Priprava i karakterizacija kompleksnih spojeva s makrocikličkim Schiffovim bazama

Ivić, Marko

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:674040

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Marko Ivić

Priprava i karakterizacija kompleksnih spojeva s makrocikličkim Schiffovim bazama

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, 2013.

Sažetak

Ovaj rad opisuje sintezu dviju Schiffovih baza. Jedna baza je dobivena iz dialdehida 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]-benzaldehida i *m*-fenilendiamina, dok je druga dobivena iz drugog aldehida 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]-benzaldehida i istog diamina *m*-fenildiamina. Dobivene Schiffove baze su korištene u reakcijama sa solima prijelaznih metala: srebrovim (I) nitratom i živinim (II) nitratom monohidratom. Analiza baza izvršila se IR-spektroskopijom, a analiza kompleksa izvršila se IR-spektroskopijom i termičkom analizom (TGA-DSC). Analizom produkata koji su nastali reakcijom Schiffovih baza s anorganskim solima: srebrovim (I) nitratom i živinim (II) nitratom monohidratom, uočen je nastanak kompleksnih spojeva sa makrocikličkim Schiffovim bazama.

Ključne riječi: kompleksni spojevi, Schiffove baze, makrociklički spojevi, IR analiza, termička analiza

Abstract

This work describes the synthesis of two Schiff bases. One of the bases is derived from dialdehyde (2-[5-(2-formylphenoxy)pentoxy]-benzaldehyde and *m*-phenylenediamine, while another base is derived from 2-[4-(2-formylphenoxy)butoxy]-benzaldehyde) and from same diamine *m*-phenylenediamine. Obtained Schiff bases were used ih reactions with salts of transition metals: silver (I) nitrate and mercury (II) nitrate monohydrate. Analysis of the bases was made with the IR spectroscopy and analysis of complex compounds was made with the IR spectroscopy and thermal analysis (TGA-DSC). Analysis of products that were synthesized in the reaction between the Schiff bases and inorganic salts: silver (I) nitrate and mercury (II) nitrate monohydrate shows that complex compounds with macrocyclic Schiff bases are derived.

Keywords: complex compounds, Schiff bases, macrocyclic compounds, IR analysis, thermal analysis

Sadržaj

1. Uvod....5
2. Literaturni pregled....6
2.1. Schiffove baze....6
2.1.1. Mehanizam sinteze Schiffovih baza....7
2.2. Makrociklički spojevi....8
2.3. Makrocikličke Schiffove baze....9
2.4. IR spektroskopija....10
2.5. Termička analiza....11
3. Eksperimentalni dio....12
3.1. Sinteza spojeva....12
3.1.1. Sinteza Schiffove baze m-DIAL1....12
3.1.2. Sinteza Schiffove baze m-DIAL2....13
3.1.3. Sinteza kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL1)....13
3.1.4. Sinteza kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL2)....13
3.1.5. Sinteza kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1)....14
3.1.6. Sinteza kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL2)....14
3.2. IR spektroskopska analiza....14
3.3. Termička analiza....14
4. Rezultati eksperimentalnog rada....15
4.1. Rezultati IR spektroskopske analize Schiffovih baza....15
4.2. Rezultati IR spektroskopske analize kompleksnih spojeva....16
4.3. Rezultati termičke analize kompleksnih spojeva....18
5. Diskusija rezultata....19
5.1. Schiffova baza m-DIAL1....19
5.1.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize....19
5.2. Schiffova baze m-DIAL2....20
5.2.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize....20
5.3. Kompleks $AgNO_3$(m-DIAL1)....21
5.3.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize....21
5.3.2. Diskusija rezultata termičke analize....21
5.4. Kompleks $AgNO_3$(m-DIAL2)....22
5.4.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize....22
5.4.2. Diskusija rezultata termičke analize....22
5.5. Kompleks $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1)....23
5.5.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize....23
5.6. Kompleks $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1)....23
5.6.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize....23
6. Zaključak....24
7. Literatura....25

1. Uvod

Razvojem znanosti i tehnologije sve više se otkriva novih stvari, u sve kraćem vremenu. Razlog je u tome što se međusobno kombiniraju pronalasci i dostignuća iz mnogih grana znanosti. Tako je i u kemiji. Anorganske tvari imaju značajnu ulogu u nekim organskim sintezama i to prvenstveno kao katalizatori. Također vrijedi i obrnuta situacija. Mnogi organski spojevi služe kao reaktanti u dobivanju anorganskih kompleksnih spojeva, to jest najčešće služe kao ligandi pri kompleksiranju. Ti spojevi u svome sastavu imaju atome (kisik, dušik i sumpor) koji posjeduju slobodne nepodjeljene elektronske parove, koji su ključni u nastajanju kompleksnih spojeva jer koordiniraju s centralnim metalnim kationom. Vrsta liganda, odnosno broj i tip elektron donorskih grupa, određuje kakav će kompleksni spoj nastati.

Cilj ovoga rada je sintetizirati organski spoj koji će biti korišten kao ligand u kompleksiranju s ionima prijelaznih metala. Organski spoj je Schiffova baza koja u svome sastavu kao elektron donorsku skupinu ima atom dušika. Sintetizirane su dvije Schiffove baze. Prva baza (m-DIAL1) je dobivena reakcijom nukleofilne adicije atoma dušika iz primarnog amina *m*-fenildiamina na karbonilni ugljik dialdehida 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida, dok je druga baza (m-DIAL2) dobivena iz drugog dialdehida 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]-benzaldehida i istog diamina *m*-fenilendiamina. Dobivene baze su korištene za kompleksaciju sa solima prijelaznih metala: srebrovim (I) nitratom i živinim (II) nitratom monohidratom. Svojstva dobivenih baza i kompleksa pokazana su termičkom analizom i IR-spektroskopijom.

2. Literaturni pregled

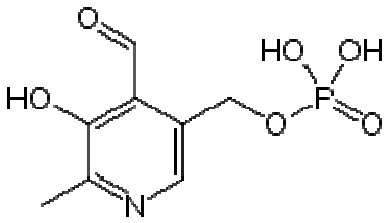
2.1. Schiffove baze

Imini ili Schiffove baze su organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju dvostruku vezu između jednog ugljikovog i jednog dušikovog atoma. Schiffove baze nastaju adicijom nukleofila, to jest primarnog amina, na karbonilni ugljik aldehida ili ketona (Slika 1.). Baze dobivene iz aldehida nastaju lakše od baza dobivenih iz ketona jer su aldehidi manje sterički zaklonjeni, a općenito su reaktivniji od ketona.



Slika 1. ***a*** *-Opća formula Schiffove baze nastale iz aldehida,* ***b-*** *opća formula Schiffove baze nastale iz ketona*[1]

Osim u laboratoriju Schiffove baze se sintetiziraju i unutar živih organizama i nastaju kao međuprodukti enzimski kataliziranih reakcija te ih je kao takve vrlo teško izolirati jer brzo hidroliziraju. Enzimi (transaminaze i deaminaze), koji stvaraju prolazne Schiffove baze, imaju prostetičku skupinu piridoksal-fosfat (Slika 2.) koja se kondenzira s određenim amino supstratom. Stoga Schiffove baze imaju veoma značajnu ulogu i u biokemiji.[1]

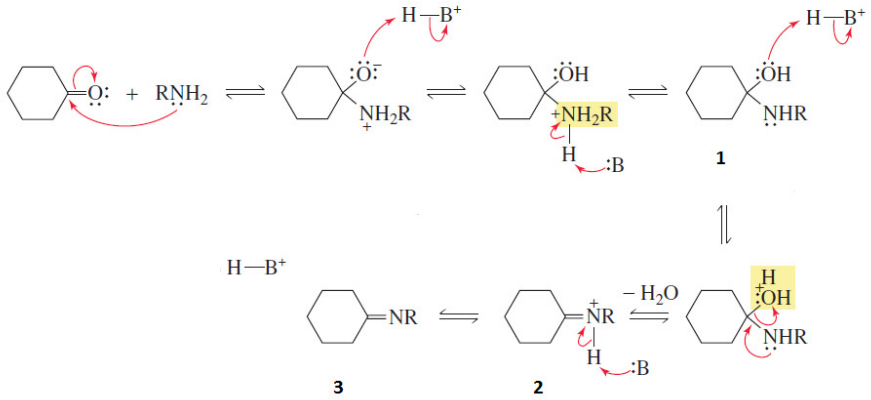


Slika 2. Struktura piridoksal-fosfata

[1] R oznake predstavlju bilo koju organsku skupinu, npr. metilnu, etilnu, fenilnu, itd. Te skupine mogu biti iste ili različite.

