

Sinteza kompleksnih spojeva srebra(I) i zlata(III) sa di-kinazolinskim derivatima

Repušić, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:182:754378>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Prijediplomski studij kemije

Katarina Repušić

**Sinteza kompleksnih spojeva srebra(I) i zlata(III) sa di-
kinazolinskim derivatima**

Završni rad

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

Osijek, 2024.

Naziv sveučilišta : **Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju**

Naziv studija : **Sveučilišni prijediplomski studij Kemija**

Znanstveno područje : Prirodne znanosti

Znanstveno polje : Kemija

Znanstvena grana : Anorganska kemija

Sinteza kompleksnih spojeva srebra(I) i zlata(III) sa di-kinazolinskim derivatima

Katarina Repušić

Rad je izrađen na : Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

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

Sažetak :

Kompleksni spojevi zanimljivi su za istraživanje zbog spektra boja koje mogu emitirati, a u današnje vrijeme sve se više istražuju u farmaceutskoj industriji. Di-kinazolinski derivati su novija skupina spojeva čija se svojstva još ispituju iako je poznato da imaju medicinska svojstva. Cilj rada je sinteza kompleksa iz soli srebra i zlata s di-kinazolinskim derivatom te određivanje njihove strukture. Završni rad obuhvaća teorijsku pozadinu kompleksnih spojeva, spojeva srebra i zlata te kinazolina. Također i povijesni pregled otkrića i sinteze prvih kompleksnih spojeva. Opisane su metode dobivanja kompleksa di-kinazolinskog derivata i srebrovih te jedne soli zlata. Spojevi su karakterizirani FT-IR spektroskopijom i TG/DSC analizom.

Ključne riječi: Kompleksni spojevi, kinazolini, spojevi srebra i zlata, sinteza, FT-IR, TG/DSC

Jezik izvornika : hrvatski jezik

Završni rad obuhvaća : 30 stranica, 26 slika, 21 literaturnih navoda

Rad prihvaćen : 17.9.2024.

Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:

1. izv. prof. dr. sc. Brunislav Matasović, predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić, članica
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, zamjena člana

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek

Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University in Osijek
Department of Chemistry

Scientific Area : Natural sciences

Scientific Field : Chemistry

Synthesis of silver(I) and gold(III) complex compounds with bis-quinazoline derivatives
Katarina Repušić

Thesis completed at : Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Supervisor : Assoc. Prof. Ph.D. Tomislav Balić

Abstract:

Complex compounds gained popularity due to the color spectrum they can emit, but today, their appeal comes from their applicability in the pharmaceutical industry. Di-quinazoline derivatives are a more recent discovery, and their properties are still being studied, although it is known that they possess medicinal properties. This paper aims to synthesize silver and gold salts using a di-quinazoline derivative and to analyze their structures and properties. The final paper provides a theoretical background on complex compounds, with a specific focus on silver, gold, and quinazoline compounds. Additionally, it includes a historical overview of the discovery and synthesis of the first complex compounds. The methods employed for the synthesis of the di-quinazoline derivative, and its corresponding silver and gold salts are thoroughly described. Compounds are characterized using FT-IR spectroscopy and TG/DSC analysis.

Keywords: complex compounds, quinazoline, gold and silver compounds, synthesis, FT-IR,

TG/DSC

Original in : Croatian

Thesis includes : 30 pages, 26 figures, 21 references

Thesis accepted : 17.9.2024.

Reviewers:

1. izv. prof. dr. sc. Brunislav Matasović, predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Vlatka Gvozdić, članica
4. doc. dr. sc. Olivera Galović, zamjena člana

Thesis deposited in: Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled.....	2
2.1. Kompleksni spojevi.....	2
2.1.1 Povijesni pregled.....	2
2.1.2. Općenito o kompleksnim spojevima	4
2.2. Spojevi srebra i zlata	8
2.2.1 Spojevi srebra.....	9
2.2.2. Spojevi zlata	10
2.3. Kinazolini.....	11
3. Eksperimentalni dio.....	15
3.1. Sinteza liganda K1 (3-[2-(4-okso-4,4a-dihidrokinazolin-3(2H)-il)etil]kinazolin-4(3H)-on) 15	
3.2. Sinteza kompleksnih spojeva sa srebrom (I).....	15
3.2.1. Sinteza AgNO ₃ K1	15
3.2.2. Sinteza AgClO ₄ K1	15
3.2.3. Sinteza AgPF ₆ K1.....	16
3.2.4. Sinteza AgSbF ₆ K1.....	16
3.3. Sinteza kompleksnih spojeva sa zlatom (III)	16
3.3.1. Sinteza AuK1	16
3.4. Intrumentalne metode	16
3.4.1. FT-IR spektroskopija.....	16
3.4.2. TG/DSC analiza	17
4. Rezultati i rasprava.....	17
4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije.....	17
4.1.1. Rezultati FT-IR spektroskopije liganda K1.....	17
4.1.2. Rezultati FT-IR spektroskopije srebrovih kompleksa.....	18
4.1.3. Rezultati FT-IR spektroskopije kompleksa zlata (III).....	22
4.2. Rezultati TG/DSC analize.....	23
4.2.1. Rezultati TG/DSC analize liganda K1	23
4.2.2. Rezultati TG/DSC analize srebrovih kompleksa.....	24
4.2.3. Rezultati TG/DSC analize kompleksa zlata	26
5. Zaključak.....	28
6. Literatura	29

1. UVOD

U današnje vrijeme kompleksne spojeve koristi se učestalo u brojnim istraživanjima. Svoju popularnost stekli su zahvaljujući širokom spektru boja koji emitiraju pa se tako kroz povijest, i danas, koriste kao razna bojila. Kompleksi srebra i zlata su također vrlo rasprostranjeni zbog svojih plemenitih svojstava dok je zlato puno rjeđe zbog svoje nedostupnosti. Kompleksni spojevi sastoje se od centralnog metalnog atoma na koji se mogu vezati ligandi. O tome koji će se ligand vezati ovisi o svojstvima centralnog atoma i samog liganda. Ligandi mogu biti halidi, anioni raznih oksokiselina ili neutralne molekule. Kompleksi srebra najčešće se koordiniraju na dušikov, kisikov, sulfatni ili fosfatni anion, dok je koordinacijska kemija zlata raznovrsna i dopušta da se zlato oblikuje za specifične potrebe i može se koordinirati na koordinacijska mjesta veće osjetljivosti te su spojevi sa zlatom puno stabilniji.

Kinazolini su heterociklički aromatski spojevi s dušikom čija se primjena sve više istražuje, ponajviše u medicini jer su otkrivena njihova protuupalna, protugljivična i protutumorska djelovanja. [1] Oni podliježu raznim reakcijama i u kompleksima ponašaju se kao ligandi zbog posjedovanja dušikovog atoma koji se može koordinirati na prijelazne metale.

U ovom radu ispitano je ponašanje di-kinazolinskog derivata K1 (3-[2-(4-okso-4,4-dihidrokinazolin-3(2H)-il)etil]kinazolin-4(3H)-on) u prisutnosti srebrovih soli i soli zlata. Osnovni cilj bio je proučiti nastaje li kompleks između soli i di-kinazolinskog derivata te ispitati svojstva mogućih nastalih kompleksa i predvidjeti koje su njihove moguće strukture, koristeći FT-IR spektroskopiju i TG/DSC metodu.

2. LITERATURNI PREGLED

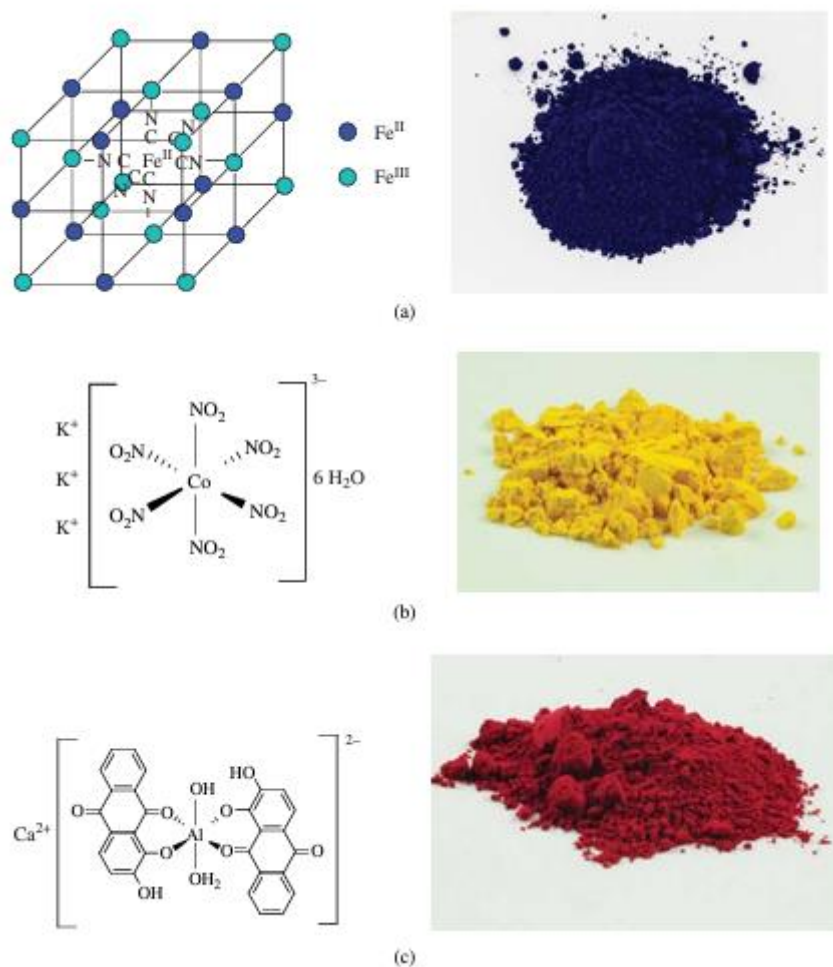
2.1. KOMPLEKSNI SPOJEVI

Kompleksni spojevi nastaju vezivanjem jednog ili više liganda na centralni atom kovalentnim ili ionskim vezama. Broj veza koji stvaraju ligandi sa centralnim atomom naziva se koordinacijski broj. Taj broj većinom ovisi o elektronegativnosti samog centralnog atoma i donorskim svojstvima liganda. Također, ovisi i o veličini samog liganda i centralnog atoma. Danas je poznato da metalni ioni stvaraju veze s anorganskim i organskim ligandima. Postoje ligandi s jednim donorskim atomom, ali također i s više njih. Ambidentatni ligandi su oni koji imaju linearnu strukturu, ali donorski atom s obje strane, no unatoč tome zbog linearne strukture oni se mogu vezati samo s jednim krajem na centralni atom. [1] Koordinacijskim poliedrima prikazuje se razmještaj liganada i centralnog atoma u prostoru.

2.1.1 Povijesni pregled

Pojava kompleksnih spojeva, prema starogrčkim i rimskim piscima, datira još iz Egipatskog doba gdje se pojavljuje pigment nazvan Egipatsko plava. Egipatsko plava koristila se od najranijih egipatskih dinastija do kraja Rimskog razdoblja. [2] Rimski pisac Vitruvije opisao je postupak dobivanja plavog pigmenta u svom udžbeniku *De architectura libri decem* bez upisivanja temperatura i količina potrebnih tvari. U receptu piše da je potrebno samljati pijesak s cvijetom natrona do brašnaste strukture. Bakar se lomi grubim rašpicama dok ne postane poput piljevine. Nakon što se pijesak i piljevina sjedine, formiraju se kuglice koje se suše i stavljaju se u keramički vrč koji se stavlja u peć. Objašnjava da na taj način bakar i pijesak vriju s energijom vatre te proizvode plavu boju. Izvor kalcija nije spomenut u knjizi vjerojatno zbog nemogućnosti prepoznavanja te prirodno postojeće komponente jer su se nalazili na obalnom području (vjerojatno je nisu aktivno dodavali). [2] Prusko plava, koja je sada bolje poznata kao Berlinsko modriilo, otkrivena je 1704. i korištena je za bojenje pruskih vojnih odora ($\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$). [3] Žuti pigment, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aureolin, koristi se kao pigment od 1831. Crveni pigment, Alizarin, prirodni je pigment koji se smatra jednim od najstarijih jer je korišten u Drevnom Egiptu i Pruskoj. [3] Zanimljivo je da iz ta tri prva otkrivena osnovna pigmenta mogu nastati ostale boje. Na **Slici 1.** prikazane su strukture Prusko plave, Aureolina i Alizarina.

