Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva N,O-donornim makrocikličkim Schiffovim bazama

Mršo, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:182:381732

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Tomislav Mršo

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva s *N,O* – donornim makrocikličkim Schiffovim bazama

Diplomski rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Neposredni voditelj: Andrea Dandić

Osijek, 2020.

Prvenstveno se zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Tomislavu Baliću jer mi je savršenim vodstvom pomogao uspješno završiti ovo životno poglavlje. Posebno se zahvaljujem na iskazanom strpljenju, pristupačnosti, ažurnosti, te na pruženoj prilici za diplomski rad. Nisam mogao odabrati boljeg mentora zato veliko hvala.

Hvala mojim dragim prijateljima, kolegama i svim ljudima koji su bili dio mog studentskog života. Na svim kavama, izlascima, druženjima i motivaciji da završim studij.

Od sveg srca zahvaljujem se svojim roditeljima koji su uvijek bili uz mene, uvijek su me podržavali i imali vjeru u mene da mogu završiti sve u roku.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Storssmayera Osijek
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva s *N,O* – donornim makrocikličkim Schiffovim bazama

Tomislav Mršo

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva s *N,O* – donornim makrocikličkim Schiffovim bazama. Pripremljene su 4 makrocikličke Schiffove baze (L1, L2, L3, L4) koje su služile kao ligandi tj. kao *N,O* - donori, kao metalni kationi prijelaznih elemenata koristili su se srebrov nitrat($AgNO_3$) i srebrov perklorat($AgClO_4$). Priprava kompleksnih spojeva izvedena je uz odgovarajući ligand i metalni kation na temperaturi refluksa uz diklormetan i metanol kao otapalo. Od izvedenih sinteza metodom difuzije uspješno su izolirana i identificirana 3 spoja($AgL1ClO_4$, $AgL2ClO_4$ i $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$). Dobiveni spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom (FTIR) koja ukazuju na koordinaciju imino skupine sa atomom srebra. Molekulske i kristalne strukture određene su rendgenskom difrakcijom.

Diplomski rad obuhvaća: 56 stranica, 31 slika, 18 tablica i 30 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: Schiffova baza/ makrocikli/ koordinacijski polimeri/ srebro/ metoda difuzije

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo:

1. doc.dr.sc. Olivera Galović, predsjednica
2. doc. dr.sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. doc.dr.sc. Brunislav Matasović, član
4. doc.dr.sc. Martina Medvidović Kosanović, zamjena člana

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

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

Synthesis and characterization of N,O- donor macrocyclic Schiff base complexes

Tomislav Mršo

Thesis completed at: Department of Chemistry, J. J. Strossmayer University of Osijek

Supervisor: Assist. Prof. Tomislav Balić, PhD

Abstract

The subject of this diploma thesis is the synthesis and characterization of *N,O* – donor macrocylic Schiff base complexes. 4 macrocylic Schiff bases (L1, L2, L3, L4) were prepared and used as ligands, (*N,O* – donors), silver nitrate($AgNO_3$) and silver perchlorate($AgClO_4$) were used as a metal cations of transition elements. The preparation of complex coumpounds was performed with the appropriate ligand and metal cation at reflux temperature with dichloromethan and methanol as solvent. From performed syntheses by diffusion method, 3 compounds were successfully isolated and identified($AgL1ClO_4$, $AgL2ClO_4$ i $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$). The synthesis coumpounds were charecterized by IR spectroscopy (FTIR) and results indicate coordination of the imino group with the silver atom. Molecular and crystal structure were determined by single-crystal X-ray diffraction.

Thesis includes: 56 pages, 31 figures, 18 tables and 30 references

Original in: croatian

Key words: Schiff base/ macrocylces/ coordination polymers/ silver/ diffusion method

Thesis accepted:

Reviewers:

1.Assist. prof. Olivera Galović, PhD

2. Assist. prof. Tomislav Balić, PhD

3. Assist. prof. Brunislav Matasović, PhD

4. Assist. prof. Martina Medvidović Kosanović, PhD

Thesis deposited in: Deparment of Chemistry library, Kuhačeva 20, Osijek

Sadržaj:

1. Uvod……..…….....1

2. Literaturni pregled……..…….....2

2.1. Makrociklički spojevi……..…….....2

2.2. Makrociklički efekt……..…….....4

2.3. Čimbenici koji utječu na kompleksaciju makrocikličkih sustava……..…….....…5

2.3.1. Vrsta donornih atoma……..…….....5

2.3.2. Veličina makrocikličnog prstena…….....……..…….....6

2.3.3. Geometrija kelatnog prstena……..…….....7

2.4. Makrocikličke Schiffove baze……..…….....8

2.4.1. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza.....9

2.5. Kompleksni spojevi……..…….....11

2.5.1. Kompleksni spojevi s makrocikličkim schiffovim bazama…….…....…….....12

2.6. Koordinacijski polimeri…….…….....14

2.6.1. Metode sinteze koordinacijskih polimera……...…….…….....15

2.6.1.1. Metoda zasićenja…….....15

2.6.1.2. Metoda difuzije……...…….....16

2.6.1.3. Hidro(solvo)termnalna metoda…….....16

2.6.1.4. Mikrovalna i ultrazvučna metoda…….…….....17

2.6.2. Koordinacijski polimeri sa srebrom…….....17

2.6.3. Supramolekularne interakcije u koordinacijskim polimerima…….....18

2.6.3.1. Metal-ligand interakcije……...…….....18

2.6.3.2. Metal-metal interakcije…….....19

2.6.3.3. Metal- π interakcije……...…….....19

3. Eksperimentalni dio…….....21

3.1. Instrumentalne analize….....21

3.1.1. FT-IR spektroskopija.....21

3.1.2. Rendgenska difrakcija….....21

3.2. Priprava makrocikličkih liganada….....22

3.2.1. 1,5-diaza-2,4:7,8:15,16-tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadekan-1,5-dien (L3).....23

3.2.2. 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadekan-1,5-dien (L4).....24

3.2.3. 1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadekan-1,5-dien (L1).....24

3.2.4. 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-ribenzo-9,17-dioksa-cikloeikozan-1,5-dien (L2).....25

3.3. Priprava spojeva srebrovih (I) kompleksa….....25

3.3.1. $[Ag(L1)(ClO_4)]_n$ ($AL1ClO_4$)….....25

3.3.2. $\{[Ag_2(L2)_2(ClO_4)_2]\ {}_2DCM\}_n$ ($AgL2ClO_4$)….....26

3.3.3. $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$….....26

4. Rezultati i rasprava….....27

4.1. Sinteza ….....27

4.2. Kristalna struktura srebrovih kompleksa.....….....27

4.2.1. Kristalna struktura $AgL1ClO_4$….....27

4.2.2. Kristalna struktura $AgL2ClO_4$….....31

4.2.3. Kristalna struktura $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$….....34

4.3. IR spektroskopija….....37

4.4. Komentar ostalih analiza.....41

5. Zaključak….....42

6. Literaturni izvori….....43

7. Dodatak uz diplomski rad.....46

Ovaj diplomski rad je izrađen i financiran u sklopu Sveučilišnog znanstvenoistraživačkog projekta: „Priprava i karakterizacija novih poroznih anorganskih i organskih materijala“ (UNIOS-ZUP 2018-112).

1. Uvod

Supramolekularna kemija polimera grana je suvremene znanosti koja se razvija kombinacijom polimerne kemije sa supramolekularnom kemijom. Jedan od osnovnih ciljeva supramolekularne kemije je spoznaja o međumolekulskim interakcijama i mogućnost manipuliranja istima u svrhu kontroliranja fizikalno-kemijskih procesa. Poznavanje i razumijevanje međumolekulskih interakcija je od velike važnosti za daljnji razvitak kemije kao znanosti.

Makrociklički spojevi se uglavnom pripravljaju kao agensi koji na sebe mogu vezati određene spojeve/molekule te za kompleksiranje nabijenih i neutralnih spojeva. Osim toga, neobična stabilnost makrocikličkih kompleksa, poznati kao makrociklički efekt, jedan je od glavnih svojstva ovih spojeva.

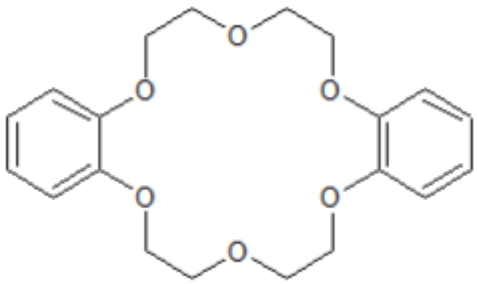
Zbog prirode makrocikličkih liganda, istražuju se uglavnom endo-koordinirani makrociklički kompleksi (metalni ion vezan u makrocikličkoj šupljini). Uzimajući u obzir ovu vrstu koordinacije i donorne atome (N, O), drugi, puno manje istraženi način vezivanja je egzo-koordinacija, gdje je metalni ion povezan izvan makrocikličkog prstena. Ovakva vrsta koordinacije zasigurno je zanimljiv način za sintezu makrocikličkih koordinacijskih polimera.

Cilj ovog rada je sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva s *N*,*O* – donornim makrocikličkim Schiffovim bazama. Strukturne karakteristike utvrđene su pomoću FTIR spektroskopije (*eng.*= Fourier-transform infrared spectroscopy), a molekulska i kristalna građa određene su rentgenskom difrakcijom.

2. Literaturni pregled

2.1. Makrociklički spojevi

Makrociklički spojevi prema IUPAC-ovoj definiciji su cikličke makromolekule ili ciklički dio makromolekule, a ako se promatraju kao potencijalni ligandi za vezanje metalnih vrsta može se izvesti drugačija definicija makrocikličkih spojeva. Prema tome makrociklički ligand definira se kao polidentatni ligand koji se sastoji od najmanje devet atoma u prstenu od kojih su najmanje tri donorna atoma. U mackrokličkim sustavima najčešće ugrađena je jedna vrsta donornih atoma pa prema tome postoje dvije značajne skupine makrocikličih spojeva. Prva skupina takvih makrocikličkih spojeva je ona u kojoj su kao donorni atomi isključivo atomi dušika. Ova skupina spojeva se razvila iz težnje znanstvenika ka imitaciji određenih spojeva iz prirode (porfirina) što je tijekom nekoliko desetljeća rezultiralo brojnim istraživanjima u ovom području. U drugu skupinu makrocikličkih spojeva pripadaju makrocikli koji sadrže eterske skupine kao donorne atome. Razvoju kemije makrocikličkih spojeva uvelike je doprinio Charles Pedersen koji je 1967. godine reakcijom benzen-1,2-diola i kloriranog ugljikovodika kao nusprodukt reakcije izolirao krunasti eter dibenzo-18-kruna-6 (Slika 1).



Slika 1. Strukturni prikaz krunastog etera dibenzo-18-kruna-6 [5].

Dodatnim analizama je utvrdio da je spoj cikličke prirode te je zaključio da bi kalijev kation mogao biti vezan za krunasti eter ion-dipol interakcijama te se na taj način stvara

stabilni kompleks. Pedersenova su istraživanja postavila temelje moderne kemije makrocikličkih spojeva te je za ta istraživanja nagrađen Nobelovom nagradom za kemiju 1987 godine zajedno s Donaldom Cramom i Jean-Marie Lehnom[1][2].

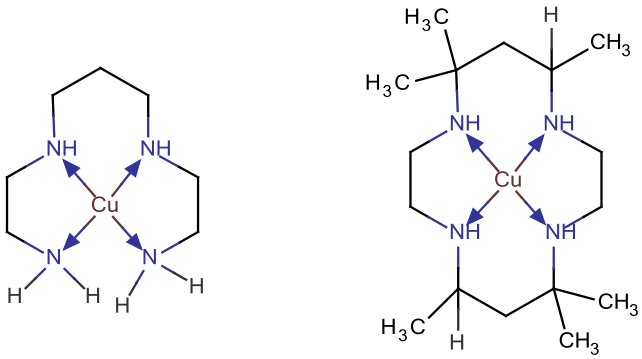
Makrociklički ligandi koji sadrže isključivo kao donore atome kisika stvaraju stabilne komplekse sa elementima 1. i 2. skupine periodnog sustava elemenata, dok ligandi sa dušikovim atomima kao donornim atomima stvaraju stabilne komplekse sa prijelaznim metalima periodnog sustava elemenata. Iz ove dvije skupine liganada postepeno su razvijane daljnje kategorije sa S, P, As, Te i Se kao donornim atomima i makrociklički spojevi s mješovitim vrstama donornih atoma. Zajednička karakteristika svim makrocikličkim spojevima je povećana termodinamička stabilnost njihovih kompleksa u odnosu na komplekse s analognim acikličkim spojevima, ta pojava povećane termodinamičke stabilnost se naziva makrocikličkim efektom [3].

Makrocikličke spojeve možemo podijeliti s obzirom na vrstu donorskih atoma u dvije grupe. U prvu grupu ubrajaju se makrocikli koji sadrže atome dušika, sumpora, fosfora i/ili selena. Spojevi koje se nalaze u prvoj grupi imaju veći afinitet za povezivanje s kationima teških metala i prijelaznih metala. Drugu grupu makrocikličkih spojeva predstavljaju makrocikli koji kao donorne atome sadrže eterske skupine. Atom kisika u ovome slučaju povećava afinitet povezivanja s ionima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Međutim, tendencija vezanja prema prijelaznim metalima je smanjena. Ovakva pojava može se objasniti prema HSAB (eng. = *Hard and Soft Acid and Bases*) principu, eterska skupina, odnosno atom kisika spada u tvrde baze koje pokazuju afinitet prema kationima 1. i 2. skupine. Za razliku od kisika, imino i amino skupine koje sadržavaju atom dušika se nalaze u graničnom području mekih i tvrdih baza, te pokazuju veći afinitet prema kationima prijelaznih metala [4].

2.2. Makrociklički efekt

Makrociklički efekt se definira kao povećana termodinamička stabilnost makrocikličkog kompleksa u odnosu na aciklički kompleks s istim metalnim ionom. Makrociklički efekt je prvi put eksperimentalno dokazan na primjeru dva tetraaza bakrova(II) kompleksa prikazana na slici 2.

Znanstvenici koji su prvi opazili makrocikički efekt bili su Cabbines i Margerum. Uspoređujući konstante stabilnosti ovih kompleksnih spojeva dokazali da makrociklički kompleks pokazuje neočekivano povećanje stabilnosti u odnosu na aciklički kompleks. Kod ova dva spoja konstanta stabilnosti makrocikličkog spoja bila je oko 10 000 puta veća od acikličkog. Očekivanja su bila da će ta razlika u stabilnosti biti oko 10 do 100 puta veća, što bi prema teoriji odgovaralo dodatku jednog kelatnog prstena na acikličku formu. Zbog velike razlike u stabilnosti ovaj efekt je nazvan makrociklički efekt [6].



Slika 2. Strukturni prikaz acikličkog bakrova(II) kompleksa i cikličkog bakrova(II) kompleksa [6].

2.3. Čimbenici koji utječu na kompleksaciju makrocikličkih sustava

Mjera kojom se iskazuje stabilnost makrocikličkog kompleksnog spoja se naziva konstantom stabilnosti. Konstanta stabilnosti iskazuje koliko se dobro „slažu“ makrociklički ligand sa metalnim kationom. Čimbenici koji direktno utječu na konstantu stabilnosti su: vrsta donornih atoma i njihova konformacija, radijus veznog prostora liganda, geometrija veznih orbitala metalnog iona, uobičajeni koordinacijski broj, preferirana geometrija metala te sterički čimbenici. Mijenjanjem određenih čimbenika se može utjecati na postepeno dizajniranje liganada koji će kvantitativno biti selektivan za određeni metalni kation [6].

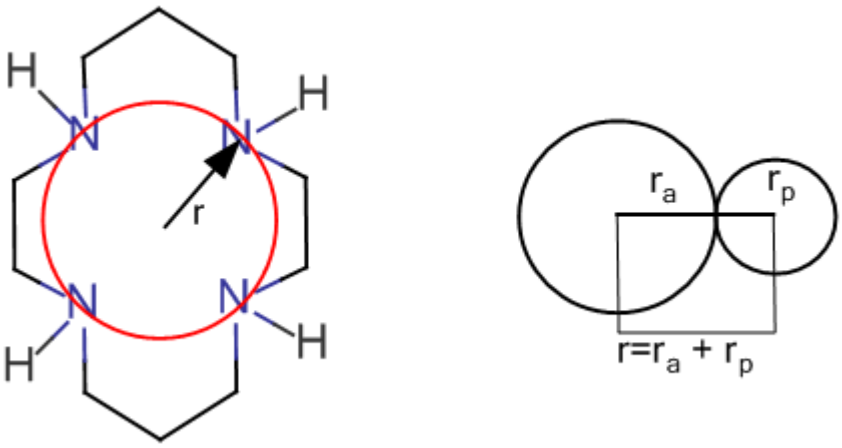
2.3.1. Vrsta donornih atoma

U makrociklički sustav su najčešće ugrađeni kao donorni atom, atomi dušika, sumpora i kisika. Odabir određene skupine donornih atoma može imati utjecaj na veličinu makrocikličkog prstena koja se može mijenjati na dva načina: povećanjem broja donornih atoma ili povećanjem ugljikovih mostova. Promjena broja donornih atoma je jedan on najučinkovitijih načina manipulacije veličinom makrocikla. Makrociklički spojevi koji sadrže dvije ili više različitih vrsta donornih atoma daju prednost kombiniranju dviju ili više različitih preferencijalnih veza. Način koordinacije metalnog iona, vezivanje i selektivnost ovise o prirodi metalnog iona, prirodi atoma donora te njihovim položajima, konformacijskoj fleksibilnosti liganda, njegovoj planarnosti te trodimenzionalnoj strukturi. Također stvaranje novih veza može dovesti do narušavanja stabilnosti cijeloga makrocikličkog sustava. S obzirom na prisutnost donornih atoma, makrocikličkim spojevima u nomenklaturi pripisuju se određeni prefiksi oksa- (donorni atomi kisika unutar eterske skupine) i aza- (atomi dušika unutar imino skupine) [7].