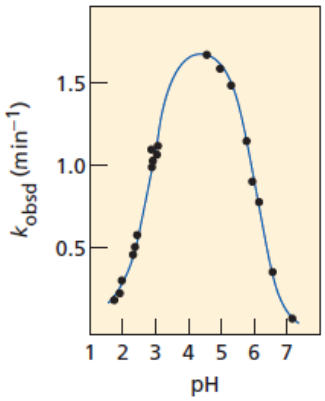
2.1.1 Mehanizam sinteze Schiffovih baza [2]

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



Slika 3. Mehanizam sinteze Schiffove baze

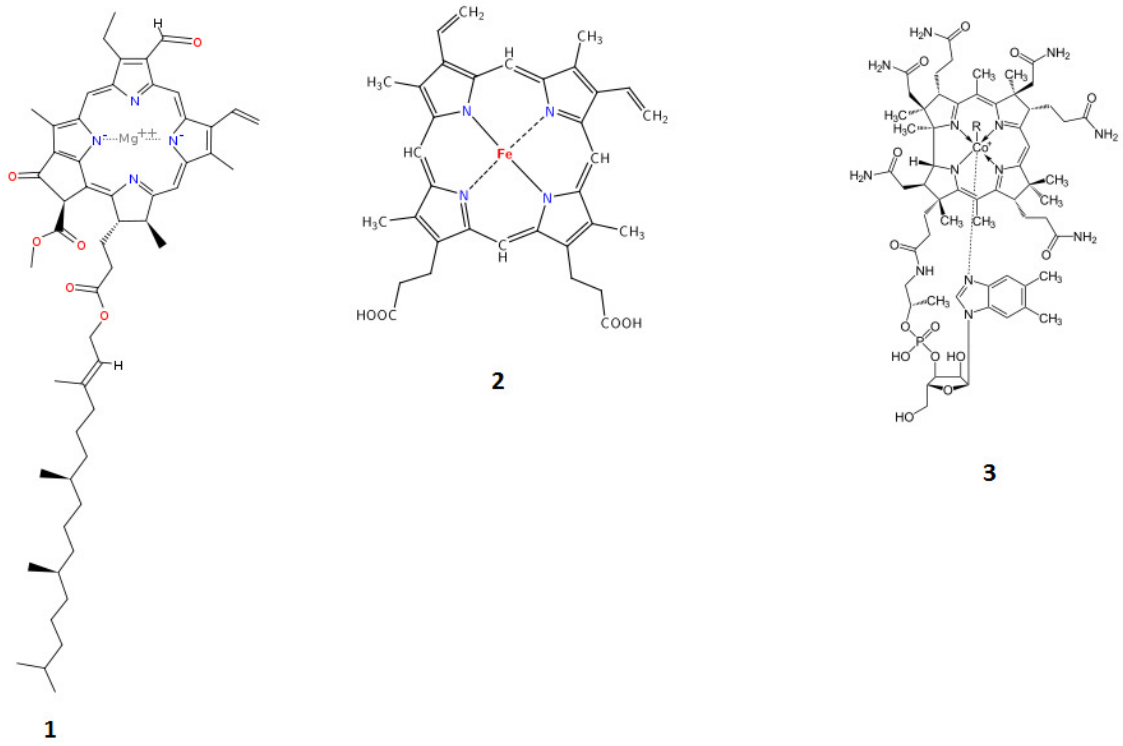
Brzina sinteze imina znatno ovisi o pH vrijednosti medija u kojem se sinteza odvija (Slika 4.). Najoptimalniji pH je oko 4.5 zbog toga što je potrebna određena količina H^+ iona za protoniranje O^- i OH skupine. Pri nižem pH protonira se primarna amino skupina te time gubi nukleofilno svojstvo. Bazni uvijeti onemogućavaju protoniranje O^- skupine pa stoga niti ne nastaje međuprodukt amino alkohol.



Slika 4. Ovisnost brzine sinteze Schiffovih baza o pH mediju

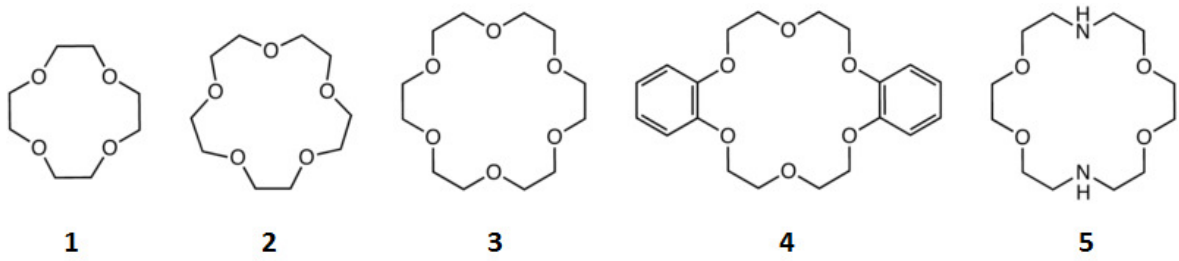
2.2 Makrociklički spojevi

Makrociklički spojevi su cikličke (kružne, prstenaste) organske molekule velike relativne molekulske mase, čija se struktura u osnovi sastoji od više ponavljajućih jedinica (molekula male relativne molekulske mase). Makrociklička struktura nema krajnjih grupa.[3] Da bi neki spoj bio makrociklički u svojoj cikličkoj strukturi mora imati minimalno devet atoma od kojih minimalno tri moraju biti potencijalni donori elektrona (npr. kisik, dušik, sumpor). Upravo zbog toga što posjeduju elektron donorske atome mogu se pojaviti kao ligandi u kompleksnim spojevima. Priroda također stvara kompleksne spojeve s makrocikličkim ligandima (Slika 5). Najčešće su to derivati tetrapirolnog prstena i koordiniraju s raznim ionima metala kao željezo, magnezij i kobalt.[1]

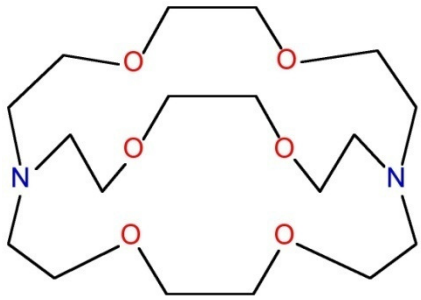


*Slika 5. Prirodni makrociklički kompleksni spojevi (**1**- klorofil b, **2**- hem b, **3**- kobalamin)*

Osim prirodnih postoje i sintetski makrociklički spojevi. Neki od predstavnika te skupine su krunski eteri (Slika 6. **1-5**) i kriptandi (Slika 7.).[4] Oni također koordiniraju s kationima metala, najčešće s litijevim, natrijevim i kalijevim ionima. Najvažnije svojstvo tih spojeva je da su multidentatni, to jest posjeduju četiri i više mjesta u strukturi koja mogu koordinirati s ionima spomenutih metala.



*Slika 6. Krunski eteri (**1-** 12-kruna-4, **2-** 15-kruna-5, **3-** 18-kruna-6, **4-** dibenzo-18-kruna-6, i **5-** diaza-18-kruna-6)*



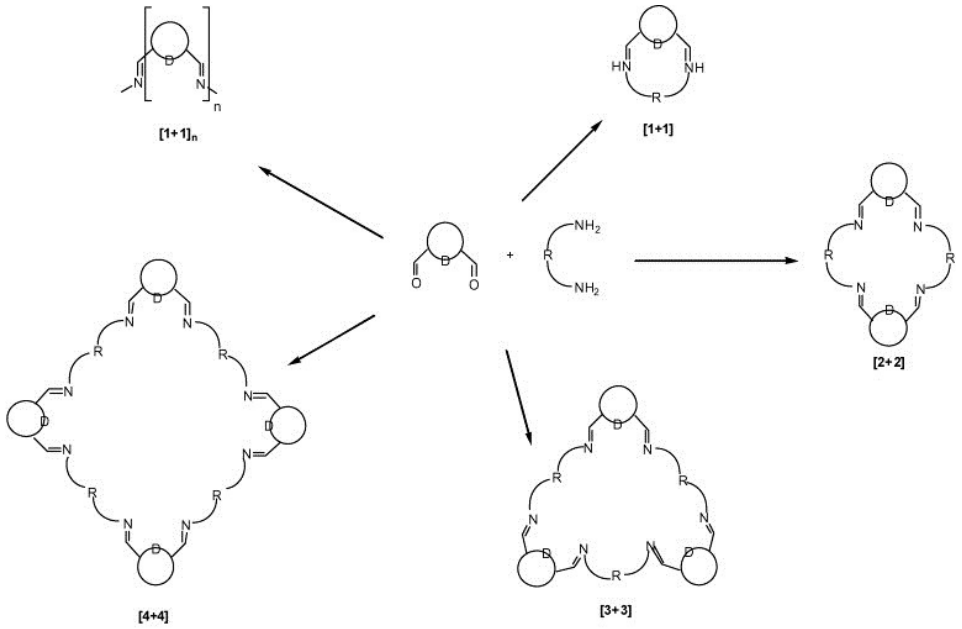
Slika 7. Struktura kriptanda 4,7,13,16,21,24-hekasoksa-1,10-diazabiciklo[8,8,8]heksakosan

