

Sinteza kompleksnih spojeva s ugljikohidratima

Jovanović (ud. Pleše), Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2013

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:728837>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-13**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Završni rad:

**SINTEZA KOMPLEKSNIH SPOJEVA S
UGLJIKOHIDRATIMA**

Marija Pleše - Jovanović

Mentor: Doc.dr.sc. Berislav Marković

Osijek, 2013.

SAŽETAK

Kompleksni spojevi građeni su od složenih iona ili molekula koje nazivamo kompleksima, nazivaju se još koordinacijski spojevi. Prema teoriji koordinacije atomi, posebno atomi metala, premda su već ušli u kemijski spoj, mogu vezati ili koordinirati atome, ione ili molekule u određenom broju i prostornom razmještaju te tako tvore kompleksne spojeve. Stvaranje kompleksa s ugljikohidratima, točnije šećerima, moguće je s njihovim funkcionalnim skupinama.

Schiffove baze pokazuju jako dobre koordinacijske sposobnosti te je to svojstvo iskorišteno u sintezi kompleksnih spojeva s prijelaznim metalima. Schiffove baze su organski spojevi koji imaju dvostruku vezu ugljik-dušik.

Rezultati u ovom radu su obrađeni infracrvenom spektroskopijom. Infracrvena spektroskopija temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja od molekula istraživane tvari. Pri tome se apsorpcijom zračenja u infracrvenom području elektromagnetskog spektra pobuđuju molekulske vibracije i molekulske rotacije.

KLJUČNE RIJEČI: kompleksni spoj, ugljikohidrat, Schiffova baza, infracrvena spektroskopija

ABSTRACT

Complexes compounds are built of complex ions or molecules, also called coordination compounds. According to the theory of coordination atoms, especially of metal atoms, even though they have already entered the chemical compound can bind or coordinate atoms, ions or molecules in a number and spatial distribution, thus forming complex compounds. Creating a complex with carbohydrate, specifically sugars, it is possible with their functional groups.

Schiff bases show very good coordination skills, and this characteristic is used in the synthesis of complex compounds with transition metals. Schiff bases are organic compounds that have a double bond of carbon-nitrogen.

The results in this paper are analyzed using infrared spectroscopy. Infrared spectroscopy is based on the absorption of infrared radiation by molecules investigated substances. In doing so, the absorption of radiation in the infrared regions of the electromagnetic spectrum excite molecular vibrations and molecular rotation.

KEYWORDS: complex compound, carbohydrate, Schiff base, infrared spectroscopy

SADRŽAJ:

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. UGLJIKOHIDRATI | 1 |
| 1.2. KOMPLEKSNI SPOJEVI S UGLJIKOHIDRATIMA | 1 |
| 1.2.1. KOORDINACIJA ZA BAKAR, CINK, KOBALT I NIKAL..... | 2 |
| 1.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA | 3 |
| 1.3.1. RAD SPEKTROFOTOMETRA | 3 |
| 1.3.2. PRIMJENA IR SPEKTROSKOPIJE..... | 5 |
| 1.4. SCHIFFOVE BAZE | 6 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 7 |
| 2.1. PRIPRAVLJENI SPOJEVI | 7 |
| 2.1.1. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)BAKAR(II) | 7 |
| 2.1.2. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)CINK(II) | 7 |
| 2.1.3. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)KOBALT(II) | 7 |
| 2.1.4. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)NIKAL(II) | 8 |
| 2.2. TEHNIKA PREŠANJA KBr PASTILA..... | 9 |
| 3.1. IR SPEKTRI | 10 |
| 3.1.1. IR SPEKTAR ANTRANILNE KISELINE | 10 |
| 3.1.2. IR SPEKTAR D-KSILOZE..... | 11 |
| 3.1.3. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr) ₂ Cu | 12 |
| 3.1.4. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr) ₂ Zn..... | 13 |
| 3.1.5. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr) ₂ Co | 15 |
| 3.1.6. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr) ₂ Ni..... | 16 |
| 4. ZAKLJUČAK | 19 |
| 5. DODATAK..... | 20 |
| 6. POPIS LITERATURE | 21 |

1. UVOD

1.1. UGLJIKOHIDRATI

Ugljikohidrati predstavljaju jednu od važnih skupina organskih spojeva koji se mogu naći u prirodi. Nalaze se u svim dijelovima stanice kao strukturni i kao funkcionalni sastojci. Ugljikohidrati čine dio strukture nukleinskih kiselina, RNA i DNA, a oni su također i šećeri koji predstavljaju skladište energije dobivene od sunca procesom fotosinteze. Ugljikohidrati su spojevi kojima je molekulska formula $C_m(H_2O)_n$, pa su prema tome hidrati ugljika.

Šećeri koji se također zovu i saharidi, općenito se smatraju tipičnim ugljikohidratima. Monosaharidi su ugljikohidrati koji obično imaju tri do devet ugljikovih atoma. Povezivanjem dvaju ili više monosaharida kisikovim mostovima nastaju oligosaharidi (obično 2-10 monosaharidnih jedinica) i polisaharidi.[1] Monosaharidi su najjednostavniji šećeri, a po svojoj građi pripadaju polihidroksialdehidima $H-(CHOH)_n-CHO$ ili polihidroksiketonima $H-(CHOH)_n-CO-(CHOH)_m-H$. Općenito izraz "monosaharid" označava zasebnu jedinicu koja nije glikozidno vezana s drugim takvim jedinicama. Izraz uključuje aldoze, dialdoze, aldoketoze, ketoze i diketoze, kao i deoksi-šećere i amino-šećere, i njihove derivate, pod uvjetom da osnovni spoj ima karbonilnu skupinu. D-riboza je aldopentoza koja ulazi u sastav RNA, a D arabinoza (2-epimer riboze) i D ksiloza (3-epimer riboze) su osnovne monosaharidne jedinice biljnih polisaharida.

1.2. KOMPLEKSNI SPOJEVI S UGLJIKOHIDRATIMA

Kompleksni spojevi građeni su od složenih iona ili molekula koje nazivamo kompleksima, nazivaju se još koordinacijski spojevi. Prema teoriji koordinacije atomi, posebno atomi metala, premda su već ušli u kemijski spoj, mogu vezati ili koordinirati atome, ione ili molekule u određenom broju i prostornom razmještanju te tako tvore kompleksne spojeve. Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi vezani za njega vezani sporednom valencijom su atomi ligandi. Veza u kompleksu nastaje podjelom para elektrona atoma donora s atomom akceptorom te je veza ili pretežno ionska ili pretežno kovalentna. Razmještanje liganda određeno je hibridnim orbitalama centralnog atoma.

