

# Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa Schiffovom bazom

---

Kuliš, Irena

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

*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:182:216569>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Irena Kuliš

**Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa Shiffovom  
bazom**

Mentorica: doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović

Neposredna voditeljica: Anamarija Šter, asistent

Osijek, 2015.

## **Sažetak**

Sintetiziran je kompleks bakra sa Schiffovom bazom (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen-1,2-diaminom, S36; te ispitan pomoću cikličke voltametrije. Ovom metodom su se pratili oksidacijski i redukcijski procesi ispitivanog kompleksa. Utvrđeno je da se radi o kvazireverzibilnom oksido-redukcijskom procesu oksidacije  $\text{Cu}^+$  iona u  $\text{Cu}^{2+}$  ion, te redukcije  $\text{Cu}^{2+}$  iona u  $\text{Cu}^+$  ion. Dobiveni rezultati očitani su iz cikličkih voltamograma koji su snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u otopinama kompleksa bakra sa S36 u rasponu potencijala od -1,0 V do 0,55 V u odnosu na  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodu u nevodenom mediju (kao otapalo korišten je N,N-dimetilformamid) uz brzinu promjene potencijala od  $25 \text{ mV s}^{-1}$  do  $300 \text{ mV s}^{-1}$ .

## **Ključne riječi**

Elektrokemija, ciklička voltametrija, kompleks bakra sa Schiffovom bazom, redoks procesi

## Abstract

Copper complex with Schiff base (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminophenyl) carboxyimido] phenoxy} butoxy) phenyl] methylidene} benzene-1,2-diamine, S36 is synthesized and tested using cyclic voltammetry. Oxidation and reduction processes of the investigated complex were followed by this method. It has been found that quasi-reversible oxidation process of  $\text{Cu}^+$  to  $\text{Cu}^{2+}$  ion, and reduction process of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$  ion occur. The results are obtained from cyclic voltammograms which were recorded on a glassy carbon electrode in solutions of the copper complex with S36 in a potential range from -1.0 V to 0.55 V vs.  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  electrode in non-aqueous media (N , N-dimethylformamide was used as a solvent) at scan rates from  $25 \text{ mV s}^{-1}$  to  $300 \text{ mV s}^{-1}$ .

## Key words

Electrochemistry, cyclic voltammetry, Schiff base complex with copper, redox process

## Sadržaj

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Uvod .....                                                                                   | 4   |
| 2. Literaturni pregled .....                                                                    | 5   |
| 2.1. Sinteza .....                                                                              | 5   |
| 2.3. Schiffove baze .....                                                                       | 6   |
| 2.3.1 Mehanizam nastajanja Schiffove baze .....                                                 | 6   |
| 2.4. Sinteza kompleksa bakra sa S36.....                                                        | 8   |
| 2.4.1. Struktura spoja.....                                                                     | 8   |
| 2.5. Voltametrija.....                                                                          | 8   |
| 2.5.1 Pobudni signal .....                                                                      | 9   |
| 2.5.2. Ciklička voltametrija .....                                                              | 9   |
| 3. Eksperimentalni dio .....                                                                    | 13  |
| 3.1. Korištene kemikalije.....                                                                  | 13  |
| 3.2. Aparatura .....                                                                            | 13  |
| 3.2.1. Elektrokemijska ćelija .....                                                             | 13  |
| 3.3. Uvjeti mjerenja .....                                                                      | 14  |
| 4. Rezultati.....                                                                               | 15  |
| 4.1. Ciklička voltametrija .....                                                                | 15  |
| 4.1.1. Utjecaj brzine promjene potencijala .....                                                | 16  |
| 4.1.2. Utjecaj promjene koncentracije .....                                                     | 18  |
| 5. Rasprava .....                                                                               | 218 |
| 5.1. Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa S36 uporabom cikličke voltametrije..... | 218 |
| 6. Zaključak .....                                                                              | 24  |
| 7. Literatura .....                                                                             | 25  |

## 1.Uvod

Schiffove baze ili imini su spojevi koji imaju dvostruku ugljik-dušik vezu, te na dušikovu atomu imaju vezan ugljik, opće formule  $RR'C=N-R''$ . Schiffove baze nastaju kondenzacijom aldehida i ketona s primarnim aminima. Većina Schiffovih baza je nestabilna i postoje samo kao reakcijski međuprodukti, ali one Schiffove baze kod kojih je  $R''$  aromatski sustav su stabilne i mogu se izolirati. Kompleksi Schiffovih baza sa prijelaznim metalima su važni ligandi koji se povezuju s metalnim ionom preko azometinskog dušika, te su intenzivno proučavani. U azometinskim derivatima  $C=N$  veza je od biološke važnosti, nedvojbeno je da posjeduje nevjerojatnu antibakterijsku, antifungalnu i antikancerogenu aktivnost.

Elektrokemijskom karakterizacijom određena su oksido-redukcijska svojstva kompleksa bakra sa Schiffovom bazom  $(1E)-1-N-\{[4-(4-\{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi\} butoksi) fenil] metiliden\} benzen-1,2-diaminom$ , S36 metodom cikličke voltametrije. Redoks proces se očituje kao promjena potencijala na stacionarnoj elektrodi, a dobiveni voltamogrami predstavljaju svojevrsne elektrokemijske spektre.

## 2. Literaturni pregled

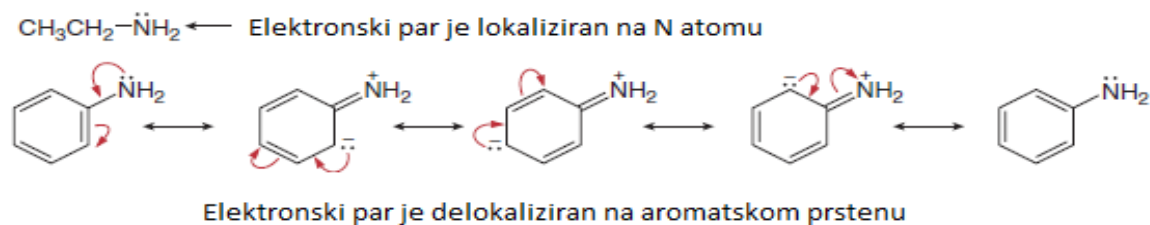
### 2.1. Sinteza

Kemičari primjenjuju sinteze u različite svrhe. Prvobitno se sinteza primjenjivala kao potvrda molekulske strukture prirodnih produkata izoliranih iz biljnih i životinjskih izvora. Gledajući više praktičnu stranu, sintezom se mogu prirediti spojevi kao kinin, penicilin, vitamini, boje itd. jer se ti spojevi ne mogu dobiti iz prirode u odgovarajućim količinama. Sintezom se također mogu prirediti spojevi koji nisu od prije poznati, ali se pretpostavlja da će biti korisni za potvrde nekih teorija ili će se iz njih prirediti novi kemijski produkti, koji će imati ulogu u industriji, tehnologiji i svakodnevnom životu.