Prema tim informacijama može se zaključiti da kompleksni spojevi svoje otkriće i popularnost imaju zahvaljujući svojoj intenzivnoj obojanosti.



Slika 1. Strukture a) Prusko plave, b) Aureolin (kalijev kobaltinitrit), c) Alizarin (dihidroksiantrakinon) [3]

Prva teorija kompleksnih spojeva datira iz 1837. godine kada je Thomas Graham rekao da su metalni ioni vezani na amonijev ion istiskujući jedan od vodikovih atoma metalom. Taj model nije mogao objasniti tranzicijske metale ili molekule u kojima je broj liganda veći od valencije centralnog metala. [3] Blomstrand je 1871. prilagodio Grahmov model govoreći da peterovalentnost atoma dušika dopušta nastajanje dugačkih lanaca amonijaka. Jørgensen je pretpostavio da izravno vezani halogenidi imaju nižu tendenciju taloženja dok oni koji su vezani na krajevima lanaca amonijaka mogu lakše biti disocirani. Ta teorija nije bila uspješna u objašnjavanju broja kloridnih liganada koji bi se istaložili dodatkom AgNO_3 i zadržala se do 1893. [3] Iduća teorija je Wernerova. Alfred Werner rekao

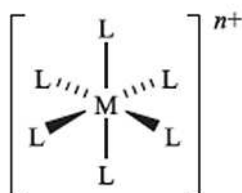
je da komponente mogu imati dvije vrste valencija – primarnu i sekundarnu, Također rekao je da je koordinacijski broj metala jednak broju liganda koji su direktno vezani za njega. **Slika 2.** prikazuje Alfreda Wenera. Prva vrsta valencije metala je njegov oksidacijski broj dok je druga valencija naboj na kationu načinjenom od metala i njegovih liganada. Bitno je napomenuti da je njegova teorija izišla prije otkrića elektrona. Jørgensen do 1907. nije htio napustiti svoju teoriju, kada je nakon niza dokaznih eksperimenata popustio.



Slika 2. Alfred Werner, dobitnik Nobelove nagrade za kemiju (1913.) [2][4]

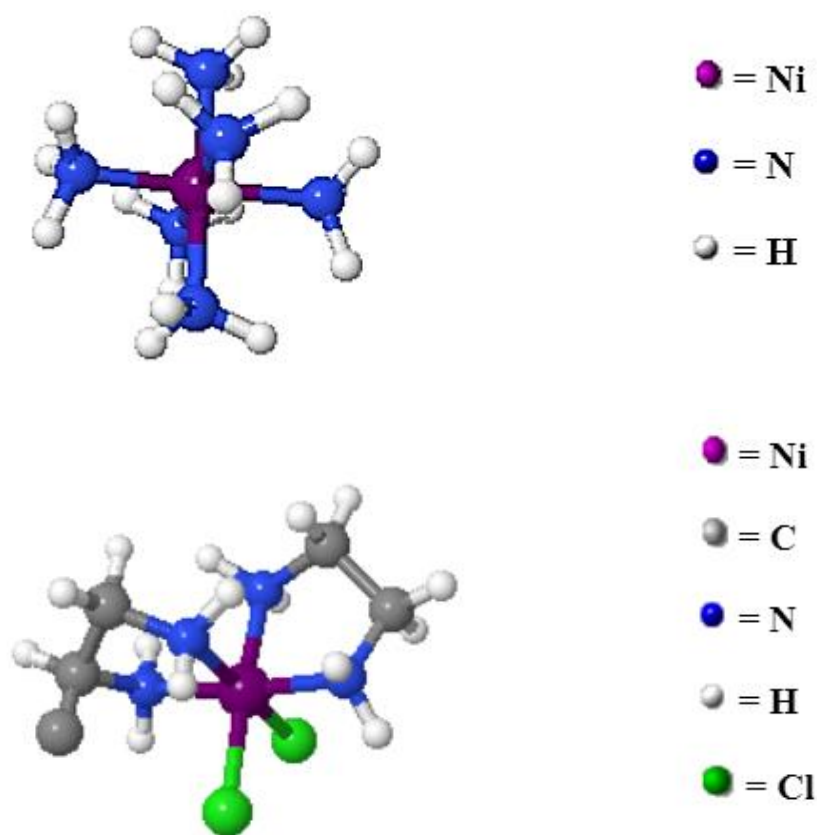
2.1.2. Općenito o kompleksnim spojevima

Kompleksni spojevi su spojevi u kojima se kao takvima povezuju skupine atoma na centralni atom u relativno stabilne jedinice koje se mogu nalaziti u svim agregatnim stanjima. Ukupan naboj nekog kompleksa je zbroj naboja centralnog atoma i svih liganada zbog čega naboj može biti pozitivan, negativan i neutralan. [2] Prikaz općeg oblika kompleksnog spoja vidljiv je na **Slici 3.**



Slika 3. Opći izgled kompleksnog spoja (L – ligand, M – centralni atom, metalni kation, n – naboj kompleksa) [5]

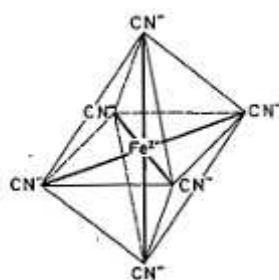
Ranije spomenuti Alfred Werner dao je prvu teoriju kemijskih veza u kompleksnim spojevima zbog čega se kompleksni spojevi nazivaju i Wernerovim kompleksima. [2] Postoji nekoliko vrsta liganada. Jedni od najbitnijih „klasičnih“ liganada su halidi poput F^- , Cl^- , Br^- i I^- , anioni razlikih oksokiselina poput NO_3^- , NO_2^- , RCO_2^- i SO_4^{2-} , te neutralne molekule u kojima je atom donor N ili O, kao što su na primjer NH_3 , RNH_2 , H_2O , $MeOH$, R_3PO , R_2SO i CH_3CN . Njihova najjednostavnija uloga je doniranje elektrona metalnom kationu. [3][6] Važno svojstvo liganda je i stvaranje mostova. Ligandi koji imaju samo jedan mogući donorski atom su monodentatni, to jest imaju samo jednu mogućnost stvaranja veza, dok ligandi koji imaju više od jednog donorskog atoma su polidentatni. Primjeri se nalaze na **Slici 4**. [6]



Slika 4. Primjer monodentatnih ($[Ni(NH_3)_6]^{2+}$) i bidentatnih liganada ($Ni(en)_2Cl_2$) [7]

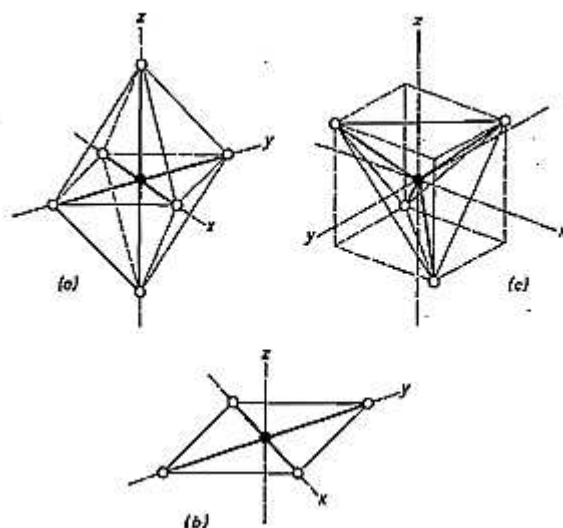
Veza između liganda i centralnog iona većinom je kovalentna, no ne smije se zanemariti pojava polarnosti. To znači da ta kovalentna veza može biti polarna. Ligand i centralni atom imaju različitu elektronegativnost pa se prema tome može reći da kovalentna veza između liganda i centralnog atoma ima djelomični ionski karakter. [2] Centralni atomi u kompleksima većinom su atomi metala koji imaju veliku energiju ionizacije te kao takvi tvore

katione koji nemaju elektronsku konfiguraciju plemenitih plinova. To su metalni ioni prijelaznih i unutarnjih prijelaznih elemenata. Oni nemaju popunjene *s*, *p* i *d* orbitale te kao takvi ih pokušavaju popuniti elektronima koje im doniraju ligandi koji imaju slobodne elektronske parove. [2] Ako se primijeni teorija valentne veze koja govori da vezivanjem liganda na centralni atom, odnosno ion nastaje kompleksni ion (**Slika 5.**) čija je elektronska konfiguracija jednaka ili vrlo slična elektronskoj konfiguraciji plemenitih plinova dobije se prikaz orbitala ili hibridiziranih orbitala pojedinog metalnog centralnog atoma u kojem se vidi koliko on elektronskih parova može primiti, to jest koliko mu je pojedini ligand donirao ovisno o količini popunjenih ljusaka nakon stvaranja kompleksa. [2]



Slika 5. Primjer kompleksnog iona $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [2]

Struktura kompleksa ne ovisi samo o elektronskoj konfiguraciji centralnog atoma, nego i o prirodi liganda. To znači da jedan centralni atom može s različitim ligandima stvarati različite komplekse o čemu govori teorija ligandnog polja. Ona govori o tome da se kompleks sastoji od centralnog metalnog kationa koji je okružen anionima što znači da su elektroni centralnog metalnog polja pod utjecajem električnog polja liganda. [2] **Slika 6.** prikazuje neke od mogućih rasporeda liganada.

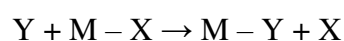


Slika 6. Različiti raspored liganda oko centralnog atoma (a-oktaedarski, b-kvadratni i c-tetraedarski) [2]

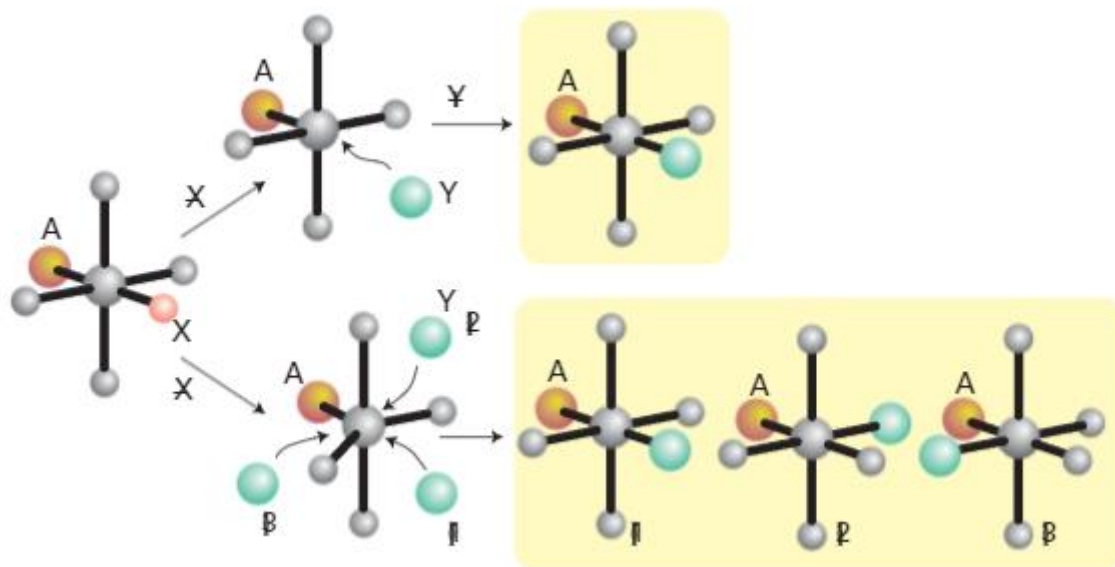
Bitna osobina centralnog metalnog iona je njegova akceptorska i donorska sposobnost koja ovisi o njegovom oksidacijskom broju. Što je njegov oksidacijski broj pozitivniji to on ima veću tendenciju stvaranja veza s ligandima koji nemaju slobodnu π -orbitalu, Ako je oksidacijski broj niži onda će vjerojatnije stvoriti veze s ligandima koji imaju slobodne π -orbitale. Dok se u srednjoj vrijednosti oksidacijskog broja nalaze ligandi koji stvaraju samo akceptorsku σ -vezu. Broj liganada, odnosno koordinacijski broj metalnog iona ovisi o njegovoj elektronegativnosti i donorskoj osobnosti liganada. [2]