2.3. Makrocikličke Schiffove baze

Iz opisa Schiffovih baza i makrocikličkih spojeva jasno se zaključuje to da je za nastanak najjednostavnije makrocikličke Schiffove baze potrebna uspješna kondenzacija minimalno jednog diamina i jednog dialdehida (ili diketona), jer će jedino tako nastati ciklički spoj. Ostali uvjeti su da u tom spoju postoji barem još jedna potencijalna elektrodonorska skupina osim dva dušika iz imino veze i da makrocikl sadržava dovoljan broj atoma. Schiffove baze koje u svojoj strukturi imaju benzenske prstenove odlikuju se većom stabilnošću od onih koji ih nemaju jer je dušik koji stvara imino vezu sp^2 hibridiziran. U dvostrukoj imino vezi stoga imamo π vezu i σ vezu. Aromatski π elektroni omogućuju delokalizaciju π elektrona imino veze čineći Schiffovu bazu stabilnijom.[2]

Lakše je sintetizirati acikličku Schiffovu bazu iz monoaldehidnog i monoamino prekursora jer postoji vrlo velika mogućnost nastanka samo određenog produkta visoke čistoće bez dodatnih nusprodukata. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza se ne odvija tako lako jer nastaje mnogo neželjenih nusprodukata. Tako na primjer, može doći do

kondenzacije aldehidne i amino skupine u dugi linearni polimer umjesto u makrocikličku strukturu. Isto tako umjesto željene [1+1] kodenzacije[2], može doći do neželjene [2+2], [3+3] ili neke druge kondenzacije (Slika 8.), što drastično smanjuje prinos traženog produkta. [5]



Slika 8. Prikaz nastajanja mogućih produkata kondenzacijom diamina i dialdehida

2.4. IR spektroskopija

IR spektroskopija je metoda pomoću koje se može odrediti sastav ispitivane tvari. Iako ova metoda ne daje informacije o prostornoj strukturi, korisna je u indentificiranju spojeva. Pomoću nje se određuju funkcionalne grupe prisutne u spoju jer različite funkcionalne grupe apsorbiraju karakteristične frekvencije infracrvenog zračenja. IR spektroskopija je jedna od najčešće korištenih analitičkih metoda prilikom sinteze novih spojeva, stoga je najznačajnija u anorganskoj i organskoj kemiji.

IR spektroskopska analiza se temelji na apsorpciji energije infracrvenog zračenja koje izaziva molekulsku vibraciju. Uzorak koji je izložen IR zračenju će apsorbirati zračenje one valne duljine koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Kontinuiranom promjenom valne duljine zračenja i bilježenjem apsorpcije se dobiva IR spektar, na kojem se iščitava ovisnost apsorpcije zračenja o valnom broju to jest o valnoj duljini zračenja. U IR spektroskopiji se koristi zračenje valnih duljina od 2.5 μm do 25 μm

[2] Reagiraju jedan dialdehidni i jedan amino prekursor. Analogno vrijedi i za ostale tipove cikličkih kondenzacija ([2+2], [3+3], i dr.)

što odgovara valnom broju od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}. Prisutnost određene apsorpcijske vrpce u području funkcionalnih skupina gotovo uvijek je dokaz prisutnosti funkcionalne grupe u ispitivanom spoju. Ako u spektru ne postoji signal u svojstvenom dijelu tog područja znači da nije prisutna skupina koja bi se trebala apsorbirati na tome području.[6] IR spektroskopijom se mogu ispitivati svi oblici uzorka (plinoviti, tekući i kruti).

2.5. Termička analiza

Jedna od metoda termičke analize je TGA-DSC[3] metoda. Termogravimetrijska analiza kombinirana s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom je metoda koja se koristi za određivanje sastava i nekih svojstva uzorka.

Termogravimetrijskom (TGA) metodom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Termogravimetrijskim mjerenjima dobivaju se podaci o gubitku mase s povišenjem temperature. Uzorak gubi masu tako da komponente njegovog sastava izlaze iz njega u obliku nekog plina (CO_2, O_2, N_2, SO_3). Stoga nakon TGA analize nekog kompleksnog spoja, u uzorku ostaje metal ili metalni oksid, a nakon analize organskog spoja ne preostaje ništa jer sve komponente uzorka prelaze u plinovito stanje. TGA metoda se koristi i kako bi se ispitala termička stabilnost spojeva, kinetika raspada spoja i temperature sublimacije i isparavanja.[7] Grafički prikaz rezultata termičke analize zove se termogram. Nakon gubitka neke komponente u uzorku, na termogramu će se uočiti promjena u masi.

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je analitička metoda koja omogućuje određivanje reakcijske kinetike, faznih dijagrama, polimorfizma, temperature i entalpije faznih prijelaza i specifičnih toplinskih kapaciteta, to jest daje opis toplinskih svojstva uzorka.[7] Termička analiza DSC metodom izvodi se tako da se uzorak i neka referentna tvar zagrijavaju ili hlade određenom brzinom. Mjeri se razlika energije dovedene u ispitivani i referentni uzorak u ovisnosti o temperaturi.

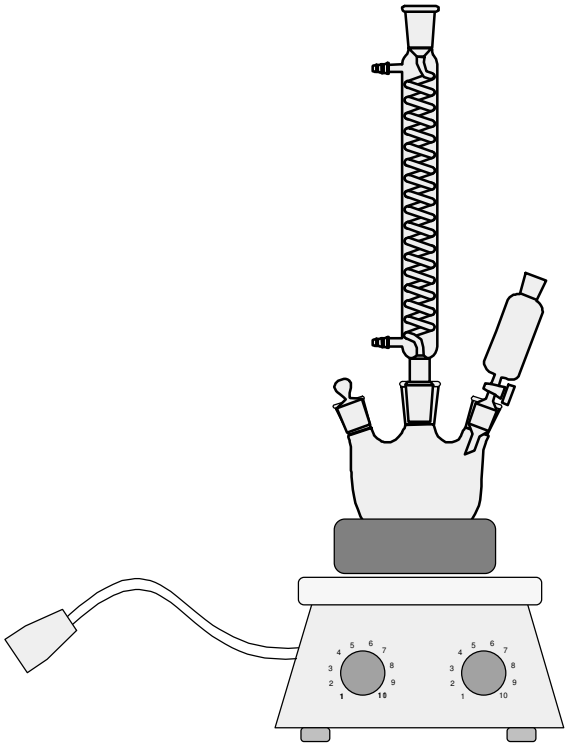
TGA-DSC metodom se mogu analizirati gotovo svi kruti i tekući spojevi jer je raspon temperature djelovanja ove metode od 25°C do 1600°C

[3] TGA-DSC- Thermogravimetry analysis - differential scanning calorimetry

3. Eksperimentalni dio

3.1. Sinteza spojeva

Aparatura za sintezu Schiffovih baza i za kompleksaciju je ista (Slika 9.). Sve sinteze su izvedene u digestoru. Trietliamin u sintezi Schiffovih baza služi kao katalizator. Metanol, diklormetan, etanol i aceton su otapala.