Osnova suvremene teorije koordinacije je teorija kristalnog polja. Po toj teoriji stanje valentnih elektrona u kompleksu određeno je elektrostatskim poljem koje čine ioni koordinirani oko centralnog iona. To polje, slično onome u ionskoj kristalnoj rešetki, već prema svojoj jakosti i simetriji, uklanja degeneraciju elektronskih stanja centralnog iona i daje elektronske nivoe

karakteristične za komplekse. Koordinacijska sposobnost centralnog atoma mjeri se brojem atoma vezanih neposredno za centralni atom u kompleksu i naziva se koordinacijski broj. On ovisi o prirodi centralnog iona; u prvom redu o njegovoj elektronskoj konfiguraciji, a u drugome o njegovoj veličini. Najčešći koordinacijski brojevi su 4 ili 6, ali su isto tako mogući i 2,3,5,7 i 8. Isti metal obično se javlja u više koordinacijskih brojeva, uglavnom u ovisnosti o ligandu, a broj liganda u kompleksu ovisi o koordinacijskoj sposobnosti liganda. Višeatomni ligandi mogu se vezati za centralni atom ne samo s jednim, nego i s dva, tri ili više svojih atoma. Glavnoj valenciji odgovara oksidacijski stupanj centralnog atoma, npr. kobalt u stanju Co^{3+} ima glavnu valenciju tri, a sporednu šest. Kompleksni spoj nastaje kao rezultat tendencije metala da zasiti obje valencije, i glavnu i sporednu.^[3]

Stvaranje kompleksa s ugljikohidratima, točnije šećerima, moguće je s njihovim funkcionalnim skupinama kao što su hidroksilna i aldehidna skupina, a to je dokazao Giselle Cerchiaro i suradnici u svojem radu.^[5]

1.2.1. KOORDINACIJA ZA BAKAR, CINK, KOBALT I NIKAL

Bakrov(II)-ion pravi komplekse s planarnom koordinacijom, ali su u većini tih kompleksa još dva liganda, s jedne i druge strane kvadrata. Ta dva liganda su ili dalje (uglavnom) ili bliže ionu bakra od ona četiri u kvadratu, pa je koordinacijski poliedar izduženi ili spljošteni oktaedar. Dopunski ligandi potječu iz otopine ili iz koordinacijske sfere susjednog kompleksa. Na taj način je koordinacija oko bakrova(II)-iona jako ovisna o prirodi liganda i može se opisati približno s koordinacijskim brojem 4, 4+2, 2+4 i vrlo rijetko 6. Koordinacijski broj šest se javlja uglavnom u oktaedru kao koordinacijskom poliedru, ali su poznati o kompleksi s koordinacijom u trigonskoj prizmi.

Cink može tvoriti oktaedarsku koordinaciju, ali je više sklon tetraedarskoj koordinaciji.

Kobalt (II) pravi kvadratne komplekse s izduženom oktaedarskom koordinacijom. Ioni kobalta s konfiguracijom d^6 sparuju svoje elektrone i nastaju tri para elektrona, bez ijednog nesparenog elektrona pa kompleksni spojevi koji sadrže takve ione su dijamagnetični; dok ioni koji imaju konfiguraciju d^7 prave oktaedarske komplekse.^[3]

Različito od planarnih, koji su dijamagnetični, tetraedarski i oktaedarski kompleksi nikla (II) su paramagnetični. Općenito, crvena, narančasta i smeđa boja su karakteristične za nikal (II)-komplekse kvadratne koordinacije.

1.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja od molekula istraživane tvari. Pri tome se apsorpcijom zračenja u infracrvenom području elektromagnetskog spektra pobuđuju molekulske vibracije i molekulske rotacije. Infracrveno zračenje ili infracrvena svjetlost (lat. infra = "ispod"; kratica IR od eng. infrared) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama većim od valne duljine vidljive crvene svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova. To je raspon od približno 2000 nm do 2500 nm.

Mnoge funkcionalne skupine organskih molekula pokazuju karakteristične vrpce koje se pojavljuju u određenim područjima IR spektra. Te molekulske vibracije u velikoj su mjeri lokalizirane na funkcionalne skupine i ne obuhvaćaju ostatak molekule, pa se te funkcionalne skupine mogu identificirati putem svoje apsorpcijske vrpce.

Točnijim razmatranjem položaja i intenziteta neke vrpce, kao i uzimanjem u obzir ostalih područja spektra može se često provesti vrlo detaljna asignacija prepoznate strukturne skupine. Tako se npr. mogu naći razlike između ketona, kiseline, estera i aldehida. Položaj i intezitet apsorpcijskih vrpce neke čiste tvari izuzetno su specifični. Time se IR spektar može koristiti kao visoko karakteristično svojstvo za identifikaciju, kao što to je to otisak prsta kod ljudi. Snagu IR spektroskopije nalazimo u određivanju funkcijskih skupina i identifikaciji čistih tvari. ^[2]

1.3.1. RAD SPEKTROFOTOMETRA

Postavi li se uzorak u infracrveni spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Tipični infracrveni spektrofotometar bilježi područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka. Veličina koja je srodna i proporcionalna frekvenciji naziva se valni broj, a izražava se recipročnim centimetrom (cm^{-1}). Slobodni atomi ne emitiraju infracrveno zračenje. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji. Kako svaka

molekula ima različiti infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija koristi se pri identifikaciji tvari. Kako je toplinska energija molekula veća od energije vibracija, infracrveno zračenje emitiraju objekti zahvaljujući svojoj toplinskoj energiji. Valna duljina emitiranog zračenja ovisi o temperaturi prema zakonu crnog tijela. ^[4]

Pojedina skupina (veza) apsorbira (kvantizirano) zračenje one frekvencije koja odgovara frekvenciji njezine vibracije. Način vibracije ovisi o vrsti veze i o okolini, a vibracije mogu biti:

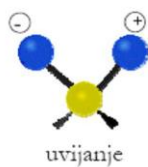
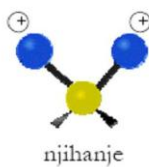
a) istežanje veza,



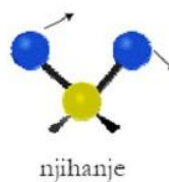
Slika 1. Simetrično i antisimetrično istežanje veza

b) deformacija kuteva (svijanje veza)

NERAVNINSKA:



RAVNINSKA:



Slika 2. Neravninska i ravninska deformacija kuteva

Položaj λ_{\max} određenih tipova veze s obzirom na porast jakosti veze:

jednostruka < dvostruka < trostruka, signali istežanja C-veza su u sljedećim područjima:

| | |
|--------------------|-------------|
| C–C, C–O, C–N | 1300 – 800 |
| C=C, C=O, C=N, N=O | 900 - 2000 |
| CRC, CRN | 2300 - 2000 |
| C–H, O–H, N–H | 3800 - 2700 |