2.3.2. Veličina makrocikličkog prstena

Kod acikličkih kompleksnih spojeva duljine veza između liganda i metala su približno jednake onima u monodentatnim ligandima. Prilikom vezanja acikličkog liganda na metalni ion, ligand mijenja svoju konformaciju koja je vrlo često energijski i sterički nepovoljna tako da nastali kompleksni spoj pokazuje idealne vrijednosti koordinacijskog poliedra. Zbog svoje cikličnosti, makrociklički spojevi nemaju mogućnosti prilagodbe metalnome kationu. Zbog toga je važno da se veličina slobodnog veznog prostora makrocikličkog prstena poklapa s veličinom metalnog kationa. Kompleks je stabilniji što je poklapanje bolje, što nužno ne mora značiti da u slučaju neusklađenosti neće nastati kompleksan spoj, već samo da će konstanta stabilnosti biti nešto manja.

Definicija slobodnog veznog prostora je dana radijusom koji je slobodan za vezanje metalnog kationa. Najjednostavniji način za određivanje ovog parametra je direktnim mjerenjem iz podataka dobivenih rentgenskom strukturnom analizom. način određivanja veličine veznog prostora (r_p) kod tetraaza makrocikličkog spoja prikazan je na slici 3., kroz donorne atome se provuče kružnica čiji radijus predstavlja r. Oduzimanjem kovalentnog radijusa donornog atoma (r_a) možemo vrijednost slobodnog veznog prostora. Teorijska istraživanja su pokazala da dodavanjem jednog atoma u makrociklički prsten povećava srednji radijus veznog prostora za 0,10- 0,15 Å [6].

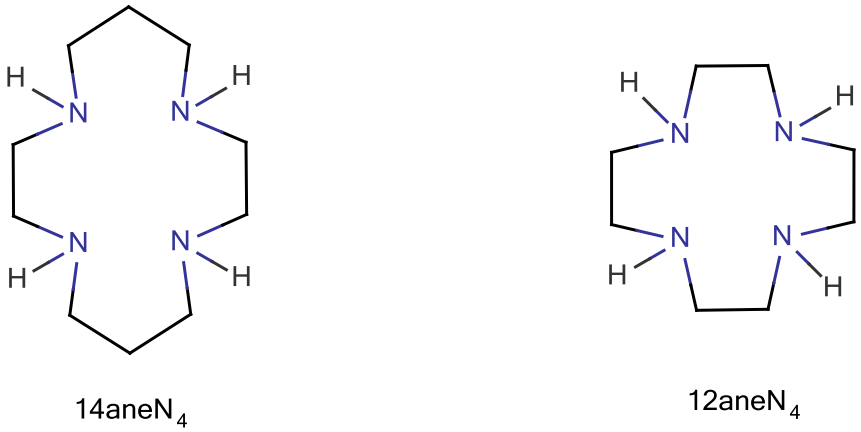


Slika 3. Prikaz određivanja veličine veznog prostora [6].

2.3.3. Geometrija kelatnog prstena

Konstanta stabilnosti kompleksa pokazuje određenu korelaciju sa slaganjem veličine veznog prostora i veličine metalnog kationa, takvo poklapanje ne određuje nužno najstabilniji kompleks, posebno ukoliko se radi o prijelaznim metalima.

Thom i suradnici su na primjeru 12- i 14-članih tetraaza liganada pokazali da je paradoksalno, kompleks s većim metalnim kationom stabilniji s manjim makrocikličkim prstenom, po veličini nekompatibilnim (slika 4.)**.**



Slika 4. Strukturni prikaz spojeva $12aneN_4$ i $14aneN_4$[6].

Prema strukturnom prikazu na slici 4 u oba sustava se može uočiti da bi se hipotetski kompleks s $12aneN_4$ ligandom sastojao isključivo od 5-članih kelatnih prstena dok bi u slučaju $14aneN_4$ kompleksa nastala dva 5-člana i dva 6-člana prstena (5,6,5,6 konformacija). Makrociklički sustavi uglavnom su dizajnirani na takav način da se sastoje od 5- i/ili 6-članih kelatnih prstenova, dok se u literaturi mogu pronaći primjeri makrocikličkih sustava sa 7 ili 8 članova u kelatnom prstenu. Povećanjem broja članova kelatnog prstena s 6 na više dovodi do smanjenja stabilnosti svih metalnih kompleksa što predstavlja osnovni problem u dizajniranju takovih sustava, što znači da se manipuliranjem ovim čimbenikom ne može postići selektivnost što je primarni cilj dizajniranja.

2.4. Makrocikličke Schiffove baze

Makrocikliške Schiffove baze pripadaju skupini imina, odnosno spojevima sa C=N funkcijskom skupinom, gdje je dušikov atom vezan na arilnu ili alkilnu skupinu spoja. Schiffove baze možemo promatrati kao spojeve u kojima je na atom ugljika imino skupine vezan atom vodika. Ugljikov atom koji sudjeluje u imino vezi je sp^2 hibridiziran, dok atom dušika koji u σ orbitali posjeduje elektronski par služi kao potencijalni donorni atom. Postoji nekoliko osnovnih razlika između amino i imino skupine ugrađene u makrociklički sustav. Prvo imino veza je u prosjeku znatno kraća od amino veze (1,279 Å *vs.* 1,390 Å) što kao uzrok ima utjecaj na smanjenje slobodnog veznog prostora u makrocikličkom prstenu, te se smatra da je ovaj efekt kompenziran smanjenjem radijusa atoma dušika u imino vezi. Drugo je promjena hibridizacije iz sp^3 u sp^2 što makrociklički sustav čini znatno rigidnijim posebice ako su prisutne arilne skupine. Ovo uvelike utječe na selektivnost sustava s obzirom na veličinu slobodnog veznog prostora te na povećanje energijske barijere koja je potrebna za konformacijske promjene. Također, imino skupina posjeduje, za razliku od amino skupine, π-orbitale. Ta činjenica utječe na stabilnost kompleksa kroz nekoliko određenih mehanizama povratne donacije elektrona s metalnog iona na ligand.

Tijekom vezanja liganda na metalni kation dolazi do prijenosa elektrona s liganda pri čemu metal postaje parcijalno negativno nabijen. Takvo stanje metala je vrlo nepovoljno te dolazi do prijenosa elektrona u π-orbitale liganda kako bi metal postao neutralan.

Iz navedenog razloga π-akceptorski ligandi stvaraju stabilne komplekse s metalnim kationima nižih oksidacijskih stanja s polupopunjenim ili popunjenim *d* orbitalama (d^8, d^9, d^{10}).

Zbog toga se može zaključiti da će makrociklički ligandi koji posjeduju imino skupino biti rigidni, izrazito neskloni konformacijskim promjenama te skloni kompleksaciji s metalima nižih oksidacijskih stanja. Zbog svojih svojstava predstavljaju značajnu skupinu makrocikličkih spojeva iz nekoliko osnovnih razloga; dobivaju se jednostavnim reakcijama samo-kondenzacije iz pogodnih formilnih, keto i amino prekursora, sadrže dodatne donorne atome u samom kosturu makrocikličkog prstena što ih čini pogodnim za kompleksaciju, mogu se prirediti templatnom sintezom, fleksibilnost spoja se znatno

povećava redukcijom u amine koji mogu biti pogodni za reakcije adicije različitih funkcionalnih skupina [6].

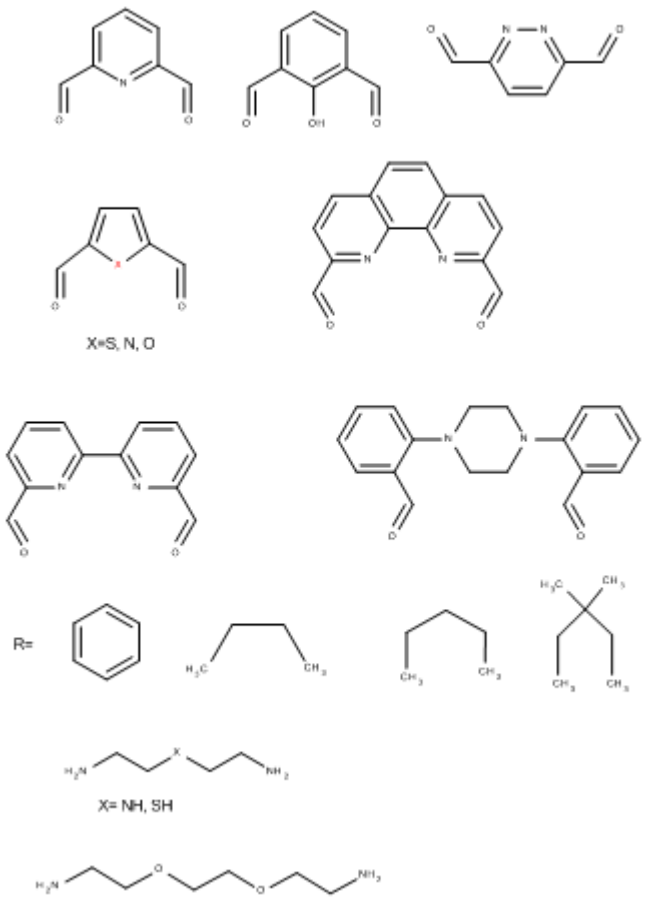
2.4.1. Sinteza makrocikličkih Schiffovih baza

Schiffove baze su kondenzacijski produkti ketona i/ili aldehida s primarnim aminima. Rezultat sinteze Schiffovih baza su kristalne krute tvari koje se mogu koristiti kao ligandi za sintezu metalnih kompleksa.

Makrocikličke Schiffove baze zahtijevaju ciklizaciju molekule u određenom stupnju sinteze. Kako bi se ostvarilo uspješno intramolekulsko povezivanje unutar same molekule, koriste se dvije metode sinteze: metoda velikih razrjeđenja (eng. = *High dilution method*) i templatna metoda.

Metoda velikih razrjeđenja omogućava uspješnu ciklizaciju makrocikličkoga spoja, ali zbog niskih koncentracija reagensa zahtjeva vrlo čista otapala. Metodom velikih razrjeđenja postiže se željeni efekt, a to je povećanje vjerojatnosti intramolekulskog procesa, ali su iskorištenja reakcija vrlo mala.

Templatna sinteza s druge strane omogućava ciklizaciju molekule pomoću podložaka (templata). Podlošci sadržavaju specifične funkcionalne skupine u određenim položajima koji uvjetuju intramolekularno povezivanje. Kao templati se najčešće koriste metalni kationi prijelaznih elemenata, nedostatak ove metode je da odabirom krivog templata može odvesti reakciju prema neželjenom smjeru, a to je pregradnja početnih reaktanata, hidrolizi produkata i dr; kompleksni spoj koji nastaje ovom metodom može biti termodinamički stabilan da je nemoguće izolirati nekompleksirani makrociklički spoj, a da ga se pritom ne razori. Zbog tog razloga se razvijaju metode sinteze makrocikličkih imina direktnim reakcijama iz dialdehida i diamina u kojima je dominatan intramolekularni proces [6][8]. Na slici 5 prikazani su tipični primjeri pogodnih diaminskih i dialdehidnih prekursora.



Slika 5. Prikaz najkorištenijih dialdehidnih i diaminskih prekursora.

2.5. Kompleksni spojevi

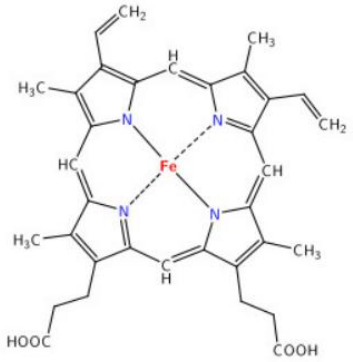
Kompleksni spojevi su građeni od složenih iona ili molekula koje nazivamo kompleksima. Nazivaju se još i koordinacijskim spojevima, jer osnova kemije kompleksnih spojeva postavljenja je teorijom koordinacije. Prema teoriji koordinacije, atomi metala koji se nalaze u spoju se mogu vezati ili koordinirati atome, ione ili molekule u određenom broju i prostoru te tako napraviti kompleksne spojeve. Tu sposobnost atoma A. Werner nazvao je sporednom valencijom. Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi koji su vezani za njega se nazivaju sporednom valencijom tj. atomi ligandi.

Kompleksni spoj (MLn) sadrži centralni atom M i n liganda L. Ligandi mogu biti jednaki ili različiti, broj n ovisi o karakteru središnjega atoma i liganda. Ligandi su najčešće anioni, ali također mogu biti i kationi, kao neutralni ligandi najčešći su voda, amini, ugljikov monoksid, fosfini, piridin te drugi organski spojevi.

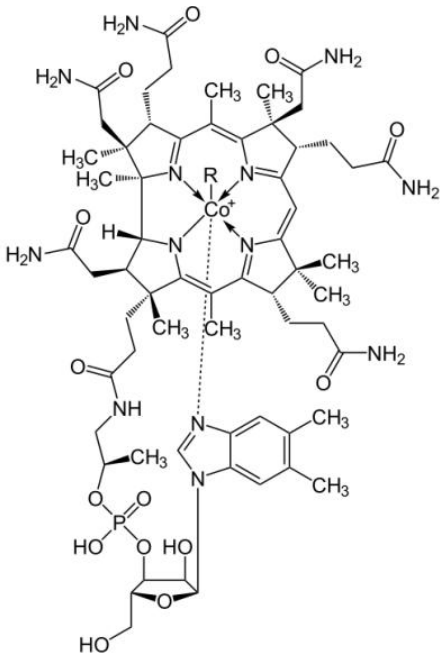
Koordinacijska sposobnost središnjega atoma se mjeri brojem atoma koji su neposredno vezani za centralni atom u kompleksu. Taj broj se naziva koordinacijskim brojem te on ovisi o prirodi centralnog atoma, u prvom redu se radi o elektronskoj konfiguraciji, a drugo o njegovoj veličini. Najčešći koordinacijski brojevi su 4 ili 6 ali se mogu pojaviti i 2, 3, 5, 7 ili 8. Isti metal se obično pojavljuje u više koordinacijskih brojeva što većinom ovisi o ligandu vezanom za centralni atom. Broj liganada u kompleksnom spoju ovisi također o koordinacijskoj sposobnosti liganada, višeatomni ligandi mogu se vezati za centralni atom sa više svojih atoma. Više funkcionalni ligandi su poznati pod nazivom kelatni ligandi ili kelati. Kelatni ligandi sa dvije funkcije kao npr. etilendiamin, još se naziva i didentantnim ligandom jer može obavljati dvije funkcije liganda [9].

2.5.1. Kompleksni spojevi s makrocikličkim Schiffovim bazama

Kompleksacije metalnih kationa prijelaznih elemenata su većinom usmjerene na makrocikličke spojeve sa sekundarnom ili tercijarnom amino skupinom. Jedan od problema koji se javlja u istraživanju spojeva sa iminom skupinom je sklonost ovakvih spojeva solvatolizi i hidrolizi te je stoga vrlo teško točno odrediti parametre poput konstante stabilnosti. Na slikama 6 i 7 se mogu vidjeti primjeri struktura prirodnih kompleksnih spojeva s makrocikličkim ligandima.

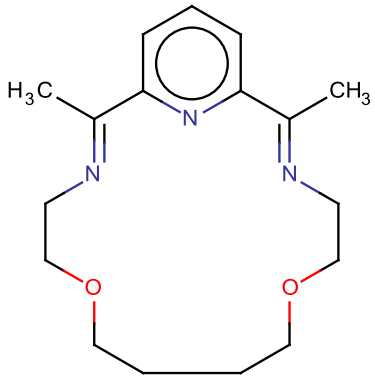


Slika 6. Prikaz strukture hema



Slika 7. Prikaz strukture kobalamina (vitamin B12).

Dvije su osnovne skupine makrocikličkih Schiffovih baza koje primarno nastaju, prva skupina nastaje [1+1] kondenzacijskom reakcijom, koji su skloni stvaranju 1:1 kompleksa (slika 8), druga skupina nastaje [2+2] kondenzacijskom reakcijom, koji su dizajnirani za kompleksaciju većeg broja metalnih kationa; polinuklearni i polimetalni kompleksi. Stupanj kondezacije kompleksnog spoja ovisi o templatnom agensu koji se koristi u sintezi i o dizajnu prekursora, a ovisno o templatu koji se koristi mogu nastati [1+1] ili [2+2] kondezirane vrste[6] .



Slika 8. Prikaz [1+1] kondenzirane makrocikličke Schiffove baze koja nastaje ukoliko se kao templat koriste kationi prijelaznih elemenata [6].

2.6. Koordinacijski polimeri

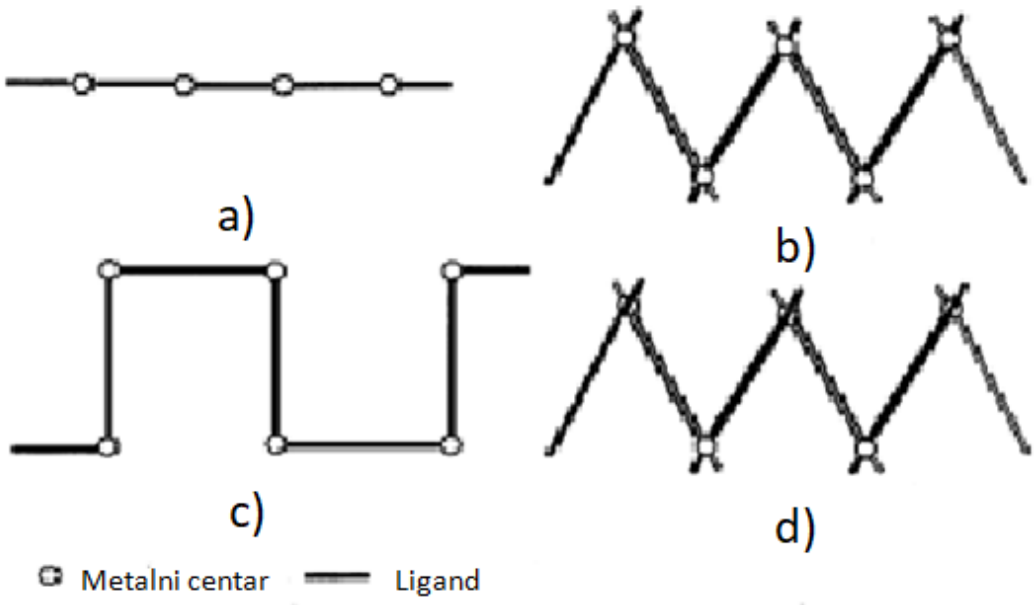
Za koordinacijske polimere se općenito može reći da su to beskonačni nizovi metalnih iona koji su međusobno povezani premosnim ligandima te se oni najčešće prikazuju kao mreža u kojoj se kao čvorovi nalaze metalni ioni, a premosni ligandi djeluju kao spojnice. Kao jedni od tih čvorova se najčešće koriste metali *d*-bloka zbog njihove predvidive koordinacijske geometrije. Na takav se način može uspješno kontrolirati dimenzionalnost polimera.

