin (vidi Sliku 24.),  $C_6H_7N$ , je heterociklički aromatski biciklički spoj građe od kondenziranog benzena i piridina povezanih preko dva susjedna atoma ugljika, tj. preko drugog i trećeg ugljikova atoma piridina. Bezbojna je ili žućkasta higroskopska uljasta tekućina, a kao kristal je bezbojan [16]. Topljivost u vodi mu je slaba, no zato je dobro topljiv u alkoholu, eteru, ugljikovom disulfidu i većini organskih otapala [16]. Talište kinolina je u rasponu  $26-28^{\circ}C$ , dok je vrelište u rasponu  $237-243^{\circ}C$ . Spojevi kojima je baza kinolin koriste se kao početne komponente za sintezu lijekova koji imaju antimalarno i fungicidno djelovanje [16]. Također, koriste se za pripravljanje raznih alkaloida, boja, aroma i slično. U kemiji se koriste kao katalizatori u kemiji tranzicijskih metalnih kompleksa, kao otapala za terpene i inhibitori korozije [16].

Kao kod piridina i pirimidina, slobodni elektronski par dušika ne sudjeluje u stvaranju aromatičnosti te može vezati vodikov ion što kinolin čini bazom. Slično kao kod piridina, na kinolinu su moguće reakcije nukleofilne i elektrofilne aromatske supstitucije. Benzenski prsten bogat je elektronima te će se na njemu odvijati reakcije elektrofilne supstitucije, dok će se na piridinskom dijelu kinolina odvijati nukleofilna supstitucija zbog induktivnog djelovanja dušika na elektrone [9]. Elektrofilna supstitucija odvija se na 5. i 8. položaju kinolina. Adicijom elektrofila na tim položajima nastaju međuprodukti koji



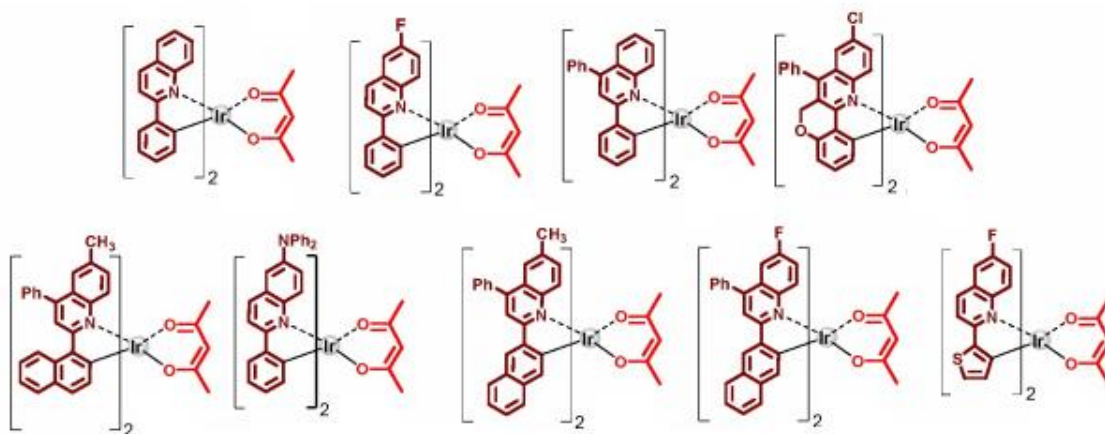
doprinosu stabilizaciji rezonantnog hibrida delokalizacijom pozitivnog naboja, dok vezanjem na 6. mjesto kinolina dolazi do lokalizacije pozitivnog naboja [9]. Nukleofilna supstitucija odvija se na  $\alpha$ - i  $\gamma$ - položajima u odnosu na dušik [9]. Vezanjem nukleofila na navedene položaje ne dolazi do gubitka aromatičnosti benzenskog dijela kinolina, što čini kinolin reaktivnijim u nukleofilnoj aromatskoj supstituciji nego piridin [9]. Na Slici 33. prikazane su neke od karakterističnih reakcija kinolina.



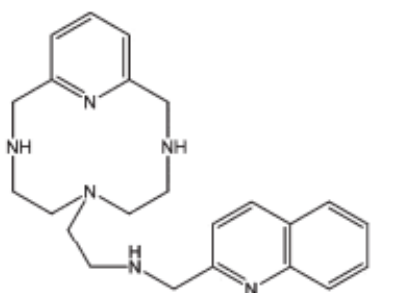
Slika 33. Karakteristične reakcije kinolina [9].

Pomoću slobodnog elektronskog para kinolin može stvarati koordinacijsku vezu sa metalnim kationima. Najčešće se veže u obliku derivata koji sadrže dodatne elektron donorske skupine kao karboksilnu, amino i keto skupinu. Slično kao kod derivata pirimidina, derivati kinolina koordinirani s iridijevim kationima koriste se kao materijal u organskim diodama koje emitiraju svjetlo [17]. Iridij je vezan za kinolinske derivate koordinatnom vezom na dušik i kovalentnom vezom sa jednim od ugljika. Sintetiziran je kompleksni spoj u kojem se nalaze dva iridija vezana mostom kloridnih iona, a na svaki od iridijevih iona vezano je dva kinolinska derivata, stvarajući oktaedarsku geometriju. Daljnjom reakcijom s acetilacetonom nastalo je mnoštvo oktaedarskih kompleksnih spojeva s različitim kinolinskim derivatima koji su prikazani na Slici 34 [17]. Castillo i suradnici [18] sintetizirali su kompleksni spoj bakra (II) i škorpionatnog liganda (engl. *scorpionate ligand*) (polidentatni ligandi koji se vežu na *fac* način) na bazi kinolina (Slika 35.) oktaedarske geometrije. Ligand je vezan preko šest dušikovih atoma koordinacijskim vezama, od kojih je jedan dušik sa kinolina (Slika 36.). 8-hidroksikinolin je kinolinski derivat koji može kelatno vezati metalne katione preko elektronskih parova dušika i kisika. Budući da nije

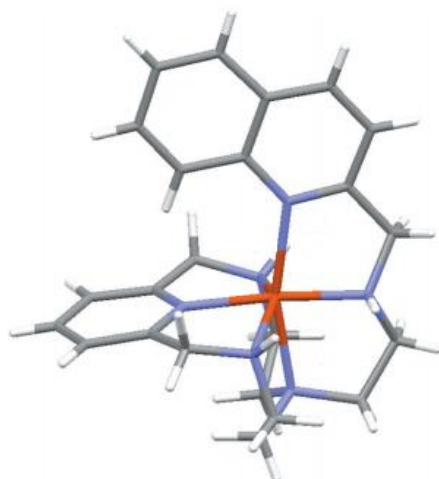
štetan za ljudski organizam, koristi se za unos metala poput željeza, magnezija, mangana i drugih, koji su potrebni za pravilan rad organizma [19]. Dobiveni spojevi imaju antineurodegenerativnu, antitumorsku, antimikrobnu, antioksidativnu i protuupalnu aktivnost [19].