Postoji više mogućih puteva sinteze, koji vode do željenog produkta. Zadatak je da se iz mnoštva organskih reakcija odaberu one koje najviše zadovoljavaju zadane uvjete, te vode sintezi planiranog produkta.

### 2.2. Amini kao baze

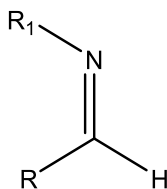
Amini su organski derivati amonijaka, te mogu postojati kao primarni, sekundarni i tercijarni, ovisno koliko R skupina zamjenjuje H atom amonijaka. Obzirom da na dušiku iz amonijaka postoji jedan nesparen elektronski par, on je nukleofilan i reakcija kojoj podliježe u pripravi amina su nukleofilne supstitucije alkil-halogenida. Razlog nukleofilnost se još može i protumačiti iz polarnosti C-N veze. Dušik je elektronegativniji od ugljika i privlači sebi elektrone iz zajedničkog para, što mu daje parcijalno negativan naboj, a ugljik ostavlja parcijalno pozitivnim. Alifatski amini kao i amonijak posjeduju nesparen elektronski par na dušiku što ih čini najjačim organskim bazama. Nasuprot tome, aromatski amini zbog posjedovanja  $\pi$  sustava na prstenu stupaju u rezonancijsku interakciju sa dušikom, te time oslabljuju jakost nesparenog elektronskog para (slika 1).



**Slika 1.** Utjecaj rezonancije na bazičnost amina

## 2.3. Schiffove baze

Schiffove baze odnosno imini su skupina organskih spojeva koji posjeduju dvostruku C=N vezu gdje je na dušiku nužno neka R skupina, a ugljik posjeduje još dvije  $\sigma$  veze. Slika 2 prikazuje opću formulu Schiffovih baza (R i R<sub>1</sub> supstituenti su iste ili različite aromatske ili alifatske skupine).



**Slika 2.** Opća strukturna formula Schiffovih baza

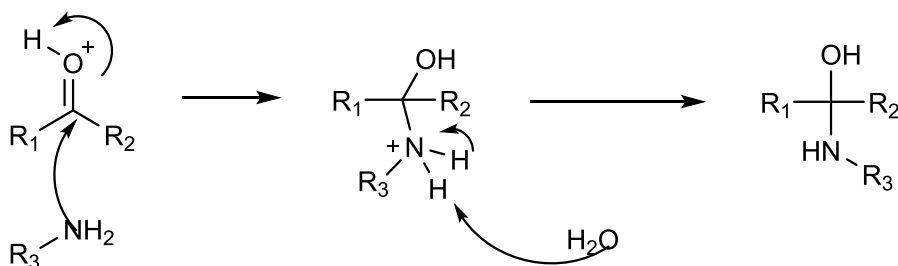
Nastajanje imina najčešće se katalizira razrijeđenom kiselinom. Reakcija je redovito najbrža pri pH = 3-5 pošto se u tim uvjetima karbonilni kisik protonira, te ugljik postaje elektrofilniji, a nukleofilni dušik nije protoniran što mu omogućava nukleofilni napad na ugljik.

### 2.3.1 Mehanizam nastajanja Schiffove baze

Elektrofilni ugljikov atom aldehida ili ketona podliježe nukleofilnom napadu amina. Rezultat ove reakcije je spoj u kojem je C=O dvostruka veza zamijenjena sa C=N

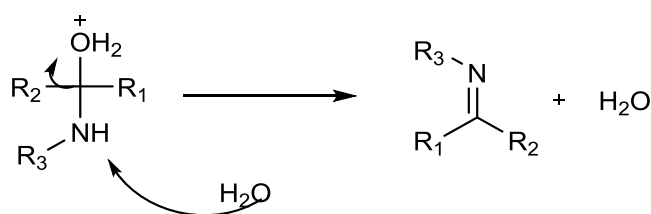


dvostrukom vezom. Ova vrsta spojeva poznata je pod imenom imini ili Schiffove baze. Mehanizam formiranja imina uključuje dva koraka. Prvo, dušik iz amina kao nukleofil napada karbonilni ugljik slika 3. Ovaj korak je analogan formiranju hemiacetala i hemiketala.



**Slika 3.** Prvi korak mehanizma formacije Schiffove baze

Bazirano na dosadašnjim spoznajama o formiranju acetala i ketala, za očekivati je da je sljedeći korak napad druge molekule amina čime bi se formirao spoj sa ugljikom na koji su vezane dvije amino skupine. Naprotiv, sljedeći korak je deprotoniranje dušika i elektroni iz N-H veze istiskuju karbonilni kisik tvoreći C=N dvostruku vezu (imin).