Na primjeru srebrova jodida (AgI), spoj preferira linearnu geometriju te s premosnim linearnim ligandima tvori jednodimenzionalne koordinacijske polimere. Pomoću nelinarnih liganada se mogu dobiti i višedimenzionalne strukture, kombinacijom metala koji imaju planarnu koordinaciju sa linearnim ligandom, se mogu dobiti dvodimenzijske strukture. Kombinacijom liganda i metala tetraedarske ili oktaedarske koordinacije se mogu dobiti trodimenzijske mreže.

Veličina liganada u ulozi spojnica ima važnu ulogu u izgledu strukture. Mali ligandi poput halogenida, cijanida ili hidroksilnih iona stvaraju gušću mrežu, odnosno manje šupljine između metalnih centara, a kombinacijom liganada različitih veličina je moguće vrlo precizno graditi ciljane strukture. Osim veličine, na geometriju samog polimera utječe geometrija liganda te se uz pravilan odabir metalnog iona i liganda mogu dobiti oblici poput pravokutnih mreža.

Izraz „koordinacijski polimeri" obuhvaća širok raspon struktura, od jednodimenzijskih lanaca s malim premosnim ligandima (poput cijanida) do organometalnih mreža, velikih poroznih trodimenzionalnih mreža koje uključuju metalne klastere i velike ligande koji svojim svojstvima veoma nalikuju zeolitima [10].

Organizacija građevnih jedinica može dovesti do stvaranja metalo-organskih mreža različitih dimenzionalnosti koja je uvjetovana metalnim centrom. U 1D koordinacijskim polimerima metalni ion je koordiniran s dvije molekule liganda što dovodi do stvaranja jednostrukog lanca. 2D polimeri mogu sadržavati tri ili četiri liganda koji se koordiniraju oko metalnog centra te se motiv širi u dva smjera dok su za 3D polimere potrebni metalni ioni s višim koordinacijskim brojem (slika 9) [11].



Slika 9. Oblici 1D koordinacijskih polimera : (a) linearan; (b) cik-cak; (c) pravokutni i (d) spiralan oblik [12].

2.6.1. Metode sinteze koordinacijskih polimera

2.6.1.1. Metoda zasićenja

Metode zasićenja omogućuju stvaranje kristala iz smjese različitih reagensa. Molekularno prepoznavanje dopušta sintezu spoja prema unaprijed utvrđenim pravilima. Ova tehnika treba pogodne uvjete:

- Kristali rastu u zasićenoj otopini. Idealne koncentracije mogu se postići sporim isparavanjem matične tekućine.

- Topljivost se povećava s temperaturom te se mogu se pojaviti kristali tijekom koraka hlađenja, koji mora biti dobro kontroliran što se tiče brzine hlađenja i krajnje temperature.

2.6.1.2. Metoda difuzije

Poželjne su metode difuzije kako bi se dobili prikladni monokristali za rendgensku difrakcijsku analizu umjesto amorfnih ili polikristalnih produkata, posebno ako su produkti slabo topivi. Princip ove metode je da se polako dovode u kontakt različiti reaktanti:

– Jedan od načina može biti difuzija tekućine u otapalu: dolazi do formiranja slojeva; jedan sadrži produkt u odgovarajućem otapalu, a drugi je taloženo otapalo i oba su odvojena slojem otapala. Talog otapala polako difundira u zasebni sloj i na granici dolazi do rasta kristala.

– Drugi pristup koji se uvijek odnosi na difuziju spojeva u otopini je spora difuzija reaktanata. Ova je tehnika slična tehnici prije, jedina je razlika što se reaktanti otapaju svaki zasebno u jednoj od dviju otopina; razdvajanje između obje otopine može biti sloj otopine i / ili fizička barijera.

2.6.1.3. Hidro(solvo)termalna metoda

Hidro(solvo)termalne metode izvorno su korištene za sintezu zeolita, ali su usvojene za stvaranje koordinacijskih polimera. Oni iskorištavaju samostalno povezivanja produkata iz topivih prekursora.

Raspon temperature rada obično je 120-260 °C unutar zatvorenog sustava (autoklav) pod autogenim tlakom. U tim uvjetima, smanjena viskoznost vode pojačava postupak difuzije, te tako poboljšava rast kristala iz otopine. Kako je razlika topljivosti između organskih i anorganskih komponenata u istom otapalu često prepreka u stvaranju monokristala, hidrotermalni eksperimenti mogu biti dobra alternativa jer se topljivost početnih materijala može povećati. Ova tehnika kristalizacije je neravnotežna sinteza te može dovesti do metastabilnih produkata. Na to može utjecati uglavnom brzina hlađenja na kraju reakcije.

2.6.1.4. Mikrovalna i ultrazvučna metoda

Mikrovalne i ultrazvučne metode zasad su manje korištene metode za stvaranje koordinacijskih polimera. Te se metode također temelje na poboljšanju topljivosti u svrhu bolje reakcije ili kristalizacije uključenih vrsta i proizvoda [10][13][14].

2.6.2. Koordinacijski polimeri sa srebrom

U metalo-organskoj kemiji srebrov ion je široko korišten zbog svoje karakteristike mekoga kationa, jer posjeduje akceptorkse karakteristike, kao i fleksibilne koordinacijske sfere. Potonje, omogućuje srebru da bude koordiniran sa ligandima koji posjeduju više geometrijskih formi i heteroatoma poput fosfora, sumpora i dušika kako bi stvorili raznoliki broj topologija koje su zanimljive sa strukturnog stajališta u kristalnom inženjerstvu.

Desetljećima je srebro imalo nekoliko primjena zbog svojih antibakterijskih svojstava, a odnedavno i na polju katalize. Taloženjem jednoslojnih kompleksa srebra i redukcijom metalnog kationa trebale bi nastati nanočestice gdje bi se udaljenost između metala mogla kontrolirati putem liganda. Ovaj pristup ima potencijalnu primjenu u funkcionalizaciji površina za katalizu i medicinsku upotrebu.

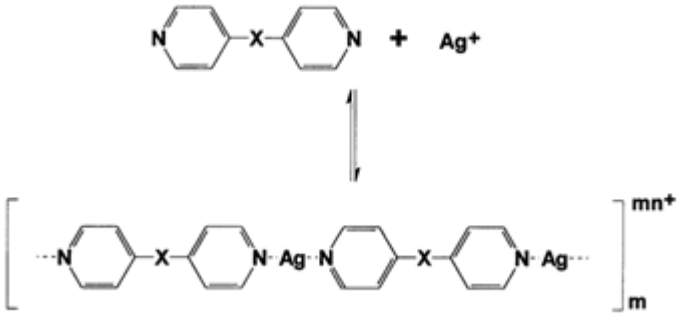
Zbog velike labilnosti veze između srebra i liganda, proces nastajanja koordinacijskog polimera je potpuno reverzibilan, a rezultat su Ag(I) koordinacijski polimeri koji mogu kristalizirati čime se omogućuje istraživanje monokristala rendgenskom difrakcijom.

Koordinacijska sfera Ag(I) je vrlo fleksibilna i može stvarati kompleksne spojeve s različitim koordinacijskim brojevima (između dva i šest) te različite geometrije od linearne preko trigonalne do tetraedarske, trigonalne piramidalne i oktaedarske. Strukturna fleksibilnost ovih kompleksa bitna je za ispitivanje slabih kemijskih interakcija jer čak i slabe intramolekulske interakcije značajno utječu na geometriju i topologiju Ag(I) koordinacijskih polimera u čvrstom stanju [12].

2.6.3. Supramolekularne interakcije u koordinacijskim polimerima

2.6.3.1. Metal-ligand interakcije

Glavni sinton unutar srebrovih koordinacijskih polimera je reverzibilna interakcija između Ag(I) i N-donorskih jedinica liganda poput piridina (slika10).



Slika 10. Prikaz reverzibilne interackije metala i liganda koje vežu molekularne komponente unutar koordinacijskog polimernog niza, X može biti linerana, kutna ili fleksibilna spona između donornih jedinica piridina

Priroda ove interakcije uglavnom je doniranje elektronskog para piridinskog liganda metalnom kationu, a njegova energija je usporediva s energijom jake vodikove veze (na primjer, 47,0 (5) kJ mol^{-1} za Ag(I)).

Ag(I) kation obično preferira linearnu koordinacijsku geometriju sa atomima dušika kao donorima te na taj način potiče stvaranje 1D polimera kada Ag(I) soli reagiraju s premosnim di-monodentatnim ligandima.

2.6.3.2. Metal-metal interakcije

Neki metalni kationi (Ag(I), Au(I), Cu(I)), pokazuju tendenciju stvaranja metal-metal veze. U slučaju Ag(I) i Cu(I) raspravlja se o privlačnom karakteru ove supramolekularne interakcije, a njegova energija je ovisna o tipu liganda te je otprilike procijenjena na 5 (7) kJ mol^{-1}.

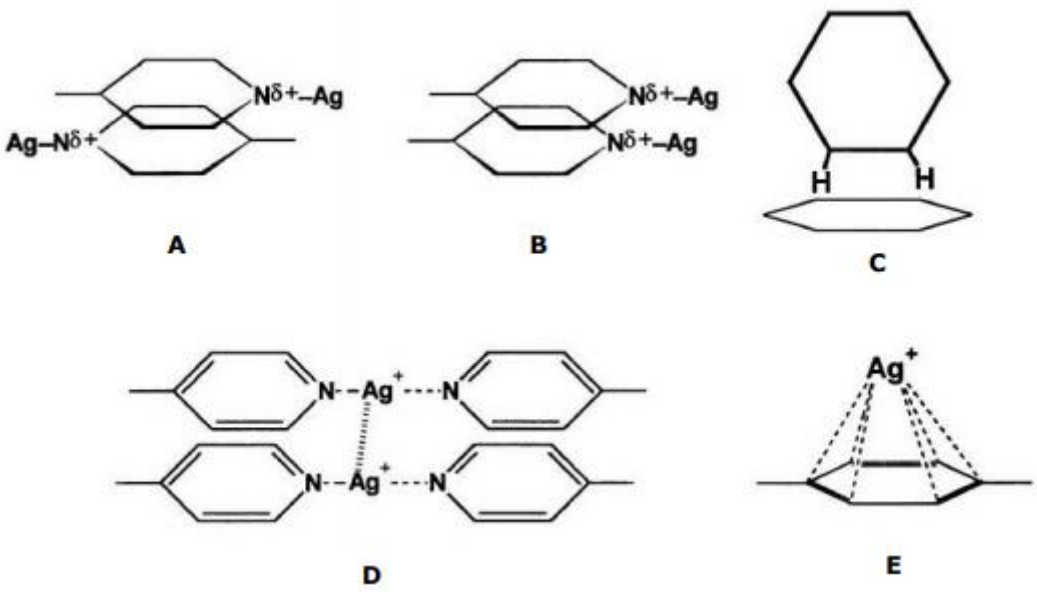
Međutim, primjeri Ag-Ag kontakata, koji nisu podržani premosnim ligandima, pokazuju da ta interakcija može imati značajan utjecaj na povezivanje koordinacijskih kompleksa u kristalnom stanju.

2.6.3.3. Metal-π interakcije

Poznato je da Ag(I) kation tvori razmjerno slabe interakcije s aromatskim molekulama; stoga je mjerenje konstanti povezivanja Ag(I) s jednostavnim aromatskim ugljikovodicima dovelo do zaključka da što je konjugirani sustav jači to je Ag(I)-π interakcija jača. S policikličkim aromatskim molekulama, Ag(I) soli daju polimerne komplekse preko Ag-C (sp^2) veze. Interakcija između Ag(I) i naftalena supstituiranog donornim atomom slične je energiji konformacijske promjene (8,66 kJ mol^{-1}) takozvanog „klip“[1] receptora.

Očekivalo bi se da manje ili više aromatskih molekula siromašnih elektronima teže doniranju π-elektrone Ag(I) i tako tvore slabije kontakte. Također je logično da će interakcije između slabo koordinirajućih aniona i Ag(I) utjecati na snagu bilo koje Ag-aromatske interakcije. Važno je primijetiti da snažno koordinirajući anioni (SO_4^{2-}, $PhCO^{2-}$, $MeCO^{2-}$) u potpunosti umanjuju metal-aromatsku interakciju i stoga ih treba uzeti u obzir kada se Ag(I) aromatske interakcije koriste tijekom dizajniranja koordinacijskih polimera. Na slici 11 su prikazani različiti primjeri supramolekulskih veza između aromatskih prstenova u kompleksnim spojevima. [12][15].

[1] „klip“ receptori su donorni atomi koji su slične energije kao metalni kation te mogu vezati metalni kation između šupljina aromatskog prstena.



Slika 11. Shematski prikaz supramolekulskih veza između aromatskih prstenova u kompleksnim spojevima. a) glava-rep, b) glava-glava, c) rub-glava, d) metal-metal interakcija, e) interakcija Ag(I)-kationa s π-elektronom aromatskog prstena [16].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Instrumentalne analize

3.1.1. FTIR spektroskopija

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra u valnom području od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}, tehnikom KBr pastile. 3 mg uzorka pomiješano je sa 100 mg KBr te su preneseni u posudicu za uzorke. FTIR podaci prikupljeni su tehnikom difuzne refleksije. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.

3.1.2. Rendgenska difrakcija

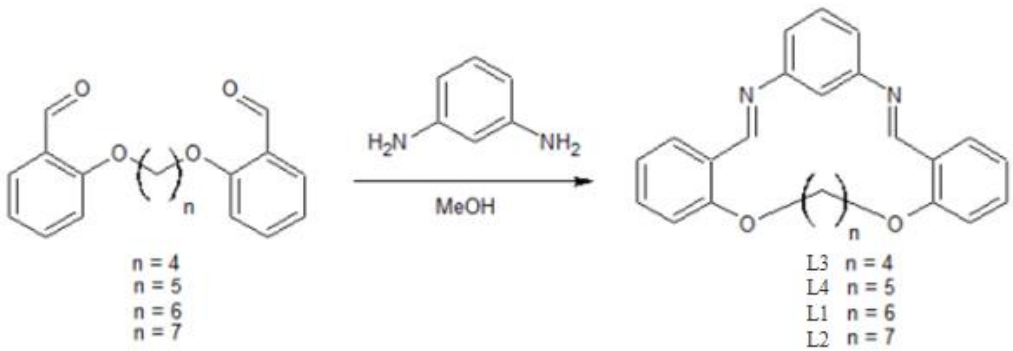
Podaci su prikupljani pri 150 K na Oxford Diffraction SuperNova CCD difraktometru s grafitnim monokromatnim Mo-K_α zračenjem (λ = 0,71073 Å). Redukcija podataka izvršena je pomoću softverskog paketa CrysAlis. Strukture su riješene programom SIR2004. Utočnjavanje i analiza struktura izvršena je korištenjem programa integriranih u WinGX sustav. Geometrijski proračuni su rađeni korištenjem programa PLATON, a slike struktura su rađene pomoću programa ORTEP i MERCURY. Kristalografski podaci sažeti su u tablici 1.

Tablica 1. Kristalografski podaci sintetiziranih spojeva

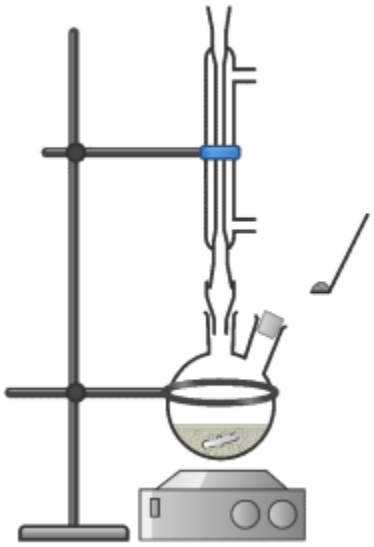
Spoj	**$AgL1ClO_4$**	**$AgL2ClO_4$**	**$Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$**
Formula spoja	$C_{26}H_{26}AgClN_2O_6$	$C_{55}H_{58}Ag_2Cl_4N_4O_{12}$	$C_{27}H_{28}AgN_3O_5$
Molekulska masa	605,81	1324,59	582,39
Kristalni sustav	rompski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$Pna2_1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
T, (K)	150(2)	150(2)	150(2)
a (Å)	15,5146(7)	13,4647(6)	14,5163(11)
b (Å)	20,4111(8)	20,2285(8)	8,5612(6)
c (Å)	7,8457(4)	10,8231(5)	21,940(2)
β/ º		103,061(4)	108,041(9)
V/Å^3	2484,5(2)	2871,6(2)	2592,5(4)
Z	4	2	4
ρ (g/cm^3)	1,620	1,532	1,492

3.2. Priprava makrocikličkih liganada

Makrociklički ligandi pripravljeni su prema prethodno opisanim postupcima [25][26]. Postupci su ukratko opisani u daljnjem tekstu (od poglavlja 3.2.1. do 3.2.4.). Shematski prikaz reakcije sinteze Schiffovih baza L1-L4 prikazan je na slici 12, a na slici 13 prikazan je shematski prikaz aparature za sinztezu Schiffovih baza.



Slika 12. Shematski prikaz sinteze Schiffovih baza L1-L4.