“Otisak prsta” (fingerprint):

- a)* područje funkcijskih skupina - $3600-1250\text{ cm}^{-1}$
- b)* područje otiska prsta – $1200-700\text{ cm}^{-1}$

1.3.2. PRIMJENA IR SPEKTROSKOPIJE

Infracrveno zračenje ima široku primjenu. Vojska ga koristi za aktivno otkrivanje ciljeva u mraku. Termalno infracrveno zračenje koje emitiraju sva tijela ovisno o svojoj temperaturi koristi se za pasivni nadzor prostora (alarmni uređaji), otkrivanje požara i u medicini. Blisko se infracrveno zračenje koristi u slobodnom prostoru za daljinsko upravljanje i komunikacije malog dometa, a kada ga se usmjeri pomoću svjetlovoda, omogućuje vrlo brzi prijenos podataka i na veće udaljenosti. U astronomiji se koristi za otkrivanje objekata koji ne emitiraju vidljivu svjetlost ili je ona blokirana oblacima plina i prašine. ^[4]

1.4. SCHIFFOVE BAZE

Schiffove baze nastaju kondenzacijom primarnih amina s aldehidima ili ketonima, koje imaju dvostruku vezu ugljik-dušik. Atom dušika je vezan na arilnu ili alkilnu skupinu. Opća formula im je $RR'C=N-R''$, gdje R, R' i R'' mogu biti različito supstituirani alkili, arili, cikloalkili ili heterociklički radikali. Lanac na dušiku čini Schiffovu bazu stabilnim iminom.

Reakcija nastajanja imana je adicijsko-eliminacijskog tipa i teče u dva stupnja. Prvo dolazi do adicije amina na karbonil pri čemu nastaje međuprodukt koji u drugom stupnju podliježe dehidraciji. Brzina ove reakcije ovisi o pH području jer je gubitak vode određujući korak te o njemu ovisi brzina reakcije nastajanja imina. Smanjenjem kiselosti ($pH > 5$) smanjuje se i brzina, povećanjem kiselosti ($pH < 3$) brzina reakcije se također smanjuje što nam govori da je optimalno pH područje od 3-5 kada je brzina najveća. ^[6]

Schiffove baze pokazuju jako dobre koordinacijske sposobnosti te je to svojstvo iskorišteno u sintezi kompleksa s prijelaznim metalima, a ujedno su i ligandi izvrsnih donorskih sposobnosti. Schiffove baze dolaze u obliku krutina ili uljnih supstanci te su slabe baze. Nisu topljive u vodi, ali se dobro otapaju u organskim otapalima.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVLJENI SPOJEVI

2.1.1. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)BAKAR(II)

Za sintezu $(\text{ksi-antr})_2\text{Cu}$ korišteni su isti molovi antranilne kiseline i ksiloze (5 mmol), 2mmola bakrova acetata, 20ml etanola te 3-4 kapi trietilamina. Etanol je otapalo, a trietilamin je katalizator. Jedan sat refluksiraju se antranilna kiselina, ksiloza i etanol, zatim se dodaje zasićena otopina bakrova acetata. Dodatkom bakrova acetata reakcijska smjesa mijenja boju iz žutosmeđe u zelenu otopinu te nastaje talog. Nastavi se sa refluksiranjem dok se ne izdvoje kristali. Dobiveni kristali su tamnosmeđe boje. Iskorištenje reakcije je 35,52%.

2.1.2. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)CINK(II)

Za sintezu $(\text{ksi-antr})_2\text{Zn}$ korišteni su isti molovi antranilne kiseline i ksiloze (5 mmol), 2mmola cinkova acetata, 20ml etanola te 3-4 kapi trietilamina. Jedan sat refluksiraju se antranilna kiselina, ksiloza i etanol, zatim se dodaje zasićena otopina cinkova acetata. Dodatkom cinkova acetata reakcijska smjesa mijenja boju iz žutosmeđe u narančastosmeđu. Nastavi sa refluksiranjem dok se ne izdvoje kristali. Dobiveni kristali su crvenosmeđe boje. Iskorištenje reakcije je 23,03%.

2.1.3. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)KOBALT(II)

Za sintezu $(\text{ksi-antr})_2\text{Co}$ korišteni su isti molovi antranilne kiseline i ksiloze (5 mmol), 2mmola kobaltova (II) klorida heksahidrata, 20ml etanola te 3-4 kapi trietilamina. Jedan sat refluksiraju se antranilna kiselina, ksiloza i etanol, zatim se dodaje zasićena otopina kobaltova

klorida. Dodatkom kobaltova klorida reakcijska smjesa mijenja boju iz žutosmeđe u crvenosmeđu. Nastavi sa refluksiranjem dok se ne izdvoje kristali. Dobiveni kristali su smeđe boje. Iskorištenje reakcije je 51,29%.

2.1.4. SINTEZA KOMPLEKSA BIS(N-D-KSILOZA-IMINO-ANTRANILAT)NIKAL(II)

Za sintezu $(\text{ksi-antr})_2\text{Ni}$ korišteni su isti molovi antranilne kiseline i ksiloze (5 mmol), 2mmola niklova (II) acetata, 20ml etanola te 3-4 kapi trietilamina. Jedan sat refluksiraju se antranilna kiselina, ksiloza i etanol, zatim se dodaje zasićena otopina niklova acetata. Dodatkom niklova acetata reakcijska smjesa mijenja boju iz žutosmeđe u tamnosmeđu. Nastavi sa refluksiranjem dok se ne izdvoje kristali. Dobiveni kristali su crvenosmeđe boje. Iskorištenje reakcije je 33,15%.

Vakuom filtriranjem se odfiltriraju dobiveni kristali i ostave sušiti na zraku. Dobiveni kristali su kompleksni spojevi iz reda Schiffovih baza koji su analizirani infracrvenom spektroskopijom.