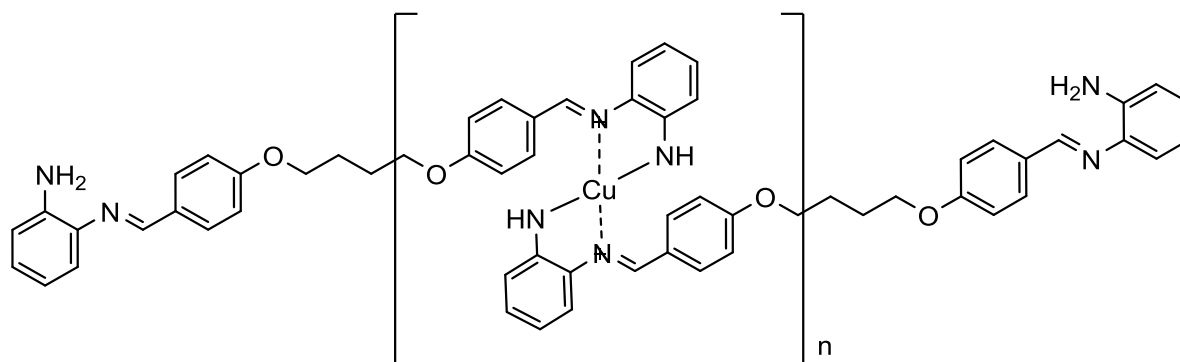
**Slika 4.** Drugi korak mehanizma formiranja Schiffove baze

Imini podliježu reverzibilnoj reakciji, hidrolizi, te tako formiraju aldehide i ketone iz kojih su prvotno nastali, no taj je mehanizam dosta jednostavniji (slika 4)<sup>[1]</sup>.

## 2.4. Sinteza kompleksa bakra sa S36

U trogloj tikvici od 400 mL otopljeno je 0,239 g S36 u 50 mL acetonitrila (ANL). Zatim je nastaloj žutoj otopini dokapana otopina 0,085 g  $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  u 20 mL ANL-a. Reakcijska smjesa je tijekom dokapavanja zagrijavana do temperature refluksa pri čemu dolazi do promjene boje iz žute u narančastu. Nakon sat vremena refluksiranja na dnu tikvice je zaostao narančasti talog.

### 2.4.1. Struktura spoja



**Slika 5.** Pretpostavljena struktura ispitivanog kompleksa bakra sa S36

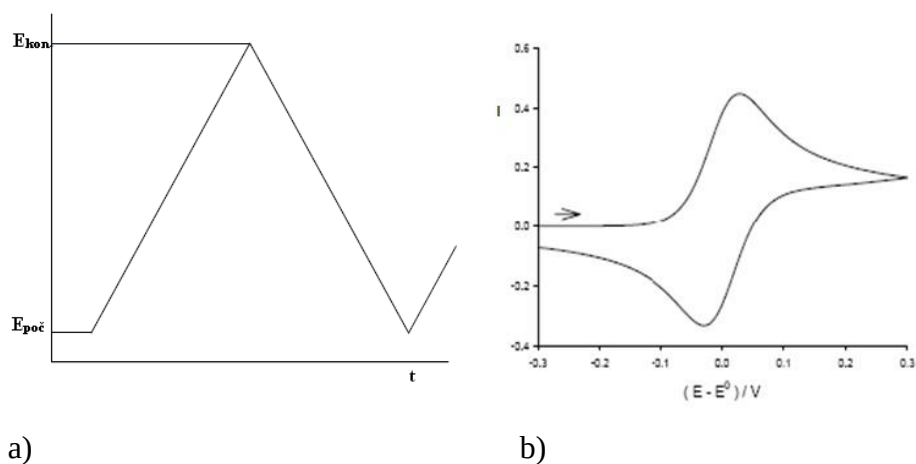
## 2.5. Voltametrij

Voltametrij obuhvaća skupinu elektroanalitičkih metoda kod kojih se podaci o analitu dobivaju iz mjerenja jakosti struje u ovisnosti o priključenom naponu pri uvjetima koji izazivaju polarizaciju neke indikatorske ili radne elektrode. Da bi izazvala polarizaciju, površina voltametrijske radne elektrode mora iznositi nekoliko kvadratnih milimetara do nekoliko kvadratnih mikrometara. Elektrode sa tako malom površinom nazivaju se mikroelektrode. Voltametrij se temelji na mjerenju jakosti struje koja se razvija u elektrokemijskom članku. Za razliku od nekih drugih metoda u voltametriji reagira vrlo mali dio analita<sup>[2]</sup>.

Voltametrijom se često koriste kemičari koji se bave anorganskom i fizikalnom kemijom, te biokemijom. Njome se obavljaju temeljna proučavanja procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, proučavaju se adsorpcijski procesi na površinama i mehanizmi prijenosa elektrona na kemijski modificiranim površinama elektroda. Prvobitno je služila kao metoda za određivanje anorganskih iona i organskih spojeva u vodenim otopina, ali ju istiskuju razni spektroskopski postupci, pa je sama voltametrija ostala važna samo za posebne primjene<sup>[3-5]</sup>.

### 2.5.1 Pobudni signal

U voltametriji se, promjenljivi potencijal koji se naziva pobudnim ili ekscitacijskim singalom, dovodi na elektrokemijski članak koji sadrži mikroelektrodu. Taj pobudni signal stvara tipičan strujni odziv na kojemu se temelji ova metoda. Može rezultirati linearnom promjenom, diferencijalnim impulsom i pravokutnim valom.



**Slika 6.** Ciklička voltametrija na referentnoj elektrodi: pobuda (a) i odziv (b)

### 2.5.2. Ciklička voltametrija

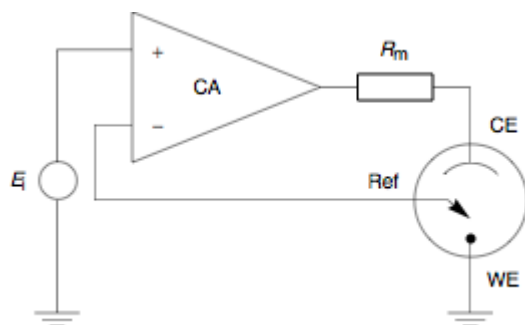
Iako je jedna od kompleksnijih elektrokemijskih tehnika, ciklička voltametrija se često koristi iz razloga što daje puno eksperimentalno korisnih podataka, koji omogućuju uvid u kinetiku i termodinamiku mnogih kemijskih sistema. Zahvaljujući velikoj teorijskoj pozadini cikličke voltametrije, danas se mogu i kompleksni sustavi

poput elektroda presvučenih slojem funkcionaliziranih nanočestica jako dobro elektrokemijski opisati kao i procesi koji se na njima odvijaju.