Slika 13. Shematski prikaz aparature potrebne za sintezu Schiffovih baza L1-L4

3.2.1. 1,5-diaza-2,4:7,8:15,16- tribenzo-9,14-dioksa-cikloheptadekan-1,5-dien (L3)

0,704 g 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehida (2 mmol) otopljeno je u 80 mL metanola,a otopini je dodano 0,322 (2 mmol) trietilamina. Otopina se zagrijava do temperature refluksa (78°C) i postepeno se doda 0,306 g (2,5 mmola) *m*-fenilendiamina otopljenog u 40 mL metanola. Smjesa je zatim grijana na temperaturi refluksa tijekom 3 sata. Nakon završetka reakcije suspenzija je ostavljena u hladnjaku dva tjedna. Tijekom tog vremena postepeno se formiraju veći kristali. Iskorištenje: 45%. Računato za $C_{24}H_{22}N_2O_2$: C, 77,81; H, 5,99; N, 7,56; Određeno : C, 77,93, H, 5,96; N, 7,51%. IR ν_{max} (cm^{-1}): 2955(m), 2875(m), 1615(m), 1600(s), 1574(s), 1240(s), 1456(s), 1041(m), 802(m), 755(s).

3.2.2. 1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadekan-1,5-dien (L4)

0,642 g 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehida (2 mmol) otopljeno je u 80 mL metanola, a otopini je dodano 0,281 (2 mmol) trietilamina. Otopina se zagrijava do temperature refluksa (78 °C) i postepeno se doda 0,267 (2,5 mmola) *m*-fenilendiamina otopljenog u 40 mL metanola. Smjesa je zatim grijana je na temperaturi refluksa tijekom 3 sata. Nakon završetka reakcije suspenzija je ostavljena u hladnjaku dva tjedna, tijekom tog vremena postepeno se formiraju veći kristali. Iskorištenje: 80%. Računato za $C_{25}H_{24}N2O_2$: C, 78,1; H, 6,29; N, 7,29; Određeno: C, 77,7, H, 6,27; N, 6,84%. IR ν_{max} cm^{-1}): 2933(m), 2883(m), 1614(m), 1600(s), 1575(s), 1458(s), 1269(s) 1244(s), 1055(m), 804(m), 754(s).

3.2.3. 1,5-diaza-2,4:7,8:17,18-tribenzo-9,16-dioksa-ciklononadekan-1,5-dien (L1)

0,496 g 4-[6-(4-formilfenoksi)heksoksi]benzaldehida (2 mmol) otopljeno je u 80 mL metanola, a otopini je dodano 0,196 mL (2 mmol) trietilamina. Otopina se zagrijava do temperature refluksa (78 ° C) i postepeno se doda 0,208 g (2,5 mmola) *m*-fenilendiamina otopljenog u 40 mL metanola. Smjesa je zatim grijana je na temperaturi refluksa tijekom 3 sata. Nakon završetka reakcije suspenzija je ostavljena u hladnjaku dva tjedna, tijekom tog vremena postepeno se formiraju veći kristali. Iskorištenje: 0.6 g (75%), t_t 194 ºC (DSC). IR ν_{max} (cm^{-1}): 2937(m), 2894(m), 1618(m), 1597(s), 1572(s), 1454(s), 1263(s) 1240(s), 1043(m), 798(m), 752(s). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ ppm: 9,19 (s, 2H, H7), 8,23 (dd, 2H, H21), 1,68 (m, 4H, H17/18), 1,87 (m, 4H, H16/19), 4,07 (t, 4H, H15/20), 6,92 (d, 2H, H24), 7,06 (t, 2H, H26), 7,17 (s, 1H, H4), 7,32 (m, 2H, H6), 7,41 (m, 1H, H1), 7,46 (m, 2H, H25). Dati su kemijski pomaci u odnosu na TMS (^{1}H NMR, 0 ppm) signal. Računato za $C_{25}H_{24}N_2O_2$: C, 78,36; H, 6,58; N, 7,03; Određeno: C, 78,25, H, 6,66; N, 6,92 %.

3.2.4. 1,5-diaza-2,4:7,8:18,19-ribenzo-9,17-dioksa-cikloeikozan-1,5-dien (L2)

0,361 g 4-[7-(4-formilfenoksi)heptoksi]benzaldehida (2 mmol) otopljeno je u 80 mL metanola,a otopini je dodano 0,138 mL (2mmol) trietilamina. Otopina se zagrijava do temperature refluksa (78 °C) i postepeno se dodaje kap po kap 0,145 g (2,5 mmola) *m*-fenilendiamina otopljenog u 40 mL metanola. Smjesa je zatim grijana je na temperaturi refluksa tijekom 3 sata. Nakon završetka reakcije suspenzija je ostavljena na sobnoj temperaturi 24 sata. Nakon hlađenja formira se žuti kristalni proizvod poput iglica. Zatim je suspenzija ostavljena 2 tjedna na sobnoj temperaturi za koje vrijeme su se postepeno formirali veći kristali. Iskorištenje: 0,46 g (80%), t_t 198 ºC (DSC). IR ν_{max} (cm^{-1}): 2931(m), 2854(m), 1622(m), 1599(s), 1578(s), 1456(s), 1261(s) 1238(s), 1043(m), 785(m), 760(s). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ ppm: 8,98 (s, 2H, H7), 8,16 (dd, 2H, H22), 1,42 (m, 4H, 18), 1,63 (m, 4H, H19), 4,79 (m, 4H, H20), 4,04 (t, 4H, H21), 6,78 (s, 1H, H4), 6,90 (d, 2H, H25), 7,02 (t, 2H, H27), 7,23 (m, 2H, H6), 7,38 (m, 1H, H1), 7,43 (m, 2H, H26). Dati su kemijski pomaci u odnosu na TMS (^{1}H NMR, 0 ppm) signal. Računato za $C_{27}H_{28}N_2O_2$: C, 78,61; H, 6,84; N, 6,79; Određeno: C, 78,41, H, 6,95; N, 6,71 %.

3.3. Priprava spojeva srebrovih(I) kompleksa

3.3.1. $[Ag(L1)(ClO_4)]_n$ ($AgL1ClO_4$)

0,1 mmol (40 mg) L1 je otopljeno u 6 mL diklorometana i dodano je vrućoj metanolnoj otopini srebrovog perklorata (20 mg 0,1 mmol). Otopina žute boje je profiltrirana, a filtrat je stavljen u bočicu od 10 mL i u veću staklenu bočicu od 100 mL s poklopcem koja je napunjena s približno 10 mL dietiletera. Nakon nekoliko dana difuzije etera, na rubovima bočice pojavili su se žuti kristali pogodni za difrakcijske eksperimente. Računato za: C_{48} H_{44} Ag_2 N_7 O_{13} C, 50,42; H, 3,88; N, 8,58. Određeno: C, 51,46, H, 4,44; N, 7,88; IR ν_{max} (cm^{-1}): 1616(m), 1100(s), 1058(s), 424(w).

3.3.2. $\{[Ag_2(L2)_2(ClO_4)_2]\ _2DCM\}_n$ ($AgL2ClO_4$)

0,1 mmol (42 mg) L2 je otopljeno u 4 mL diklorometana i zagrijano. Otopina se doda u zagrijanu metanolnu otopinu srebrovog perklorata (20 mg 0,1 mmol). Otopina narančaste boje filtrirana je postupkom vruće filtracije. Filtrat je stavljen u bočicu od 10 mL i u veću staklenu bočicu od 100 mL s poklopcem koja je napunjena s približno 10 mL dietiletera. Nakon nekoliko dana na rubovima bočice pojavili su se žuti igličasti kristali pogodni za difrakcijske eksperimente. Kristali se raspadaju u dodiru sa zrakom. Računato za: C_{48} H_{44} Ag_2 N_7 O_{13} C, 50,42; H, 3,88; N, 8,58. Određeno: C, 51,46, H, 4,44; N, 7,88; IR νmax (cm−1): 1608(m), 1110(s), 1083(m), 435(w).

3.3.3. $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

$Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ pripravljen je miješanjem diklormetanske otopine liganda L2 (42 mg, 0,1 mmol) s metanolnom otopinom srebrovog nitrata (16,9 mg, 0,1 mmol). Otopina otfiltrirana i filtrat je stavljen u bočicu od 10 mL i u veću staklenu bocu od 100 mL s poklopcem koja je napunjena s približno 10 mL dietiletera. Nakon nekoliko tjedana na rubovima bočice pojavili su se žuti igličasti kristali pogodni za eksperimente s difrakcijom. Kristali se raspadaju u dodiru sa zrakom. Računato za: C_{48} H_{44} Ag_2 N_7 O_{13} C, 50,42; H, 3,88; N, 8,58. Određeno: C, 51,46, H, 4,44; N, 7,88; IR ν_{max} (cm^{-1}): 1612(m), 1438(m), 1369(m), 407(w).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Sinteza

Srebrovi kompleksi s ligandima L1 i L2 sintetizirani su difuzijom dietil-etera u metanolnu otopinu reaktanata. Na slici 14 prikazana je metoda kojom su sintetizirani dobiveni spojevi.



Slika 14. Prikaz metode protuotapala

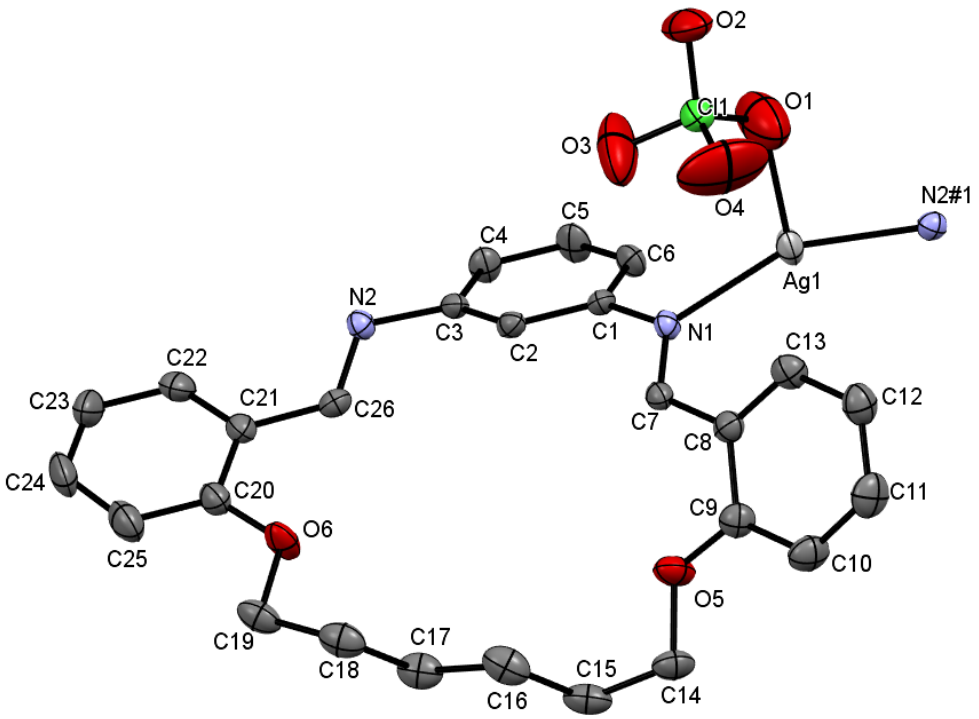
4.2. Kristalna i molekulska građa srebrovih kompleksa

4.2.1. Kristalna struktura $AgL1ClO_4$

Rendgenska analiza $AgL1ClO_4$ pokazala je da se spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, necentrosimetričnoj prostornoj skupini $P\ na2_1$. Kristalna struktura $AgLlClO_4$ prikazana je na slici 15, a odabrane duljine i kutovi veza prikazani su u tablici 2. Asimetrična jedinka sastoji se od atoma Ag, jedne molekule liganda i monodentatnog perkloratnog aniona.Ostali podaci o kristalnoj strukturi dani su u dodatku diplomskog rada.

Tablica 2. Pojedinosti o geometriji vodikove veze za $AgL1ClO_4$ i π···π interakcije u $AgL1ClO_4$.

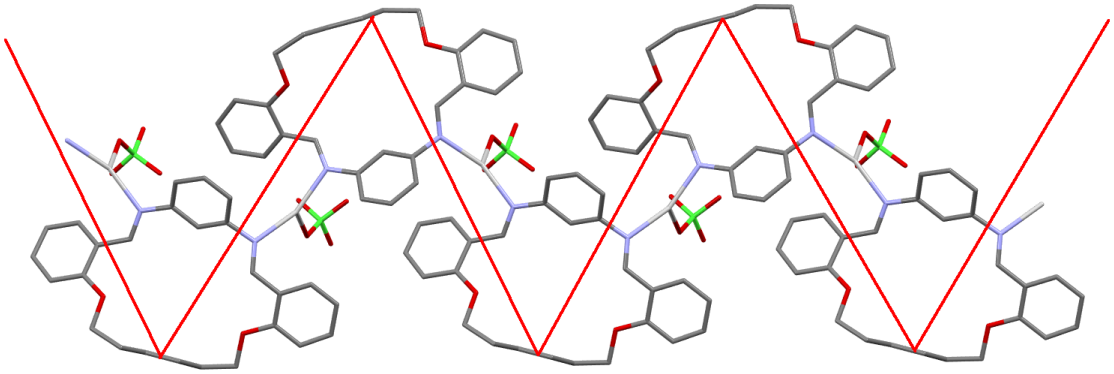
	d(D—H)	*d*(H···A)	*d*(D···A)	∠(D—H···A)	operacija simetrije
$AgL1ClO_4$					
C22—H22···O2	0,950(5)	2,660(4)	3,332 (7)	128(3)	x-1/2,-y+1/2+1,+z-1
N6—H6···O2	0,950(5)	2,567(4)	3,320 (6)	136(3)	x,+y,+z-1
C24—H24···O2	0,950(5)	2,474(4)	3,393 (6)	163(3)	-x+1/2,+y-1/2,+z-1/2
π···*π* interakcija	Cg···Cg (Å)	*α*	*β*	Cg···ravnina	operacija simetrije
Cg(C8→C13) ··Cg(C20→C25)	3,882(3)	15,4(3)	26,21	3,429(2)	1-x,1-y,-1/2+z



Slika 15. ORTEP prikaz $AgL1ClO_4$

Svaki atom srebra koordiniran je s dvije molekule liganda i jednim prekloratnim anionom. Koordinacijska geometrija oko atoma srebra može se opisati u obliku slova T (slika 15) sa N1-Ag-N2 kutom (155,06(2)°) i gotovo okomitim kutevima N2-Ag1-O3 (97.51(1)°) i N1-Ag1-O1 (105,1(2)°). Udaljenost Ag-N veze (Ag1-N1 2,191(3), Ag1-N2 2,179(3) Å) i Ag-O 2,472(6) tipične su za oksa-aza srebrove(I) komplekse s iminskim makrociklima[27].

Kisikovi atomi liganda su endo-orijentirani te ne sudjeluju u koordinaciji. Ovakav način koordinacije rezultira stvaranjem polimerne strukture duž kristalografske osi *b*. Polimerni lanac nije linearan i može se opisati kao 1D cik-cak lanac (slika 16).



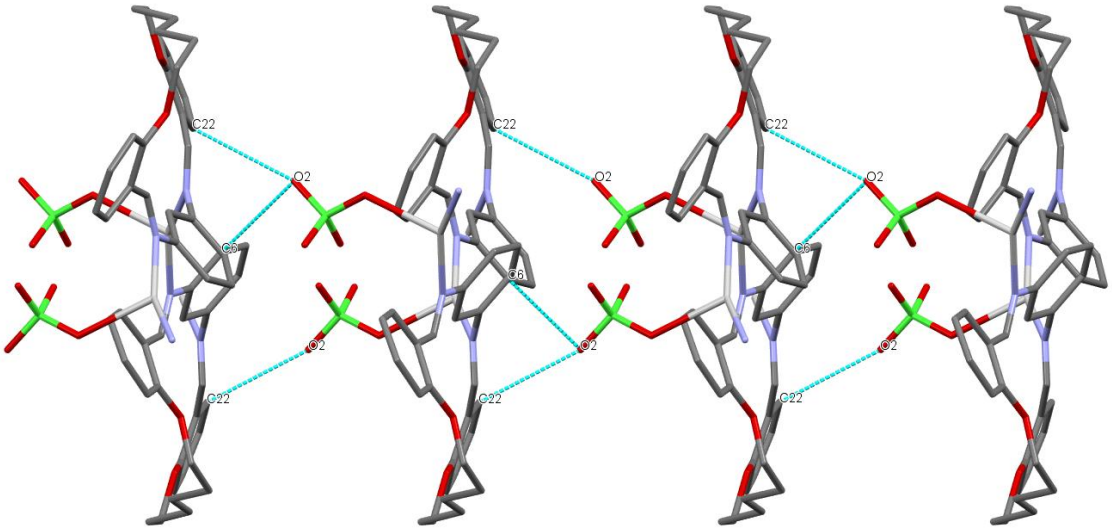
Slika 16. Prikaz 1D cik-cak lanca u $AgL1ClO_4$ (vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće).

Dva susjedna polimerna lanca povezana su putem perkloratnog aniona slabim interakcijama C-H···O duž osi *c*. (tablica 2, svjetlo plave linije na slici 17).

Konačna 3D struktura nastaje slabim C-H···O interakcijama O2 kisikova atoma perkloratnog aniona s alifatskim lancem molekule liganda duž osi *b*.

Dodatna stabilizacija struktura postiže se π···π interakcijama između molekula liganda (Cg[2] (C8 → C13) → Cg (C20 → C25)) duž osi *b*.

[2] Cg oznaka predstavlja centroid(središte) benzenskog prstena



Slika 17. Prikaz intermolekulskih interakcija C-H···O (svijetlo plave linije) dva susjedna polimerna lanca u $AgL1ClO_4$ (atomi vodika izostavljeni su zbog jasnoće).

Tablica 3. Odabrane međuatomske udaljenosti veze (Å) i valentni kutovi (°) za spoj $AgL1ClO_4$

Ag1–N2#1	2,179(4)	N2#1–Ag1–N(1)	155,06(1)
Ag1–N1	2,191(3)	N2–Ag1–O1	97,51(1)
Ag1–O3	2,472(6)	N1–Ag1–O1	105,1(2)

Operacije simetrije: #1 1/2+x,3/2-y,+z #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+2,-y+1,-z+2

4.2.2. Kristalna struktura $AgL2ClO_4$

Spoj $AgL2ClO_4$ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, centrosimetričnoj prostornoj grupi *P* 21/*c*.