Slika 34. Kompleksi iridija s različitim kinolinskim derivatima i acetilacetonom [17].



Slika 35. Škorpionatni ligand na bazi kinolina [18].

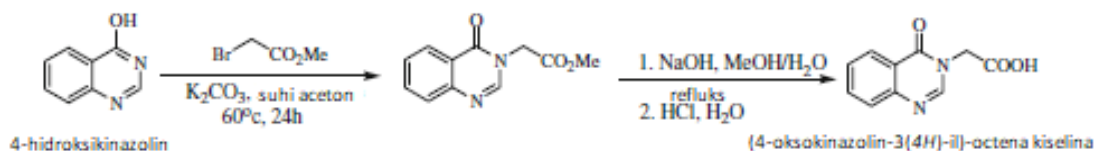


Slika 36. Trodimenzionalna struktura kompleksa bakra (II) i škorpionatnog liganda na bazi kinolina [18].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. SINTEZA LIGANDA (4-oksokinazolin-3(4*H*)-il)-octene kiseline (Lg, L)

Ligand je sintetiziran prema prethodno objavljenoj literaturi [20], a jednažba sinteze prikazana je na Slici 37.



Slika 37. Sinteza liganda (4-oksokinazolin-3(4*H*)-il)-octene kiseline [20].

#### 3.2. SINTEZA SREBROVA KOMPLEKSA, AgLg

Odvagano je 0,0179 g srebrova (II) nitrata i otopljeno u 2,5 mL metanola. Otapanjem srebrova (II) nitrata u metanolu otopina je ostala bezbojna. Zatim je odvagano 0,0204 g liganda i otopljeno u 5 mL metanola, uz lagano zagrijavanje zbog lakšeg otapanja. Otopina liganda je također bezbojna (u svim sintezama). Dodatkom otopine liganda u otopinu soli dolazi do замуćenja te nastanka bijelog taloga. Nakon nekog vremena nastao je bijeli praškasti talog srebrova kompleksa. Talog je profiltriran, osušen, izvagan (11,56 mg) te analiziran pomoću FT-IR i TGA metoda.. Pretpostavka je stvaranje kompleksnog spoja u kojem je srebro koordinirano sa ligandima Lg i nitratnih ionima.

### 3.3. SINTEZA KADMIJEVA KOMPLEKSA, CdLg

Odvagano je 0,0320 g kadmijeva (II) nitrata tetrahidrata i otopljeno u 2,5 mL metanola. Nastala otopina je bezbojna. Zatim je odvagano 0,0207 g liganda i otopljeno u 5 mL metanola uz lagano zagrijavanje. Dodatkom otopine liganda u otopinu soli nije došlo do stvaranja taloga ili promjene boje. Kako bi se deprotonirala karboksilna skupina liganda i postala pogodnija za stvaranje koordinatne veze, dodane su dvije kapi koncentriranog amonijaka. Dodatkom amonijaka također je podešen pH smjese u bazično područje. Time je nastalo bijelo zamućenje, zbog čega je prekinuto dodavanje amonijaka kako ne bi došlo do taloženja hidroksida metalnog kationa. Stajanjem se istaložio na dnu i po stijenkama posude bijeli snježni talog kadmijeva kompleksa. Talog je profiltriran, osušen, izvagan (5,64 mg) i analiziran FT-IR i TGA metodama. Pretpostavka je stvaranje kompleksnog spoja u kojem je kadmij koordiniran sa ligandima Lg i nitratnih ionima.

### 3.4. SINTEZA BAKROVA KOMPLEKSA, CuL

Odvagano je 0,0246 g bakrova (II) nitrata trihidrata i otopljeno u 2,5 mL metanola. Otapanjem bakrove soli otopina je poprimila svijetloplavu boju. Zatim je odvagano 0,0202 g liganda i otopljeno u 5 mL uz lagano zagrijavanje. Dodatkom otopine liganda u otopinu soli otopina se zamutila i poprimila zeleno-plavu boju. Na kraju je dodana jedna kap koncentriranog amonijaka kako bi se deprotonirala karboksilna skupina i postala pogodna za stvaranje koordinacijske veze, a ujedno i za podešavanje pH smjese. Stajanjem se na dnu posude istaložio plavi talog bakrova kompleksa. Talog je profiltriran, osušen i izvagan (5,86 mg) te analiziran pomoću FT-IR i TGA metoda. Pretpostavka je stvaranje kompleksnog spoja u kojem je bakar koordiniran sa ligandima Lg i nitratnih ionima.

### 3.5. SINTEZA CINKOVA KOMPLEKSA, ZnL

Odvagano je 0,0357 g cinkova (II) nitrata nonahidrata i otopljeno u 2,5 mL metanola. Otapanjem cinkove soli u metanolu otopina je postala blijedožute boje. Zatim je odvagano 0,0202 g liganda i otopljeno u 5 mL metanola uz lagano zagrijavanje. Miješanjem otopine soli i otopine liganda smjesa je postala bezbojna bez stvaranja taloga. Dodatkom tri kapi koncentriranog amonijaka, zbog deprotonacije karboksilne skupine i podešavanja pH, nastao je bijeli snježni talog. Dodavanje amonijaka je zatim prekinuto zbog mogućeg nastanka cinkova hidroksida. Stajanjem se na dnu posude istaložio bijeli snježni talog cinkova kompleksa. Talog se profiltrirao, osušio, izvagao (8,03 mg) i analizirao FT-IR i TGA