U ranim elektrokemijskim istraživanjima mjerenja su provođena pri ravnotežnim uvjetima. Ta mjerenja su dala vrlo precizne kinetičke podatke. Mnoga rana mjerenja su izvedena sa „jednostavnim“ elektrodama od čistog zlata platine ili grafita.

Temeljna ograničenja cikličke voltametrije poput niske rezolucije u odnosu na strukturu, dovode do spajanja sustava cikličke voltametrije sa raznim spektroskopskim metodama.

Najčešći sustav za izvođenje elektrokemijskih mjerenja je prikazan na slici 7. Sustav je elektrokemijska ćelija sastavljena od tri elektrode: protuelektrode (CE), referentne (Ref) i radne elektrode (WE). Elektrode su spojene na potenciostat i uronjene u ispitivanu otopinu.



**Slika 7.** Shematski prikaz potenciostata

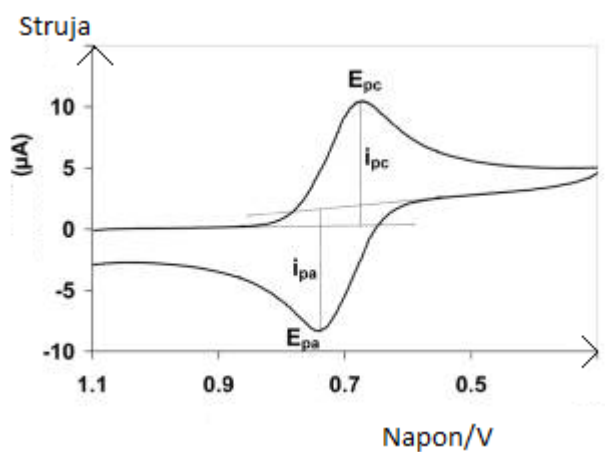
Potenciostat je uređaj koji omogućava precizno određivanje i mijenjanje razlike potencijala između referentne i radne elektrode uz minimalnu interferenciju Ohmskog pada.

Referentna elektroda (R): najčešće se koriste Ag/AgCl ili kalomel polučlanci koji se komercijalno mogu kupiti ili jednostavno napraviti u laboratoriju. Polučlanci su dobri za mjerenja u vodenim otopinama ali kako bi se mjerile elektrokemijske promjene organskih molekula u organskim otapalima koriste se pseudo elektrode pripremljene od platinske ili srebrne žice i ferocena koji se dodaje u ispitivanu otopinu. Potencijal referentne elektrode je potencijal  $\text{Fe}^{2+/0}$ .

Protuelektroda (CE): nereaktivna elektroda velike površine najčešće od platine ili titanija.

Radna elektroda (WE): „disk“ elektroda od platine, zlata ili grafita dobro definiranih dimenzija.

Metodologija analize spektara i ekstrakcije karakterističnih parametara je prikazana na slici 8. Linija sa strujom 0 A mora biti proizvoljno odabrana kao bazna linija za određivanje strujnog vrha anodne struje. Za određivanje strujnog vrha katodne struje mora se snimati kapacitivna struja.



**Slika 8.** Izgled cikličkog voltamograma oksido-redukcijskog procesa sa glavnim točkama

Kod cikličke voltametrije signal pobude najprije linearno raste kroz određeno vrijeme. Pošto signal pobude dosegne izabranu vrijednost promijeni se smjer posmika potencijala. Pri povratnom posmiku potencijala razvija se oksidacija produkta elektrodne reakcije redukcije. U signalu odziva nastaje anodni strujni vrh. Oblik signala odziva u povratnom posmiku potencijala ovisi o potencijalu pri kojem se obavlja promjena smjera.

Danas su metode s linearnom promjenom potencijala vrlo korisne za početak istraživanja novih sustava i pokazale su se kao pouzdane tehnike za dobivanje informacija o prilično kompliciranim reakcijama na elektrodama. Ciklička

voltometrija vrlo često se koristi u osnovnim studijama elektrokemijskih sustava i na području analitičkog istraživanja.

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Korištene kemikalije

Prilikom izvođenja mjerenja cikličkom voltametrijom korištene su sljedeće kemikalije:

- 0,1 M litij klorid, LiCl
- N,N-dimetilformamid, DMF
- kompleks Cu - S36
- argon visoke čistoće Ar 5 ( $\phi_{Ar} = 99,999 \%$ )

#### 3.2. Aparatura

Mjerenja su provedena na aparaturi prikazanoj na slici 9, koja se sastoji od računala, potenciozata i elektrokemijske ćelije.

##### 3.2.1. Elektrokemijska ćelija

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji koja se sastoji od radne, referentne i protuelektrode. Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika („glassy carbon“), kao referentna korištena je  $Ag/Ag^+$  elektroda za nevodeni medij, dok je kao protuelektroda korištena platinska elektroda. Kako bi se dobili što precizniji ciklički voltamogrami, prije svakoga mjerenja površina radne elektrode polirana je, te isprana destiliranom vodom. Cijeli sustav je prije svakog mjerenja propuhivan argonom visoke čistoće Ar 5 ( $\phi_{Ar} = 99,999 \%$ ) na sobnoj temperaturi ( $\theta = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).



**Slika 9.** Prikaz korištene aparature

### **3.3. Uvjeti mjerenja**

Ciklički voltamogrami snimljeni su na elektrodi od staklastog ugljika u otopinama S36 u rasponu potencijala od -1,0 V do 0,55 V u odnosu na  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektrodu u nevodenom mediju (kao otapalo korišten je N,N-dimetilformamid) uz brzinu promjene potencijala od  $25 \text{ mV s}^{-1}$  do  $300 \text{ mV s}^{-1}$ .