Slika 9. Model aparature korišten za sintezu Schiffovih baza i kompleksa

3.1.1 Sinteza Schiffove baze m-DIAL1

U trogrloj tikvici od 400 ml otopi se 0.625 g (2 mmol) dialdehida 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]-benzaldehida u 40 ml etanola te se doda 0.275 ml (2mmol) trietilamina, magnetski mješač i nekoliko kamenčića za vrenje. Tikvica se uroni u posudu s parafinskim uljem, koja se nalazi na magnetkoj mješalici, i na tikvicu se postavi spiralno hladilo. U maloj staklenoj čaši se otopi 0.244 g m-fenilendiamina (2.25 mmol) u 20 ml etanola, zatim se ta otopina prebaci u lijevak za dokapavanje. Otopina u tikvici se ugrije na temperaturu refluksiranja (70-80°C) i postupno se dokapava otopina iz lijevka za dokapavanje. Tijekom reakcije dolazi do postupne promjene boje iz žućkaste u svijetlo smeđu. Nakon refluksiranja od oko 2 sata na dnu tikvice je nastao smeđi talog, koji se otfiltrira i ispere s malo etera.

3.1.2. Sinteza Schiffove baze m-DIAL2

U trogrloj tikvici od 400 ml otopi se 0.603 g (2 mmol) dialdehida 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]-benzaldehida u 40 ml etanola te se doda 0.275 ml (2mmol) trietilamina, magnetski mješač i nekoliko kamenčića za vrenje. Tikvica se uroni u posudu s parafinskim uljem, koja se nalazi na magnetskoj mješalici, i na tikvicu se postavi spiralno hladilo. U maloj staklenoj čaši se otopi 0.244 g m-fenilendiamina (2.25 mmol) u 25 ml etanola, zatim se ta otopina prebaci u lijevak za dokapavanje. Otopina u tikvici se ugrije na temperaturu refluksiranja (70-80°C) i postupno se dokapava otopina iz lijevka za dokapavanje. Tijekom reakcije dolazi do postupne promjene boje iz narančasto-smeđe u smeđu. Nakon refluksiranja od oko 2 sata na dnu tikvice je nastao smeđi talog, koji se otfiltrira i ispere s malo etera.

3.1.3. Sinteza kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL1)

U trogrloj tikvici od 400 ml otopi se 0.039 g (0.1 mmol) m-DIAL1 u 15 ml diklormetana (CH_2Cl_2), dodaju se magnetski mješač i nekoliko kamenčića za vrenje. Tikvica se uroni u posudu s parafinskim uljem, koja se nalazi na magnetskoj mješalici, i na tikvicu se postavi spiralno hladilo. U maloj staklenoj čaši se otopi 0.018 g (0,1 mmol) $AgNO_3$ u 5 ml metanola i 3 kapi CH_2Cl_2. Ta se otopina polako dokapava u otopinu koja se nalazi u trogrloj tikvici. Otopina u tikvici se lagano grije na temperaturu refluksiranja (oko 40°C). Tijekom reakcije dolazi do postupnog pojačavanja intenziteta smeđe boje kako se dokapava otpina soli (iz svjetlo smeđe u smeđu). Nakon refluksiranja od oko 2 sata na dnu tikvice je nastao smeđi talog, koji se otfiltrira i ispere s malo etera.

3.1.4. Sinteza kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL2)

U trogrloj tikvici od 400 ml otopi se 0.038 g (0.1 mmol) m-DIAL2 u 15 ml diklormetana (CH_2Cl_2), dodaju se magnetski mješač i nekoliko kamenčića za vrenje. Tikvica se uroni u posudu s parafinskim uljem, koja se nalazi na magnetskoj mješalici, i na tikvicu se postavi spiralno hladilo. U maloj staklenoj čaši se otopi 0.018 g (0,1 mmol) $AgNO_3$ u 5 ml metanola i 3 kapi CH_2Cl_2. Ta se otopina polako dokapava u otopinu koja se nalazi u trogrloj tikvici. Otopina u tikvici se lagano grije na temperaturu refluksiranja (oko 40°C). Tijekom reakcije dolazi do postupnog pojačavanja intenziteta smeđe boje kako se dokapava otopina soli (iz svjetlo smeđe u smeđu). Nakon refluksiranja od oko 2 sata na dnu tikvice je nastao smeđi talog, koji se otfiltrira i ispere s malo etera.

3.1.5. Sinteza kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1)

U trogrloj tikvici od 400 ml otopi se 0.038 g (0.1 mmol) m-DIAL1 u 12 ml diklormetana (CH_2Cl_2) i 2 ml acetona, dodaju se magnetski mješač i nekoliko kamenčića za vrenje. Tikvica se uroni u posudu s parafinskim uljem, koja se nalazi na magnetskoj mješalici, i na tikvicu se postavi spiralno hladilo. U maloj staklenoj čaši se otopi 0.035 g (0,1 mmol) $Hg(NO_3)_2 \times H_2O$ u 4 ml acetona i 5 kapi CH_2Cl_2. Ta se otopina polako dokapava u otopinu koja se nalazi u trogrloj tikvici. Otopina u tikvici se lagano grije na temperaturu refluksiranja (oko 40°C). Tijekom reakcije dolazi do promjene intenziteta boje, iz žute u tamno crveno-smeđu, kako se dokapava otopina soli. Nakon refluksiranja (2h) na dnu tikvice je nastao crveno-smeđi talog, koji se otfiltrira i ispere s malo etera.

3.1.6. Sinteza kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL2)

U trogrloj tikvici od 400 ml otopi se 0.038 g (0.1 mmol) m-DIAL2 u 12 ml diklormetana (CH_2Cl_2) i 2 ml acetona, dodaju se magnetski mješač i nekoliko kamenčića za vrenje. Tikvica se uroni u posudu s parafinskim uljem, koja se nalazi na magnetkoj mješalici i na tikvicu se postavi spiralno hladilo. U maloj staklenoj čaši se otopi 0.035 g (0,1 mmol) $Hg(NO_3)_2 \times H_2O$ u 4 ml acetona i 3 kapi CH_2Cl_2. Ta se otopina polako dokapava u otopinu koja se nalazi u trogrloj tikvici. Otopina u tikvici se lagano grije na temperaturu refluksiranja (oko 40°C). Tijekom reakcije dolazi do postupne boje, iz tamno narančaste u crveno-smeđu, kako se dokapava otpina soli. Nakon refluksiranja od oko 2 sata na dnu tikvice je nastao crveno-smeđi talog, koji se otfiltrira i ispere s malo etera.

3.2. IR-spektroskopska analiza

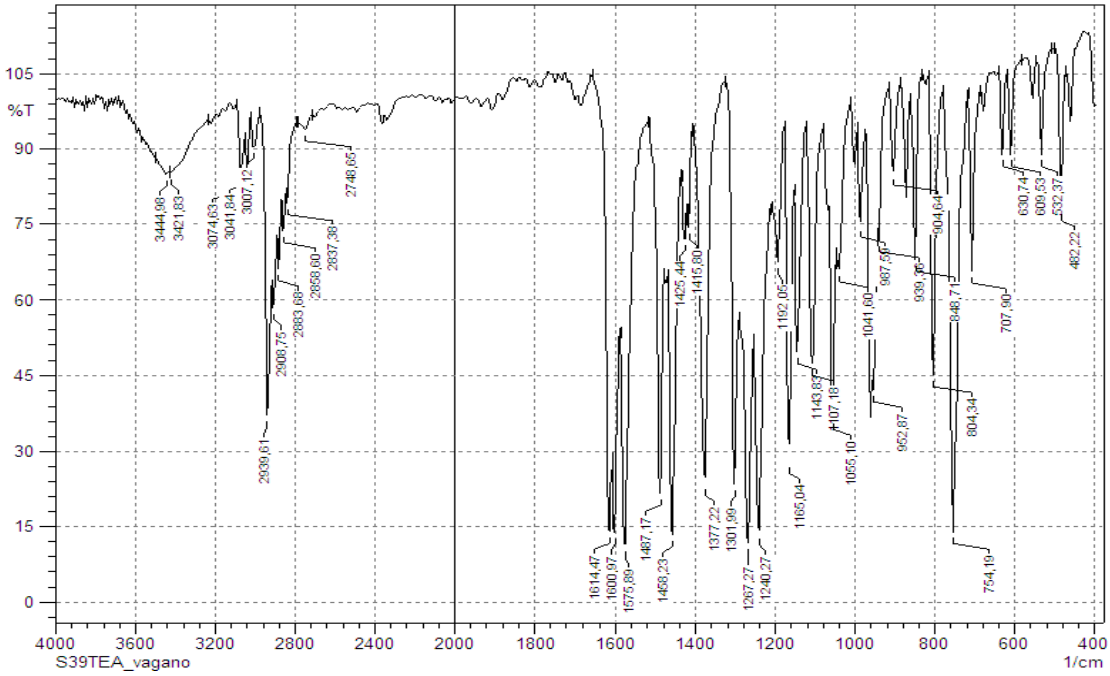
Uzorci za IR-spektroskopsku analizu su pripremljeni tako da se odvagao 1 mg produkta i 100 mg KBr-a. Tvari su pomiješane, smrvljene u tarioniku i isprešane u KBr pastilu. Snimljeni su spektri u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1}. Korišteni uređaj za IR-spektroskopsku analizu je Shimadzu FTIR 8400S spektrometar.