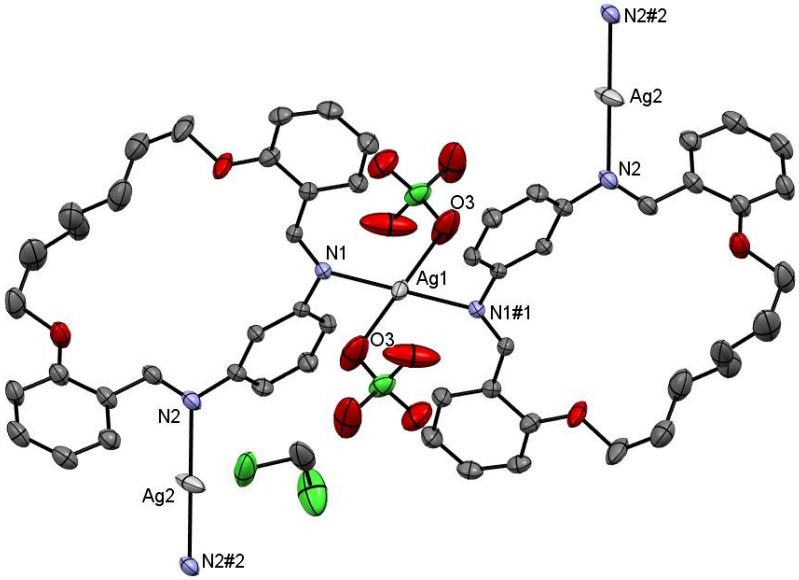
Kristalna struktura $AgL2ClO_4$ prikazana je na slici 18, a odabrane duljine i kutovi veze prikazani su u tablici 4. U ovoj strukturi postoje dva različita tipa koordinacije srebrovih iona koji se mogu podijeliti na kationski (Ag (2)) i anionski (Ag (1)) dio. Anionski Ag (1) ion leži na centru inverzije i koordiniran je sa dva imino dušikova atoma od dva simetrično povezana (putem centra inverzije) makrociklička liganda i dva perkloratna aniona (preko O3 atoma) u *trans* položaju.

Tablica 4. Pojedinosti o geometriji vodikove veze za $AgL2ClO_4$ i Y—X•••Cg interakcije u $AgL2ClO_4$.

$AgL2ClO_4$	*d*(D—H)	*d*(H···A)	*d*(D···A)	∠(D—H···A)	operacija simetrije
C6—H6···O6	0,930(4)	2,473(7)	3,225(8)	138(3)	x,y,z
C5—H5···O6	0,930(5)	2,679(5)	3,363(7)	131(3)	-x+1,-y+1,-z+2
C11—H11···O4	0,930(4)	2,665(4)	3,431(6)	141(3)	x,-y+1/2+1,+z-1/2
C24—H24···O6	0,930(5)	2,527(7)	3,442(9)	168(3)	x+1,+y,+z
C26—H26···O4	0,930(5)	2,664(4)	3,470(7)	145(3)	x+1,-y+1/2+1,+z+1/2
Y—X···Cg	X···Cg (Å)	Y···Cg	*γ*	Y-X···Cg	operacija simetrije
C1A-Cl2···Cg3(C21→C26)	3,299(5)	4,885(1)	16,36	168(7)	1+x,1/2-y,1/2+z

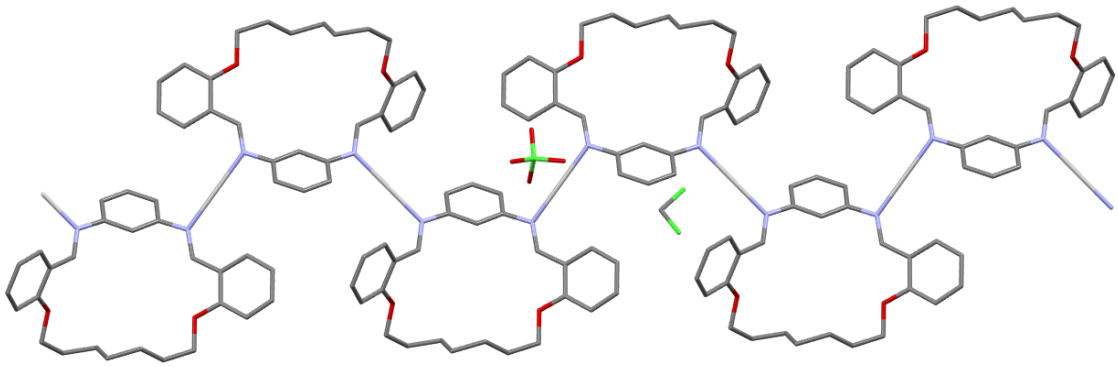
Koordinacijska geometrija se može opisati kao kvadratna planarna. Kut veze N1-Ag1-N1#1 iznosi 180(1)° što ukazuje na slabu koordinaciju dva perkloratna aniona. Koordinacijska geometrija oko kationskog iona Ag (2) je linearna s kutom N2-Ag2-N2#2 od 180(1)°.

Udaljenost veze Ag-N (Ag1-N1 2,152(3), Ag1-N2 2,166(4) Å) and Ag1-O3 (2,787(6)) tipične su za linearne i kvadratne planarne Ag(I) koordinacijske polimere s dušikom kao donornim ligandom sa perkloratom kao protuionom[28].



Slika 18. ORTEP prikaz $AgL2ClO_4$ Zbog jasnoće su označeni samo atomi koordinacijske sfere.

Svaki ion srebra koordiniran je s dva imino dušikova atoma dviju susjednih molekula liganda, čime se stvara polimerna struktura duž 101 kristalografskog smjera (slika 19). Topologija polimernog lanca može se najbolje opisati kao 1D cik-cak lanac. U ovom je slučaju, iako sa savršenom linearnom geometrijom oko iona srebra, prisutna cik-cak topologija polimernog lanca, a rezultat je oblika liganda i položaja dušikovih atoma kao donornih atoma.

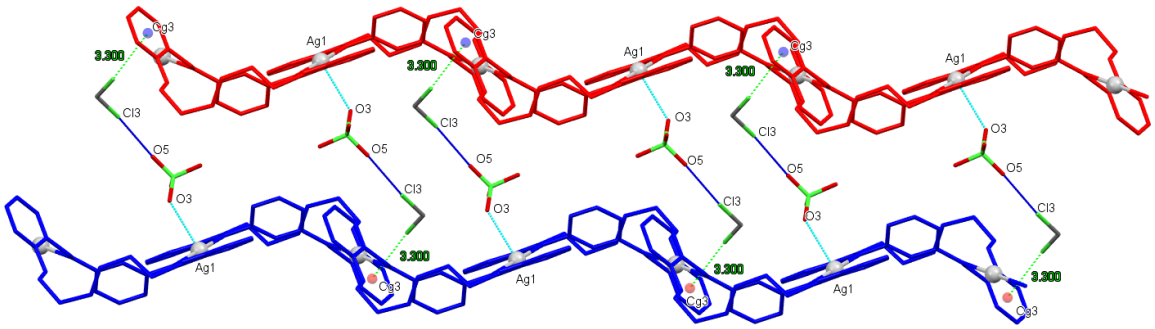


Slika 19. Prikaz 1D cik-cak lanca u $AgL2ClO_4$ (atomi vodika su izostavljeni radi jasnoće).

U kristalu su perkloratni anioni povezani sa molekulama otapala, diklorometana putem Cl···O interakcija i više slabih C-H···O interakcija. (tablica 4, slika 20).

Molekule diklormetana stvaraju Cl···π interakcije s benzenskim prstenom (Cg3→C21-C26 benzenski prsten) povezujući na taj način susjedne polimerne lance. Te interakcije tvore 2D mrežu sličnu vrpci u kristalografskom smjeru -101 s molekulama diklorometana i perkloratnim anionima umetnutim između dva polimerna lanca.

Tako nastali supramolekulski motivi povezani su slabim C-H···O interakcijama i C-H···C interakcijama u konačnu 3D strukturu. Ostali podaci o kristalnoj strukturi dani su u dodatku diplomskog rada.



Slika 20. Prikaz kristalne strukture duž -101 smjera. Ag (1)-O3 veze (svijetlo plave isprekidane linije), Cl···O intermolekulske interakcije (plave isprekidane linije) i Cl···π interakcije (zelene isprekidane linije) dva susjedna polimerna lanca u $AgL2ClO_4$.

Tablica 5. Odabrane međuatomske udaljenosti veze (Å) i valentni kutovi (°) za spoj $AgL2ClO_4$

Ag(1) –N(1)#1	2,152(3)	N(1)#1–Ag(1) –N(1)	180,00(1)
Ag(1) –N(1)	2,152(3)	N(2)#2–Ag(2) –N(2)	179,999(1)
Ag(2) –N(2)#2	2,166(4)	O(3)–Ag(1) –O(3)	180,00(1)
Ag(2) –N(2)	2,166(4)		
Ag(1) –O(3)	2,787(6)		

Operacije simetrije: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x+2,-y+1,-z+2

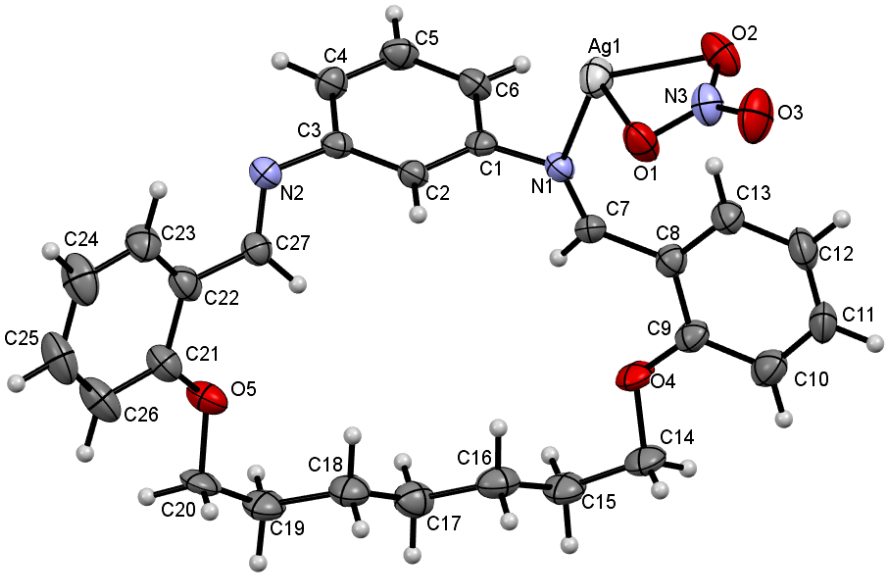
4.2.3. Kristalna struktura $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

Kristalna struktura $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ prikazana je na slici 21, a odabrane duljine i kutovi veze prikazani su u tablici 6.

Asimetrična jedinica sastoji se od atoma Ag, jedne molekule liganda i bidentantnog nitratnog aniona. Svaki atom srebra koordiniran je s dvije molekule liganda i nitratnim anionom.

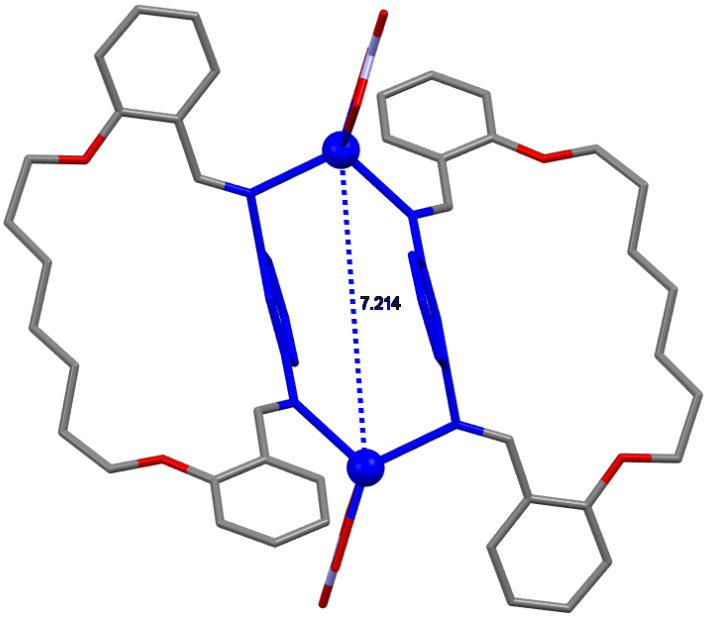
Tablica 6. Pojedinosti o geometriji vodikove veze za $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$.

	d(D—H)	*d*(H···A)	*d*(D···A)	∠(D—H···A)	operacija simetrije
C6—H6···O3	0,950(8)	2,655(8)	3,564 (1)	160(3)	x,+y-1,+z
C5—H5···O1	0,950(9)	2,578(6)	3,176 (1)	121(1)	x,+y-1,+z
C10—H10···O3	0,950(1)	2,570(6)	3,141 (1)	118(8)	-x,+y-1/2,-z+1/2
C26—H26···O2	0,950(1)	2,398(6)	3,266(1)	151(7)	x+1,+y,+z



Slika 21. ORTEP prikaz $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

Dvije molekule liganda povezane su putem centra inverzije i tvore metalociklički prsten zajedno s dva atoma srebra i fenildiaminskim prstenovima (atomi označeni plavom bojom na slici 22).



Slika 22. Molekulska struktura $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ (atomi metalocikličkog prstena obojeni su plavo, a atomi srebra predstavljeni kao plave kugle). Plava isprekidana crta predstavlja udaljenost Ag ··· Ag u Å.

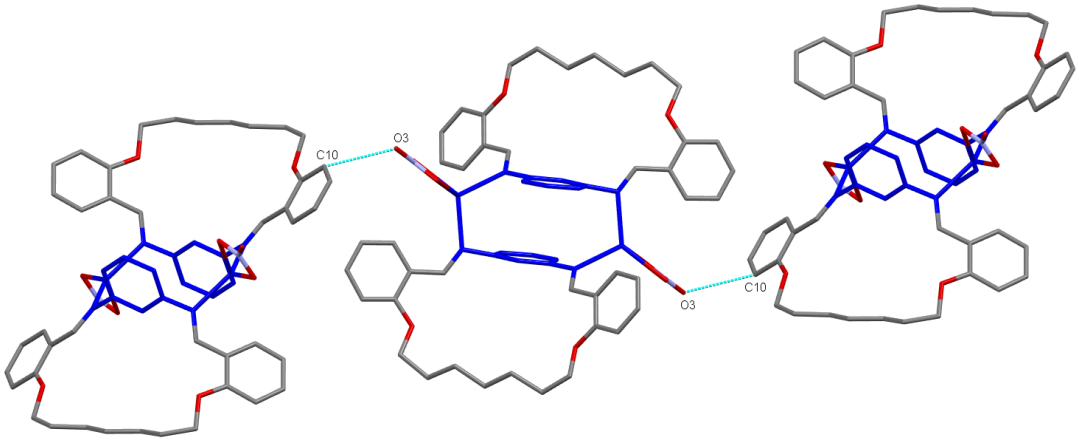
Koordinacijska geomtrija oko srebrova atoma je iskrivljeni tetraedar. Vrijednosti udaljenosti veze Ag-N (Ag(1)-N(1) 2,287(7), Ag(2)-N(2) 2,289(7) Å) su izdužene u odnosu na prethodno opisane spojeve te ukazuju na slabije vezanje liganda na metalni centar.

Udaljenosti veze Ag-O (Ag(1)-O1 2.423(7) i Ag(2)-O2 2,399(7) Å) tipične su za bidentante komplekse srebra s nitratnim anionom [29]. Kutovi veze oko atoma srebra kreću se u rasponu od 53,1(1)° do 132,7(1)° (tablica 7), ali su usporedivi sa ostalim tetraedarskim srebrovim kompleksima s ligandima koji sadrže atome dušika i bidentatnim nitratnim anionima [30].

Tablica 7. Odabrane međuatomske udaljenosti veze (Å) i valentni kutovi (°) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$.