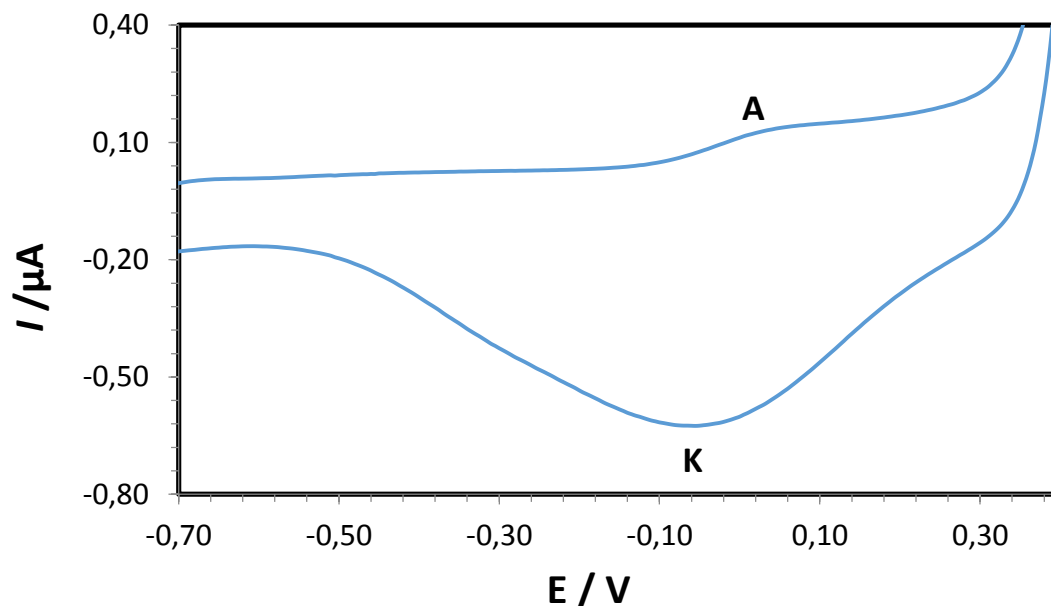


## 4. Rezultati

### 4.1. Ciklička voltametrija

Na slici 10. prikazan je ciklički voltamogram kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36 snimljen na elektrodi od staklastog ugljika. Na voltamogramu dolazi do pozitiviranja elektrodnog potencijala što se manifestira uzlaznim dijelom krivulje odziva. Elektrodni potencijal rastao je sve dok nije postigao maksimalnu vrijednost koja je vidljiva kao oksidacijski strujni vrh. Kako se sve više reaktanta iscrpljuje iz otopine, tako se postupno i smanjuje struja odziva, postiže se konačni potencijal, te dolazi do negativiranja elektrodnog potencijala. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma registriran je redukcijski strujni vrh.

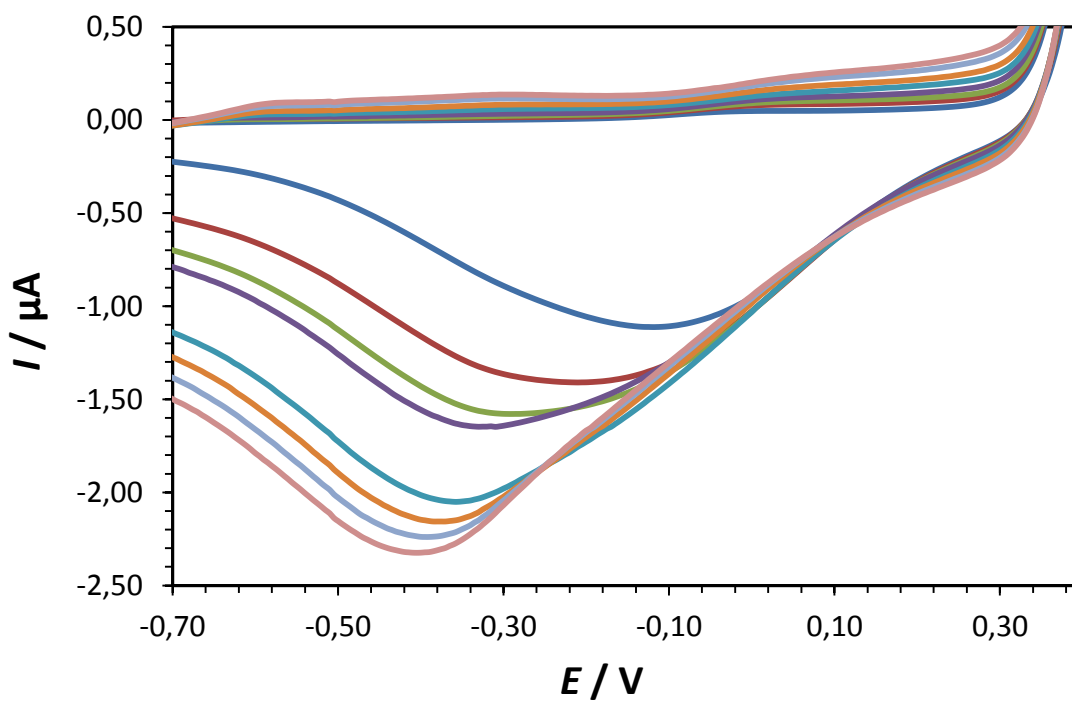
Oksidacijski anodni strujni vrh vidljiv je pri oksidacijskom potencijalu  $E_{p,a} = 0,042$  V i struji oksidacijskog strujnog vrha,  $I_{p,a} = 0,134 \mu\text{A}$ , a katodni strujni vrh pri redukcijskom potencijalu  $E_{p,k} = -0,350$  V i struji katodnog strujnog vrha,  $I_{p,k} = 0,621 \mu\text{A}$



**Slika 10.** Ciklički voltamogram kompleksa bakra sa S36 ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljen na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ .

#### 4.1.1. Utjecaj brzine promjene potencijala

Uzastopnim snimanjem cikličkih voltamograma (Slika 11) na elektrodi od staklastog ugljika pri brzinama promjene potencijala od  $(25 - 300) \text{ mV s}^{-1}$  dolazi do blagog povećanja vrijednosti struje anodnog strujnog vrha. S porastom brzine promjene potencijala pomiču se i vrijednosti elektrodnog potencijala oksidacijskog strujnog vrha ( $E_{p,a}$ ) prema pozitivnijim vrijednostima. Na katodnim vrhovima cikličkih voltamograma nije zabilježena značajna promjena uz ovu promjenu potencijala.