3.3. Termička analiza (TGA-DSC)

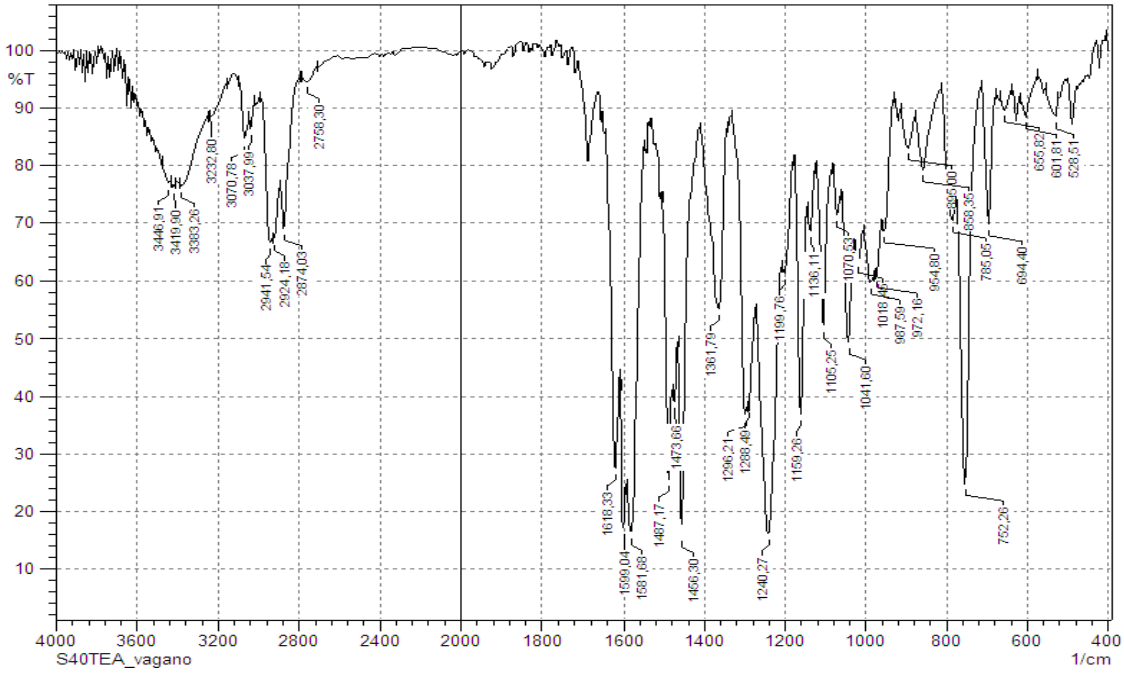
Mala količina uzorka stavljena je na odgovarajuće mjesto u uređaju. Termička analiza provedena je u temperaturnom intervalu od 30°C do 550°C, brzinom zagrijavanja 10°C/min u struji kisika. Brzina protoka kisika iznosila je 200 cm^3/min. Korišteni uređaj za termičku analizu je Mettler-Toledo TGA/DSC Star 1 System.