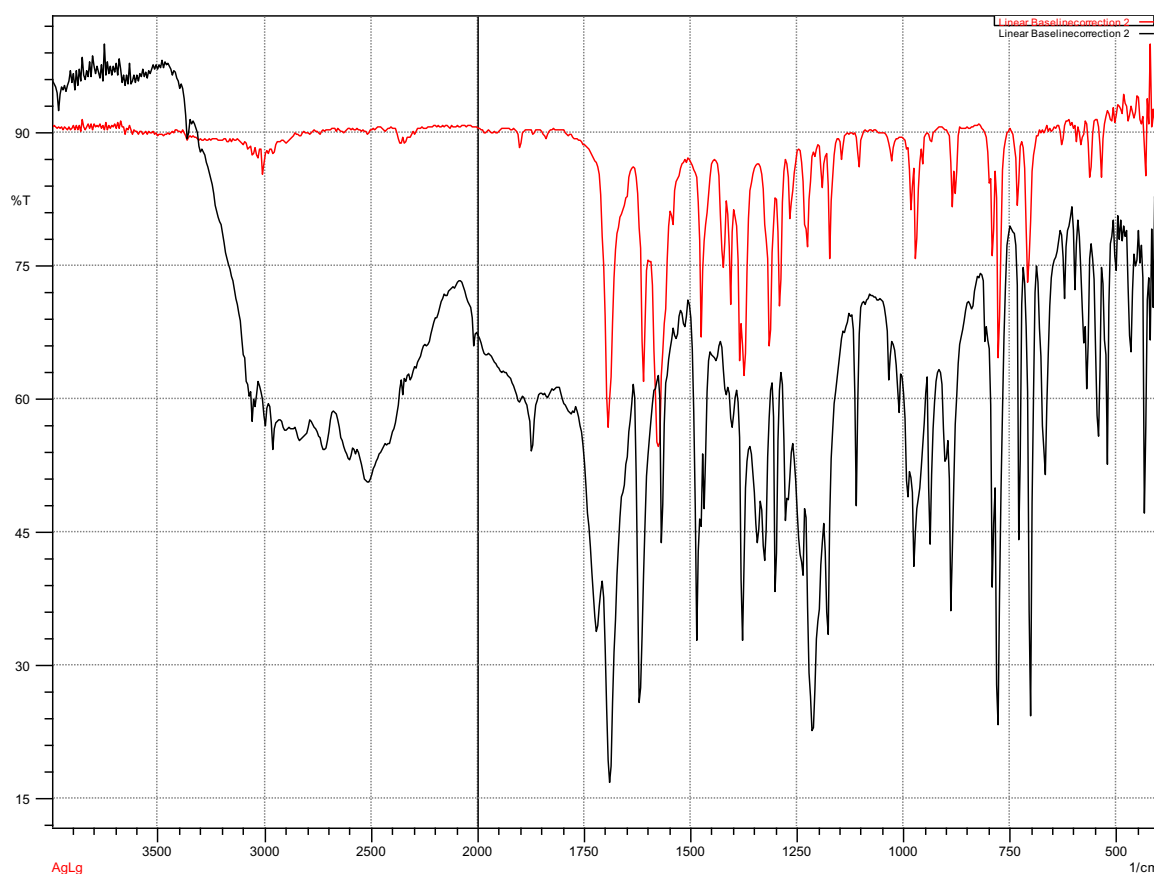
metodama. Pretpostavka je stvaranje kompleksnog spoja u kojem je cink koordiniran sa ligandima Lg i nitratnim ionima.

Pokušana je sinteza kompleksnih spojeva željeza (II), kobalta (II) i nikla (II) sa istim ligandom. Nastali kristali FTIR analizom ukazivali su na kristalizaciju nitratnih soli željeza, kobalta i nikla te nisu dalje analizirani TGA metodom.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. SREBROV KOMPLEKS

#### 4.1.1. FT-IR

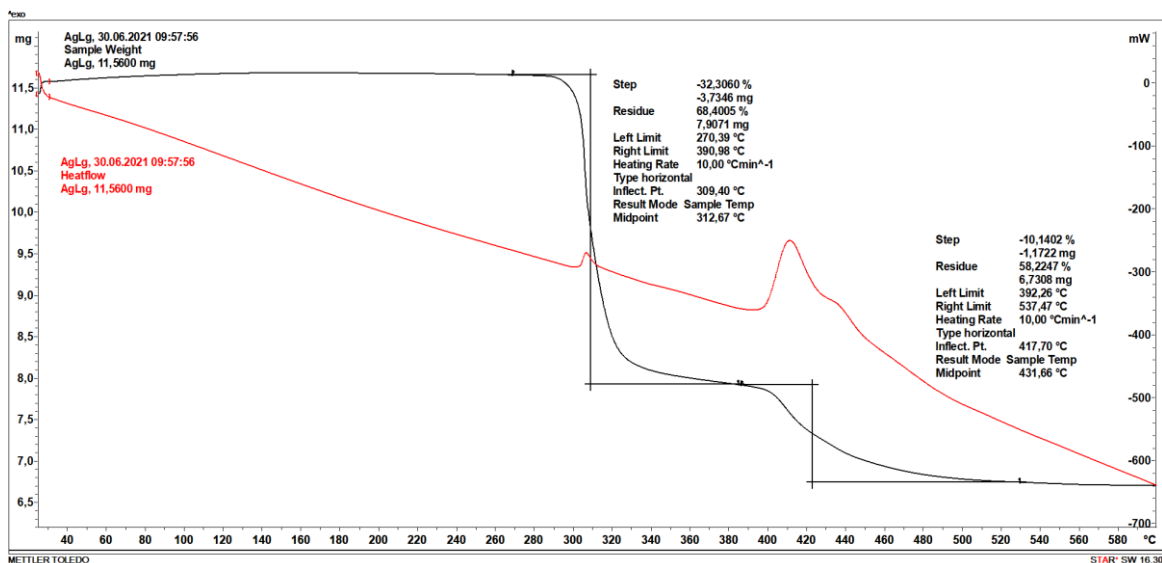


Slika 38. Usporedba FT-IR spektara liganda (crna boja) i srebrova kompleksa (crvena boja).