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} , tehnikom KBr pastile. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

Tablica 1. Popis korištenih tvari u sintezi

| | |
|-------------|--|
| Šećer | D-ksiloza |
| Otapalo | Etanol |
| Katalizator | Trietilamin |
| Amin | Antranilna kiselina |
| Soli | Bakrov acetat, cinkov acetat i kobaltov(II) klorid heksahidrat, niklov (II) acetat |

2.2. TEHNIKA PREŠANJA KBr PASTILA

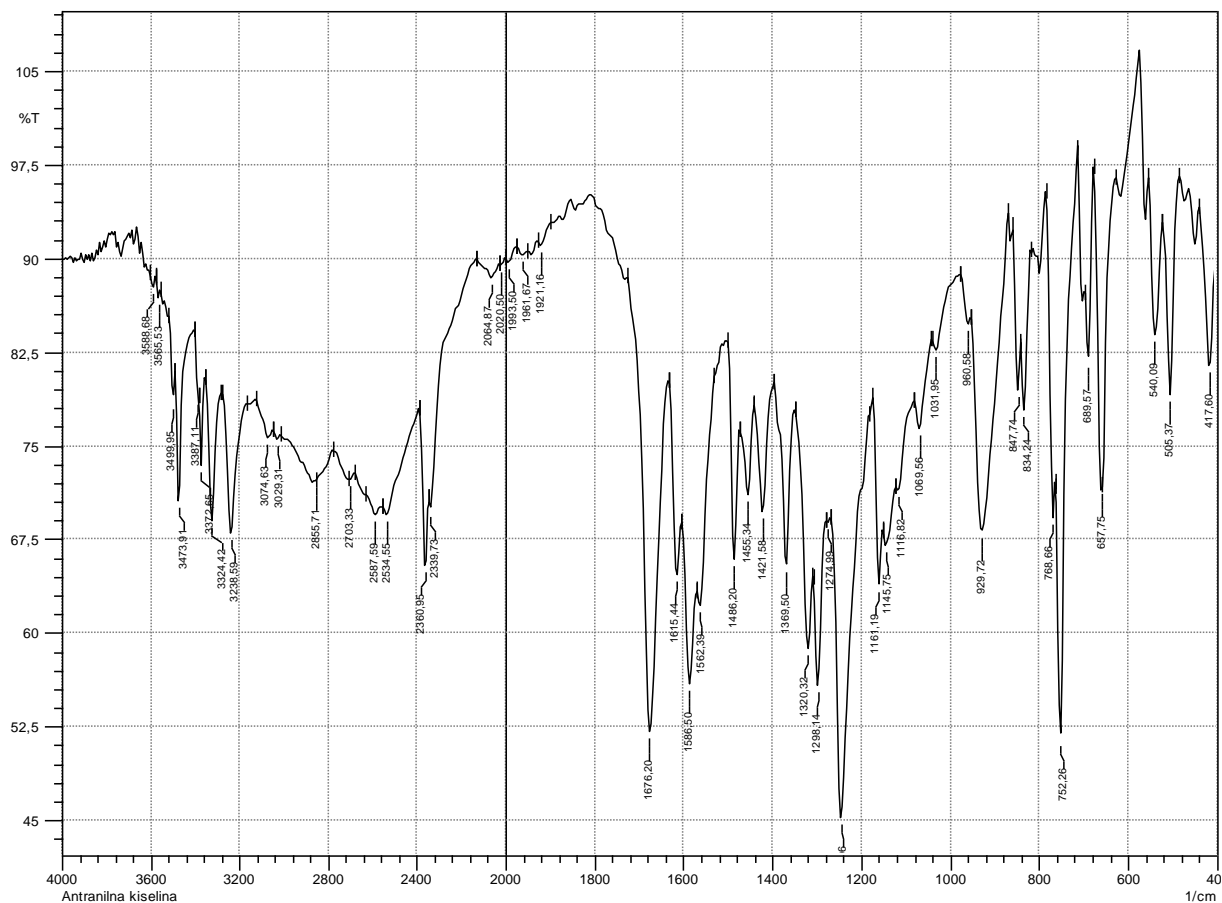
Alkalijevi halogenidi pokazuju svojstvo hladnog taljenja pod tlakom od oko 0,7 do 1,0GPa. Pri tome tlaku materijal se cijedi i preoblikuje u prozirnu tabletu sličnu kristalu. Najviše se upotrebljava kalijev bromid koji je propusan do valnog broja 400 cm^{-1} . Tehnika prešanja KBr pastila izvanredno je pogodna kod kvalitativnih mjerenja na dostatno krkim, tvrdim tvarima koje se mogu pretvoriti u prah. Kalijev bromid je poznat po svojoj higroskopičnosti, posebno onda kada se zbog izrade pastila fino samelje i kada je zbog toga površina osobito velika. Vlaga koja se hvata vodi, kako do nepoželjenih vrpca kod otprilike 3450 i 1640 cm^{-1} , tako i do opadanja podloge, odnosno bazne linije iznad 1000 cm^{-1} .

Uzorak kompleksa za snimanje priredi se miješanjem s KBr i prešanjem pastila tako da se u malom ahatnom tarioniku samelje 0,5 do 1,5 mg uzorka i, nakon dodavanja 200-300mg KBr praška dalje se mrvi dok se potpuno ne izmješa s njim. Tako priređena smjesa se prebaci u sastavljen kalup i nakon što se prašak ravnomjerno rasporedi, postavi se u hidrauličku prešu te se preša na odgovarajućem tlaku. Nakon prešanja kalup se mora pažljivo očistiti jer ostaci KBr praška ubrzo postanu vlažni i jako korozivni.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. IR SPEKTRI