Boja kompleksa ovisi o njegovoj apsorbiranoj boji, to jest uzrokovana je apsorpcijom svjetlosti koju kompleks apsorbira. Ukratko ako kompleks propušta fotone cijelog vidljivog spektra bijele svjetlosti ($\approx 400-700$ nm) koja ga obasjava, on će biti bezbojan, a ukoliko apsorbira cijeli taj spektar bit će crne boje. Što znači da ovisno o spektru vidljive bijele svjetlosti koju on (ne)apsorbira ovisi njegova boja. [2]

Kao i većina spojeva, kompleksni spojevi podliježu reakcijama. Najosnovnija reakcija kompleksa je reakcija supstitucije liganda. To je reakcija u kojoj jedna Lewisova baza mijenja drugu iz Lewisove kiseline:



Iduća je reakcija izomeracije. U slučaju kada je prisutan kelatni ligand, izomerizacija se može pojaviti kao posljedica prekidanja veze metal – ligand te se tada supstitucija ne mora dogoditi što je vidljivo na **Slici 7**. [8]



Slika 7. Gornji put kroz kvadratno-piramidalni kompleks ne mijenja geometriju, donji put prikazuje reakciju kroz trigonalno – bipiramidalni oblik koji može dovesti do izomerizacije [8]

Treća vrsta reakcija su redoks reakcije. Henry Taube je 1950-ih otkrio dvije vrste mogućih mehanizama redoks reakcija kompleksnih spojeva. Jedna vrsta je unutar-, a druga vansferična. Oba mehanizma mogu biti poprilično brza iako van sferični ima više koraka. [8]

Kompleksni spojevi podliježu i fotokemijskim reakcijama. Kompleks može apsorbirati foton ultraljubičastog zračenja što može povisiti njegovu energiju za $170 - 600 \text{ kJ mol}^{-1}$. Te su energije zračenja puno veće od tipičnih energija aktivacije zbog čega nije neuobičajeno da dolazi do pojave novih reakcijskih kanala. Energija apsorbiranog fotona usmjerava reakciju prema naprijed, no unatoč tome povratna reakcija je vrlo povoljna dok je dizajn uspješne fotokemijske reakcije takav da pokuša izbjeći povratnu reakciju. [8]

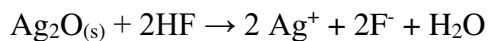
2.2. SPOJEVI SREBRA I ZLATA

Srebro i zlato su metali koje se vrlo rijetko može pronaći u prirodi. Srebro je u Zemljinoj kori deset puta zastupljenije nego zlato. [9] Srebro i zlato su elementi koji su otporni na oksidaciju što je posljedica jakih metalnih veza i jake energije ionizacije. [8]

Ekstrakcija srebra radi se iz ruda cinka pomoću Nernstovog zakona razdjeljenja. Može se dobiti i cijanidnim postupkom iz različitih stijena. [9] Zlato se kao i srebro dobiva pomoću cijanidnog postupka iz primarnih i sekundarnih nalazišta. Može se također dobiti i iz anodnog mulja koji je posljedica elektrolitske rafinacije bakra i srebra. [9] Kompleksi srebra i zlata su često linearni, te se ti spojevi većinom identificiraju pomoću rendgenskog zračenja. [8]

2.2.1 Spojevi srebra

Srebro ima više stupnjeva oksidacije. Pri vrijednosti od +1 nastaju najvažniji spojevi srebra. Pri višim oksidacijskim brojevima (+2, +3) postoji manji broj spojeva koji se teže dobivaju. [9] Prvi spojevi s kojima se susreće su halogenidi. Poznata su četiri halogenida srebra. Jedini halogenid srebra koji je topljiv u vodi je srebrov(I) fluorid zbog same veličine fluorovog iona koji je vrlo malen te se kao takav ima jače interakcije s vodom od ostalih halida. Poznato je i njegovo dobivanje otapanjem srebrovog(I) oksida:

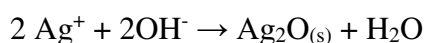


Te nakon toga kristalizacijom iz vodenih otopina kojom se dobiva dihidrat $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji gubi vodu pri 40 °C. [9] Idući halogenid je srebro(I) klorid. On je u krutom stanju i bijele je boje. Ne otapa se u vodi, otapa se u amonijaku te otopinama tiosulfata i cijanida s kojima daje komplekse linearne strukture. Srebrov(I) bromid također je kruta tvar, svijetložute boje. Teško se otapa u amonijaku, ali se lako otapa u tiosulfatima i cijanidima s kojima stvara komplekse. Srebrov(I) jodid tvar je žute boje. Skoro pa nimalo se otapa u amonijaku, vrlo malo u otopinama tiosulfata, a vrlo dobro otapa se u otopinama cijanida. Ta tri halogenida srebra disociraju na jednak način i stabilnost njihovih kompleksa različita je ovisno o otopini s kojom se stvara kompleks.

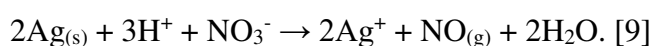
Njihova disocijacija izgleda ovako:



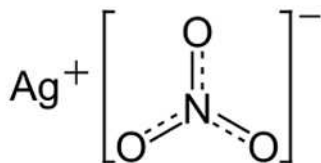
Još jedan od poznatih spojeva srebra je srebrov(I) oksid. On nastaje zagrijavanjem fino usitnjenog srebra s kisikom pri temperaturi ~300°C.



Srebrov(I) oksid vrlo lako se otapa u kiselinama, a slabo u lužinama. [9] Sol srebra koja je korištena i u eksperimentalnom dijelu rada srebrov(I) nitrat nastaje otapanjem srebra u nitratnoj kiselini.



Nakon otapanja u nitratnoj kiselini, srebrov(I) nitrat (**Slika 8.** prikazuje njegovu strukturu) se iz nje kristalizira:



Slika 8. Struktura srebrovog(I) nitrata

Lako se otapa u vodi i polarnim protičnim otapalima te je zbog toga najvažnija sol srebra jer je kao takva jako dobro iskoristiva u slučaju potrebe za Ag^+ ionima. Oksidira u dodiru s kožom čime se izlučuje elementarno srebro zbog kojeg koža pocrni. Klorat i perklorat su također lako topljive soli, dok su slabije topljivi acetat i sulfat. [9]

2.2.2. Spojevi zlata

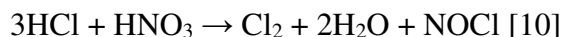
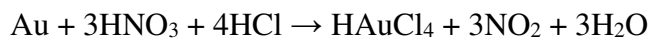
Spojevi zlata koristili su se u prošlosti za liječenje tuberkuloze, a trenutno se koriste za liječenje reumatoidnog artritisa. [11] Kao što je već spomenuto, zlato ne oksidira kao takvo i do njegove oksidacije može doći samo uz prisustvo nekog liganda. [9] Poznata oksidacijska stanja zlata su (-I), (I), (II), (III) i (V), dok su spojevi oksidacijske vrijednosti (I) i (III) najpoznatiji i najrasprostranjeniji. [11] Kada je zlato u stupnju oksidacije +1 poznati su halogenidi klorid, bromid i jodid. Kao i kod srebra sva tri halogenida nalaze se u krutom stanju. Kloridni i bromidni halogenidi su topljivi u vodi, Nastajanje pojedinih halogenida (kloridni i bromidni) prati reakciju zagrijavanja zlatovog(III) halogenida ($\text{Au}_2\text{X}_{6(\text{s})}$, $\text{X} = \text{Cl}$ ili Br):



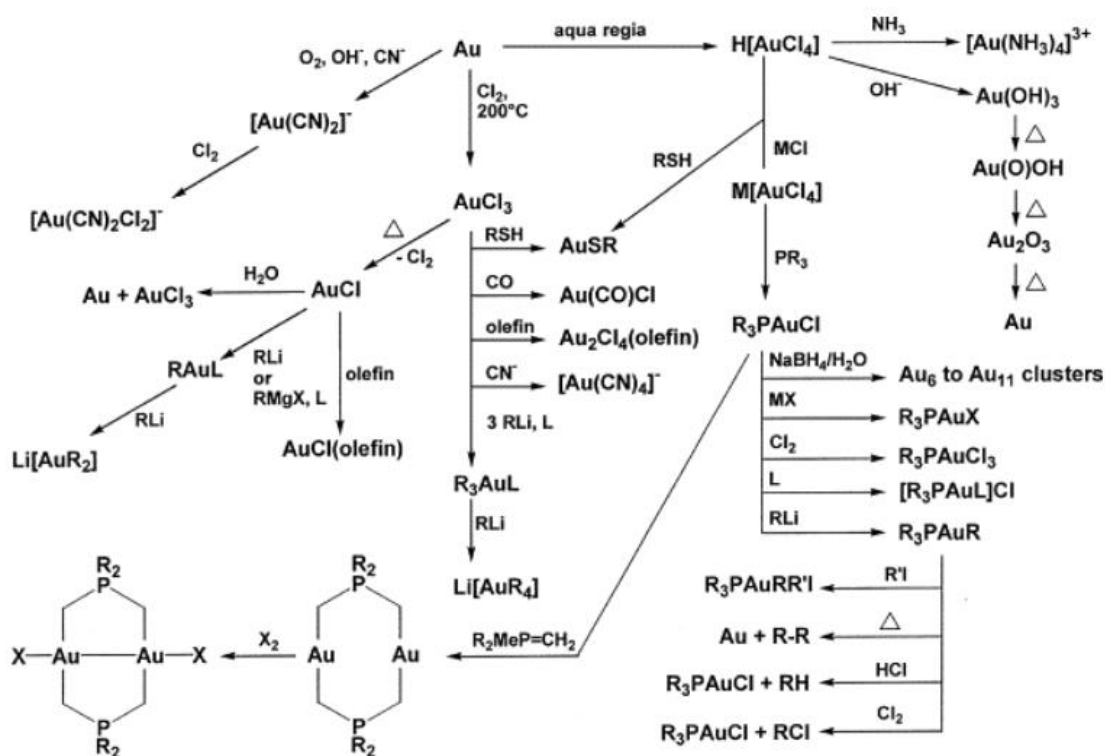
Većina soli zlata(I) je nestabilna u vodenim otopinama i disocira na zlato(III) soli i metal. [11] Zlatov(I) jodid također nastaje razlaganjem zlatov(III) jodida, ali bez zagrijavanja (pri sobnoj temperaturi razlaže na AuI). Ti halogenidi su jedini poznati spojevi zlata(I) uz kompleksne spojeve.[9] Pri stupnju oksidacije +3 poznata su četiri trihalogenida; zlatov(III) fluorid, zlatov(III) klorid, zlatov(III) bromid i zlato(III) jodid. Klorid i bromid nastaju izravnom

sintezom. Klorid je najpopularniji od trihalogenida zlata te se može također dobiti i zagrijavanjem tetrakloroauratne(III) kiseline. Ona kristalizira u obliku hidrata, koji se susreće u eksperimentalnom dijelu rada ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), iz otopine zlata u zlatotopci. [9]

Reakcije kojima se može dobiti hidrat:



Reprezentativne reakcije sa zlatom prikazane su na **Slici 9**.