**Slika 11.** Ciklički voltamogrami kompleksa bakra sa S36 ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF) pri različitim brzinama promjene potencijala ( $\nu = 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250$  i  $300 \text{ mV/s}$ ).

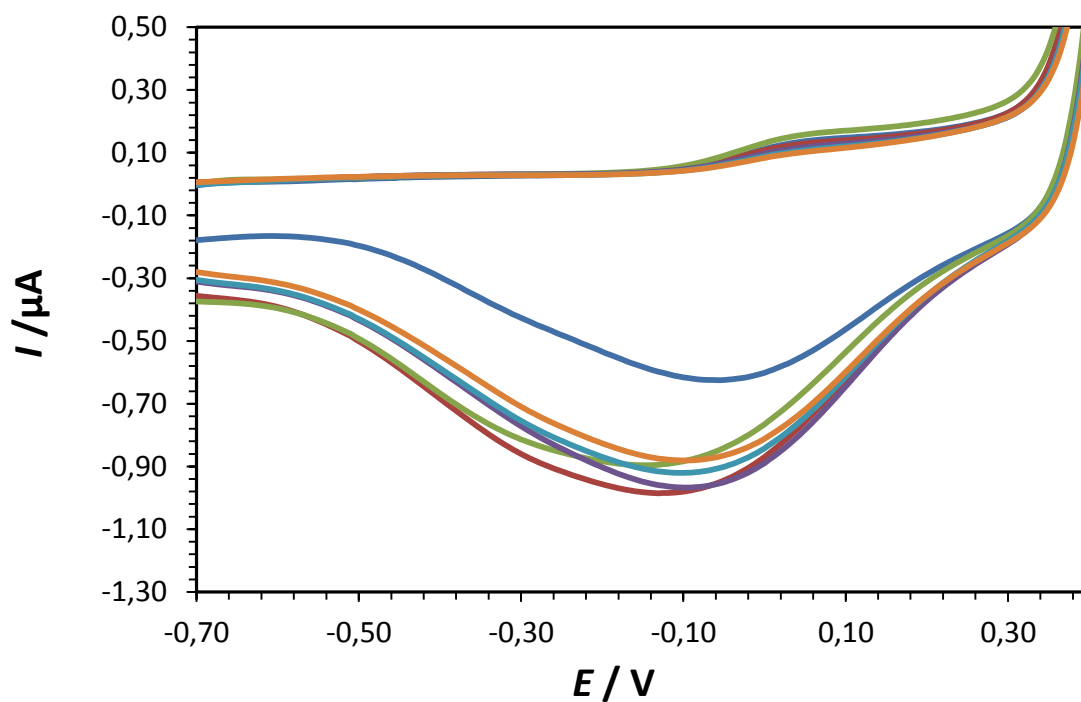
Podaci očitani iz cikličkih voltamograma, prikazanih na slici 11, dani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Prikaz struje ( $I_{p,a}$ ) i potencijala ( $E_{p,a}$ ) oksidacijskog strujnog vrha, te struje ( $I_{p,k}$ ) i potencijala ( $E_{p,k}$ ) reduksijskog strujnog vrha kao funkcije brzine promjene potencijala u otopini kompleksa bakra sa S36 ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF).

| $v / \text{mV s}^{-1}$ | $E_{p,a} / \text{V}$ | $I_{p,a} / \mu\text{A}$ | $E_{p,k} / \text{V}$ | $I_{p,k} / \mu\text{A}$ |
|------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| 25                     | 0,023                | 0,063                   | -0,225               | 1,022                   |
| 50                     | 0,034                | 0,077                   | -0,305               | 1,359                   |
| 75                     | 0,041                | 0,087                   | -0,345               | 1,544                   |
| 100                    | 0,042                | 0,134                   | -0,350               | 1,638                   |
| 150                    | 0,045                | 0,144                   | -0,400               | 2,014                   |
| 200                    | 0,047                | 0,173                   | -0,415               | 2,127                   |
| 250                    | 0,050                | 0,210                   | -0,440               | 2,194                   |
| 300                    | 0,058                | 0,236                   | -0,450               | 2,284                   |

#### 4.1.2. Utjecaj promjene koncentracije

Na slici 12. su prikazani ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika za različite koncentracije otopina kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36. Iz slike je vidljivo da visina anodnog strujnog vrha raste s porastom koncentracije otopine kompleksa. S porastom koncentracije pomiču se i vrijednosti elektrodnog potencijala oksidacijskog strujnog vrha ( $E_{p,a}$ ) prema pozitivnijim vrijednostima.



**Slika 12.** Ciklički voltamogrami za različite koncentracije otopina kompleksa bakra sa S36 ( $c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4}$  i  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika ( $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 100 \text{ mV/s}$ .

Podaci očitani iz cikličkih voltamograma, prikazanih na slici 12, dani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Prikaz struje ( $I_{p,a}$ ) i potencijala ( $E_{p,a}$ ) oksidacijskog strujnog vrha kao funkcije koncentracije kompleksa bakra sa S36 pri brzini promjene potencijala,  $\nu = 100$  mV/s.