Na Slici 38. prikazani su FT-IR spektri liganda (crnom bojom) i srebrova kompleksa (crvenom bojom). Na prikazanim spektrima promatrano je nekoliko specifičnih vibracija liganda i nastalog kompleksa. Vibracija u rasponu  $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  može se prepisati O-H skupini karboksilne skupine slobodnog liganda. U spektru kompleksa nema vibracije O-H skupine što ukazuje na deprotonaciju karboksilne skupine i moguće stvaranje koordinirane

veze sa srebrom. U spektru liganda vibracija na  $1718\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji istezanja C=O karboksilne skupine, dok vibracija na  $1691\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji C=O skupine vezane na kinazolinski prsten. Nedostatak vibracije na  $1718\text{ cm}^{-1}$  u spektru kompleksa ukazuje na vezanje karboksilne skupine sa metalnim ionom, dok vibracija na  $1694\text{ cm}^{-1}$  odgovara C=O skupini vezane na kinazolinski prsten. Karboksilna skupina ima karakteristične vibracijske linije koje predstavljaju asimetrično i simetrično istezanje. Iz razlike vibracija asimetričnog i simetričnog istezanja (simbol  $\Delta$ ) može se pretpostaviti način vezanja karboksilne skupine na metalni kation. Asimetrično istezanje prikazano je u srebrvom kompleksu vibracijom na  $1574\text{ cm}^{-1}$ , a simetrično istezanje vibracijom na  $1374\text{ cm}^{-1}$ . Razlika vibracija asimetričnog i simetričnog istezanja iznosi  $200\text{ cm}^{-1}$  što odgovara monodentatnom vezanju karboksilne skupine na metalni kation ( $150\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ). Vibracija pri  $1620\text{ cm}^{-1}$  pripada vibraciji istezanja C=N veze što ukazuje na koordinacijsku vezu između dušika kinazolinskog prstena i metalnog centra.

#### 4.1.2. TGA

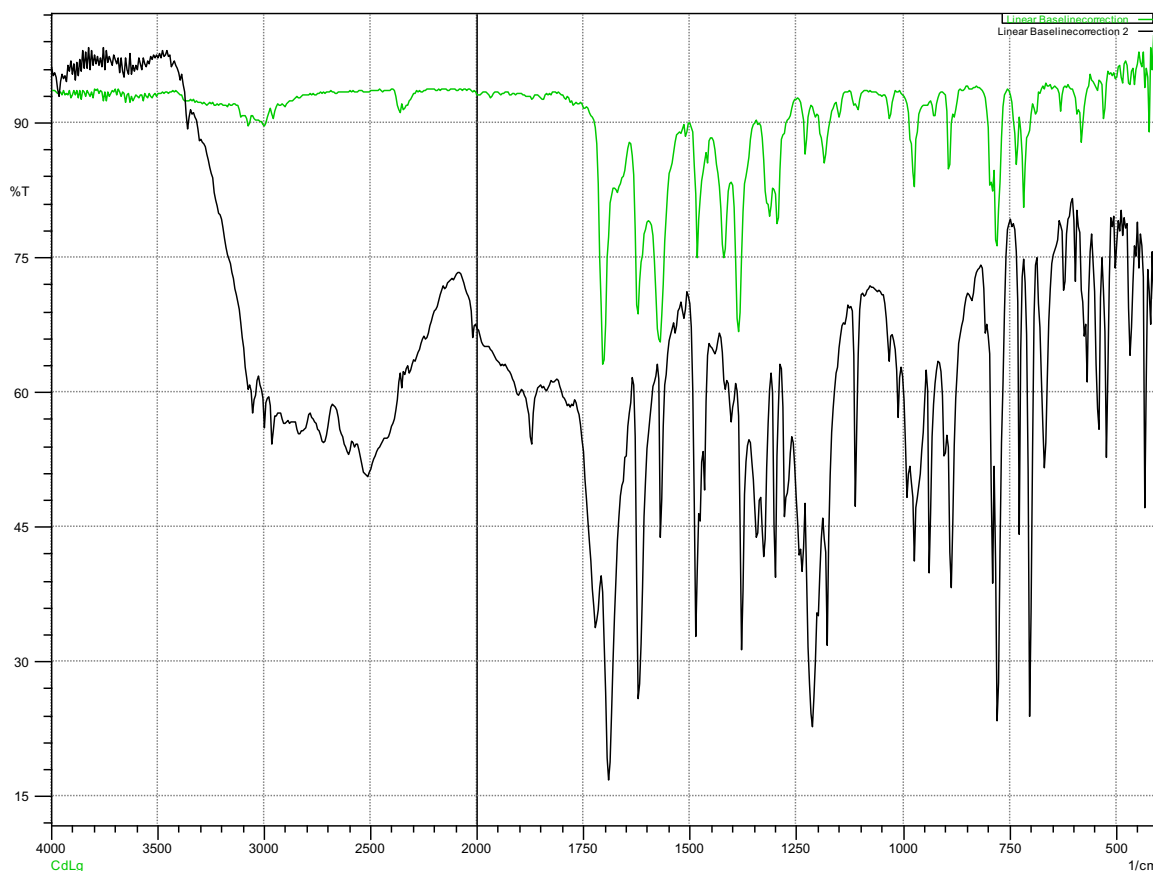


Slika 39. TGA spektar raspada srebrova kompleksa.

TGA metodom (Slika 39.) određeno je da se srebrvo kompleks raspada u dva koraka. Prvi korak se odvija u intervalu od  $270\text{ °C}$  do  $391\text{ °C}$ , a drugi korak u intervalu od  $392\text{ °C}$  do  $537\text{ °C}$ . U prvom koraku dolazi do smanjenja mase spoja za  $32\%$  što bi moglo odgovarati gubitku jednog liganda vezanog na metalni kation (izračunato  $34\%$ ). DSC linija (crvena linija) pokazuje da su oba raspada egzotermne reakcije.