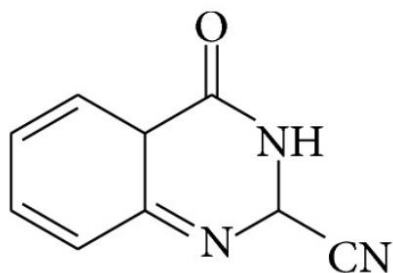
Slika 9. Shema reprezentativne kemije zlata [11]

Spojevi u trećem stupnju oksidacije su topljivi u vodi osim zlatovog(III) jodida koji se može dobiti u obliku tamnozelenog taloga dodavanjem jodidnih iona otopini koja sadrži $[\text{AuCl}_4]^-$ ion. [9]

2.3. KINAZOLINI

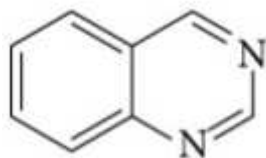
Kinazolini su heterociklički ugljikovodici koji su zanimljivi istraživačima zbog svojih biološki aktivnih svojstava koja se primjenjuju u medicini i farmaciji. Prvi kinazolinski

derivat pripravljen je 1869. godine. Taj prvi derivat bio je 2-cijano-3,4-dihidro-4-oksokinazolin čija se struktura može vidjeti na **Slici 10**. Dobiven je reakcijom cijanogena s antrilnom kiselinom. [12]



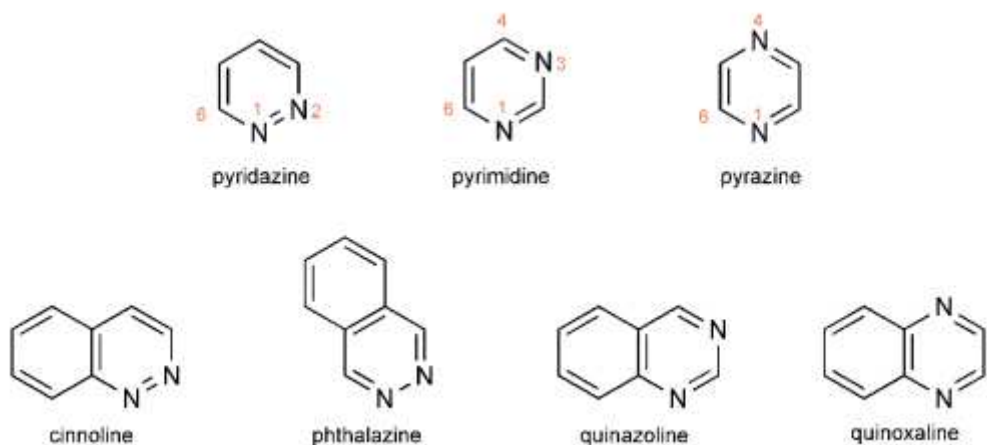
Slika 10. Prvi kinazolinski derivat 2-cijano-3,4-dihidro-4-oksokinazolin [12]

Taj biciklički produkt zadržao je naziv bicijanoamido benzoil do 1885. godine. Priprava samog kinazolina dogodila se kasnije i za nju su zaslužni Bischer i Lang. Reakcija se odvija dekarboksiliranjem dikarboksilnog derivata. Ime kinazolin predložio je Widdege. [12] Kinazolin je sastavljen od benzenskog i pirimidinskog prstena spojenih jedan uz drugi. Njegova struktura prikazana je na **Slici 11**. [12]



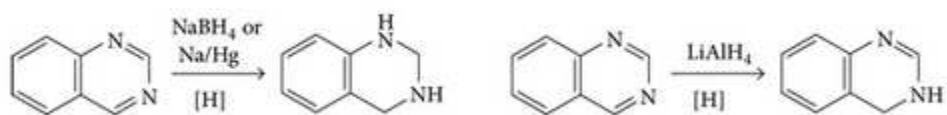
Slika 11. Kinazolin [12][13]

Posljednje istraživanje kemijskih svojstava kinazolina 1963. proveo je Armarego, te utvrdio da su kinazolini stabilni u hladnim razrijeđenim otopinama kiselina i baza dok se raspadaju pri vrenju tih otopina. [12] Postoje samo četiri načina na koja se benzenski prsten može spojiti na diazin. Diazini su piridazin, pirimidin i pirazin te se spajaju u obliku kinolina, ftalazina, kinazolina i kinoksalina čije strukture su vidljive na **Slici 12**. [13]

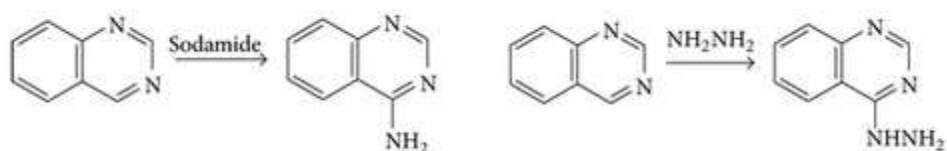


Slika 12. Gore: piridazin, pirimidin i pirazin, dolje: cinolin, ftalazin, kinazolin i kinoksalin[13]

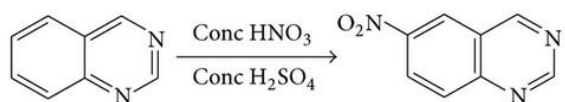
Kinazolini podliježu reakcijama redukcije:



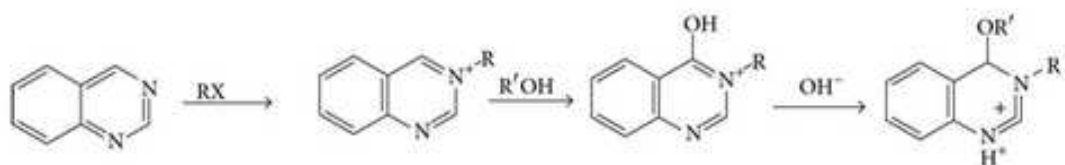
Reakcijama nukleofilne supstitucije:



Reakcijama elektrofilne supstitucije:

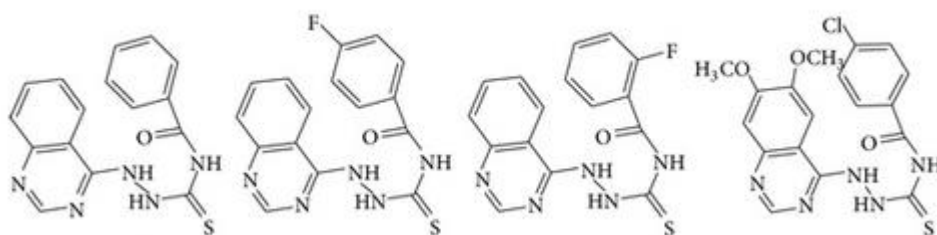


Reakcijama alkiliranja:



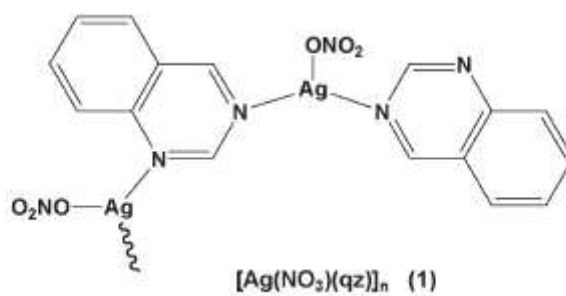
[12]

Za derivate kinazolina koji sadrže tiosemikarbazidni dio smatra se da imaju biološku antitumorsku aktivnost. Njihov prikaz je na **Slici 13**.



Slika 13. Kinazolinski s tiosemikarbazidnim dijelom [12]

Kada kinazolinski stvaraju komplekse sa srebrom, koje također ima terapijska svojstva, veza između kinazolina i srebra događa se u većini slučajeva na atomu dušika čiji primjer je vidljiv na **Slici 14**.



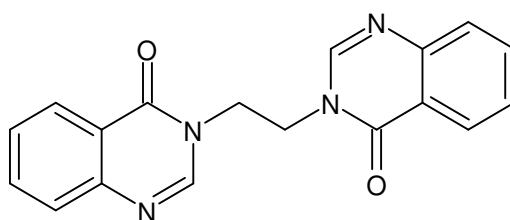
Slika 14. Kompleks kinazolina i AgNO₃ [14]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza liganda K1 (3-[2-(4-okso-4,4a-dihidrokinazolin-3(2H)-il)etil]kinazolin-4(3H)-on)

Ligand je pripravljen prema prethodno objavljenoj metodi u laboratoriju Katedre za fundamentalnu kemiju na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku. [15]

Molekulska građa liganda je prikazana na **Slici 15**. Ligand ima molekulsku formulu $C_{18}H_{14}N_4O_2$ te molarnu masu od $318,3 \text{ g mol}^{-1}$.



Slika 15. Strukturna građa liganda K1

3.2. Sinteza kompleksnih spojeva sa srebrom (I)

3.2.1. Sinteza $AgNO_3K1$

0,05 mmol-a (0,0170 g) $AgNO_3$ otopljeno je u 4 mL metanola te je pomiješano s 0,05 mmol-a (0,016 g) liganda otopljenog u 7,5 mL metanola. Prilikom miješanja otopina dolazi do trenutačne reakcije pri kojoj nastaje bijeli talog. Nastala smjesa je ostavljena pri sobnoj temperaturi tijekom 7 dana, a potom je talog odfiltriran i osušen na zraku. Nastalo je ~50 mg spoja $AgNO_3K1$.

3.2.2. Sinteza $AgClO_4K1$

0,05 mmol-a (0,0394 g) $AgClO_4 \cdot H_2O$ otopljeno je u 2 mL metanola te pomiješano s 0,05 mmol-a (0,016 g) liganda otopljenog u 7,5 mL metanola. Prilikom miješanja otopina dolazi do trenutačne reakcije pri kojoj nastaje bijeli talog i zamućenje. Nastala smjesa je ostavljena pri sobnoj temperaturi tijekom 7 dana, a potom je talog odfiltriran i osušen na zraku. Nastalo je ~20 mg spoja $AgClO_4K1$.

3.2.3. Sinteza AgPF₆K1

0,05 mmol-a (0,0251 g) AgPF₆ otopljeno je u 2mL metanola te pomiješano s 0,05 mmol-a (0,016 g) liganda otopljenog u 7,5 mL metanola. Prilikom miješanja otopina dolazi do trenutačne reakcije pri kojoj nastaje bijeli praškasti talog i zamućenje. Nastala smjesa je ostavljena pri sobnoj temperaturi tijekom 7 dana, a potom je talog ofiltriran i osušen na zraku. Nastalo je ~20 mg spoja AgPF₆K1.

3.2.4. Sinteza AgSbF₆K1

0,05 mmol-a (0,0343 g) AgSbF₆ otopljeno je u 2mL metanola te pomiješano s 0,05 mmol-a (0,016 g) liganda otopljenog u 7,5 mL metanola. Prilikom miješanja otopina ne dolazi do trenutačne reakcije, nego nakon nekoliko sekundi pojavljuje se zamućenje te nakon nekoliko minuta bijeli talog. Nastala smjesa je ostavljena pri sobnoj temperaturi tijekom 7 dana, a potom je talog ofiltriran i osušen na zraku. Nastalo je ~20 mg spoja AgSbF₆K1.