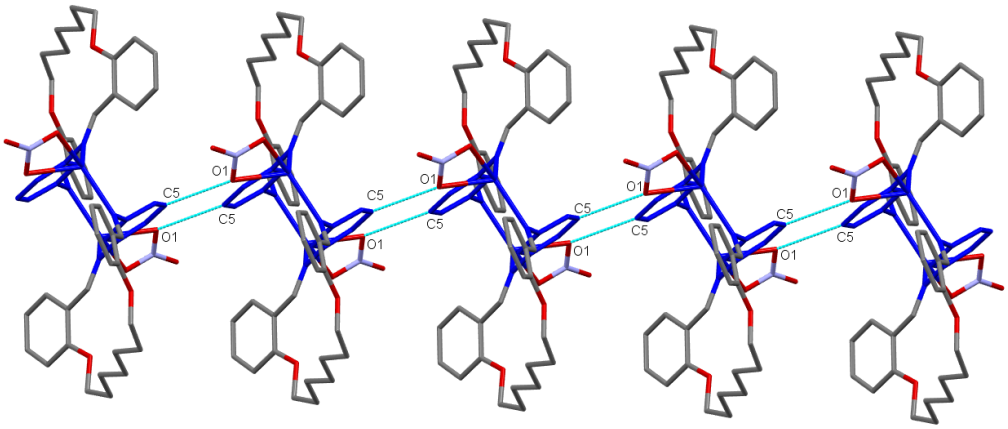
Ag(1) –N(1)	2,287(7)	N(2)#1–Ag(1) –O(1)	115,7(2)
Ag(2) –N(2)#1	2,289(7)	N(2)#1–Ag(1) –O(2)	117,4(2)
Ag(2) –O(2)	2,399(7)	O(2)–Ag(1) –O(1)	53,1(2)
Ag(1) –O(1)	2,423(7)	N(1)–Ag(1) –O(1)	113,3(2)
		N(1)–Ag(1) –O(2)	132,7(2)
		N(2)#1–Ag(1) –N(1)	109,1(2)

Operacije simetrije: #1 1-x,1-y,1-z



Slika 23. Prikaz beskonačnog lanca u $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ (vodikovi atomu su izostavljeni radi jasnoće,a metalocikličkog prstena su plave boje). C-H···O interakcije (svijetlo plave isprekidane linije)

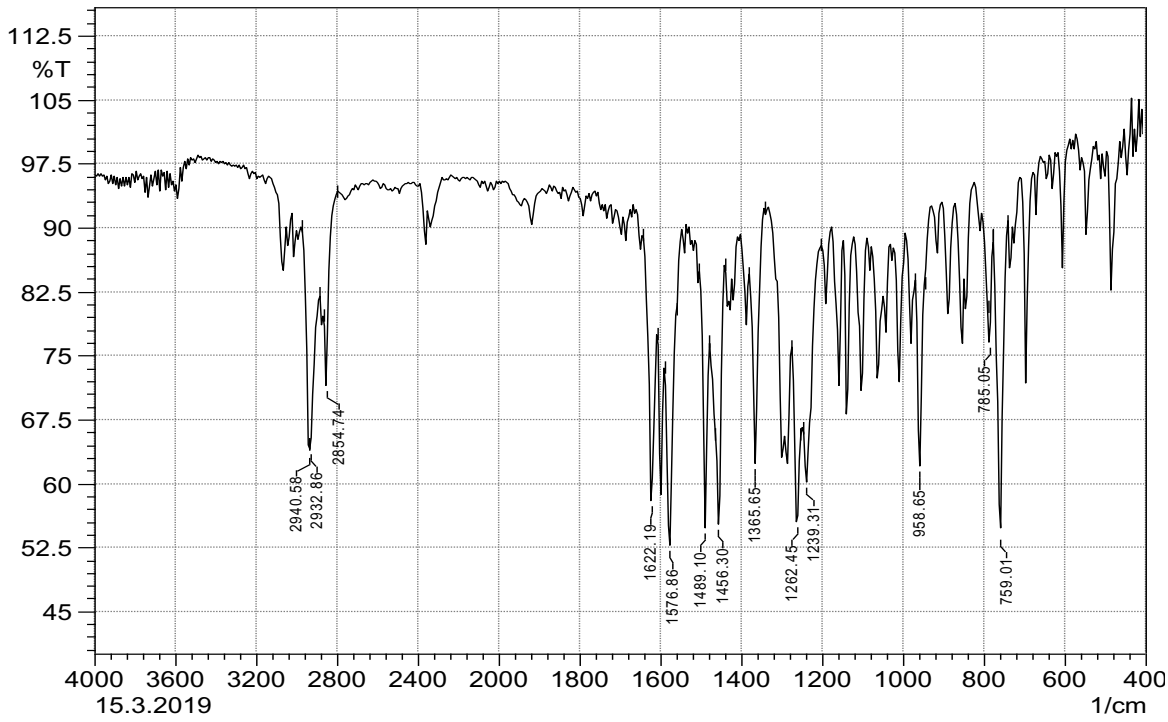
U kristalu, diskretne binuklearne srebrove jedinice primarno su povezane slabim C-H···O interakcijama koje uključuju koordinirani nitratni anion (O3 atom) koji tvori beskonačni supramolekulski lanac duž 101 kristalografskog smjera (slika 23, tablica 6). Dva susjedna beskonačna supramolekulska lanca povezana su C-H···O interakcijama (uključujući koordinirane O1 atome i benzenski prsten *m*-fenilendiaminskih funkcijskih skupina) duž kristalografske osi *b* (slika 24, tablica 6) te dodatno slabim C-H···O interakcijama duž osi *c*. Takvim povezivanjem molekula nastaje konačni 3D raspored molekula u kristalnoj strukturi. Ostali podaci o kristalnoj strukturi dani su u dodatku diplomskog rada.



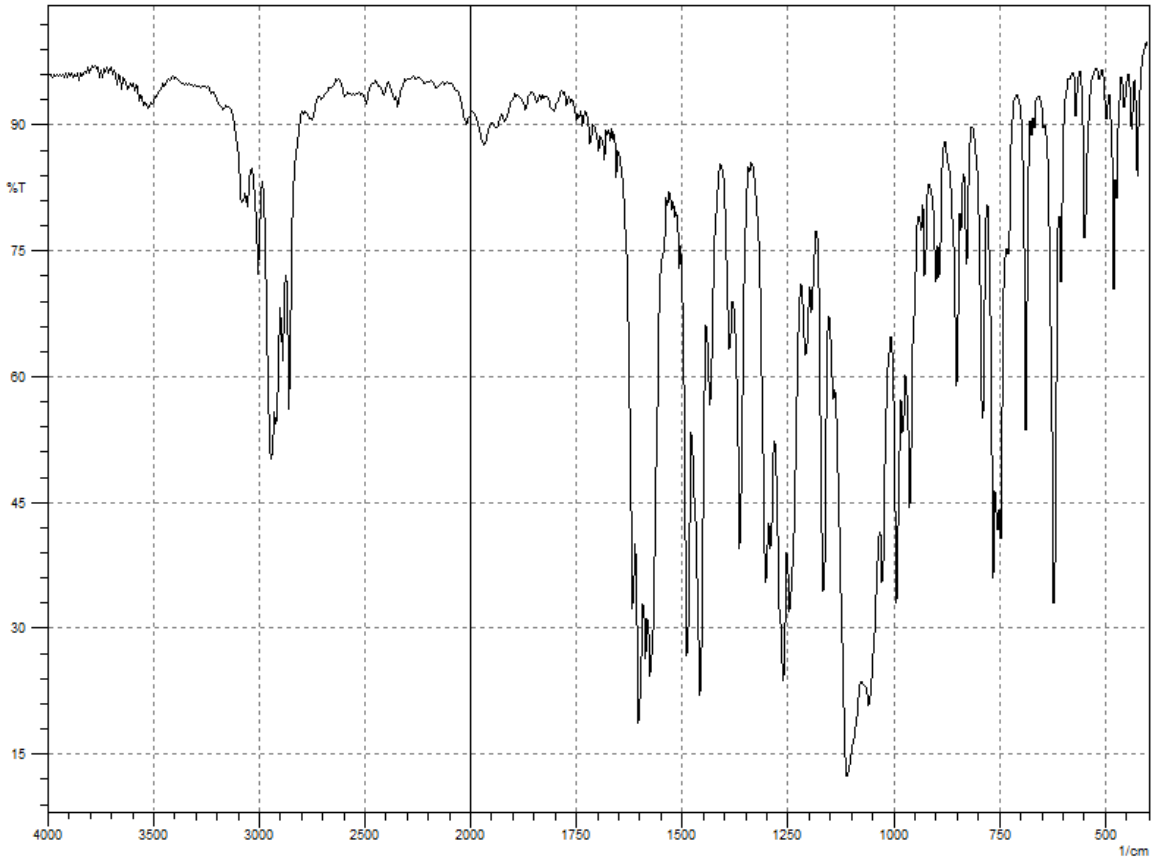
Slika 24. C-H···O interakcije susjednih beskonačnih lanaca duž osi b (svijetlo plave isprekidane linije).

4.3. IR spektroskopija

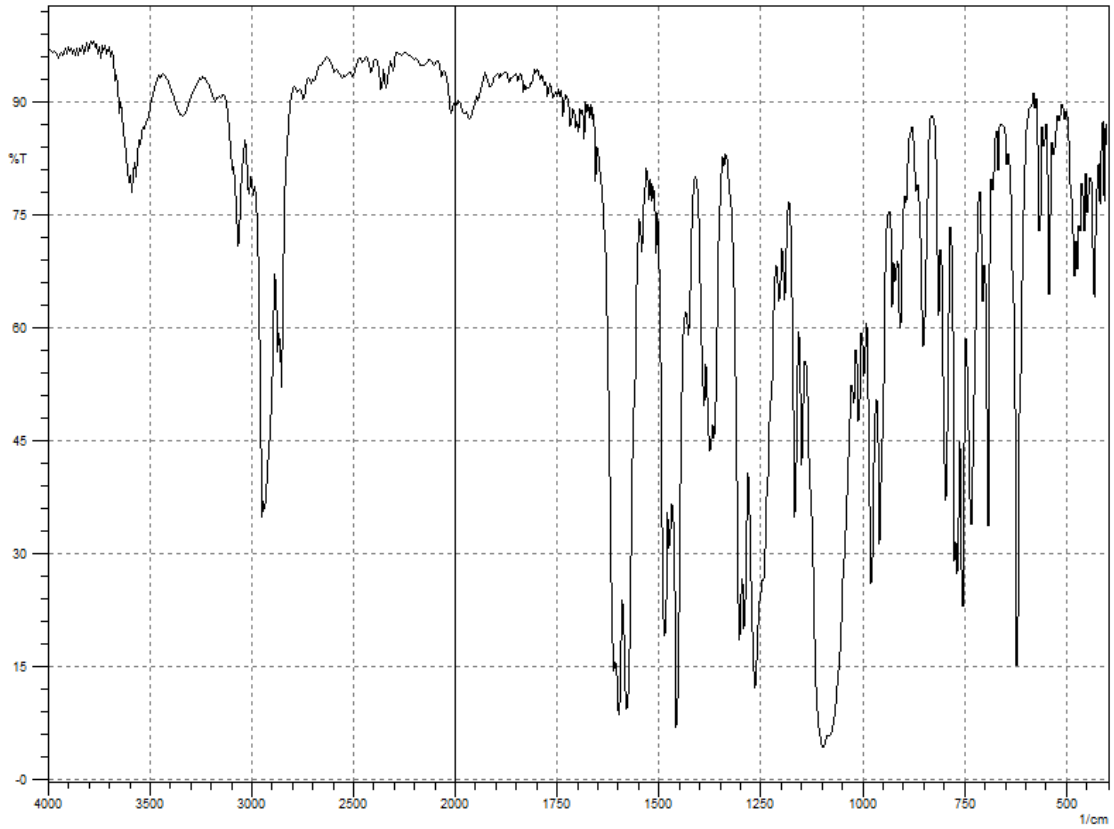
Vibracije istezanja imino skupine (blizu 1610 cm^{-1}) u perkloratnim kompleksima pomiču se na nešto niže vrijednosti u usporedbi sa spektrom liganda. To ukazuje na koordinaciju imino skupine na atom srebra(I). U usporedbi s IR spektrima liganda (slika 25), spektri perkloratnog srebrovog kompleksa pokazuju vrlo snažne maksimume blizu 1100 cm^{-1} (široka vrpca) i oštre maksimume blizu 620 cm^{-1}, a oba odgovaraju vibracijama istezanja koordiniranog perkloratnog aniona. U spektru spoja $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ vibracije imino skupine samo su malo pomaknute na 1612 cm^{-1} u odnosu na spektar liganda (slika 25). Maksimumi na 1438 cm^{-1} i 1369 cm^{-1} mogu se pripisati bidentantom koordiniranom nitratnom anionu (C_{2v} simetrija). Vrlo slabe vibracije istezanja Ag–N u $AgL2ClO_4$, $AgL1ClO_4$ i $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ pojavljuju se na 435 cm^{-1}, 424 cm^{-1} i 407 cm^{-1}. IR spektri kompleksa su prikazani na slikama 26, 27 i 28.



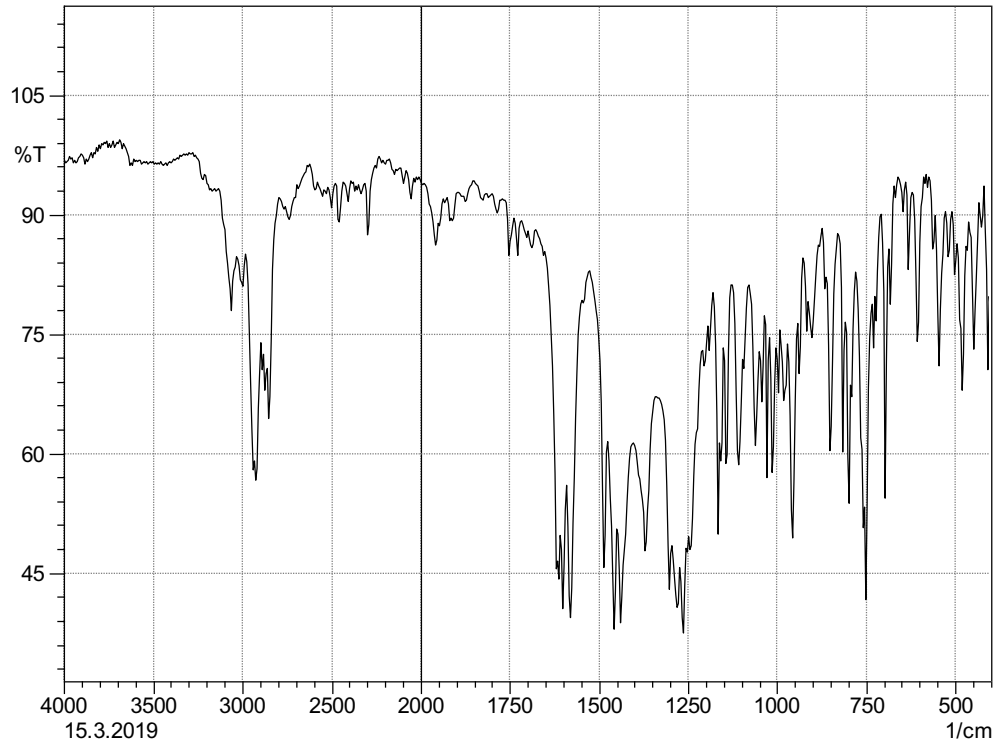
Slika 25. IR spektar liganda L2



Slika 26. IR spektar spoja $AgL1ClO_4$



Slika 27. IR spektar spoja $AgL2ClO_4$



Slika28. IR spektar spoja $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

4.4 Komentar ostalih sinteza

Cilj ovog diplomskog rada je bio priprava kompleksnih spojeva s *N*,*O* – donornim makrocikličkim Schiffovim bazama, svim pripravljenim produktima nije bilo moguće odrediti kristalnu i molekulsku zbog nemogućnosti priprave jediničnih kristala koji bi bili pogodni za ispitivanja rendgenskom difrakcijom. Uspješno su snimljeni IR spektri spojeva kod kojih nije došlo do nastajanja jediničnih kristala. Na slikama 29, 30 i 31 u dodatku diplomskog rada prikazani su IR spektri spojeva $AgL3ClO_4$, $AgL4ClO_4$ i $AgL1NO_3$. IR spektri spoja $AgL3ClO_4$ i $AgL4ClO_4$ su vrlo slični sa snažnim maksimumom blizu 1100 cm^{-1}(široka vrpca) i oštrim maksimumom pri 620 cm^{-1} što odgovara vibracijama istezanja koordiniranog perkloratnog aniona. U IR spektru spoja $AgL1NO_3$ maksimumi pri 1490 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} se mogu pripisati istezanjima N-O skupine nitratnog aniona. A vrlo slabi maksimum pri 450 cm^{-1} može se pripisati Ag-N isteznoj vibraciji. Podaci IR spektroskopije ukazuju na nastanak kompleksnih spojeva srebra s ligandima L3 i L4, vrlo vjerojatno slične molekulske građe prethodno opisanim spojevima.

5. Zaključak

U ovome diplomskom radu pripremljene su 4 makrocikličke Schiffove baze (L1, L2, L3, L4) iz odgovarajućih dialdehida. Sintetizirane makrocikličke Schiffove baze korištene su za pripravu kompleksnih spojeva. Kao metalni kationi prijelaznih elemenata su se koristili srebrov nitrat($AgNO_3$) i srebrov perklorat($AgClO_4$). Od velikog broja odrađenih sinteza metodom difuzije dobivena su 3 spoja koja su bila pogodna za određivanje kristalne strukture rendgenskom difrakcijom ($AgL1ClO_4$, $AgL2ClO_4$, $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$). Dobiveni spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom koja ukazuju na koordinaciju imino skupine sa atomom srebra. Molekulske i kristalne strukture određene su monokristalnom rendgenskom difrakcijom. Rendgenska analiza spoja $AgL1ClO_4$ pokazala je da spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, gdje je svaki Ag atom koordiniran s dvije molekule liganda i jednim prekloratnim anionom. Koordinacijska geometrija oko atoma srebra se može opisati u obliku slova T, a topologiju polimernog lanca možemo najbolje opisati kao 1D cik-cak lanac. Spoj $AgL2ClO_4$ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu. U strukturi ovoga spoja postoje dva različita tipa koordinacije srebrovih iona koje možemo podijeliti na kationski (Ag (2)) i anionski (Ag (1)) dio. Koordinacijsku geometriju anionskog tipa možemo opisati kao kvadratno planarnu, dok kod kationskg tipa geometriju možemo opisati kao linearnu. Iako sa savršenom linearnom geomtrijom oko kationskog iona srebra, prisutna je cik-cak topologija polimernog lanca. Anionski srebrov ion leži na centru inverzije i koordiniran je sa dva imino dušikova atoma od dva simetrično povezana (putem centra inverzije) makrociklička liganda i dva perkloratna aniona (preko O3 atoma) u *trans* položaju, dok je kationski srebrov ion koordiniran sa dva imino dušikova atoma s dva susjedna liganda. Spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$ kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, asimetrična jedinica spoja se sastoji od atoma srebra, jedne molekule liganda i bidentnog nitratnog aniona. Svaki atom srebra je koordiniran s dvije molekule liganda i nitratnim anionom. Povezivanjem dvije molekule liganda putem centra inverzije nastaje metalaciklički prsten zajedno s dva atoma srebra i fenildiaminskim prstenovima. Koordinacijska geometrija oko srebrovog atoma je iskrivljeni tetraedar s najvećim odstupanjem u O2-Ag1-O1 kutu (53,1°) od idealne tetraedarske geometrije.

6. Literaturni izvori:

1. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.

2. L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocylcic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, 1989.

3. E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity, New Edition,* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.

4. J.E.Y. Sumani (2010), *Synthesis and characterisation of macrocyclic ligands with hydroxyalkyl and thiol pendant arms tethered on 1,5,9-triazacyclododecane and their complex formation chemistry (Degree of Masters of Science)*, University of Stellenbosch

5. Pedersen, C. J., *The Discovery of Crown Ethers. Science*, 241(1988), 536–540.

6. Balić, T., Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa (Doktorski rad), Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, (2013),

7. Sreenivasulu, B. (2012), *Schiff Base and Reduced Schiff Base Ligands.* Supramolecular Chemistry, National University of Singapore, Singapore

8. Xavier A., Srividhya N., *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7 (2017), 06-15.

9. D. Grdenić, Molekuli i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005.

10. A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coordination polymer networks with O- and N- donors*, Elsevier, Basel, Switzerland, 2006, (2128-2131.)