4. Rezultati eksperimentalnog rada

4.1. Rezultati IR-spektroskopske analize Schiffovih baza

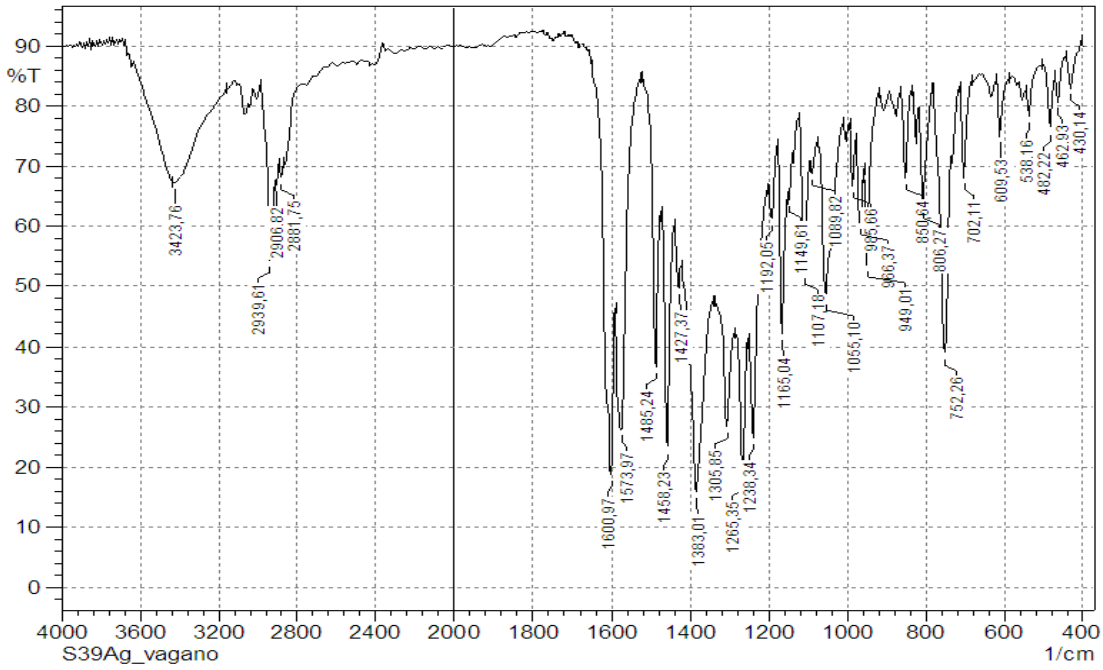


Slika 10. IR spektar Schiffove baze m-DIAL1

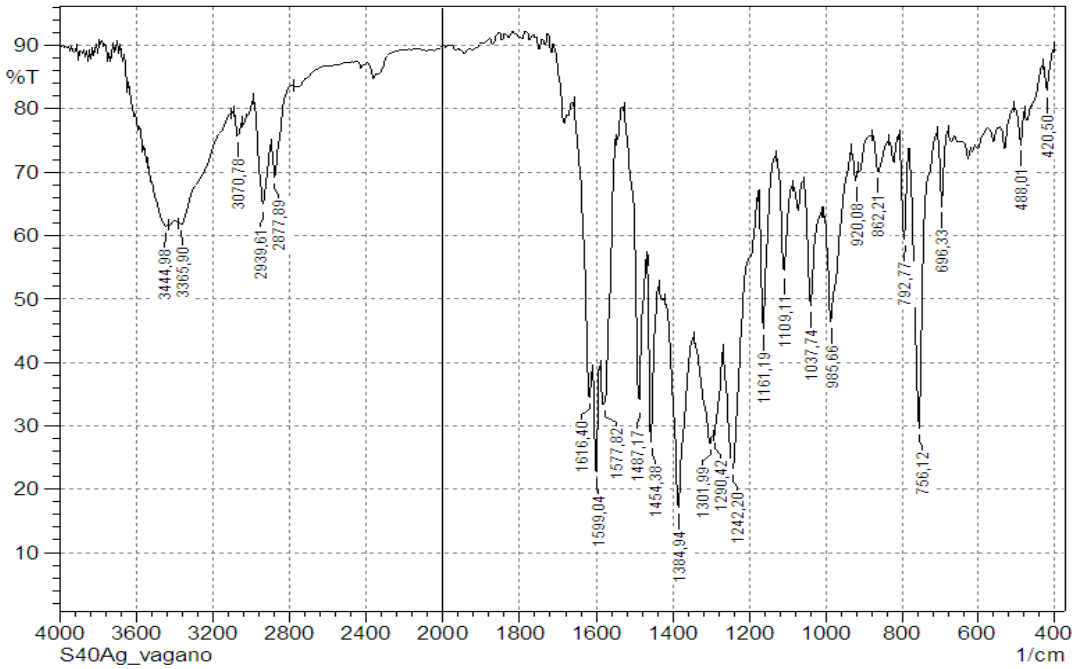


Slika 11. IR spektar Schiffove baze m-DIAL2

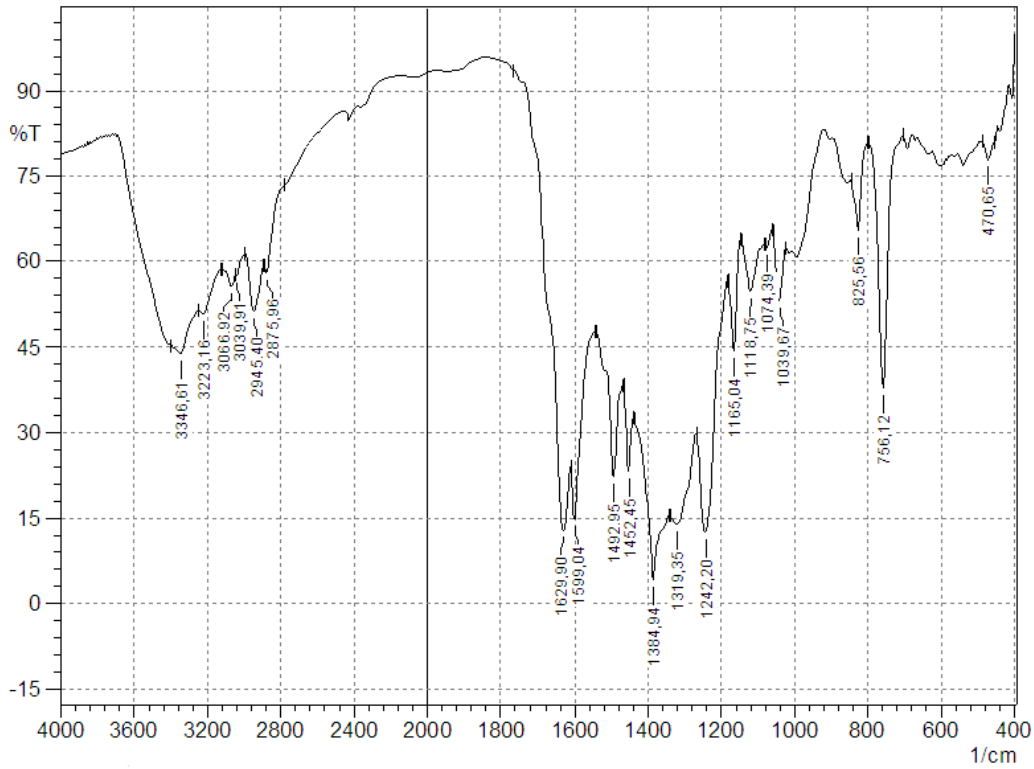
4.2. Rezultati IR-spektroskopske analize kompleksnih spojeva



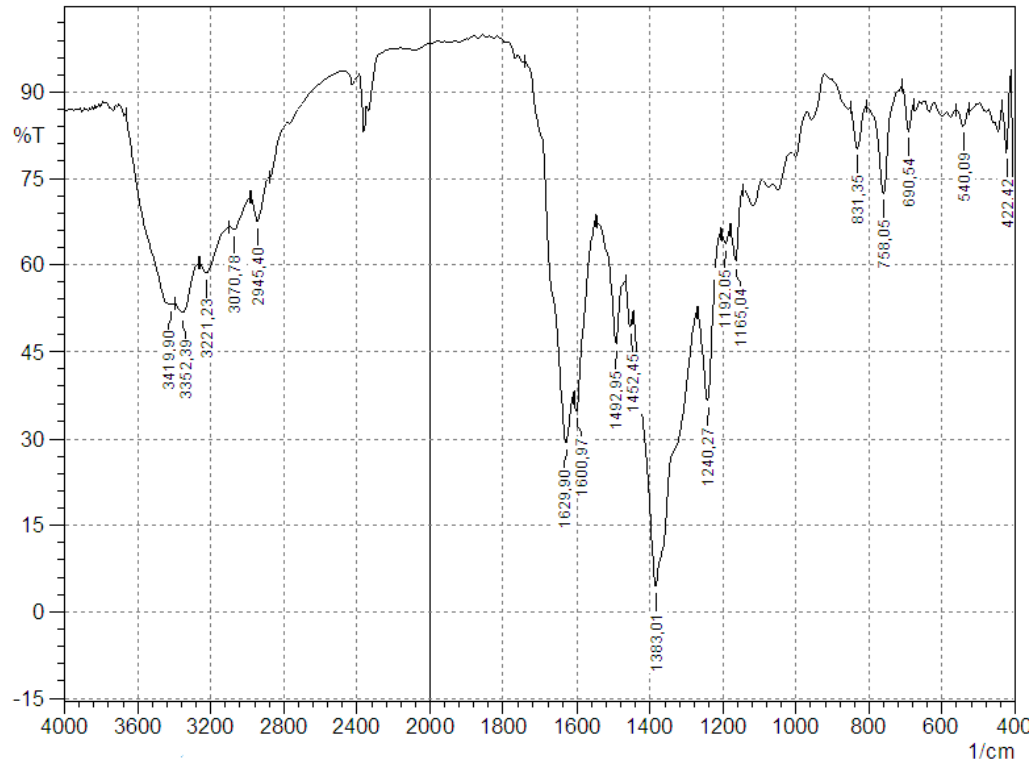
Slika 12. IR spektar kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL1)



Slika 13. IR spektar kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL2)

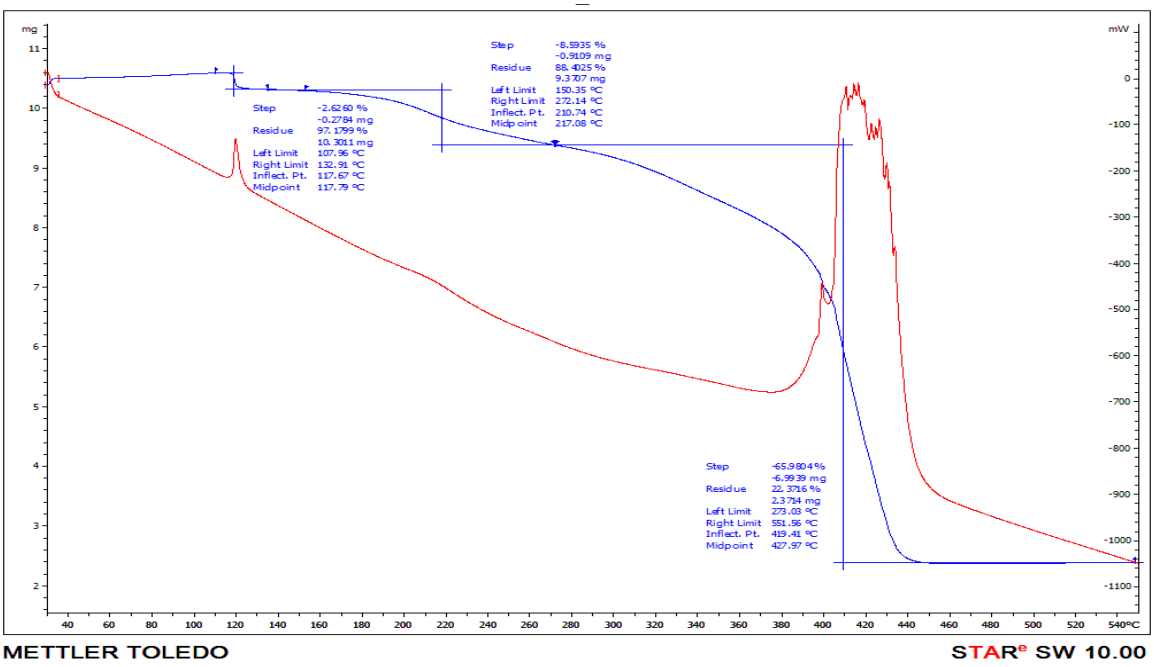


Slika 14. IR spektar kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1)