3.3. Sinteza kompleksnih spojeva sa zlatom (III)

3.3.1. Sinteza AuK1

0,05 mmol-a (0,0208 g) HAuCl₄·3H₂O otopljeno je 2 mL metanola te je pomiješano s 0,05 mmol-a (0,016 g) liganda otopljenog u 7,5 mL metanola. Prilikom miješanja otopina nastaje otopina zlatno-žute boje bez taloga. Nastala otopina ostavljena je u zatvorenoj staklenoj posudi te nakon 7 dana nastaju žuti, prizmatični jedinični kristali pogodni za ispitivanja metodom rendgenske difrakcije. Nastali kristali ofiltrirani i osušeni na zraku. Nastalo je ~50 mg spoja AuK1.

3.4. Intrumentalne metode

3.4.1. FT-IR spektroskopija

FT-IR spektri su snimani na Shimadzu 8400S spektrometru koristeći DRS metodu. Uzorci spojeva su pomiješani s KBR-om u ahatnom tarioniku te snimani u valnom području od 400 do 4000 cm⁻¹. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

3.4.2. TG/DSC analiza

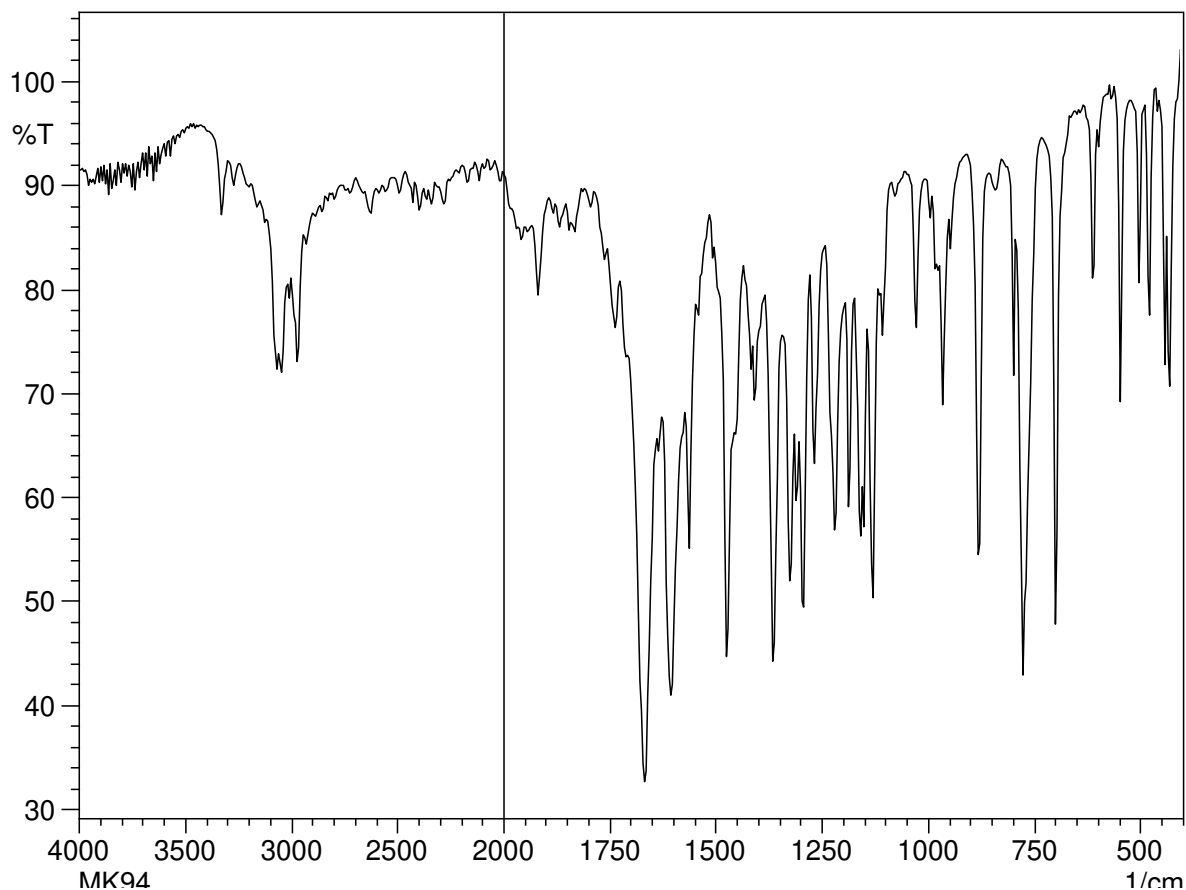
TG/DSC analiza odabranih spojeva je provedena na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo. Uzorci kompleksa su ispitivani u reaktivnoj atmosferi kisika (protok od 190 cm³ u minuti) u temperaturnom intervalu od 30 do 500 °C s korakom snimanja od 10 °C/min. Ligand K1 je ispitivan u inertnoj atmosferi dušika (protok od 200 cm³ u minuti) u temperaturnom intervalu od 30 do 400 °C s korakom snimanja od 10 °C/min. Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STAR^e Software 10.0.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FT-IR spektroskopije

4.1.1. Rezultati FT-IR spektroskopije liganda K1

FT-IR spektar liganda karakterističan je po vrlo oštrom jakom maksimumu pri 1670 cm⁻¹ koji se pripisuje isteznoj vibraciji karbonilne (C=O) funkcijske skupine (**Slika 16.**). Intenzivna vibracija pri 1605 cm⁻¹ može se pripisati istezanju C=C veza u aromatskim sustavima, dok se vibracija pri 1562 cm⁻¹ može pripisati C=N isteznim vibracijama u piridinskom dijelu kinazolinskog sustava. Vibracije u području od 1200 do 1500 cm⁻¹ mogu se pripisati različitim C-N, C=O i C-C vibracijama čije preklapanje ne dozvoljava točno određivanje pojedine funkcijske skupine. Od ostalih vibracija u spektru, ističu se dvije vrlo oštre i intenzivne vibracije pri 700 i 770 cm⁻¹ koje se pripisuju vibracijama nesuspstituiranih i *orto*-supstituiranih aromatskih sustava. Obzirom na građu liganda, za određivanje načina vezanja liganda na metalni kation najznačajnije su vibracije povezane s dušikovim atomom u piridinskom prstenu te sa C=O funkcijskom skupinom.

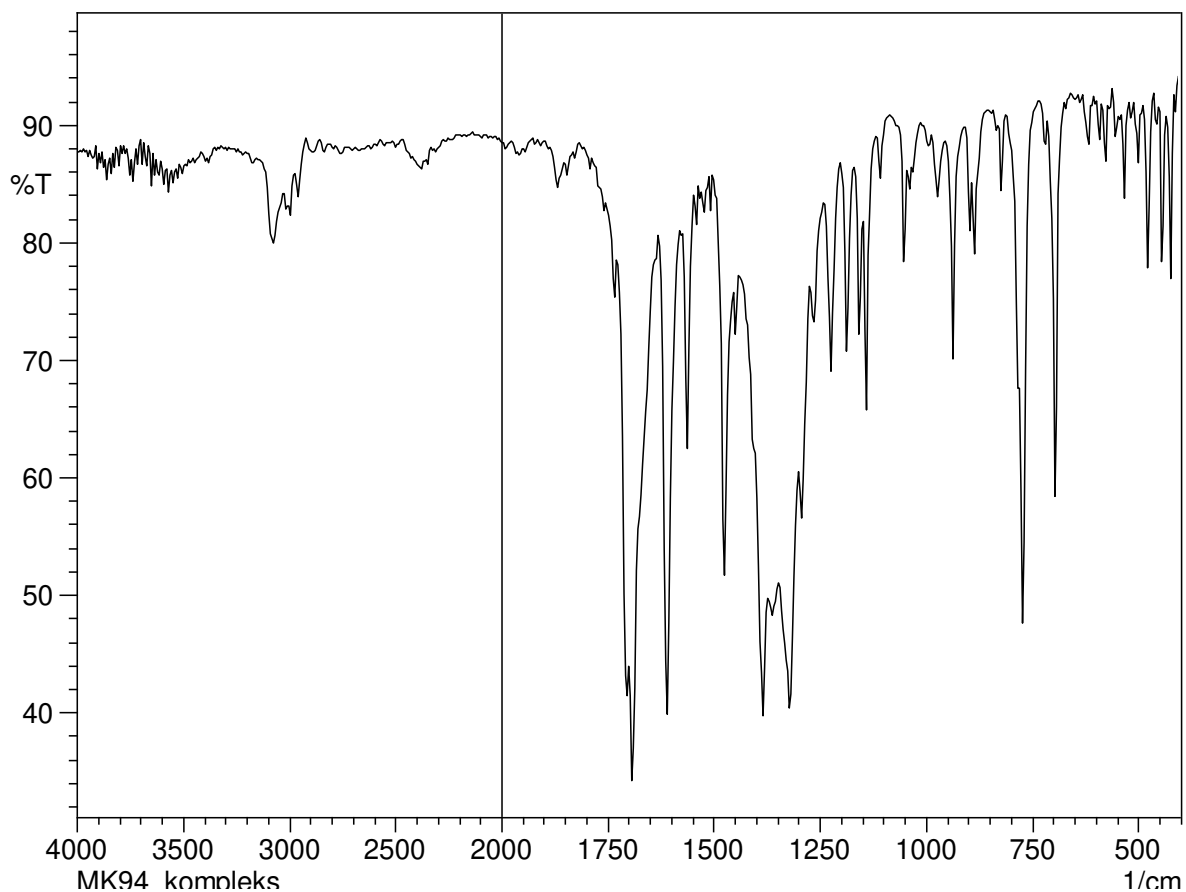


Slika 16. FT-IR spektar liganda K1

4.1.2. Rezultati FT-IR spektroskopije srebrovih kompleksa

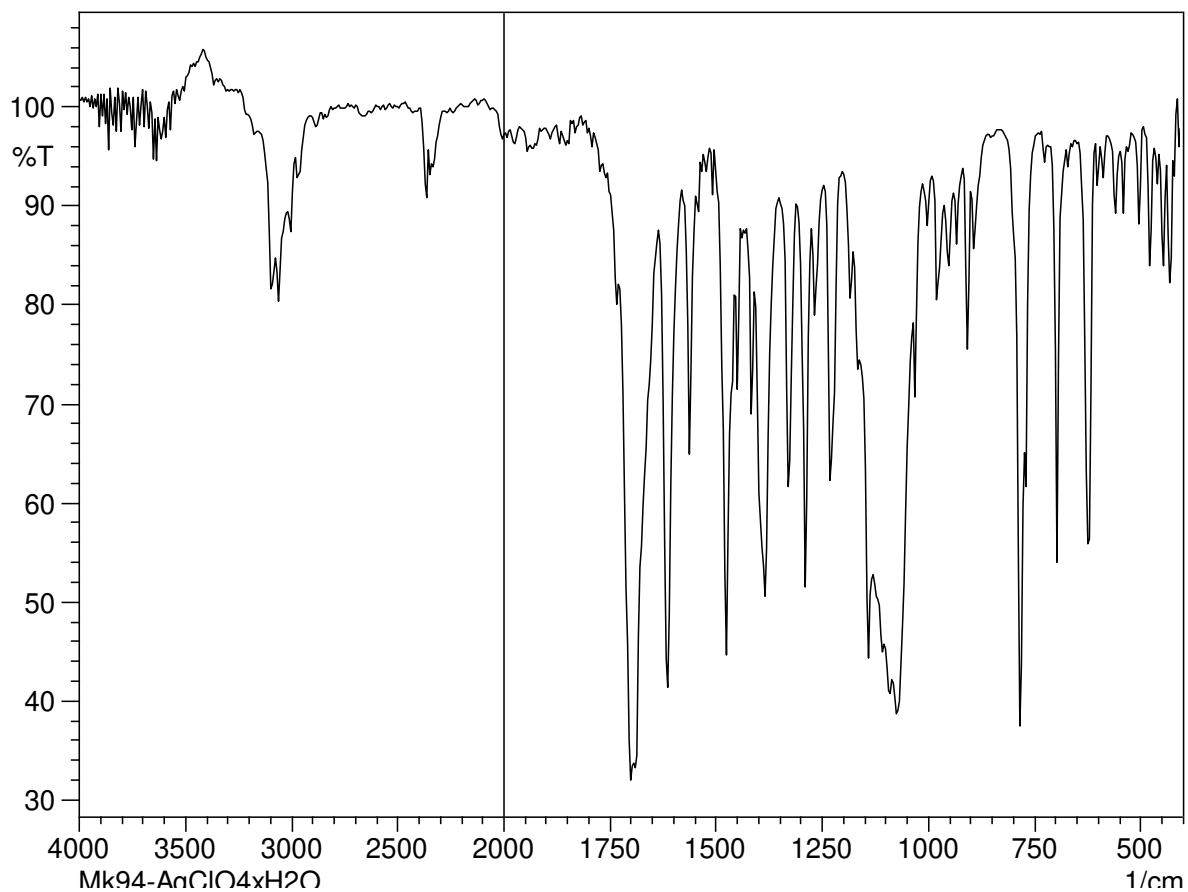
Svi spektri pripremljenih Ag(I) kompleksa su prikazani na **Slikama 17. do 20.** FT-IR spektroskopija je vrlo dobra metoda za određivanje funkcijskih grupa u organskim spojevima, međutim vibracije veza između metalnog kationa i liganda u kompleksnim spojevima se vrlo rijetko uočavaju. Stoga se način povezivanja liganda i metalnog kationa određuje neposredno putem pomaka vibracija organskih skupina u ligandima ili pak putem vibracija karakterističnih za anorganske anione ukoliko su prisutni u strukturi. Najčešće se koordinacija metalnog kationa tumači putem crvenog pomaka (pomak prema manjim valnim brojevima) određene organske skupine. U spektru spoja $\text{AgNO}_3\text{K1}$ (**Slika 17.**) mogu se uočiti određeni pomaci u vibracijama C=O i C=N funkcijske skupine. Vibracija C=O skupine pomaknuta je prema višim valnim brojevima (1694 cm^{-1}) dok je C=N vibracija (1559 cm^{-1}) pomaknuta prema nižim valnim brojevima. Pomak C=N vibracije prema nižim valnim brojevima sugerira koordinaciju liganda na metalni kation putem atoma dušika, dok se C=O pomak može tumačiti kao promjena u vrsti i snazi vodikovih veza u kojima sudjeluje ta funkcijska skupina.