11. S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC Publishing, Victoria, Australia, 2009, (19-29.)

12. A. N. Khlobystov, A. J. Blake , N. R. Champness , D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, *Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands*. Coordination Chemistry Reviews 2001; 222: 155–192

13. S. Kitagawa, S. Noro, Compreh. *Coord. Chem*. 7 (2004) 231.

14. W. Clegg, Compreh. *Coord. Chem.* 1 (2004) 579.

15. Dong Y-B, Zhao X, Huang R-Q, Smith MD, zur Loye H-C. *New Ag(I)-Containing Coordination Polymers Generated from Multidentate Schiff-Base Ligands.* Inorganic Chemistry 2004; 43: 5603–5612.

16. Marinković S., Istraživanje kompleksa srebra(I) sa Schiffovim bazama pomoću spektroskopije NMR (diplomski rad), Sveučilište u Rijecu, Odjel za biotehnologiju Rijeka, 2018.

19. L.Raehm, L.Mimassi, C.Guyard-Duhayon, H.Amouri, M.N.Rager, *Inorg.Chem.* (2003), **42**, 5654, doi:10.1021/ic0340884.

20. Cheng-Yong Su, Yue-Peng Cai, Chun-Long Chen, F.Lissner, Bei-Sheng Kang, W.Kaim, *Angew.Chem.,Int.Ed.* (2002), **41**, 3371, doi:10.1002/1521-3773(20020916)41:183.0.CO;2-4.

21. Zhan-Dong Huang, Jun-Xian Chen, De-Liang Wang, Guang Yang, *J.Cluster Sci.* (2013), **24**, 61.

22. Ru-Qiang Zou, Jian-Rong Li, Ya-Bo Xie, Ruo-Hua Zhang, Xian-He Bu, *Cryst.Growth Des.* (2004), **4**, 79.

23. G.A.Pereira, A.C.Massabni, E.E.Castellano, L.A.S.Costa, C.Q.F.Leite, F.R.Pavan, A.Cuin, *Polyhedron* (2012), **38**, 291.

24. P.H.Lin, T.J.Burchell, R.Clerac,M.Murugesu,*Angew.Chem., Int. Ed.Engl.,* **47**, 8848 (2008).

25. T. Balić, B. Matasović, B.Marković, A. Šter,M. Štivojević, D. Matković-Čalogović, *Synthesis, structural characterization and extraction studies of 17-, 18-, 19- and 20-membered N2O2-donor macrocyclic Schiff bases,* J Incl Phenom Macrocycl Chem DOI 10.1007/s10847-016-0621-4

26. T. Balić, B. Marković, J. Jarosław,D. Matković-Čalogović, *Synthesis and structural characterization of new N2O2-donor Schiff base macrocycles and their silver(I) coordination polymers*, Inorganica Chemica Acta 435 (2015) 283-291.

27. (*a*) R. H. Laye, *Inorg. Chim. Acta,* 2007, **360**, 439; (*b*) Z.-P. Deng, L.-N. Zhu, S. Gao, L.-H. Huo, S.W. Ng, *Cryst.Growth Des.,* 2008, **8**, 3277.

28. (*a*) A. S.R. Chesman, D. R. Turner, T. M. Ross, S.M. Neville, J. Lu, K. S. Murray, S. R. Batten, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2-9; (*b*) A.Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.,* 2006, **250**, 2127.

29. (*a*) Z.-D. Huang, J.-X. Chen, D.-L. Wang, G. Yang, *J. Cluster Sci.,* 2013, **24**, 61; (*b*) R.-Q. Zou, J.-R. Li, Y.-B. Xie, R.-H. Zhang, X.-H. Bu, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 79; (c) G. A. Pereira, A. C. Massabni, E. E. Castellano, L. A. S.Costa, C. Q. F.Leite, F. R. Pavan, A. Cuin, *Polyhedron*, 2012, **38**, 291.

30. (*a*) J. M. S. Cardoso, A. M. Galvao, S. I. Guerreiro, J. H. Leitao, A. C. Suarez, M. Fernanda N. N. Carvalho, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 7114; (*b*) S. M. Cortez, R. G. Raptis, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **169**, 363.

7. Dodatak uz diplomski rad

Tablica 8. Frakcijske koordinate ne-vodikovih atoma (x 10^4) za spoj $AgL1ClO_4$

Atom	*x*	*y*	*z*
Ag1	6810,1(2)	7961,9(2)	3548,5(8)
Cl1	6212,6(9)	8198,7(6)	7824,0(18)
O1	6566(4)	8490(3)	6343(8)
O2	5966(3)	8688,1(19)	9008(6)
O3	5511(4)	7807(3)	7367(8)
O4	6815(4)	7791(3)	8533(17)
O5	7004(2)	5361,2(16)	3063(5)
O6	3275(2)	4570,7(14)	3683(8)
N1	5981(2)	7092,7(15)	3554(8)
N2	2917(2)	6452,8(19)	2769(5)
C1	5130(3)	7179(2)	2897(7)
C2	4439(3)	6755(2)	3258(7)
C3	3659(3)	6854(2)	2444(7)
C4	3548(3)	7367(2)	1297(7)
C5	4230(4)	7779(3)	964(8)
C6	5009(4)	7691(2)	1764(7)
C7	6272(3)	6516(2)	3867(6)
C8	7164(3)	6394(2)	4376(7)
C9	7542(3)	5790(2)	3861(7)
C10	8417(4)	5685(3)	4139(8)
C11	8907(4)	6163(3)	4931(8)
C12	8534(4)	6739(3)	5503(8)
C13	7673(4)	6843(3)	5226(7)
C14	7317(4)	4718(2)	2654(7)
C15	6534(4)	4331(3)	2077(8)
C16	5905(3)	4210(2)	3526(10)
C17	4998(4)	4031(3)	2963(7)
C18	4430(4)	3887(3)	4507(8)
C19	3476(4)	3900(2)	4169(8)
C20	2427(3)	4735(2)	3537(10)
C21	2264(3)	5381(2)	2987(7)
C22	1421(4)	5570(3)	2684(8)
C23	741(4)	5154(3)	3039(9)
C24	909(3)	4534(3)	3672(12)
C25	1746(4)	4317(3)	3872(9)
C26	2990(3)	5826(2)	2693(7)

Tablica 9. Anizotropni temperaturni faktori ($\cdot 10^4$ Å^{-2}) za spoj $AgL1ClO_4$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	21,24(16)	23,06(16)	43,4(2)	6,8(2)	-0,6(3)	-4,90(13)
Cl1	29,0(6)	30,5(6)	31,5(6)	-2,6(6)	2,8(6)	-0,4(5)
O1	115(3)	72(3)	72(3)	-8(3)	30(3)	-34(3)
O2	73(3)	37(2)	55(3)	-8(2)	28(3)	8(2)
O3	71(4)	136(5)	71(4)	-30(4)	10(3)	-62(4)
O4	118(4)	129(4)	127(5)	-21(5)	-39(5)	85(4)
O5	33,2(19)	24,0(16)	45(3)	-7,2(18)	-8,9(18)	7,5(14)
O6	33,0(18)	17,9(13)	49(3)	10(2)	-8(3)	-3,0(13)
N1	16,5(15)	19,1(15)	20,8(16)	-1(2)	-3(3)	-2,3(13)
N2	19,0(19)	19,9(18)	21(2)	-0,3(19)	-2,3(19)	-1,8(16)
C1	17(2)	16,7(19)	24(2)	-2(2)	1(2)	2,6(17)
C2	22(2)	16,7(17)	22(3)	3(2)	5(2)	2,7(16)
C3	22(3)	15(2)	24(3)	-1(2)	5(2)	1,6(19)
C4	22(3)	25(3)	35(3)	8(2)	-5(3)	2(2)
C5	30(3)	22(2)	44(3)	16(3)	-3(3)	1(2)
C6	29(3)	18(2)	36(3)	6(2)	6(3)	-3(2)
C7	22(2)	18,9(19)	21(3)	-1(2)	3(2)	-2,7(17)
C8	25(3)	23(2)	25(3)	3(2)	3(2)	1(2)
C9	28(2)	28(2)	28(3)	4(2)	-3(3)	3,0(19)
C10	29(3)	36(3)	38(3)	-1(3)	-6(3)	10(2)
C11	24(3)	48(3)	40(3)	5(3)	-11(3)	4(3)
C12	30(3)	35(3)	37(3)	6(3)	-5(3)	-3(3)
C13	30(3)	26(2)	29(3)	5(2)	-4(3)	2(2)
C14	35(3)	26(2)	34(3)	-2(3)	-3(3)	11(2)
C15	52(4)	24(3)	32(3)	-4(3)	-5(3)	9(3)
C16	54(3)	29(2)	30(2)	3(4)	-12(4)	0(2)
C17	48(3)	30(3)	24(3)	2(2)	-5(3)	5(2)
C18	55(4)	26(3)	29(3)	4(3)	-4(3)	3(3)
C19	51(3)	20(2)	30(3)	3(2)	-6(3)	-2(2)
C20	31(2)	22,4(19)	31(2)	0(3)	4(4)	-4,9(18)
C21	25(3)	23(2)	28(3)	-5(2)	3(2)	-4,0(19)
C22	33(3)	25(2)	42(3)	-11(3)	1(3)	0(2)
C23	22(3)	42(3)	69(6)	-18(3)	7(3)	-5(2)
C24	37(3)	40(3)	56(4)	-3(4)	9(4)	-22(2)
C25	46(3)	32(2)	45(5)	1(3)	5(3)	-15(2)
C26	21(2)	23(2)	22(3)	-1(2)	1(2)	5,0(19)

Tablica 10. Vezne udaljenosti (Å) za spoj $AgL1ClO_4$

Atom	Atom	Udaljenost/Å	Atom	Atom	Udaljenost/Å
Ag1	$N2^1$	2,179(4)	C5	C6	1,374(8)
Ag1	N1	2,191(3)	C7	C8	1,461(7)
Ag1	O1	2,472(6)	C8	C13	1,381(7)
Cl1	O4	1,369(7)	C8	C9	1,425(6)
Cl1	O3	1,398(5)	C9	C10	1,391(7)
Cl1	O1	1,415(6)	C10	C11	1,385(8)
Cl1	O2	1,417(4)	C11	C12	1,386(8)
O5	C9	1,362(6)	C12	C13	1,370(8)
O5	C14	1,437(5)	C14	C15	1,517(8)
O6	C20	1,363(5)	C15	C16	1,519(9)
O6	C19	1,454(6)	C16	C17	1,519(7)
N1	C7	1,285(5)	C17	C18	1,526(8)
N1	C1	1,429(6)	C18	C19	1,503(8)
N2	C26	1,287(6)	C20	C25	1,382(6)
N2	C3	1,435(6)	C20	C21	1,411(6)
C1	C6	1,384(7)	C21	C22	1,385(7)
C1	C2	1,407(6)	C21	C26	1,464(6)
C2	C3	1,384(7)	C22	C23	1,383(7)
C3	C4	1,392(7)	C23	C24	1,384(8)
C4	C5	1,376(7)	C24	C25	1,381(8)

Tablica 11. Vezni kutovi (°) za spoj $AgL1ClO_4$

Atom	Atom	Atom	Kut/°	Atom	Atom	Atom	Kut/°
$N2^1$	Ag1	N1	155,06(17)	N1	C7	C8	122,7(4)
$N2^1$	Ag1	O1	97,51(17)	C13	C8	C9	118,3(5)
N1	Ag1	O1	105,1(2)	C13	C8	C7	124,1(4)
O4	Cl1	O3	106,8(5)	C9	C8	C7	117,4(4)
O4	Cl1	O1	108,9(6)	O5	C9	C10	124,8(4)
O3	Cl1	O1	109,3(4)	O5	C9	C8	115,7(4)
O4	Cl1	O2	110,2(5)	C10	C9	C8	119,5(5)
O3	Cl1	O2	111,2(4)	C11	C10	C9	119,8(5)
O1	Cl1	O2	110,3(3)	C10	C11	C12	121,0(5)
Cl1	O1	Ag1	127,2(3)	C13	C12	C11	119,1(5)
C9	O5	C14	118,9(4)	C12	C13	C8	122,2(5)
C20	O6	C19	117,4(4)	O5	C14	C15	105,8(4)
C7	N1	C1	120,5(4)	C14	C15	C16	112,1(5)
C7	N1	Ag1	122,4(3)	C15	C16	C17	114,7(6)
C1	N1	Ag1	116,2(3)	C16	C17	C18	110,5(5)

C26	N2	C3	119,3(4)	C19	C18	C17	115,2(5)
C26	N2	$Ag1^2$	128,9(3)	O6	C19	C18	105,9(4)
C3	N2	$Ag1^2$	111,6(3)	O6	C20	C25	124,8(5)
C6	C1	C2	119,4(4)	O6	C20	C21	115,3(4)
C6	C1	N1	116,7(4)	C25	C20	C21	119,9(5)
C2	C1	N1	123,8(4)	C22	C21	C20	118,8(4)
C3	C2	C1	118,9(4)	C22	C21	C26	121,8(4)
C2	C3	C4	121,1(4)	C20	C21	C26	119,4(4)
C2	C3	N2	122,4(4)	C23	C22	C21	121,0(5)
C4	C3	N2	116,5(4)	C22	C23	C24	119,4(5)
C5	C4	C3	119,2(5)	C25	C24	C23	120,7(5)
C6	C5	C4	120,6(5)	C24	C25	C20	120,0(5)
C5	C6	C1	120,8(5)	N2	C26	C21	122,8(4)

Tablica 12. Frakcijske koordinate vodikovih atoma (x 10^4) za spoj $AgL1ClO_4$

Atom	***x***	***y***	***z***
H2	4507,25	6405,62	4048,04
H4	3008,71	7432,54	749,55
H5	4160,96	8128,49	174,92
H6	5470,64	7983,9	1536,43
H7	5892,13	6153,35	3762,35
H10	8677,48	5285,98	3785,82
H11	9507,77	6094,81	5085,18
H12	8871,5	7058,68	6079,6
H13	7417,88	7236,04	5632,29
H14A	7583,28	4510,5	3666,35
H14B	7752	4739,67	1732,37
H15A	6724,54	3905,54	1604,45
H15B	6237,21	4575,09	1157,43
H16A	5874,59	4608,76	4239,95
H16B	6132,27	3851,04	4246,67
H17A	5019,02	3640,09	2215,7
H17B	4747,03	4396,97	2300,89
H18A	4583,76	3449,35	4957,25
H18B	4561,51	4212,25	5405,6
H19A	3325,11	3593,45	3238,52
H19B	3151,51	3774,02	5205,14
H22	1307,17	5992,42	2226,06
H23	163,86	5291,5	2848,98
H24	443,38	4254,14	3972,46
H25	1854,43	3881,53	4240.29
H26	3538,22	5643,21	2435,1

Tablica 13. Frakcijske koordinate ne-vodikovih atoma (x 10^4) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

Atom	*x*	*y*	*z*
Ag1	2590,0(5)	6627,1(8)	4541,3(3)
O1	2521(4)	9412(8)	4337(4)
O2	1333(5)	8395(7)	4591(4)
O3	1337(5)	10890(9)	4393(4)
O4	1947(4)	5192(7)	1832(3)
O21	7188(4)	4568(7)	3005(3)
N1	2829(4)	5181(7)	3727(3)
N2	6327(4)	4152(8)	4508(3)
N3	1717(5)	9605(8)	4437(4)
C1	3634(5)	4185(9)	4019(4)
C2	4574(5)	4671(8)	4086(4)
C3	5355(5)	3729(8)	4420(4)
C4	5180(6)	2368(9)	4701(4)
C5	4242(6)	1869(9)	4620(4)
C6	3462(5)	2787(9)	4277(4)
C7	2453(5)	5126(9)	3129(4)
C8	1602(5)	6012(9)	2751(4)
C9	1366(6)	6026(10)	2088(4)
C10	549(6)	6825(11)	1706(5)
C11	4(5)	7654(12)	2015(5)
C12	233(6)	7667(12)	2664(5)
C13	1030(6)	6860(10)	3037(4)
C14	1879(7)	5401(13)	1168(4)
C15	2753(7)	4568(12)	1084(4)
C16	3704(7)	5289(11)	1472(5)
C17	4598(7)	4357(11)	1471(5)
C18	5524(7)	5097(12)	1878(4)
C19	6437(7)	4174(12)	1902(5)
C20	7325(7)	4789(12)	2393(4)
C22	7820(6)	5209(10)	3524(4)
C23	7540(6)	5230(10)	4086(4)
C24	8159(6)	5856(11)	4645(4)
C25	9048(7)	6419(11)	4663(6)
C26	9322(7)	6392(13)	4108(6)
C27	8728(7)	5801(12)	3550(5)
C28	6553(5)	4714(9)	4030(4)