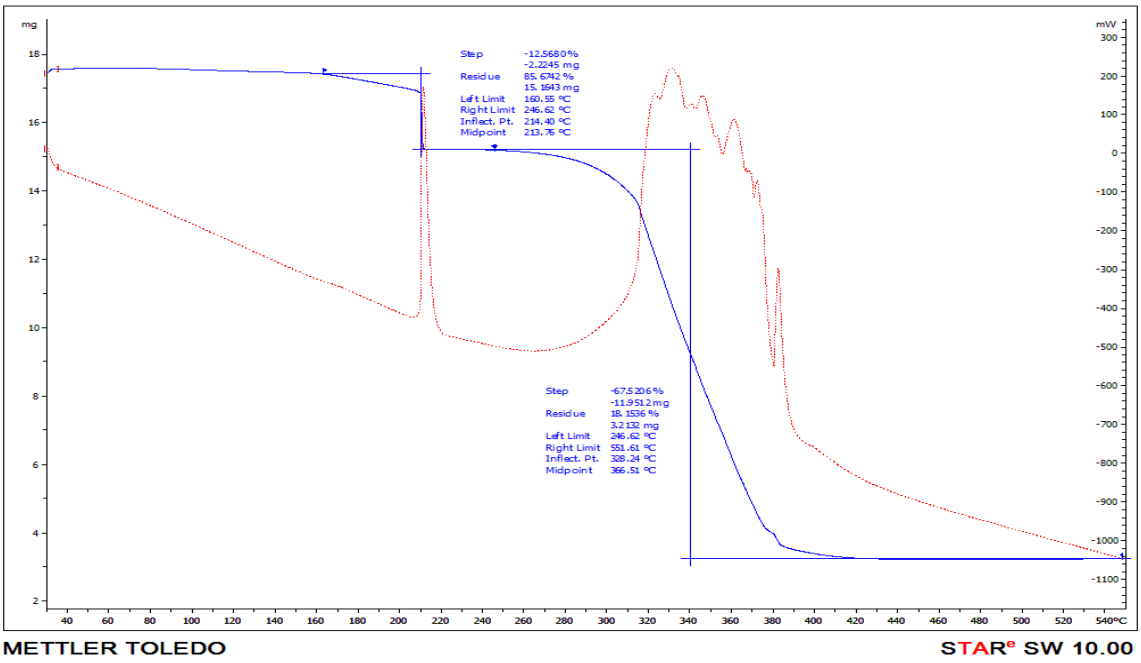


Slika 15. IR spektar kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL2)

4.3. Rezultati termičke analize kompleksnih spojeva



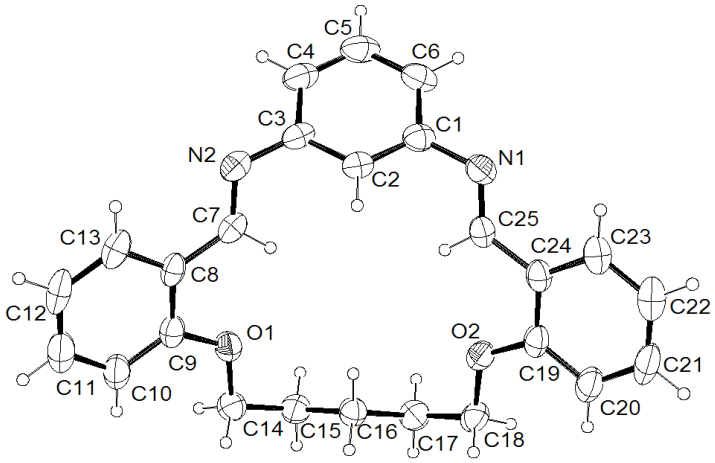
Slika 16. Termogram kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL1)



Slika 17. Termogram kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL2)

5. Diskusija rezultata

5.1 Shiffova baza m-DIAL1

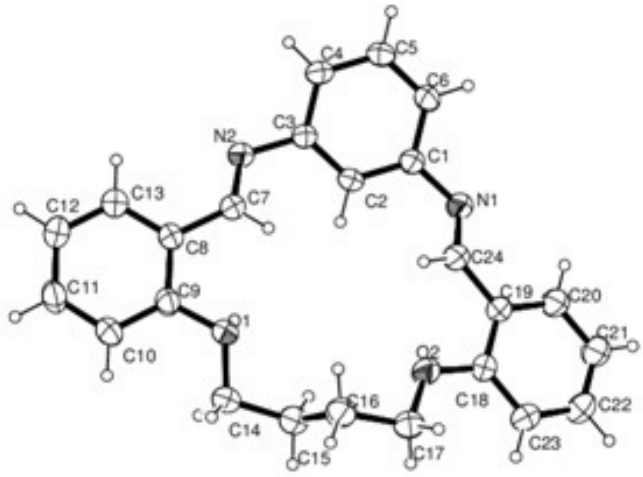


Slika 18. Struktura Schiffove baze m-DIAL1

5.1.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize

Analizom IR spektra Schiffove baze *m*-DIAL1 mogu se uočiti karakteristični maksimumi. Maksimum pri 1614 cm^{-1} opisuje vibraciju istezanja C=N veze. U spektru su prisutni maksimumi karakteristični za *o*-supstituirani benzenski prsten pri 754cm^{-1} i *m*-supstituirani benzenski prsten pri 804 cm^{-1}. Ostali bitni maksimumi u bazi se nalaze pri 1242 cm^{-1} i označuju istezanje veze $C_{aromatski}$-O-$C_{alifatski}$, maksimum pri 1012 cm^{-1} označava istezanje $C_{aromatski}$-O veze. Istezanja CH_2 grupe u alifatskom lancu se javljaju pri 2947 cm^{-1} i 2873 cm^{-1}. Značajan je i maksimum pri 1600 cm^{-1} koji se pripisuje istezanju C=C veze benzenskog prstena. Na spektru nisu uočeni maksimumi koji bi ukazivali na prisutnost aldehidne skupine pri oko 1700 cm^{-1}. Također nisu uočeni maksimumi karakteristični za vibraciju NH_2 veze pri oko 3500 cm^{-1}. Pošto nema karakterističnih maksimuma za aldehide i amine vjerujemo da je došlo do stvaranja makrocikličkog spoja prilikom kondenzacije. Maksimum pri 1242 cm^{-1} pokazuje da je alifatski lanac od 5 ugljikovih atoma povezan eterskom vezom na benzensku jezgru.

5.2 Schiffova baza m-DIAL2



Slika 19. Struktura Schiffove baze m-DIAL2

5.2.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize

IR spektar Schiffove baze m-DIAL2 je vrlo sličan IR spektru m-DIAL jer posjeduju iste funkcionalne skupine. Razlikuju se jedino u pomacima valnih brojeva na kojima se nalaze maksimumi. Vibracija istezanja C=N veze nalazi se pri 1618 cm^{-1}, vibracije *o*-supstituiranog benzenskog prstena se nalazi pri 752cm^{-1}, a vibracije *m*- supstituiranog benzenskog prstena se nalaze pri 785 cm^{-1}. U spektru se nalaze maksimumi koji karakteriziraju $C_{aromatski}$-O-$C_{alifatski}$ istezanja. Ta istezanja su pri 1244 cm^{-1}, a istezanja $C_{aromatski}$-O pri 1011 cm^{-1}, istezanja CH_2 grupe su pri 2954 cm^{-1} i 2876 cm^{-1}, te vibracije istezanja C=C veze benzenskog prstena su pri 1600 cm^{-1}. Također, kao i kod m-DIAL1, ne postoje maksimumi karakteristični za aldehidnu i primarnu amino skupinu. Iz toga proizlazi da je i m-DIAL2 makrociklički spoj.

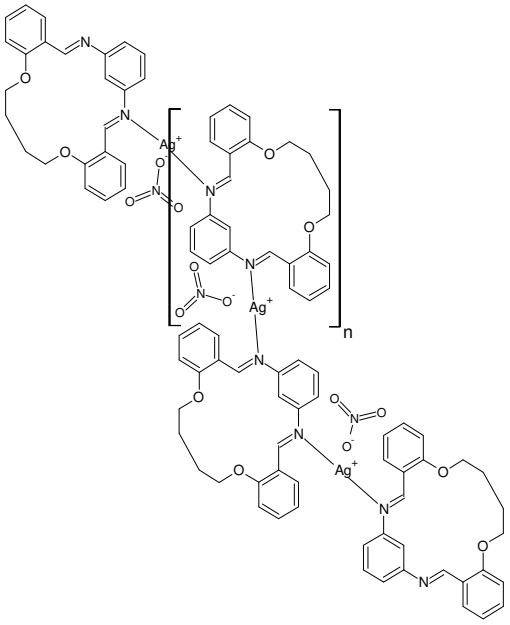
5.3 Kompleks $AgNO_3$(m-DIAL1)

5.3.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize

Uspoređujući IR spektre baze i dobivenog kompleksa uočene su neke promjene, ali i sličnosti. U IR spektru kompleksa pojavljuju se dva značajna maksimuma. Jedan je pri 1385 cm^{-1} i karakterizira vibraciju istezanja NO_3^- skupine, a drugi maksimum slabog intenziteta pri 430 cm^{-1} se može okarakterizirati kao vibracija istezanja Ag-N veze. U spektru se uočava pomak maksimuma vibracije C=N veze s 1614 cm^{-1} na 1610 cm^{-1}. Time dolazi do spajanja maksimuma vibracije C=N veze s vibracijama benzenskog prstena. Preostali maksimumi u kompleksu se nisu značajno promijenili spram Schiffove baze m-DIAL1.