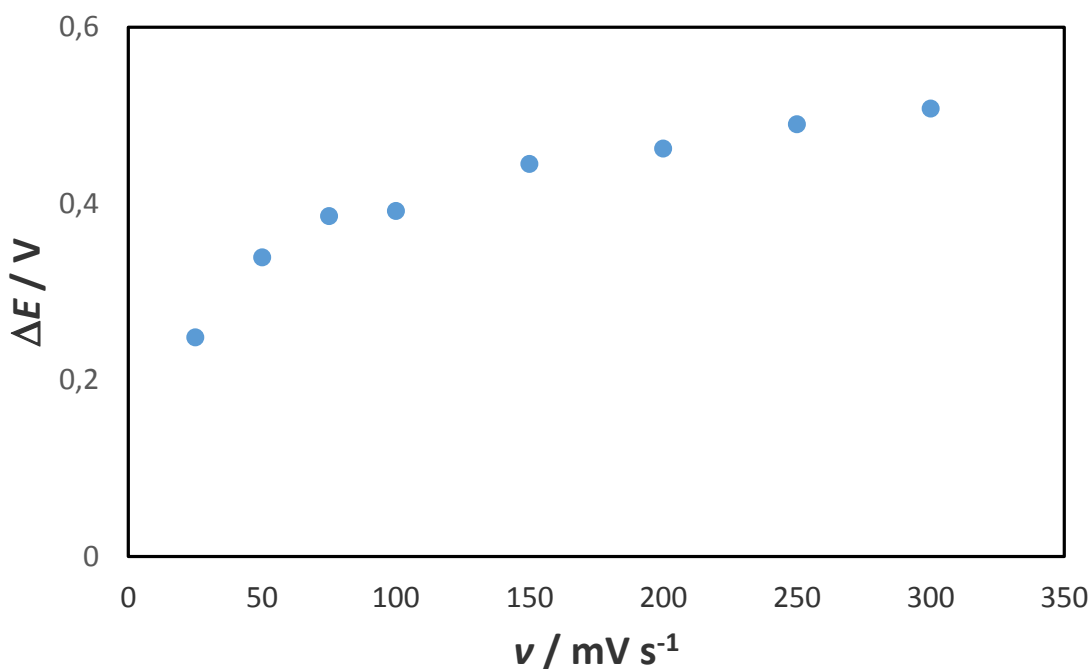
| $10^4 \cdot c / \text{mol dm}^{-3}$ | $E_{p,a} / \text{V}$ | $I_{p,a} / \mu\text{A}$ |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| 1,0                                 | 0,0217               | 0,092                   |
| 1,3                                 | 0,0219               | 0,098                   |
| 1,5                                 | 0,0251               | 0,109                   |
| 2,0                                 | 0,0284               | 0,122                   |
| 2,5                                 | 0,0419               | 0,134                   |
| 2,7                                 | 0,0486               | 0,157                   |

## 5. Rasprava

### 5.1. Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa S36 uporabom cikličke voltametrije

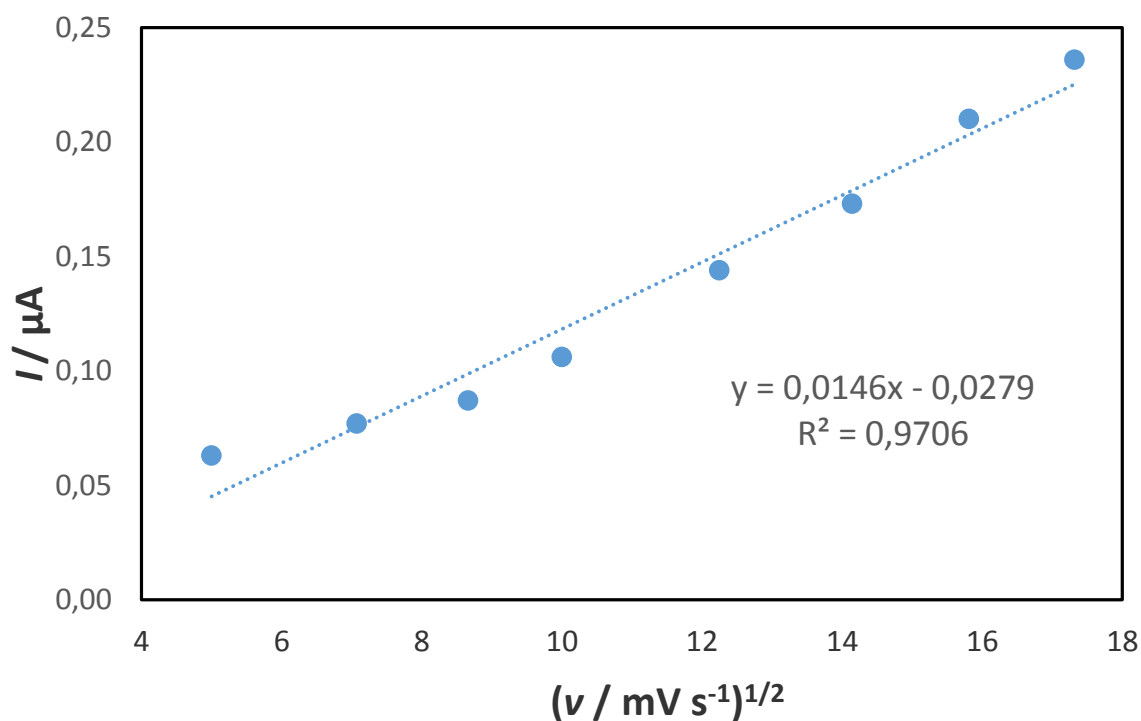
Na slici 10. prikazan je ciklički voltamogram kompleksa bakra sa S36 u kojem su vidljivi anodni (oksidacijski) i katodni (redukcijski) strujni vrh. Razlika potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha ( $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,042 \text{ V} - (-0,35 \text{ V}) = 0,392 \text{ V} = 392 \text{ mV}$ ) iznosi 392 mV što potvrđuje da se radi o kvazireverzibilnom procesu oksidacije  $\text{Cu}^+$  iona u  $\text{Cu}^{2+}$  ion, te redukcije  $\text{Cu}^{2+}$  iona u  $\text{Cu}^+$  ion.

$\Delta E$  raste s povećanjem brzine promjene potencijala (Slika 13.) što također ukazuje na kvazireverzibilan oksido-redukcijski proces.