Tablica 14. Anizotropni temperaturni faktori ($\cdot 10^4$ Å^{-2}) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	39,8(4)	48,4(5)	40,5(5)	-4,1(3)	9,6(3)	12,4(3)
O1	39(3)	43(3)	67(5)	9(3)	30(3)	2(3)
O2	37(3)	52(4)	64(5)	-14(3)	26(3)	-13(3)
O3	49(4)	49(4)	77(6)	-6(4)	11(4)	20(3)
O4	49(3)	54(4)	18(3)	1(3)	7(2)	10(3)
O21	46(3)	47(3)	38(4)	-6(3)	25(3)	-9(3)
N1	28(3)	31(3)	29(4)	2(3)	14(3)	3(2)
N2	31(3)	35(3)	32(4)	0(3)	13(3)	2(3)
N3	32(3)	37(4)	50(5)	-6(3)	13(3)	4(3)
C1	32(3)	34(4)	19(4)	0(3)	10(3)	3(3)
C2	30(3)	28(3)	29(4)	2(3)	15(3)	2(3)
C3	32(3)	28(3)	25(4)	0(3)	14(3)	1(3)
C4	36(4)	29(4)	37(5)	5(3)	13(3)	6(3)
C5	45(4)	31(4)	38(5)	7(3)	18(4)	1(3)
C6	31(3)	31(4)	36(5)	0(3)	17(3)	-2(3)
C7	29(3)	32(4)	25(4)	5(3)	10(3)	3(3)
C8	29(3)	32(4)	31(4)	-1(3)	8(3)	-1(3)
C9	32(3)	38(4)	26(4)	0(3)	3(3)	-2(3)
C10	37(4)	52(5)	38(5)	6(4)	3(4)	-4(4)
C11	24(3)	53(5)	51(6)	9(4)	7(4)	9(4)
C12	27(4)	59(6)	55(7)	-3(5)	16(4)	9(4)
C13	33(4)	45(4)	32(5)	-1(4)	10(3)	6(3)
C14	53(5)	64(6)	20(5)	2(4)	7(4)	7(5)
C15	56(5)	56(5)	26(5)	-4(4)	14(4)	3(4)
C16	62(5)	43(5)	32(5)	2(4)	20(4)	6(4)
C17	54(5)	43(5)	42(6)	0(4)	20(4)	7(4)
C18	53(5)	54(5)	30(5)	-1(4)	18(4)	5(4)
C19	58(5)	57(6)	30(5)	-1(4)	22(4)	7(5)
C20	53(5)	55(5)	33(5)	2(4)	32(4)	5(4)
C22	35(4)	42(4)	43(5)	-3(4)	20(4)	0(3)
C23	35(4)	37(4)	45(5)	0(4)	21(4)	7(3)
C24	38(4)	47(5)	36(5)	-9(4)	13(4)	5(4)
C25	37(4)	51(5)	72(8)	-23(5)	17(5)	-9(4)
C26	32(4)	61(6)	83(9)	-13(6)	25(5)	-6(4)
C27	42(4)	48(5)	70(7)	-11(5)	35(5)	-8(4)
C28	32(3)	31(4)	33(5)	-1(3)	13(3)	4(3)

Tablica 15. Vezne udaljenosti **(**Å) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

Atom	Atom	Udaljenost/Å	Atom	Atom	Udaljenost/Å
Ag1	O1	2,423(6)	C7	C8	1,469(10)
Ag1	O2	2,399(6)	C8	C9	1,387(11)
Ag1	N1	2,287(6)	C8	C13	1,391(11)
Ag1	$N2^1$	2,288(7)	C9	C10	1,400(12)
O1	N3	1,263(9)	C10	C11	1,387(14)
O2	N3	1,270(10)	C11	C12	1,358(13)
O3	N3	1,221(10)	C12	C13	1,377(12)
O4	C9	1,351(10)	C14	C15	1,514(13)
O4	C14	1,442(10)	C15	C16	1,512(14)
O21	C20	1,429(10)	C16	C17	1,525(13)
O21	C22	1,339(11)	C17	C18	1,504(13)
N1	C1	1,428(9)	C18	C19	1,531(13)
N1	C7	1,256(9)	C19	C20	1,496(14)
N2	C3	1,410(9)	C22	C23	1,411(12)
N2	C28	1,284(10)	C22	C27	1,397(11)
C1	C2	1,390(10)	C23	C24	1,384(12)
C1	C6	1,379(11)	C23	C28	1,468(11)
C2	C3	1,399(10)	C24	C25	1,366(13)
C3	C4	1,379(10)	C25	C26	1,393(16)
C4	C5	1,385(11)	C26	C27	1,359(15)
C5	C6	1,392(11)			

Tablica 16. Vezni kutovi (°) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

Atom	Atom	Atom	Kut/°	Atom	Atom	Atom	Kut/°
O2	Ag1	O1	53,1(2)	N1	C7	C8	126,1(7)
N1	Ag1	O1	113,3(2)	C9	C8	C7	119,2(7)
N1	Ag1	O2	132,7(2)	C9	C8	C13	118,8(7)
N1	Ag1	$N2^1$	109,1(2)	C13	C8	C7	122,0(7)
$N2^1$	Ag1	O1	115,7(2)	O4	C9	C8	116,6(7)
$N2^1$	Ag1	O2	117,4(2)	O4	C9	C10	122,1(8)
N3	O1	Ag1	94,8(5)	C8	C9	C10	121,3(8)
N3	O2	Ag1	95,7(4)	C11	C10	C9	117,6(9)
C9	O4	C14	119,8(6)	C12	C11	C10	121,7(8)

C22	O21	C20	119,1(7)	C11	C12	C13	120,5(8)
C1	N1	Ag1	105,9(5)	C12	C13	C8	120,1(8)
C7	N1	Ag1	135,5(5)	O4	C14	C15	105,4(7)
C7	N1	C1	118,5(6)	C16	C15	C14	113,2(8)
C3	N2	$Ag1^{1}$	115,2(5)	C15	C16	C17	114,5(8)
C28	N2	$Ag1^{1}$	125,2(5)	C18	C17	C16	112,5(8)
C28	N2	C3	118,8(7)	C17	C18	C19	114,1(8)
O1	N3	O2	116,4(7)	C20	C19	C18	112,8(8)
O3	N3	O1	121,5(8)	O21	C20	C19	106,9(7)
O3	N3	O2	122,1(7)	O21	C22	C23	116,2(7)
C2	C1	N1	120,5(7)	O21	C22	C27	124,9(8)
C6	C1	N1	118,3(6)	C27	C22	C23	118,9(9)
C6	C1	C2	120,9(7)	C22	C23	C28	117,5(8)
C1	C2	C3	119,5(7)	C24	C23	C22	119,7(8)
C2	C3	N2	122,5(7)	C24	C23	C28	122,6(8)
C4	C3	N2	118,1(7)	C25	C24	C23	120,7(9)
C4	C3	C2	119,3(7)	C24	C25	C26	119,5(10)
C3	C4	C5	120,9(7)	C27	C26	C25	121,3(9)
C4	C5	C6	119,8(7)	C26	C27	C22	119,9(9)
C1	C6	C5	119,4(7)	N2	C28	C23	122,3(8)

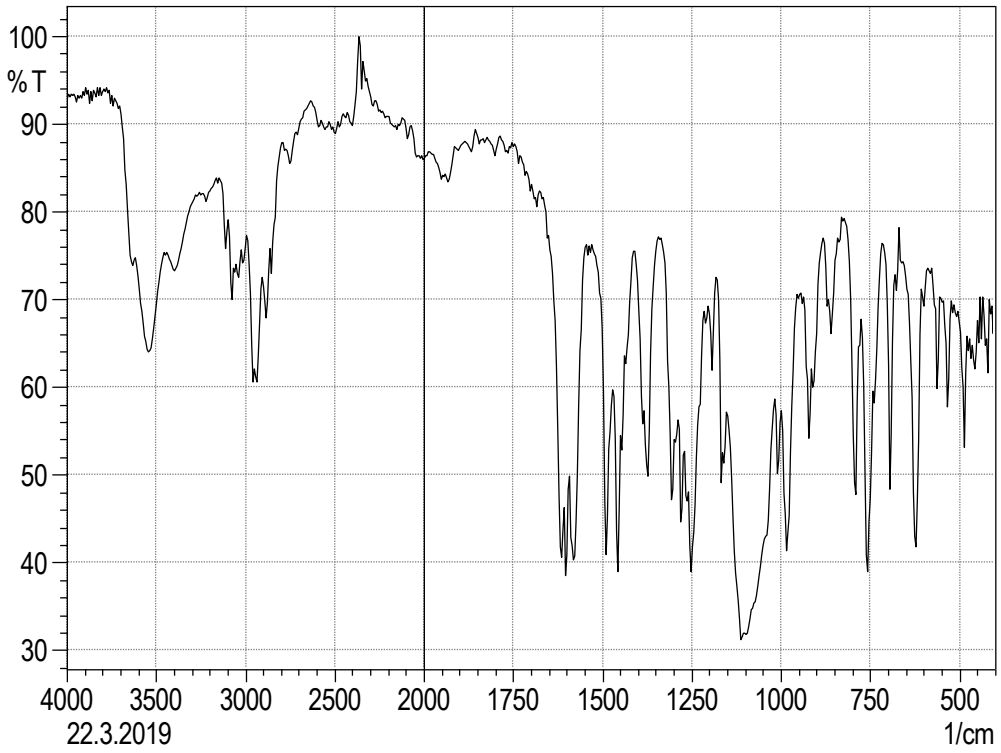
Tablica 17. Torzijski kutovi (°) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

A	B	C	D	Kut/°	A	B	C	D	Kut/°
Ag1	O1	N3	O2	0,5(8)	C7	C8	C9	C10	178,5(8)
Ag1	O1	N3	O3	180,0(8)	C7	C8	C13	C12	-179,5(8)
Ag1	O2	N3	O1	-0,5(8)	C8	C9	C10	C11	2,5(13)
Ag1	O2	N3	O3	-180,0(8)	C9	O4	C14	C15	168,5(8)
Ag1	N1	C1	C2	-89,8(7)	C9	C8	C13	C12	1,4(12)
Ag1	N1	C1	C6	85,2(7)	C9	C10	C11	C12	-1,6(14)
Ag1	N1	C7	C8	-5,6(12)	C10	C11	C12	C13	0,7(14)
$Ag1^{1}$	N2	C3	C2	146,0(6)	C11	C12	C13	C8	-0,6(14)
$Ag1^{1}$	N2	C3	C4	-30,9(9)	C13	C8	C9	O4	179,6(7)
$Ag1^{1}$	N2	C28	C23	-13,1(10)	C13	C8	C9	C10	-2,4(12)
O4	C9	C10	C11	-179,6(8)	C14	O4	C9	C8	-167,1(8)
O4	C14	C15	C16	-64,1(10)	C14	O4	C9	C10	14,8(12)
O21	C22	C23	C24	179,2(8)	C14	C15	C16	C17	172,2(8)
O21	C22	C23	C28	-6,6(11)	C15	C16	C17	C18	-178,3(8)
O21	C22	C27	C26	-178,4(9)	C16	C17	C18	C19	178,6(8)
N1	C1	C2	C3	174,9(7)	C17	C18	C19	C20	-170,4(8)
N1	C1	C6	C5	-173,7(7)	C18	C19	C20	O21	64,3(10)
N1	C7	C8	C9	169,5(7)	C20	O21	C22	C23	167,2(8)
N1	C7	C8	C13	-9,6(12)	C20	O21	C22	C27	-14,8(13)
N2	C3	C4	C5	-178,4(7)	C22	O21	C20	C19	-171,1(7)
C1	N1	C7	C8	177,4(7)	C22	C23	C24	C25	-1,7(13)

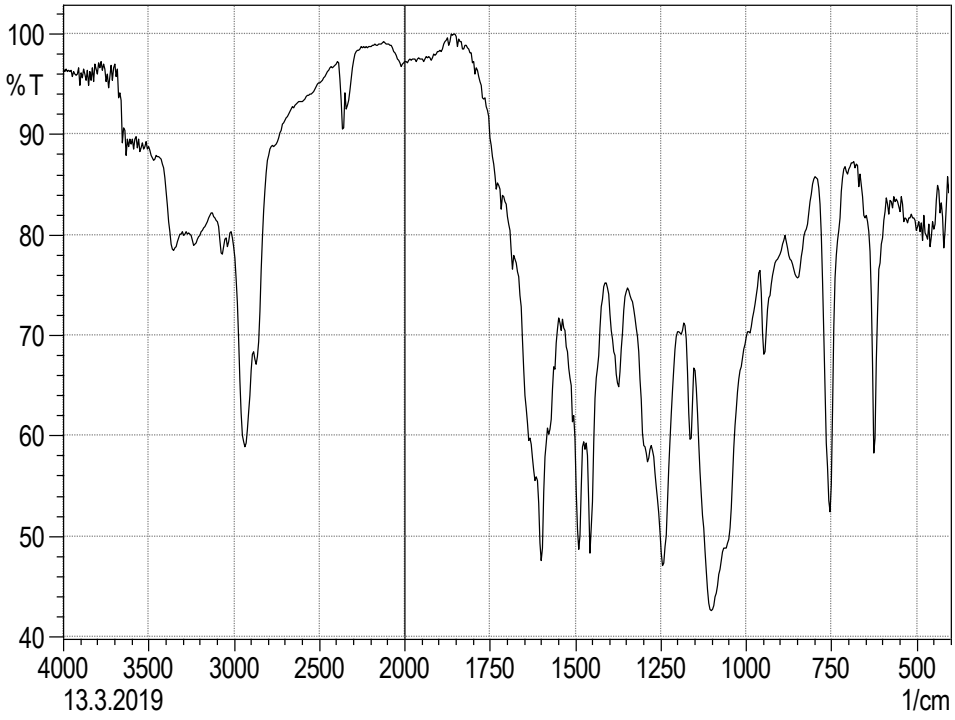
C1	C2	C3	N2	-179,8(7)	C22	C23	C28	N2	154,3(8)
C1	C2	C3	C4	-2,9(11)	C23	C22	C27	C26	-0,4(14)
C2	C1	C6	C5	1,3(12)	C23	C24	C25	C26	1,4(15)
C2	C3	C4	C5	4,6(12)	C24	C23	C28	N2	-31,7(12)
C3	N2	C28	C23	178,0(7)	C24	C25	C26	C27	-0,7(16)
C3	C4	C5	C6	-3,3(13)	C25	C26	C27	C22	0,2(16)
C4	C5	C6	C1	0,3(12)	C27	C22	C23	C24	1,1(13)
C6	C1	C2	C3	0,0(11)	C27	C22	C23	C28	175,3(8)
C7	N1	C1	C2	88,0(9)	C28	N2	C3	C2	-44,0(10)
C7	N1	C1	C6	-97,0(8)	C28	N2	C3	C4	139,1(8)
C7	C8	C9	O4	0,5(10)	C28	C23	C24	C25	-175,5(8)

Tablica 18. Frakcijske koordinate vodikovih atoma (x 10^4) za spoj $Ag_2(L2)_2(NO_3)_2$

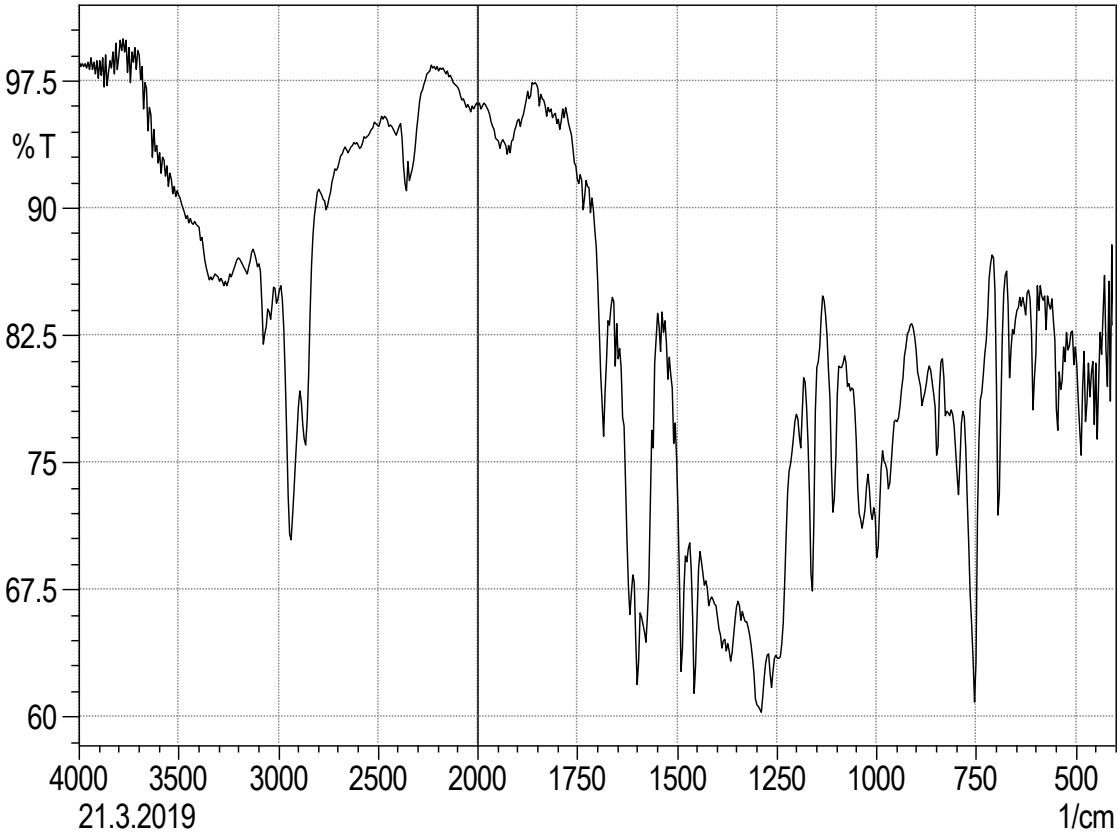
Atom	***x***	***y***	***z***
H2	4685,23	5636,16	3906,64
H4	5709,58	1764,95	4954,56
H5	4130,67	901,5	4797,72
H6	2816,24	2453,66	4220,71
H7	2746,57	4448,58	2900,18
H10	374,67	6799,46	1251,6
H11	-544,18	8227,84	1766,96
H12	-158,2	8235,89	2862,39
H13	1189,05	6883,11	3490,97
H14A	1892,28	6524,03	1064,01
H14B	1271,74	4937,61	885,33
H15A	2739,66	3462,63	1213,49
H15B	2709,6	4586,17	625,23
H16A	3703,55	5409,64	1920,55
H16B	3751,67	6347,01	1301,5
H17A	4548,93	3289,06	1630,88
H17B	4617,67	4266,51	1024,74
H18A	5491,65	5213,41	2320,14
H18B	5574,99	6155,79	1710,6
H19A	6344,06	3067,17	1999,98
H19B	6534,58	4212,37	1475,36
H20A	7906,1	4216,29	2371,69
H20B	7411,65	5912,25	2317,9
H24	7963,47	5894,71	5019,51
H25	9474,51	6825,98	5050,61
H26	9937,85	6794,71	4120,93
H27	8929,9	5789,49	3177,41
H28	6064,09	4799,37	3627,33



Slika 29. IR spektar spoja $AgL3ClO_4$



Slika 30. IR spektar spoja $AgL4ClO_4$



Slika 31. IR spektar spoja AgL1NO3