5.3.2. Diskusija rezultata termičke analize

Termogram kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL1) pokazuje da se termički raspada u 3 koraka. Prva dva koraka odvijaju se u temperaturnom rasponu od 107 °C do 272 °C, prilikom čega se gubi 11,6 % od ukupne mase. Pretpostavka je da se u ova dva koraka gubi nitratna skupina. Nakon toga dolazi treći korak raspada kompleksa koji završava pri 550 °C i pri tome se gubi 66% od ukupne mase što bi odgovaralo raspadu Schiffove baze. Preostali udio od 22,4 % vjerojatno je elementarno srebro s mogućim primjesama srebrovog oksida.



Slika 20. Prijedlog strukture kompleksa $AgNO_3$(m-DIAL1) i $AgNO_3$(m-DIAL2)

5.4. Kompleks $AgNO_3$(m-DIAL2)

5.4.1. Diskusija rezultata IR spektroskopske analize

I u ovom slučaju, uspoređujući IR spektre kompleksa i odgovarajuće baze, mogu se uočiti sličnosti i razlike. Pri 1385 cm^{-1} pojavljuje se jaki maksimum koji odgovara vibraciji istezanja NO_3^- skupine. Uočava se i blagi pomak vibracije C=N veze s 1618 cm^{-1} na 1616 cm^{-1}. Iz toga se može zaključiti da se srebro koordiniralo na dušikov atom u bazi. Novonastali maksimum u spektru kompleksa vrlo slabog intenziteta pri 420 cm^{-1} može se okarakterizirati vibracijom istezanja Ag-N veze. U spektru kompleksa nisu uočena bitnija odstupanja ostalih maksimuma od maksimuma korištene Schiffove baze.

5.4.2. Diskusija rezultata termičke analize

Za razliku od prethodnog kompleksa, kompleks $AgNO_3$(m-DIAL2) se termički raspada u dva koraka. U prvom koraku, koji započinje pri 160 °C i završava pri 247 °C, dolazi do ukupnog gubitka mase od 15%. Pretpostavka je da dolazi do gubitka tri molekule nitratnih iona. U drugom koraku vjerojatno dolazi do termičkog raspada Schiffove baze jer se gubi 66.8% od početne mase uzorka. Drugi korak se odvija u temperaturnom intervalu od 280°C do 410°C. Nakon drugog koraka, to jest na kraju, preostaje udio od 18,2 %. Taj udio najvjerojatnije odgovara sadržaju elementarnog srebra u kompleksu.

5.5. Kompleks $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1)

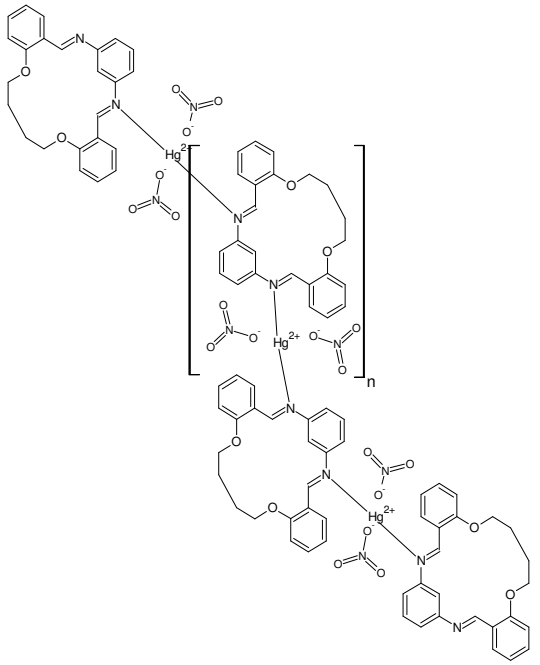
5.5.1 Diskusija rezultata IR spektroskopske analize

U IR spektru kompleksa nalaze se sljedeći značajni maksimumi. Maksimum pri 1385 cm^{-1} karakterizira vibraciju istezanja NO_3^- skupine. Maksimum slabog intenziteta pri 470 cm^{-1} vjerojatno predstavlja vibraciju istezanja Hg-N veze. Pri 1630 cm^{-1} se pojavljuje maksimum vibracije C=N veze što je značajnija promjena u odnosu na ostale dobivene spojeve. Ostali maksimumi u kompleksu se nalaze na približno jednakim vrijednostima i nisu se značajno promijenili u odnosu na Schiffovu bazu m-DIAL1.

5.6. Kompleks $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL2)

5.6.1 Diskusija rezultata IR spektroskopske analize

Kao i u prethodno opisanom spektru, i u IR spektru ovoga živinog kompleksa nalaze se sljedeći značajni maksimumi. Maksimum pri 1383 cm^{-1} karakterizira vibraciju istezanja NO_3^- skupine. Maksimum pri 422 cm^{-1} vjerojatno predstavlja vibraciju istezanja Hg-N veze što je značajna razlika u odnosu na kompleks $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1). Pri 1630 cm^{-1} također se pojavljuje maksimum vibracije C=N veze. Ostali maksimumi u kompleksu se nalaze na približno jednakim vrijednostima i nisu se značajno promijenili u odnosu na Schiffovu bazu m-DIAL1 i na kompleks $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1).



Slika 21. Prijedlog strukture kompleksa $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL1) i $Hg(NO_3)_2$(m-DIAL2)

6. Zaključak

U ovom radu je opisana sinteza dviju Schiffovih baza m-DIAL1 i m-DIAL2 iz odgovarajućih dialdehida i aromatskog diamina. Dobivene baze su nastale cikličkom [1+1] kondenzacijom i odgovaraju uvjetima da budu makrociklički spojevi, odnosno ligandi, jer u svome prstenu imaju 18 (m-DIAL1), odnosno 17 (m-DIAL2) atoma. U prilog tome idu rezultati IR spektroskopske analize jer niti jedna od dobivenih baza ne pokazuje apsorpcijske maksimume na mjestima gdje bi trebali biti maksimumi aldehidne i amino skupine. Obe baze posjeduju 4 potencijalne elektrodonorske skupine (dva atoma kisika i dva atoma dušika). Pomoću dobivenih baza koje služe kao ligandi sintetizirani su kompleksni spojevi sa solima srebrovog nitrata i živinog nitrata monohidrata. Po pretpostavci, svi nastali kompleksni spojevi su načinili koordinacijske polimere. To znači da se ioni srebra i žive nisu koordinirali unutar prstena, nego da su stvorili most i tako je jedan ion metala povezao dvije susjedne makrocikličke Schiffove baze. Dušik svoj elektronski par ima orijentiran van prstena i zbog toga će koordinirati s metalnim ionom izvan njega. Stoga dušik u sintetiziranim bazama koordinira s ionima srebra i žive egzodentatno. Za razliku od dušikovih, kisikovi atomi u bazama ne koordiniraju s ionima metala i endodentatni su što znači kada bi koordinirali vezali bi metalni ion u prstenu.

IR spektroskopske analize priređenih kompleksa su pokazale da prilikom koordiniranja metala sa Schiffovom ne dolazi do značajnih promjena u spektru osim u pomaku nekih maksimuma.

Termičke analize kompleksa priređenih iz Schiffovih baza i soli srebra su pokazale da se iz kompleksa najvjerojatnije prvo odstranjuje nitratna skupina, a da se zatim raspada ligand to jest Schiffova baza. Ostatak čini elementarno srebro s mogućim primjesama srebrovog oksida.

Kako bi dobili još podataka o priređenim spojevima potrebno je kombinirati i primjeniti druge analitičke metode

7. Literatura

[1] L. Stryer, *Biokemija,* Školska knjiga, Zagreb, 1991.

[2] P. Y.Bruice, *Organic Chemistry*, 4th Edition, Prentice Hall, USA, 2003.

[3] IUPAC, *Pure & Appl. Chem.,* Vol. 68, No. 12, 2287-2311, 1996.

[4] http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=72801 (25.9.2013)

[5] P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 1717–2128

[6] S.H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.

[7] http://www.masontechnology.ie/files/documents/MT32.pdf (26.9. 2013)