3.1.1. IR SPEKTAR ANTRANILNE KISELINE



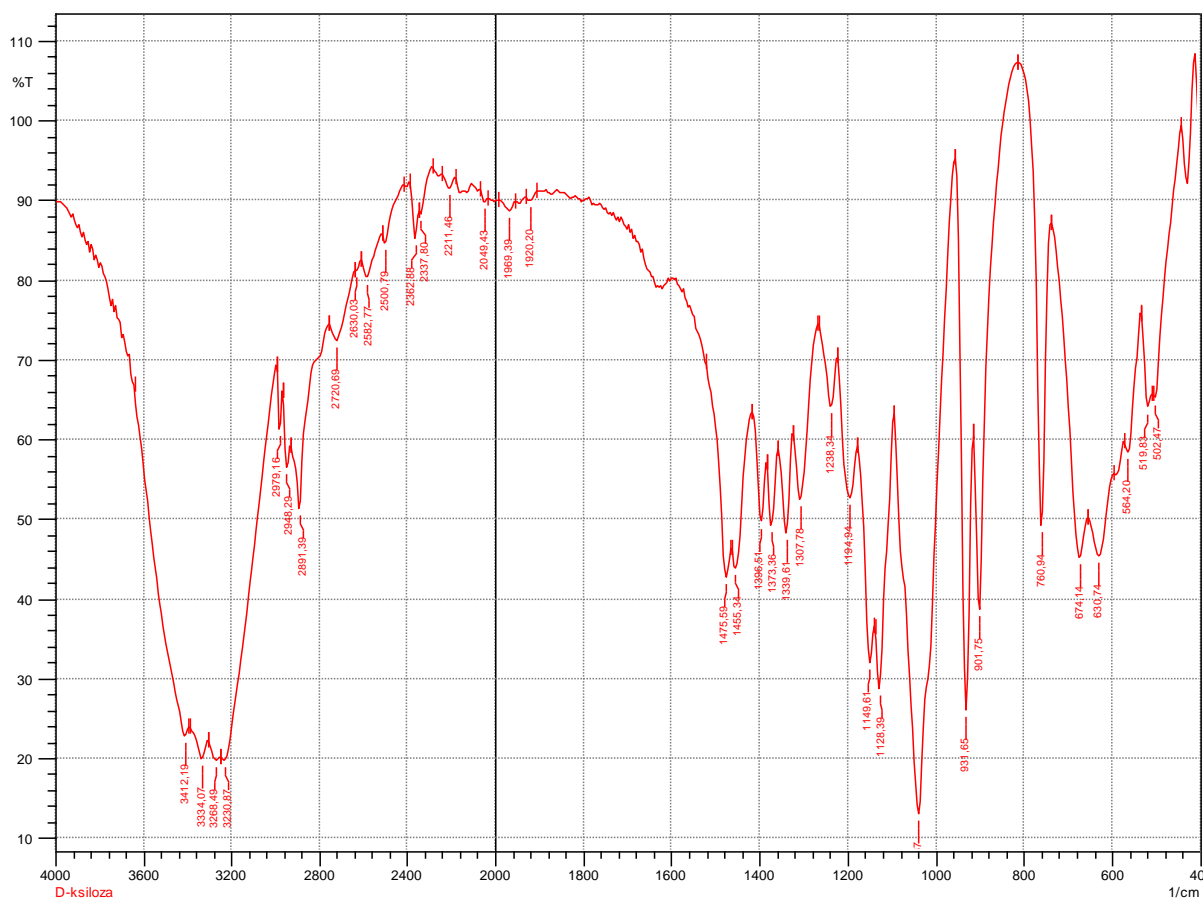
Slika 3. IR spektar antranilne kiseline

Tablica 2. Karakteristične vrpce u IR spektru za antranilnu kiselinu

| Svojeviti signal (cm^{-1}) | Opis istežanja ili deformacije |
|---------------------------------------|---|
| 3500-3473 | ν (N – H) |
| 2020-2000 | ν (C_{Ar} – H_{Ar}) |
| 1676 | ν (O – H) |
| 1586 | ν (C = C) |
| 1246 | ν (C = O) |
| 752 | o- sup |

IR spektroskopskom analizom antranilne kiseline ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanja amino skupine u rasponu od 3500-3473 cm^{-1} , benzenov otisak prsta u rasponu 2000-2020 cm^{-1} , istežanje hidroskine skupine na 1676 cm^{-1} , na 1246 cm^{-1} je istežanje karboksine skupine te apsorbanacija na 752 cm^{-1} nam ukazuje na orto- supstituciju benzenskog prstena.

3.1.2. IR SPEKTAR D-KSILOZE



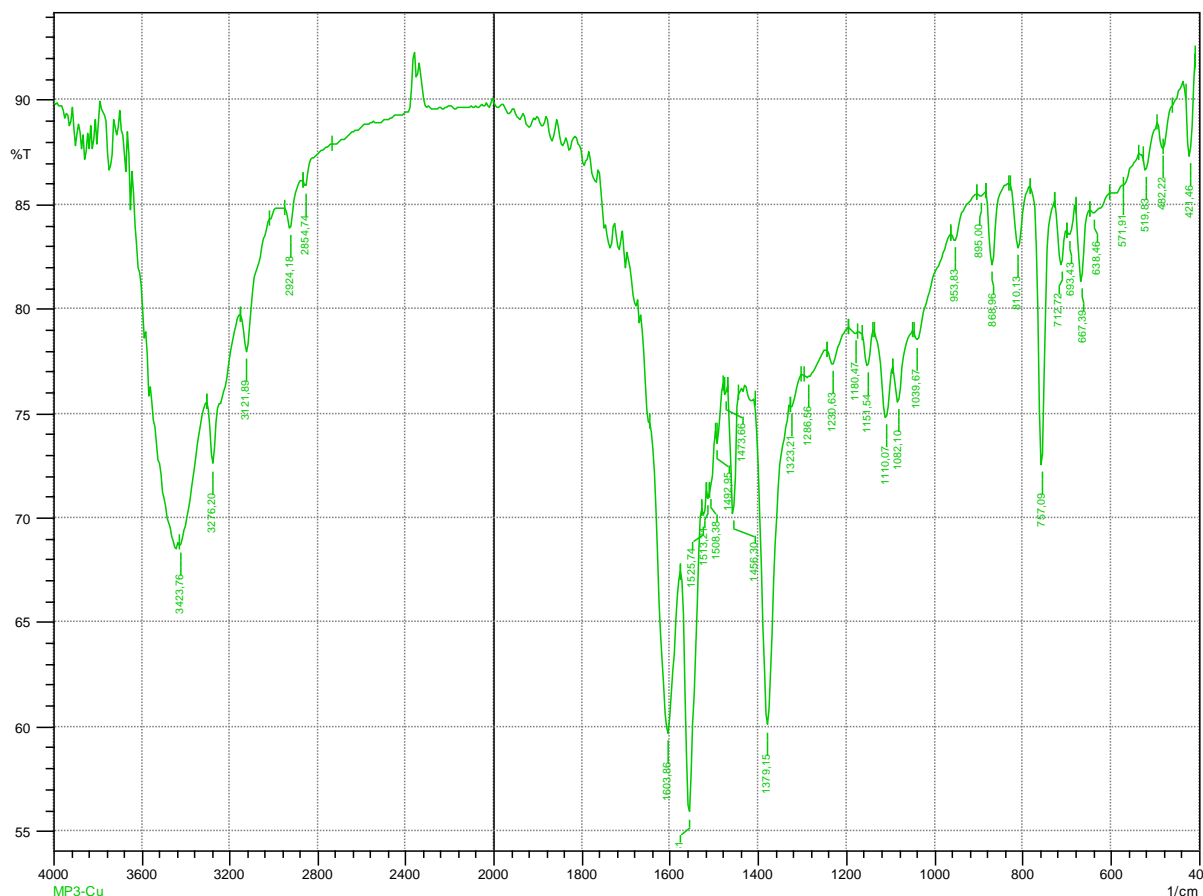
Slika 4. IR spektar D- ksiloze

Tablica 3. Karakteristične vrpce u IR spektru za D- ksilozu

| Svojeviti signal (cm^{-1}) | Opis istežanja ili deformacije |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| 3412-3230 | ν (O – H) |
| 2980-2896 | ν (C – H) zibanja |
| 1455 | ν (C – H) |
| 1039 | ν (C – O) |

IR spektroskopskom analizom D- ksiloze ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanje hidroksilne skupine u rasponu od 3412-3230 cm^{-1} , CH_2 zibanja u rasponu od 2980-2896 cm^{-1} , istežanje CH_2 na 1455 cm^{-1} i istežanje C – O veze na 1039 cm^{-1} .