U spektru spoja se također može uočiti pojava dvije nove vibracije pri 1384 i 1320 cm^{-1} koje nisu prisutne u spektru liganda. Ove dvije vibracije su karakteristične za bidentatno vezani NO_3 anion. [16]



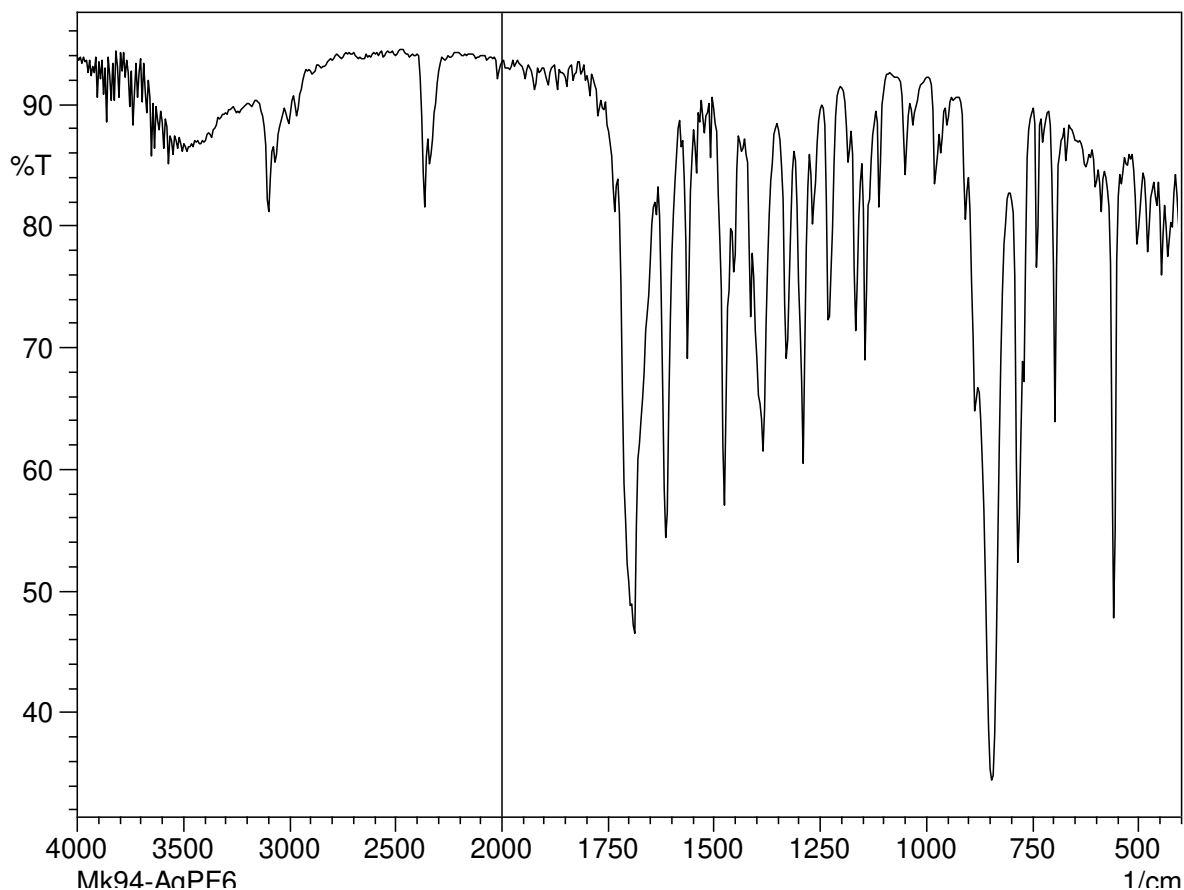
Slika 17. FT-IR spektar spoja $\text{AgNO}_3\text{K1}$

Vrlo slična opažanja vezana za pomake u vibracijama liganda se mogu opaziti i u spektru spoja $\text{AgClO}_4\text{K1}$ (**Slika 18.**), stoga je i način koordiniranja liganda na Ag(I) kation vrlo vjerojatno identičan.



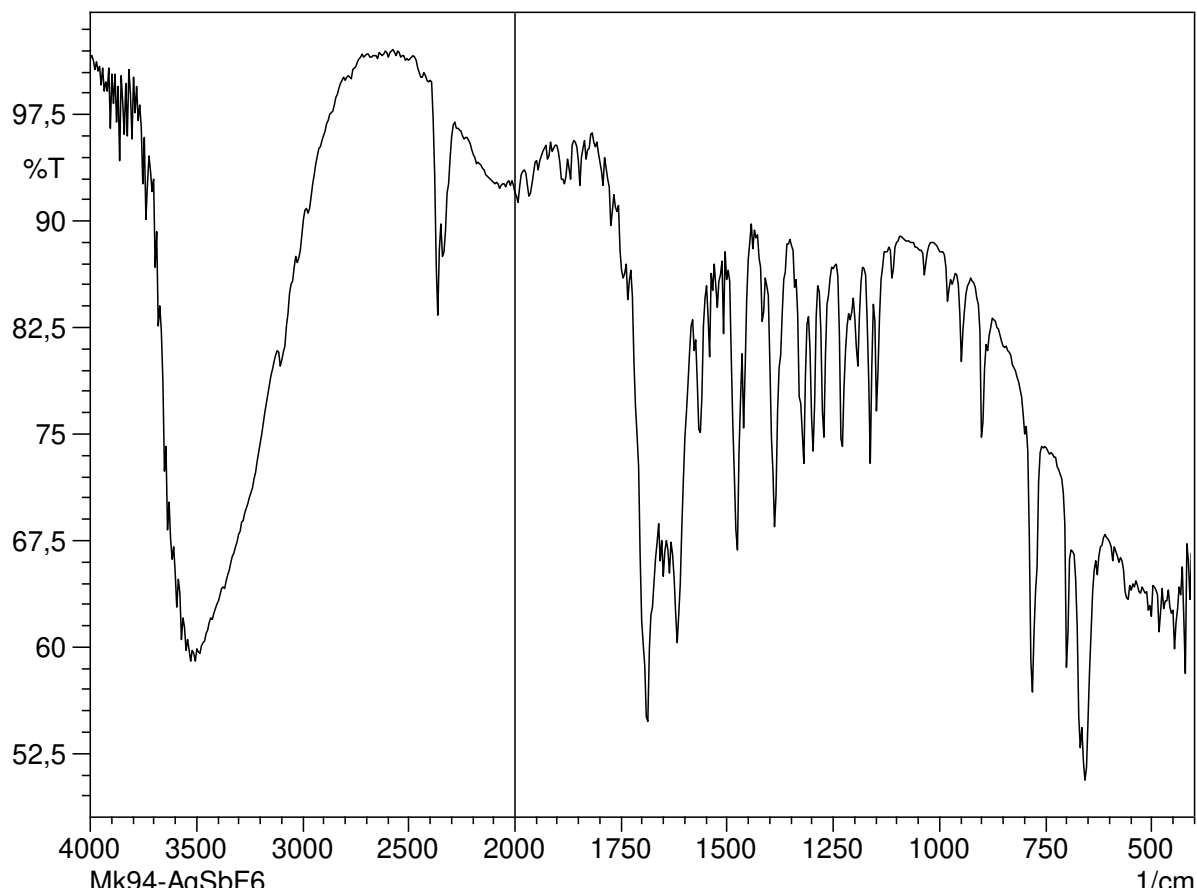
Slika18. FT-IR spektar spoja $\text{AgClO}_4\text{K1}$

Također u ovom spektru se isto tako može opaziti i vrlo intenzivan maksimum pri 1072 cm^{-1} koji se pripisuje monodentatno koordiniranom perkloratnom anionu.[17] Vrlo sličan je i spektar spoja $\text{AgPF}_6\text{K1}$ (**Slika 19.**) u kojem se također uočavaju identični pomaci funkcijskih skupina liganda.