## 4.2. KADMIJEV KOMPLEKS

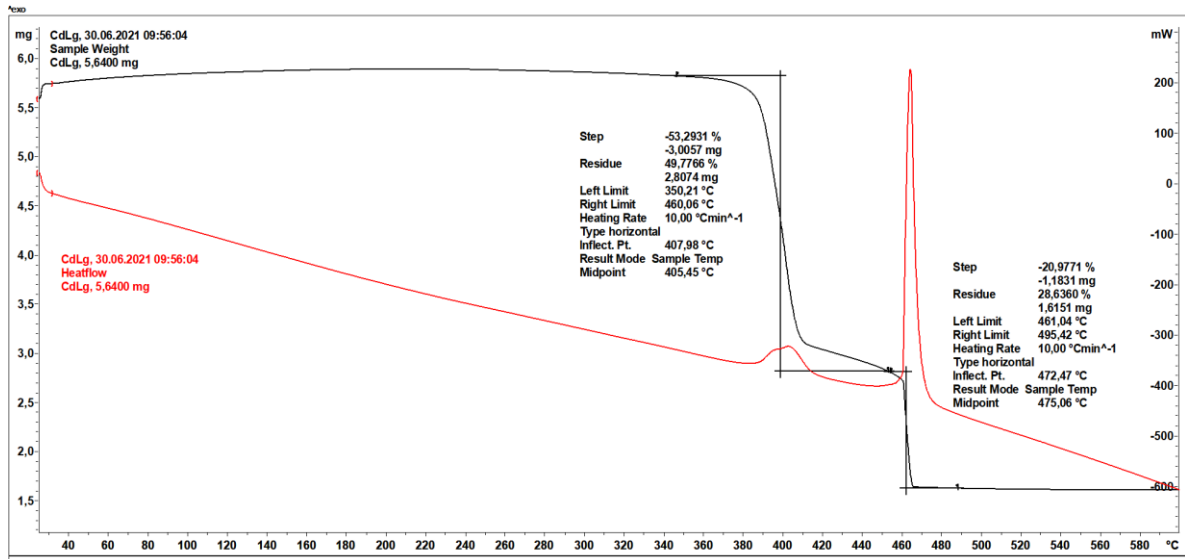
### 4.2.1. FT-IR



Slika 40. Usporedba FT-IR spektra liganda (crno obojeno) i kadmijeva kompleksa (zeleno obojeno).

Na Slici 40. prikazani su FT-IR spektar liganda (crna linija) i kadmijeva kompleksa (zeleno linija). Odsustvo vibracije na  $3000\text{ cm}^{-1}$  u spektru kompleksa ukazuje da se karboksilna skupina deprotonirala i koordinacijski vezala za kadmij. Nedostatak vibracije na  $1718\text{ cm}^{-1}$  još jednom ukazuje na vezanje karboksilne skupine na metalni kation. Vibracija na  $1703\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji C=O skupine kinazolinskog prstena koja je vjerojatno pomaknuta prema višim vrijednostima zbog stvaranja vodikovih veza. Vibracija na  $1622\text{ cm}^{-1}$ , kao i kod srebrova kompleksa, odgovara vibraciji C=N veze što dovodi do zaključka da dušik kinazolinskog prstena stvara koordinacijsku vezu sa kadmijem. Asimetrično istežanje karboksilne skupine odgovara vibraciji na  $1571\text{ cm}^{-1}$  dok simetrično istežanje odgovara vibraciji na  $1387\text{ cm}^{-1}$ .  $\Delta$  za kadmijev kompleks iznosi  $184\text{ cm}^{-1}$  što odgovara monodentatno vezanoj karboksilnoj skupini na kadmij.

## 4.2.2. TGA



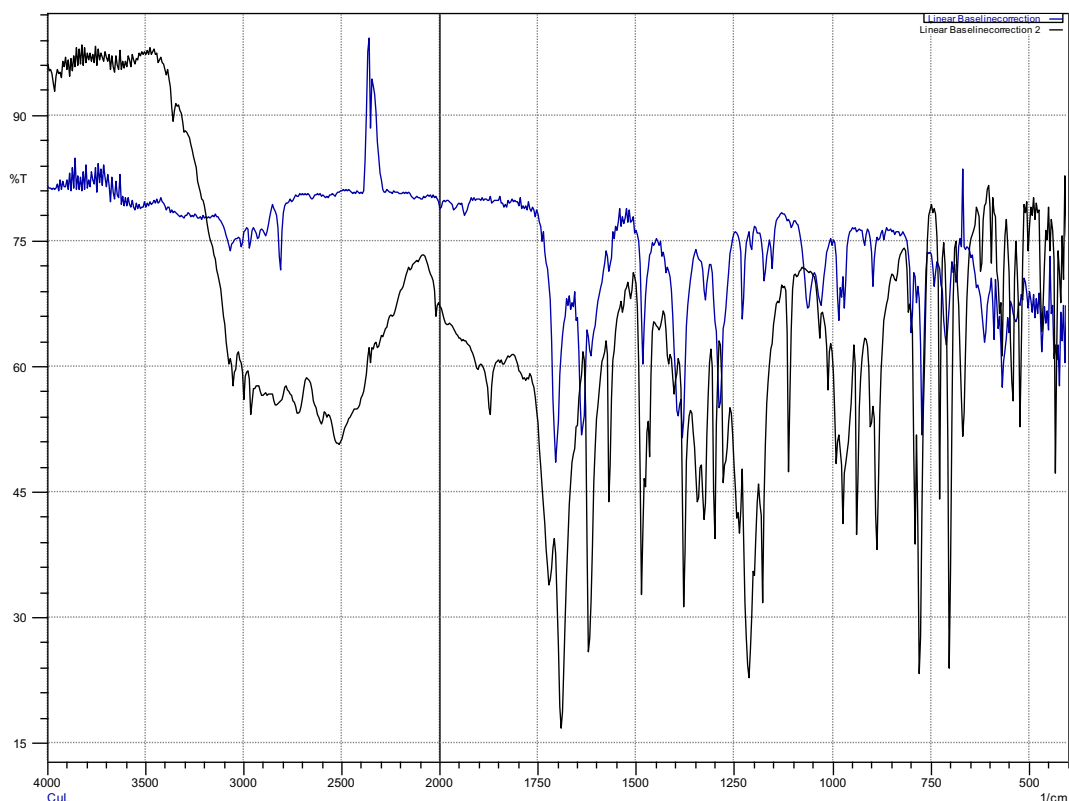
Slika 41. TGA spektar raspada kadmijeva kompleksa.