3.1.3. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr)₂Cu



Slika 5. IR spektar kompleksa (ksi-antr)₂Cu

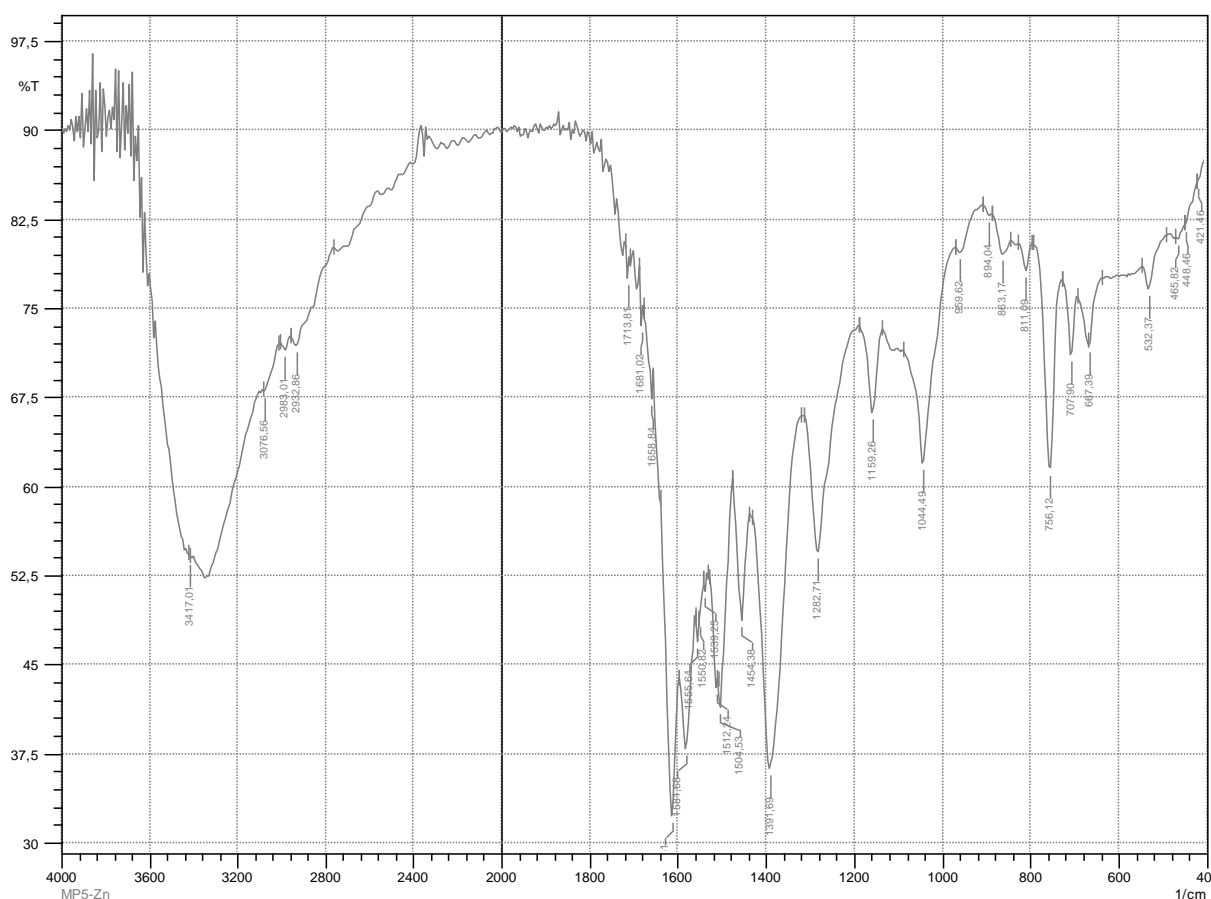
Tablica 4. Karakteristične vrpce u IR spektru za kompleks (ksi-antr)₂Cu

| Svojeviti signal (cm^{-1}) | Opis istežanja ili deformacije |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| 3423 | ν (O – H) |
| 1603 | ν (C = N) |
| 1556 | ν (C = O) |

| | |
|------|--|
| 1540 | $\nu(\text{C}_{\text{Ar}} - \text{H}_{\text{Ar}})$ |
| 1379 | $\nu(\text{C} - \text{O} - \text{H})$ |
| 757 | o- sup |
| 619 | $\nu(\text{Cu} - \text{O})$ |

IR spektroskopskom analizom kompleksa $(\text{ksi-antr})_2\text{Cu}$ ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanje OH- skupine na 3423 cm^{-1} , istežanje $\text{C} = \text{N}$ veze na 1603 cm^{-1} , istežanje karboksilne grupe na 1556 cm^{-1} , na 1540 cm^{-1} su vibracije benzenskog prstena, na 1379 cm^{-1} je deformacija $\text{C} - \text{O} - \text{H}$, orto- supstitucija benzenskog prstena na 757 cm^{-1} i na 619 cm^{-1} istežanje metalne veze između bakra i kisika.