Slika 19. FT-IR spektar spoja AgPF₆K1

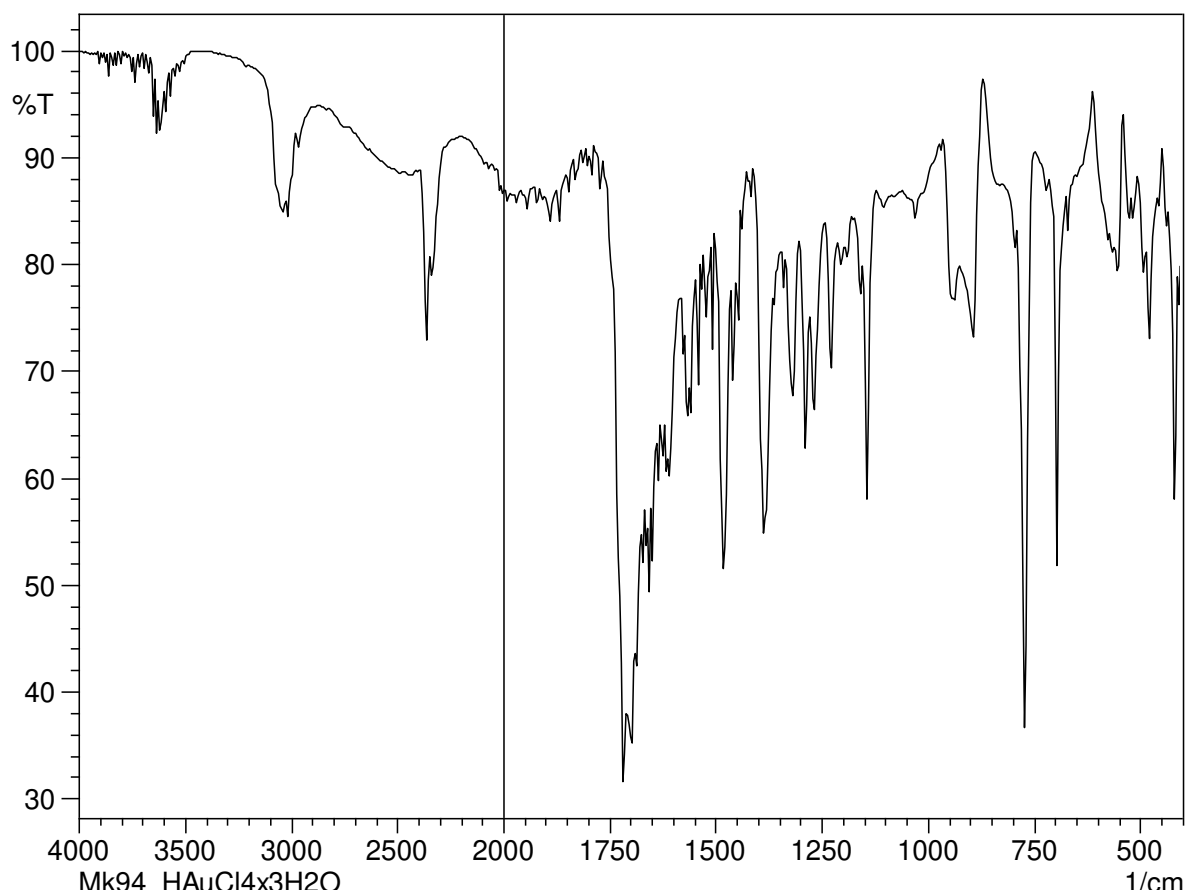
Također u spektru se može uočiti vrlo intenzivan maksimum pri 850 cm⁻¹ koji je karakterističan za PF₆ anion. [18] Spektar spoja AgSbF₆K1 (**Slika 20.**) ponešto se razlikuje od prethodnih. Vibracije organskih funkcijskih skupina ponovo pokazuju istu tendenciju kao i u prethodnim spojevima. Također važno je spomenuti i vibraciju pri 658 cm⁻¹ koja je karakteristična za SbF₆ anion. [18] U spektru se još može uočiti pojava vrlo širokog maksimuma pri 3500 cm⁻¹. Ovaj maksimum može se pripisati prisustvu molekula otapala u spoju (vrlo vjerojatno nekoordiniranih molekula vode). Zanimljivo je za primijetiti da se jedino u ovom spoju nalaze molekule otapala, a tu pojavu možemo pripisati veličini SbF₆ aniona. Naime ovaj anion ima vrlo velik molekulski volumen (oko 240 Å³) što uzrokuje lošije slaganja molekula u kristalu i posljedično stvaranje šupljina u koje se ugrađuju molekule otapala. U literaturi je ova pojava poznata kao volumni efekt aniona. [19]



Slika 20. FT-IR spektar spoja $\text{AgSbF}_6\text{K1}$

4.1.3. Rezultati FT-IR spektroskopije kompleksa zlata (III)

U FT-IR spektru kompleksa sa zlatom (**Slika 21.**) može se uočiti nekoliko značajnih promjena u odnosu na spektar liganda. Kao i kod prethodnih kompleksa sa srebrom(I) dolazi do značajnog pomaka C=O vibracije prema višim valnim brojevima. Za razliku od prethodnih kompleksa C=N vibracija se također pomiče prema višim valnim brojevima što sugerira da se u slučaju ovog kompleksa ligand ne veže na metalni kation (Au(III)) putem C=N funkcijske skupine. U spektru se također mogu uočiti vibracije pri 1386 cm^{-1} i 3614 cm^{-1} koje upućuju na prisustvo protonirane C-N funkcijske skupine piridinskog dijela liganda.

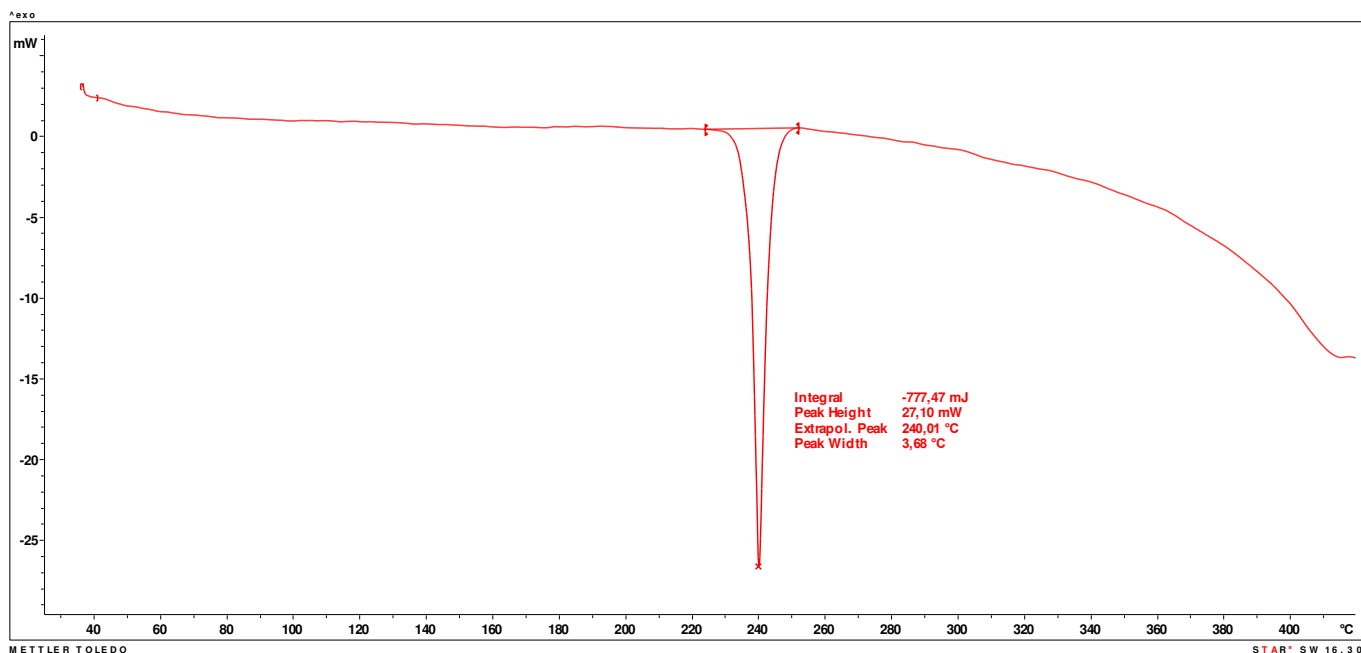


Slika 21. FT-IR spektar spoja AuK1

4.2. Rezultati TG/DSC analize

4.2.1. Rezultati TG/DSC analize liganda K1

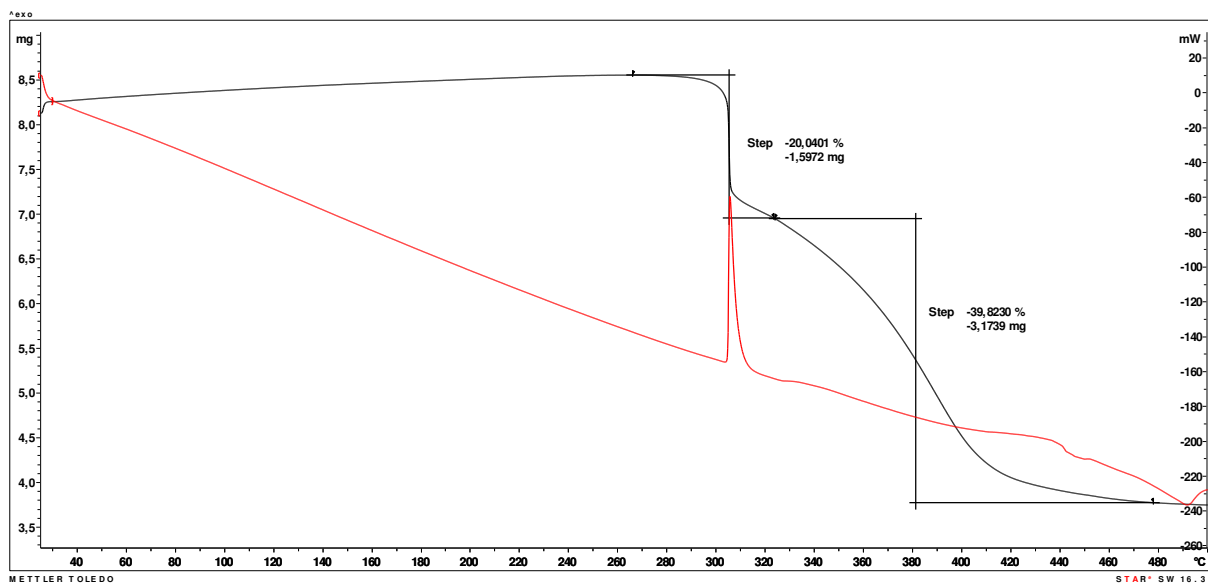
DSC krivulja liganda K1 (**Slika 22.**) pokazuje jedan vrlo oštar endotermni maksimum pri 240 °C koji se pripisuje talištu liganda. Iz rezultata DSC analize može se zaključiti da se radi o organskom spoju vrlo visokog tališta što sugerira da se radi o spoju koji je u kristalnom stanju povezan vrlo jakim međumolekulskim interakcijama. Također, obzirom na molekulsku građu, vrlo vjerojatno se radi o planarnoj molekuli kod koje aromatske interakcije imaju značajan doprinos u stabilnosti kristalne rešetke.



Slika 22. DSC krivulja spoja K1

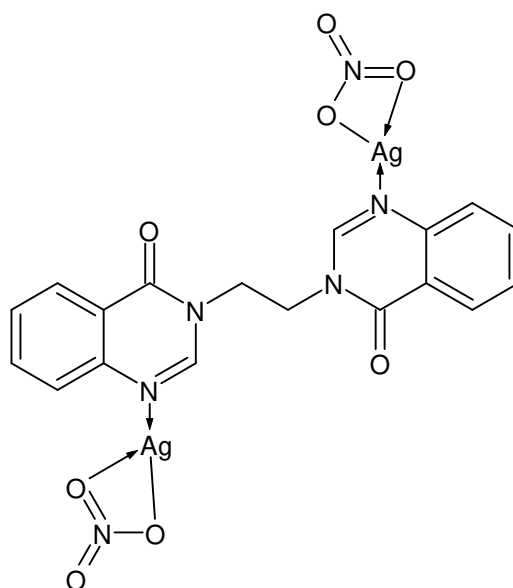
4.2.2. Rezultati TG/DSC analize srebrovih kompleksa

TG/DSC analiza (**Slika 23.**) uspješno je provedena samo na jednom srebrovom kompleksu ($\text{AgNO}_3\text{K1}$) zbog vrlo malih količina sintetiziranih spojeva. Spoj $\text{AgNO}_3\text{K1}$ se raspada u dva koraka. Prvi korak se odvija u temperaturnom intervalu od 260 do 320 °C te je popraćen gubitkom mase od 20 %. Istovremeno na DSC krivulji se može opaziti intenzivan egzotermni maksimum u istom temperaturnom intervalu što upućuje na gorenje organskog dijela uzorka ili „nasilan“ termički raspad anionske skupine. U drugom koraku dolazi do termičkog raspada s gubitkom mase od 40 %. Obzirom da je analiza provedena u reaktivnoj atmosferi kisika koja uzrokuje potpuno spaljivanje organskog liganda, preostala masa od približno 40 % uzorka može se pripisati $\text{Ag}_2\text{O(s)}$. Prema TG/DSC analizi u uzorku se nalazi oko 37 % srebrovih kationa te približno 63 % organskog liganda i anionskih skupina. Također, prema ovoj analizi u spoju nisu prisutne molekule otapala.



Slika 23. TG (crno) i DSC(crveno) krivulje spoja $\text{AgNO}_3\text{K1}$

Sukladno FT-IR i TG/DSC analizi može se predočiti približna građa spoja koja je prikazana na **Slici 24**. Prema predloženoj strukturi ligand se veže monodentatno na dva iona srebra putem C=N funkcijske skupine. Na svaki ion srebra također su bidentatno koordinirane nitratne skupine. U ovakvoj strukturi udio nitratnih aniona je 18,8 % (eksperimentalno određeno 20 %), organskog liganda 48 % (eksperimentalno određeno 40 %) te srebrovog iona 33 % (eksperimentalno određeno 37 %). Određena neslaganja u postocima pojedine komponente kompleksa mogu biti uzrokovana brojnim čimbenicima, poput prisustva nečistoća, suviška liganda te nepotpunog spaljivanja spoja prilikom TG/DSC analize. Međutim, sa sigurnošću se može utvrditi da je stehiometrijski omjer ligand:metalni kation 1:2 te da je u spoju prisutna nitratna skupina koja služi za neutralizaciju naboja srebrova kationa.

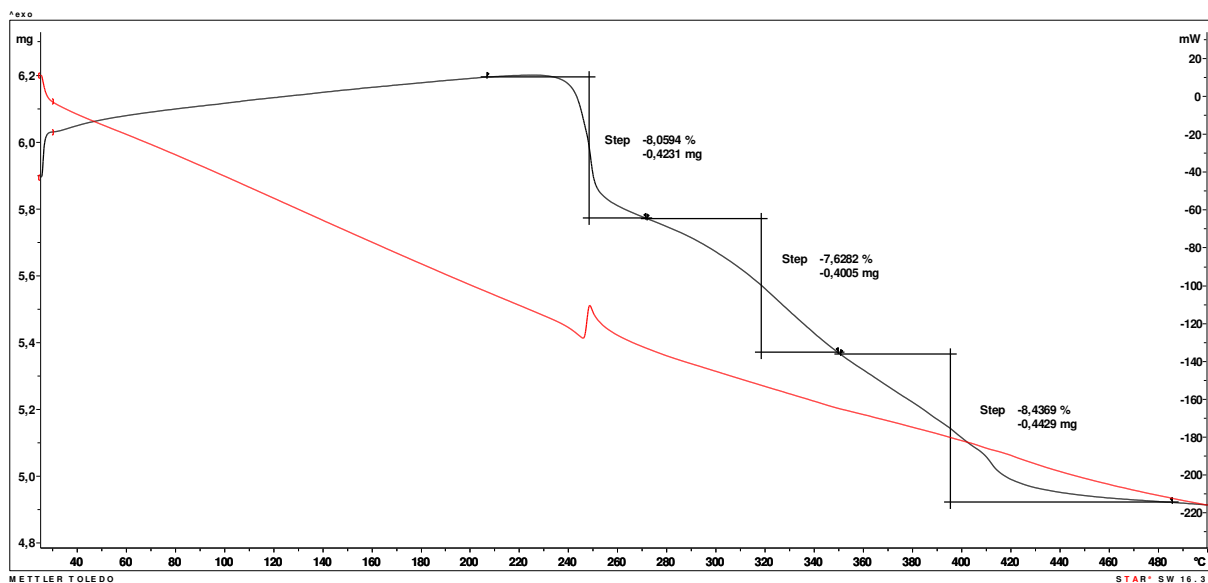


Slika 24. Pretpostavljena molekulska građa spoja $\text{AgNO}_3\text{K1}$

Molekulske strukture preostalih srebrovih kompleksa nije moguće predočiti zbog nedostatka veće količine uzoraka koja je onda bila nedostatna za provođenje pouzdane TG/DSC analize. Može se samo pretpostaviti da se radi o istovjetnom načinu koordinacije liganda na metalni kation (prema FT-IR analizi) te da su anioni prisutni u kristalnoj strukturi. Izuzev perkloratnog aniona koji je vrlo često koordiniran na metalni kation u kristalnim strukturama srebrovih kompleksa, ostali korišteni anioni su vrlo vjerojatno nekoordinirani te služe za neutralizaciju naboja u kompleksima (solni nastavci ili protuioni). [20] [21]

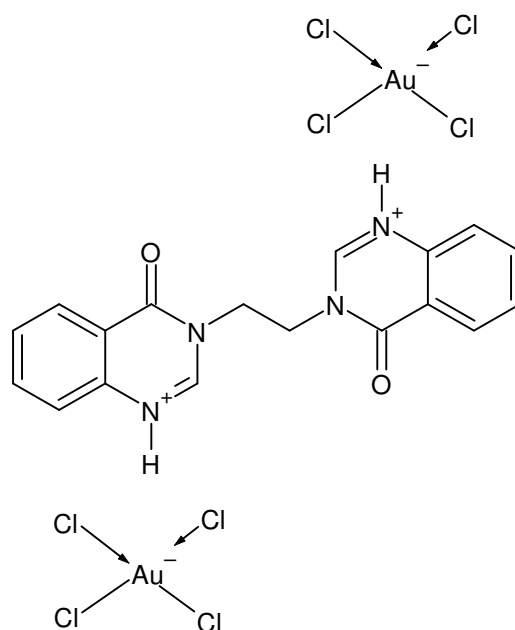
4.2.3. Rezultati TG/DSC analize kompleksa zlata

Termički raspad kompleksa sa zlatom (III) odvija se u 3 koraka (**Slika 25.**). U prvom koraku dolazi do gubitka mase od 8 %, drugom 7,6 % te trećem 8,4 %. Sva tri koraka odvijaju se u temperaturnom intervalu od 220 do 450 °C. Ukupan gubitak mase u prva tri koraka iznosi 24 %.



Slika 25. TG (crno) i DSC(crveno) krivulje spoja AuK1

Obzirom da je u sintezi kao polazni reaktant korištena kiselina HAuCl_4 može se pretpostaviti da je moguća protonacija piridinskog dušika na ligandu te nastanak soli koja se sastoji od protoniranog liganda i AuCl_4 aniona. Ligand je molekula kod koje može doći do protoniranja oba piridinska dušika, a za neutralizaciju dvostruko protoniranog liganda su potrebna dva AuCl_4 aniona. TG/DSC analizom je utvrđen gubitak mase od 24 % u prva tri koraka termičkog raspada spoja što potencijalno odgovara termičkom raspadu jedne molekule liganda u nastalom kompleksu (soli) (računato 27 %). Postotak preostao nakon spaljivanja uzorka u atmosferi kisika je čak 76 % što sugerira da je preostali talog nakon spaljivanja neka vrsta složenog halida ili oksida zlata. Za potpuno razumijevanje građe ovog kompleksa zlata potrebne su daljnja istraživanja, no kako je prethodno navedeno moguće je da se radi o soli koja se sastoji od 2 AuCl_4 aniona i jedne molekule liganda, kako je prikazano na **Slici 26**.



Slika 26. Moguća molekulska građa AuK1

5. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti se da di-kinazolinski derivat K1 stvara komplekse sa solima srebra i sa soli zlata. Miješanjem otopina soli i K1 dobije se talog čiji FT-IR prikazuje pomake karakteristične za pojedine anione ispitivanih soli te pomake koji su karakteristični za ligand. Kod spoja sa soli zlata pomak C=N veze drugačiji je nego kod soli srebra što donosi zaključak da se anion te soli ne veže na metalni kation putem atoma dušika.

Sintezom dobivene količine većine kompleksa su vrlo malene te time nedostatne za TG/DSC analizu koja je zbog toga provedena samo na dva dobivena kompleksa. Tom analizom predviđene su moguće strukture dobivenih spojeva. Prvi spoj sa soli srebra $\text{AgNO}_3\text{K1}$ ima vrlo visoku točku termičkog raspada što upućuje na vrlo snažne međumolekulske sile. TG analizom utvrđeno je da se kompleks većinom sastoji od organskog liganda (63%) i manjim udjelom od srebrovog kationa (37%).

TG/DSC analiza utvrdila je raspadanje kompleksa AuK1 od 24% organskog liganda što ostavlja pretpostavku da je ostatak od 76% neki složeni halid ili oksid zlata. Budući da može doći do protoniranja oba piridinska dušika zaključuje se da kako bi došlo do neutralizacije potrebna su dva aniona te da je, vodeći se dobivenim rezultatima, struktura kompleksa vjerojatno sastavljena od jedne molekule liganda i dva $[\text{AuCl}_4]^-$ aniona. Za točnije i pouzdanije informacije potrebno je nastaviti istraživanje.

6. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i Anorganska Kemija I. Dio*. Zagreb: Školska knjiga, 1995., p. 303-369.
2. P. Dariz, T. Schmid, Trace compounds in Early Medieval Egyptian blue carry information on provenance, manufacture, application, and ageing. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 11296
3. B. W. Pfennig. *Principles of Inorganic Chemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.,p. 483-622.
4. The Nobel Prize,
URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1913/werner/biographical/> (17.7.2024.)
5. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Gosport: Ashford Colour Press Ltd., 2005.
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1972., p.620-770.
7. Purdue Chemistry. URL: <https://www.chem.purdue.edu/jmol/cchem/monos2.html> (29.8.2024.)
8. P. W. Atkins, T. I. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic chemistry*, New York: Oxford University Press, 2010., p. 199-223, 473-534.
9. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Zagreb: Školska knjiga, 1995., p.1079-1087.
10. N. Sanchez, M. Cobo. 2.7.4. Synthesis of Acid chloroauric trihydrate (HAuCl₄.3H₂O). 2022. URL: <https://www.bio-protocol.org/exchange/preprintdetail?type=3&id=2043> (31.7.2024.)
11. Hubert Schmidbaur, John L. Cihonski. Noble Metals (Chemistry): I.E.1 Gold. 2003. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/gold-compounds> (31.7.2024.)
12. M. Asif, Chemical Characteristics, Synthetic Methods, and Biological Potential of Quinazoline and Quinazolinone Derivatives. *Int. J. Med. Chem.* 2014, *2014*, 1-27. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4321853/> (2.8.2024.)
13. J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
14. N. D. Savić, B. Đ. Glišić, H. Wadepohl, A. Pavić, L. Senerovic, J. Nikodinovic-Runic, M. I. Djuran, Silver(I) complexes with quinazoline and phthalazine: synthesis, structural characterization and evaluation of biological activities, *Med. Chem. Commun.* **2016**, *7*, 282.
15. Jing, Xiao-Bi; et al , *J. Chin. Chem. Soc.*: **2008**, *55*(5), 1145-1149.

16. T. Balić, B. Marković, J. Jazwinski, D. Matković-Čalogović, , Synthesis and structural characterization of new N₂O₂- donor Schiff base macrocycles and their silver(I) coordination polymers. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *435*, 283-291.
17. T. Balić, F. Perdih, T. Mršo, I. Balić, Ligand influence on the formation of exo-coordinated silver(I) complexes with N₂O₂ Schiff base macrocycles and the role of anion in supramolecular aggregation. *Polyhedron* **2020**, *190*,114774-114783.
18. F. Perdih, M. Korica, L. Šebalj, T. Balić, Anion Influence on Supramolecular Interactions in Exo-Coordinated Silver(I) Complexes with N₂O₂ Schiff Base Macrocycle, *Crystals* **2022**, *13*, *1*; 1-17.
19. M. Počkaj, R. Cerc Korošec, Z. Popović, I. Balić, M. Sućeska, M. Dobrilović, T. Balić, The role of anion in supramolecular aggregation and energetic properties in a series of Cd picolinamide complexes. *Polyhedron* **2020**, *228*, 116152.
20. T. Balić, I. Đilović, Ivica, Coordination polymers with exo-coordinated unsubstituted macrocycles: Structure, properties, future perspectives and design guidelines, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *518*, 216007-216047.
21. R. Custelcean, Anions in Crystal Engineering. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*,3675–3685.