Iz TGA spektra raspada kadmijeva kompleksa (Slika 41.) vidljivo je da se kompleks raspada u dva koraka. Prvi raspad se događa u rasponu od 350 °C do 460 °C, a drugi korak u rasponu od 461 °C do 495 °C. Iz DSC krivulje vidljivo je da su oba koraka raspada egzotermne reakcije. Pretpostavlja se da u raspadima dolazi do izgaranja liganda ili dijelova liganda pri čemu konačno nastaje kadmijev oksid.



## 4.3. BAKROV KOMPLEKS

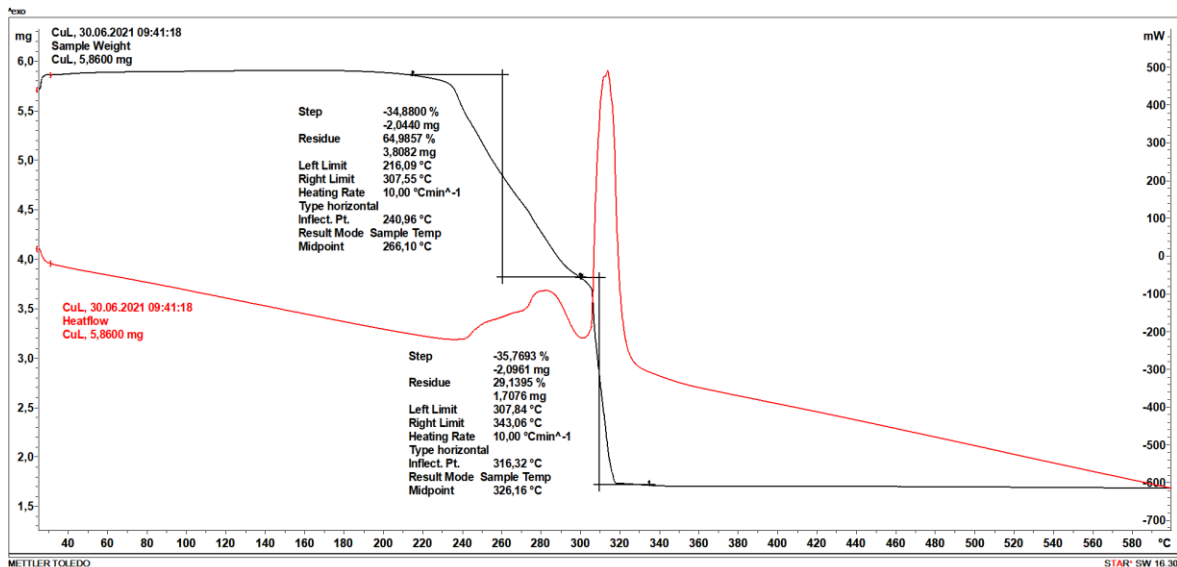
### 4.3.1. FT-IR



Slika 42. Usporedba FT-IR spektara liganda (crno) i bakrova kompleksa (plavo).

Na Slici 42. prikazani su FT-IR spektri liganda i bakrova kompleksa. Nedostatak vibracije na  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na deprotonaciju karboksilne skupine i njezino vezanje na metalni kation. Budući da u spektru kompleksa nema vibracije na  $1718 \text{ cm}^{-1}$  može se još jednom zaključiti da karboksilna skupina sudjeluje u stvaranju koordinirane veze s bakrom, dok vibracija na  $1702 \text{ cm}^{-1}$  odgovara C=O skupini kinazolinskog prstena. Vibracija na  $1637 \text{ cm}^{-1}$  pripada vibraciji istezanja C=N vezi, što ukazuje na koordinacijsku vezu između dušika kinazolinskog prstena i bakra. Asimetrično istezanje karboksilne skupine opisuje vibracija na  $1483 \text{ cm}^{-1}$  dok simetrično istezanje opisuje vibracija na  $1288 \text{ cm}^{-1}$ .  $\Delta$  za bakrov kompleks iznosi  $195 \text{ cm}^{-1}$  čime se može zaključiti da je karboksilna skupina vezana monodentatno na bakar.

### 4.3.2. TGA

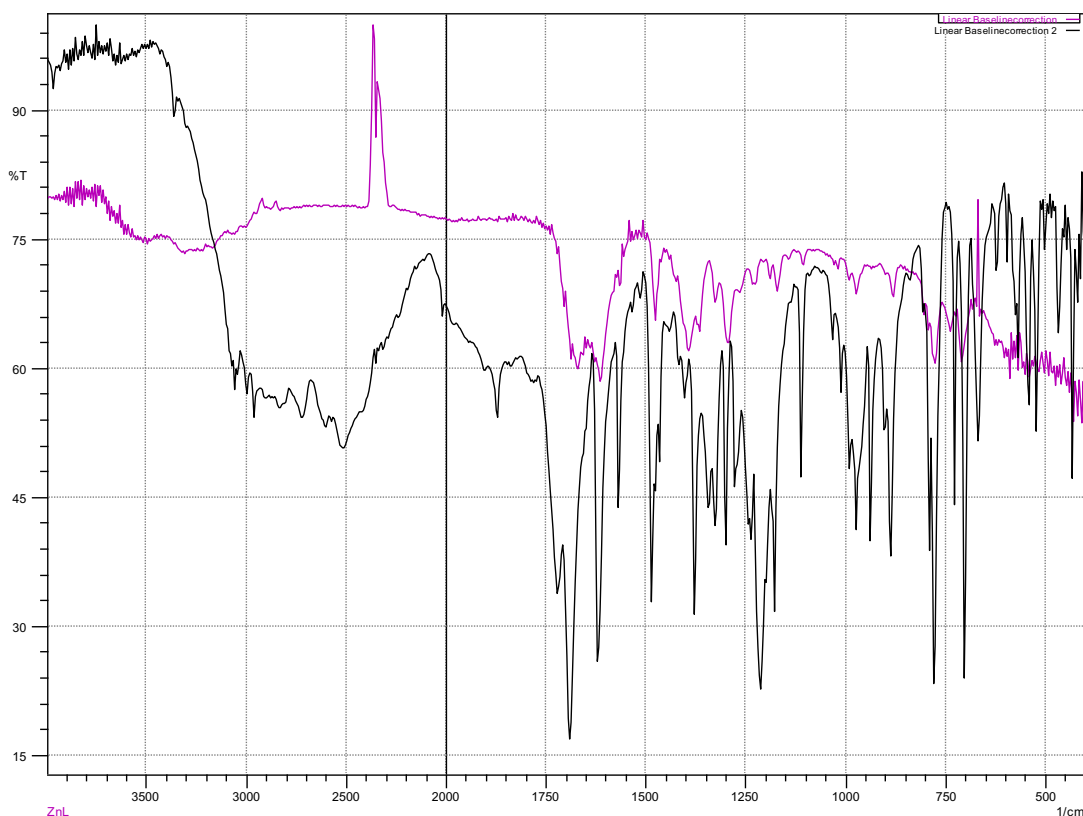


Slika 43. TGA spektar raspada bakrova kompleksa.