3.1.4. IR SPEKTAR KOMPLEKSA $(\text{ksi-antr})_2\text{Zn}$



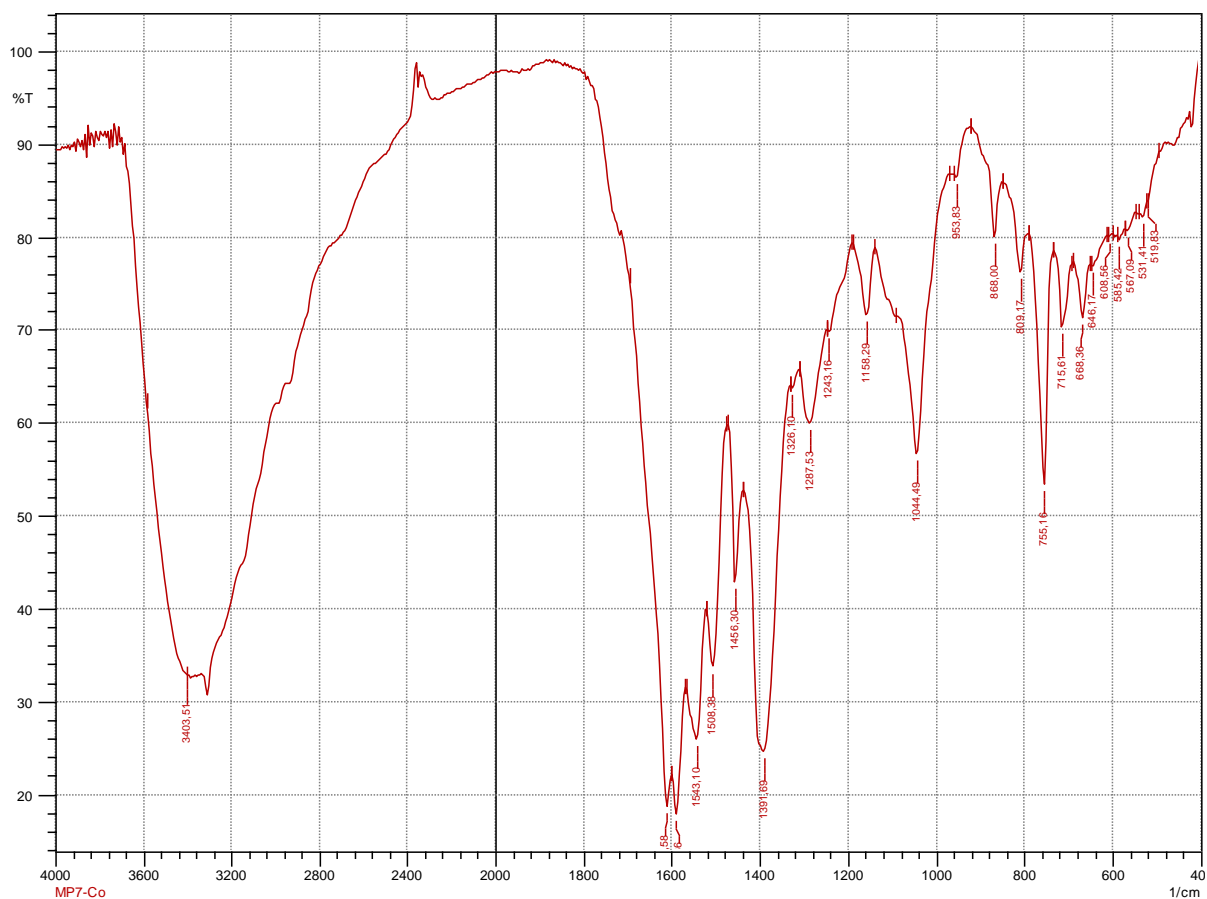
Slika 6. IR spektar kompleksa $(\text{ksi-antr})_2\text{Zn}$

Tablica 5. Karakteristične vrpce u IR spektru za kompleks (ksi-antr)₂Zn

| Svojtveni signal (cm ⁻¹) | Opis istežanja ili deformacije |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| 3417 | v (O – H) |
| 1613 | v (C = N) |
| 1581 | v (C = O) |
| 1391 | v (C – O – H) |
| 756 | o- sup |
| 532 | v (Zn – O) |

IR spektroskopskom analizom kompleksa (ksi-antr)₂Zn ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanje OH- skupine na 3417 cm⁻¹, istežanje C = N veze na 1613 cm⁻¹, istežanje karboksilne grupe na 1581 cm⁻¹, na 1391 cm⁻¹ je deformacija C – O – H, orto- supstitucija benzenskog prstena na 756 cm⁻¹ i na 532 cm⁻¹ istežanje metalne veze između cinka i kisika.

3.1.5. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr)₂Co



Slika 7. IR spektar kompleksa (ksi-antr)₂Co

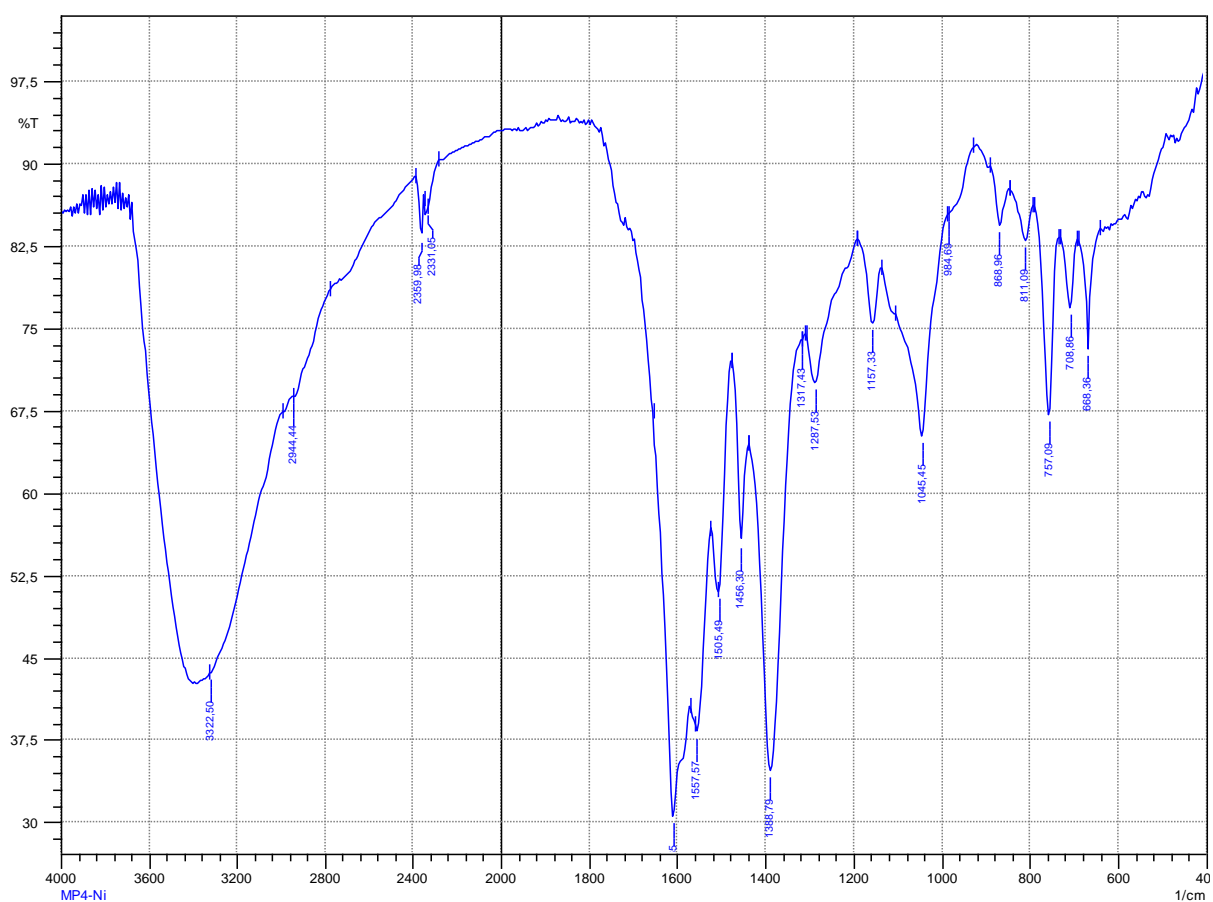
Tablica 6. Karakteristične vrpce u IR spektru za kompleks (ksi-antr)₂Co