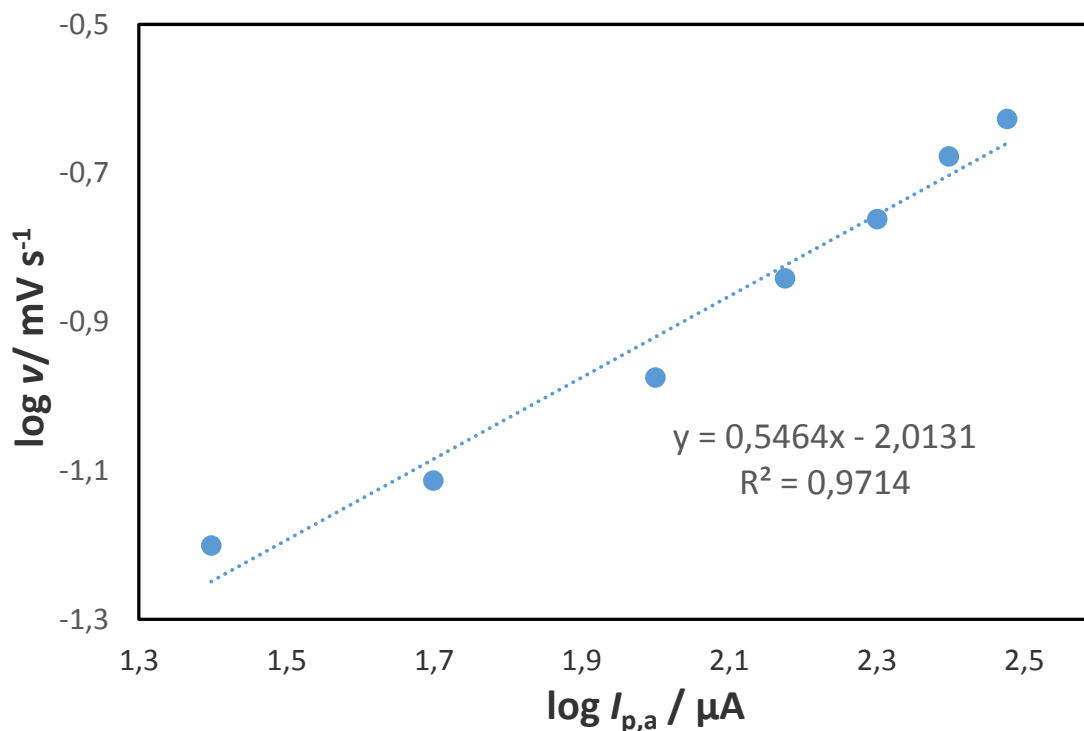
**Slika 13.** Ovisnost razlike potencijala oksidacijskog i redukcijskog strujnog vrha,  $\Delta E$ , o brzini promjene potencijala,  $\nu$ , za elektrodu od staklastog ugljika u otopini kompleksa bakra sa S36 ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF).

Struja anodnog strujnog vrha ( $I_{p,a}$ ) linearno ovisi o drugom korijenu brzine promjene potencijala ( $v^{1/2}$ ), radi se o oksidacijskom procesu, koji je kontroliran difuzijom (Slika 14). Nagib pravca dobivenog crtanjem ovisnosti  $\log v$  o  $\log I_{p,a}$  iznosi 0,5464; što također potvrđuje da se radi o difuzijski kontroliranom procesu (Slika 15).



**Slika 14.** Ovisnost vrijednosti struje anodnog vrha,  $I$ , o drugom korjenu brzine promjene potencijala,  $v^{1/2}$ , za elektrodu od staklastog ugljika u otopini kompleksa bakra sa S36 ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF).





**Slika 15.** Ovisnost vrijednosti logaritma brzine promjene potencijala,  $\log v$ , o logaritmu struje anodnog vrha,  $\log I_{p,a}$ , za elektrodu od staklastog ugljika u otopini kompleksa bakra sa S36 ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $I_c = 0,1 \text{ M LiCl}$  u DMF ).

Praćenjem utjecaja brzine promjene potencijala na struju i potencijal oksidacijskog strujnog vrha uočeno je da i struja i potencijal rastu s povećanjem brzine promjene potencijala (Slika 11, Tablica 1). Oksidacijski potencijali su se pomicali prema višim vrijednostima što može upućivati na kinetička ograničenja reakcije oksidacije između redoks mjesta na površini elektrode od staklastog ugljika i kompleksa bakra sa S36. Praćenjem utjecaja koncentracije na struju i potencijal oksidacijskog strujnog vrha također je uočeno da struja i potencijal rastu s porastom koncentracije ispitivanog kompleksa bakra sa S36 (Slika 12, Tablica 2).

## 6. Zaključak

Kompleksi Schiffovih baza se ponajprije ispituju jer imaju primjenu u svakodnevnom životu. Značajni su u širim poljima znanosti poput kemije, medicine, te biologije. Ove zasluge preuzima dvostruka C=N veza, kako u samim Schiffovim bazama, tako i u njihovim kompleksima sa prijelaznim metalima. Općenito, to su spojevi koji se javljaju kao međuprodukti i kratkog su životnog vijeka zbog svoje nestabilnosti izuzev kada su R' i R'' skupine aromatski spojevi, što je slučaj sa kompleksom bakra sa S36 (pogledaj Sliku 5).

Metoda koja je korištena u svrhu ispitivanja oksido-redukcijskih svojstava kompleksa je pouzdana, praktična, brza, te jako sigurna. Elektrokemijskom karakterizacijom kompleksa bakra sa S36 je utvrđeno da se radi o kvazireverzibilnom oksido-redukcijskom procesu oksidacije  $\text{Cu}^+$  iona u  $\text{Cu}^{2+}$  ion, te redukcije  $\text{Cu}^{2+}$  iona u  $\text{Cu}^+$  ion. Oksidacijski proces je pod difuzijskom kontrolom. Praćenjem utjecaja brzine promjene potencijala na struju i potencijal oksidacijskog strujnog vrha uočeno je da i struja i potencijal rastu s povećanjem brzine promjene potencijala. Oksidacijski potencijali su se pomicali prema višim vrijednostima što može upućivati na kinetička ograničenja reakcije oksidacije između redoks mjesta na površini elektrode od staklastog ugljika i kompleksa bakra sa S36. Praćenjem utjecaja koncentracije na struju i potencijal oksidacijskog strujnog vrha također je uočeno da struja i potencijal rastu s porastom koncentracije ispitivanog kompleksa.

## 7. Literatura

- [1] J. Gorzynski Smith, *Organic chemistry*, McGraw Hill, 2011.
- [2] I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995.
- [3] F. Scholz, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Springer Verlag, Germany, 2009.
- [4] D. A. Skoog, D. M. West and F.J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [5] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [6] K. Shalin, N. D. Durga and P. N. Saxena, *Application of metal complexes of Schiff bases*, Journal of Scientific & Industrial Research **68** (2009) 181-187.