Iz TGA spektra raspada bakrova kompleksa (Slika 43.) vidljivo je kako se kompleks raspada u dva koraka. Prvi korak raspada se događa u intervalu od 216 °C do 307 °C, a drugi korak raspada u intervalu od 307 °C do 343 °C. U oba koraka dolazi do smanjenja mase za 35-36 % ukupne mase, što odgovara gubitku oba liganda (izračunato 33 % po ligandu), iz čega se može zaključiti da su na bakar vezana dva liganda Lg. Iz DSC krivulje vidljivo je da su oba raspada egzotermne prirode.

## 4.4. CINKOV KOMPLEKS

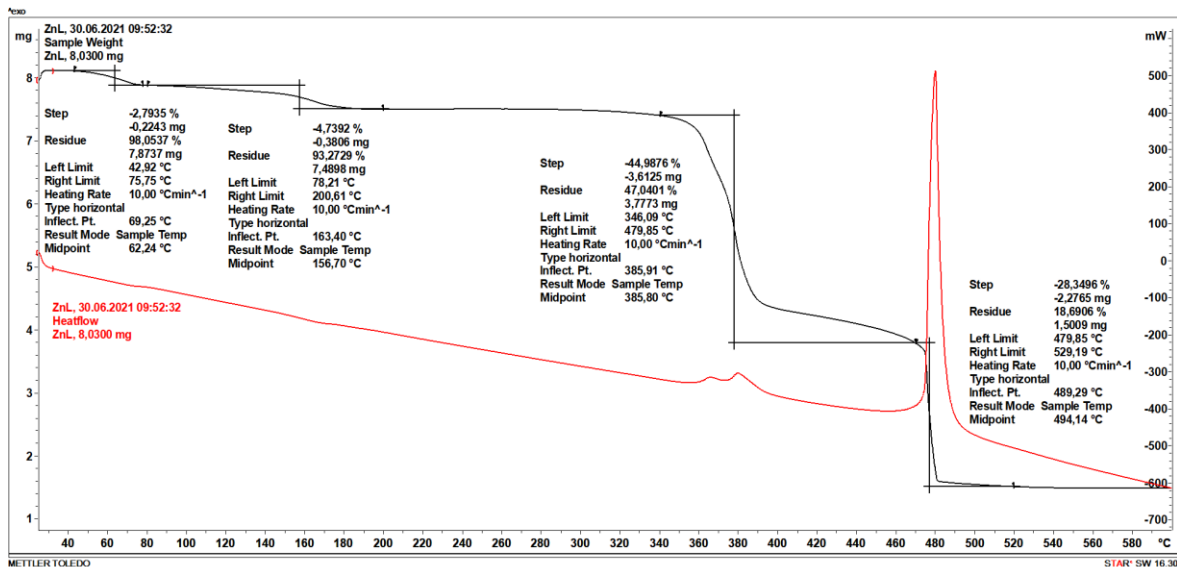
### 4.4.1. FT-IR



Slika 44. FT-IR spektar liganda (crno) i cinkova kompleksa (ljubičasto).

Slika 44. prikazuje FT-IR spektre liganda i cinkova kompleksa. Vibracije na  $3300\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na O-H vibracije u kristalnoj vodi, što pobija hipotezu da je kompleks građen od nitratnih aniona kao liganada. Nedostatak vibracije na  $3000\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na deprotonaciju karboksilne skupine. Također, nedostatak vibracije na  $1718\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na vezanje karboksilne skupine na metalni centar. Vibracija na  $1670\text{ cm}^{-1}$  odnosi se na vibraciju C=O skupine vezane na kinazolinski prsten. Vibracija na  $1612\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibraciji istezanja C=N iz čega se zaključuje da je moguće vezanje liganda preko dušika kinazolinskog prstena na cink. Asimetričnom istezanju karboksilne skupine pripada vibracija na  $1563\text{ cm}^{-1}$ , a simetričnom istezanju vibracija na  $1395\text{ cm}^{-1}$ .  $\Delta$  za cinkov kompleks iznosi  $168\text{ cm}^{-1}$  što dovodi do zaključka da je karboksilna skupina vezana monodentatno na cink.

#### 4.4.2. TGA



Slika 45. TGA spektar raspada cinkova kompleksa.

Iz TGA spektra raspada cinkova kompleksa (Slika 45.) vidljivo je da se kompleks raspada u četiri koraka do konstantne mase. Prvi korak raspada odvija se u intervalu 43 °C – 76 °C, drugi u intervalu 78 °C – 200 °C, treći u intervalu 346 °C – 480 °C i četvrti u intervalu 480 °C – 529 °C. U prva dva koraka dolazi do smanjenja mase za 2,8 % i 4,7 % što odgovara isparavanju vode iz kompleksa ( izračunato 3,5 % i 6,6 %). Druga dva koraka se pretpostavlja da su gubitak liganda ili dijela liganda. Iz DSC krivulje vidljivo je da su svi koraci egzotermne prirode.

## 5. ZAKLJUČAK

Kompleksni spojevi definiraju se kao spojevi u kojima nastaje koordinirano kovalentna veza između donora elektrona, liganda, i elektron akceptora, metalnog kationa. Sastoje se od vanjske i unutrašnje koordinirane sfere, u kojima se nalaze određeni broj liganada, i metalnog centra. Ovisno o naboju metalnog kationa i liganda unutrašnje sfere mogu biti pozitivno, neutralno i negativno nabijeni. Ligandi se mogu organizirati oko metalnog centra na više načina stvarajući spojeve različitih geometrija, a o načinu orijentiranja oko metalnog centra ovisi oksidacijski broj metalnog kationa, veličina i priroda liganda. Ako kompleksni spoj sadrži dva vezana liganda molekula je linearne geometrije. Kompleksni spojevi koji sadrže četiri liganda mogu se orijentirati na dva načina: tetraedarski i kvadratno planarno. Šest liganada orijentira se u oblik oktaedra i to je najčešći oblik kompleksnih spojeva. Kako bi moglo doći do vezanja tolikog broja liganada na metalni centar potrebna je hibridizacija metalnog kationa. Magnetska svojstva i razne boje kompleksnih spojeva objasnila je teorija kristalnog polja. Ona kaže da vezanjem liganda na metalni centar dolazi do cijepanja u energetskim razinama  $d$  orbitala metala. Time nastaju dvije ili više skupina orbitala koje su mogu popunjavati elektronima metala i između kojih može doći do elektronskih prijelaza. Ovisno o razlici energija degeneriranih orbitala postoje nisko- i visoko- spinski kompleksi koji se razlikuju u raspodjeli elektrona između  $d$  orbitala.

Heterociklički spojevi s dušikom su spojevi koji sadrže jedan ili više dušika umjesto ugljika u cikličkoj strukturi. Izgrađuju biološki bitne spojeve kao što su ATP, nukleotidi i alkaloidi. Neki od najvažnijih predstavnika su piridin, pirimidin i kinolin. Piridin je šesteročlani aromatski prsten koji sadrži jedan dušikov atom u strukturi. Zbog prisustva dušika i njegovog induktivnog odvlačenja elektrona manje je aktivan u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji, a lakše aktivan u nukleofilnoj aromatskoj supstituciji. U kompleksnim spojevima veže se slobodan pomoću slobodnog elektronskog para dušika ili u obliku derivata. Pirimidin se razlikuje od piridina po tome što sadrži jedan dušik više na trećem položaju prstena. Slično kao piridin, aktivan je u nukleofilnoj supstituciji, a gotovo neaktivan u elektrofilnoj supstituciji. U kompleksnim spojevima veže se u obliku derivata pomoću slobodnih elektronskih parova dušika. Kinolin je biciklički aromatski spoj koji je građen od kondenziranog benzena i piridina. Aktivan je u nukleofilnoj supstituciji kao piridin i slabo aktivan u elektrofilnoj supstituciji. U kompleksnim spojevima veže se u obliku derivata pomoću elektronskog para dušika ili preko dodatno vezanih elektron donorskih skupina koje posjeduje u derivatima.

Sintetizirani su kompleksni spojevi sa ligandom (4-oksokinazolin-3(4*H*)-il)-očenom kiselinom i srebrom, kadmijem, bakrom i cinkom kao metalnim kationima. Dobiveni kristali analizirani su pomoću FT-IR i TGA metoda. Rezultati FT-IR spektroskopije pokazali su kako u svim kompleksima dolazi do deprotoniranja karboksilne skupine i mogućeg vezanja na metalni kation. Također, u svim kompleksima je došlo do nestanka vibracije istezanja C=O karboksilne skupine što ukazuje na vezanje na metalni centar. Vibracija istezanja C=N veze uočena je u svim kompleksima čime se zaključuje da je ligand vezan preko dušika kinazolinskog prstena na metalni centar. Razlikom vrijednosti vibracija asimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine određeno je da je u svim kompleksima karboksilna skupina vezana monodentatno. TGA metoda je pokazala da se svi kompleksi, osim cinkovog, raspadaju u dva koraka koji se prepisuju izgaranjem liganda ili dijelova liganda, dok se cinkov kompleks raspada u četiri koraka. Kod cinkovog kompleksa u FT-IR spektroskopiji uočena je vibracija koja odgovara vibraciji istezanja O-H skupine kristalne vode, čija je prisutnost potvrđena TGA metodom. Za točnije određivanje struktura spojeva potrebno je napraviti rendgensku difrakciju. Na temelju dobivenih struktura zatim treba točnije i preciznije interpretirati FT-IR i TGA spektar.

## 6. LITERATURA

- [1] B. W. Pfennig, *Principles of Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2015.
- [2] P. W. Atkins, T. I. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic chemistry*, Oxford University Press, New York, 2010.
- [3] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Ashford Colour Press Ltd., Gosport, 2005.
- [4] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/sigma/e6758> (28.06.2021.)
- [5] M. Dochia, M. D. Stanescu, C. Constantin, Calcium Content Indicator of Scouring Efficiency. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, **21** (2013), 22-25
- [6] <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48378> (05.07.2021.)
- [7] <https://stari.svethemije.com/node%3Fq=node%252F448.html> (05.07.2021.)
- [8] K. Jekić . *Heterociklički aromatski spojevi*, Završni rad, 2015.
- [9] J. A. Joule, K. Mills *Heterocyclic Chemistry 5th Edition*, Blackwell Publishing Ltd., Chichester, 2010.
- [10] S. Pal *Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes*, IntechOpen, London, 2018.
- [11] O. O. Ajani, J. T. Isaac, T. F. Owoeye, A. A. Akinsiku, *International Journal of Biological Chemistry*, **9** (2015) 148-177
- [12] <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/pyrimidine> (06.07.2021.)
- [13] R. Awate, A. Mishra, *Journal of Physics: Conference Series*, **755** (2016), 012019
- [14] D. Liu, H. Ma, J. Li, Y. Mei, D. Li, Y. Ding, W. Wei, *New J. Chem.*, **44** (2020), 8743-8750
- [15] P. A. Ajibade, O. G. Idemudia, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **2013** (2013), 1-8
- [16] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/QUINOLINE.htm> (07.07.2021.)

- [17] C. A. Echeverry-Gonzalez, C. E. Puerto Galvis, C. H. Borca, M. A. Mosquera, A. F. Luis-Robles, V. Kouznetsov, *Org. Chem. Front.*, **6** (2019), 3374-3382
- [18] C. E. Castillo, M. A. Máñez, M. G. Basallote, M. P. Clares, S. Blasco, E. García-España, *Dalton Trans.*, **41** (2012), 5617–5624
- [19] V. Prachayasittikul, V. Prachayasittikul, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat, *Drug Design, Development and Therapy*, **7** (2013), 1157–1178
- [20] A. Karmakar, J. B. Baruah, *J. Chem. Crystallogr.*, **38** (2008), 485–489