| Svojeviti signal (cm ⁻¹) | Opis istežanja ili deformacije |
|--------------------------------------|--|
| 3403 | ν (O – H) |
| 1611 | ν (C = N) |
| 1580 | ν (C = O) |
| 1543 | ν (C _{Ar} – H _{Ar}) |
| 1391 | ν (C – O – H) |
| 1044 | ν (C – O) |

| | |
|-----|----------------|
| 755 | o- sup |
| 678 | ν (Co – O) |

IR spektroskopskom analizom kompleksa (ksi-antr)₂Co ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanje OH- skupine na 3403 cm⁻¹, istežanje C = N veze na 1611 cm⁻¹, istežanje karboksilne grupe na 1580 cm⁻¹, na 1543 cm⁻¹ su vibracije benzenskog prstena, na 1391 cm⁻¹ je deformacija C – O – H, istežanje C – O veze na 1044 cm⁻¹, orto- supstitucija benzenskog prstena na 755 cm⁻¹ i na 678 cm⁻¹ istežanje metalne veze između kobalta i kisika.

3.1.6. IR SPEKTAR KOMPLEKSA (ksi-antr)₂Ni



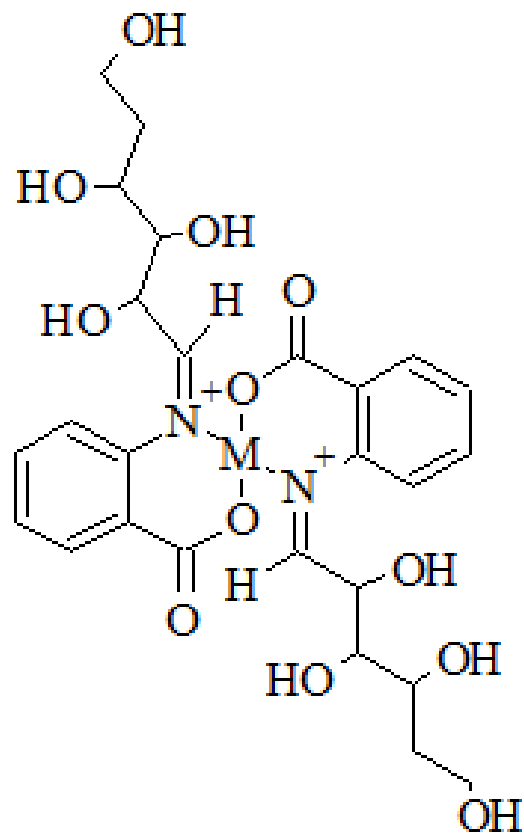
Slika 7. IR spektar kompleksa (ksi-antr)₂Ni

Tablica 6. Karakteristične vrpce u IR spektru za kompleks (ksi-antr)₂Ni

| Svojstveni signal (cm ⁻¹) | Opis istežanja ili deformacije |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| 3322 | v (O – H) |
| 1609 | v (C = N) |
| 1557 | v (C = O) |
| 1388 | v (C – O – H) |
| 757 | o- sup |
| 668 | v (Ni – O) |

IR spektroskopskom analizom kompleksa (ksi-antr)₂Ni ustanovljene su karakteristične vrpce: istežanje OH- skupine na 3322 cm⁻¹, istežanje C = N veze na 1609 cm⁻¹, istežanje karboksilne grupe na 1557 cm⁻¹, na 1388 cm⁻¹ je deformacija C – O – H, orto- supstitucija benzenskog prstena na 757 cm⁻¹ i na 668 cm⁻¹ istežanje metalne veze između nikla i kisika.

Uočeni pomak vibracije karboksilne skupine ukazuje na koordinaciju metala, 1676 cm⁻¹ u slobodnoj antranilnoj kiselini i oko 1550 cm⁻¹ u kompleksima. Kondenzacijskim reakcijama nestaje vibracija NH₂ skupine iz antranilne kiseline te su postojane vibracije OH skupine iz D- ksiloze.



Slika 8. Struktura kompleksa (M=Cu, Zn, Co ili Ni)

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazane su dobivene sinteze kompleksnih spojeva s ugljikohidratima koje se temelje na Schiffovim bazama. Prijelazni metali koji su korišteni u sintezi su cink, bakar, kobalt i nikel, a rezultati su obrađeni infracrvenom spektroskopijom.

Schiffove baze pokazuju jako dobre koordinacijske sposobnosti te je to svojstvo iskorišteno u sintezi kompleksnih spojeva s prijelaznim metalima. Stvaranje kompleksnih spojeva s ugljikohidratima, odnosno šećerima, moguća su s njihovim funkcionalnim skupinama.

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1} , tehnikom KBr pastile.

Analizom IR spektara kompleksnih spojeva utvrđeno je da nema više amino skupine te da se je formirala imino skupina tj. Schiffova baza. Orto- supstitucija se nalazi u svakom sintetiziranom kompleksu, a da je nema D- ksiloza bi se drukčije vezala u kompleksu. Reakcijama bez prisustva metala nije sintetiziran produkt, tj. Schiffova baza jer nije došlo do izdvajanja kristala. Pretpostavlja se da bi bilo moguće taj produkt izolirati uz izdvajanje metala dobivenih kompleksa.

5. DODATAK

Tablica 7. Popis kratica kompleksnih spojeva

| Kratica | Ime kompleksnog spoja |
|--------------------------------|---|
| $(\text{ksi-antr})_2\text{Cu}$ | bis(N-D-ksiloza- imino- antranilat)bakar(II) |
| $(\text{ksi-antr})_2\text{Zn}$ | bis(N-D-ksiloza- imino- antranilat)cink(II) |
| $(\text{ksi-antr})_2\text{Co}$ | bis(N-D-ksiloza- imino- antranilat)kobalt(II) |
| $(\text{ksi-antr})_2\text{Ni}$ | bis(N-D-ksiloza- imino- antranilat)nikal(II) |

6. POPIS LITERATURE

- [1] S.H. Pine, J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
- [2] H.Günzler, H.U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
- [3] D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
- [4] Z.Hranjak-Murgić, A.Ptiček, *Karakterizacija materijala - Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*, Zagreb, 2007.
- [5] G. Cerchiaro, A. C. Sant Ana, M.L. Arruda Temperini, A. M. da Costa Ferreira: *Investigations of different carbohydrate anomers in copper(II) complexes with d-glucose, d-fructose, and d-galactose by Raman and EPR spectroscopy*, Carbohydrate Research. 2005 340(15). p.2352
- [6] Mladen Rutalj (1998.) *Termička, spektroskopska i rendgenska istraživanja salicilaldiaminskih kompleksa s bakrom i niklom*, Diplomski rad, Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet