Ispitivanje oksidacijskih svojstava kompleksa bakra sa Schiffovom bazom upotrebom diferencijalne pulsne voltametrije

Sesar, Vedrana

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:182:434487

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Vedrana Sesar

Ispitivanje oksidacijskih svojstava kompleksa bakra sa Schiffovom bazom uporabom diferencijalne pulsne voltametrije

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

Neposredna voditeljica: Anamarija Šter, asistent

Osijek, 2015. godine

SAŽETAK

U ovom radu opisana je uporaba diferencijalne pulsne voltametrije u svrhu ispitivanja oksidacijskih svojstava kompleksa bakra sa Schiffovom bazom (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen-1,2-diaminom, S36. Snimanjem diferencijalnih pulsnih voltamograma pratila se oksidacija ovoga kompleksa. Dobiveni diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika pokazali su da se bakar u kompleksu oksidira iz Cu^{+} u Cu^{2+} . Također se pratio utjecaj promjene koncentracije otopine kompleksa na struju i potencijal oksidacijskog strujnog vrha. Dobiveni voltamogrami pokazuju da struja i potencijal oksidacijskog strujnog vrha rastu s porastom koncentracije.

KLJUČNE RIJEČI

Diferencijalna pulsna voltametrija, metalni kompleks Schiffove baze, oksidacija

ABSTRACT

In this work, an application of differential pulse voltammetry on testing of oxidation properties of the copper complex with Schiff base (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminophenyl) carboxyimidoyl] phenoxy} butoxy) phenyl] methilidene} benzene -1,2-diamine, S36 is described. By recording defferential pulse voltammograms, oxidation of this complex was followed. Gained results of the differential pulse voltammograms, recorded on glassy carbon electrode, showed that cooper in the complex oxidated from Cu^{+} to Cu^{2+}. The influence of concentration change of solution of the complex on oxidation peak current and potential, was also monitored. Obtained voltammograms showed that oxidation peak current and potential increased with an increase of concentration.

KEY WORDS

Differential pulse voltammetry, Schiff base metal complex, oxidation

Sadržaj

1. UVOD 5

2. LITERATURNI PREGLED 6

2.1. Schiffove baze 6

2.1.1. Mehanizam nastanka Schiffove baze 7

2.1.2. Sinteza i struktura kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36 8

2.2. Voltametrija 9

2.2.1. Diferencijalna pulsna voltametrija 9

3. EKSPERIMENTALNI DIO 12

3.1. Kemikalije i priprema otopina 12

3.2. Aparatura 12

3.2.1. Elektrokemijska ćelija 12

3.3. Eksperimentalne metode i uvjeti mjerenja 13

3.3.1. Diferencijalna pulsna voltametrija i uvjeti mjerenja 13

4. REZULTATI 14

4.1. Diferencijalna pulsna voltametrija 14

4.1.1. Utjecaj promjene koncentracije 16

5. RASPRAVA 18

5.1. Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36 18

6. ZAKLJUČAK 19

7. LITERATURA 20

1. UVOD

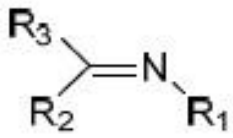
Imini, poznati i pod nazivom Schiffove baze ili azometini, organski su spojevi koji nastaju reakcijom primarnog amina s karbonilnim spojevima. Njihova kemijska i fizikalna svojstva proučavaju se već desetljećima. Schiffove baze često se koriste kao ligandi zbog visoke stabilnosti koordinacijskih spojeva. Kompleksi prijelaznih metala sa Schiffovim bazama proučavani su kao katalizatori u brojnim organskim reakcijama i jako su važni u mnogim područjima znanosti kao što su medicina, analitička kemija, nanotehnologija.

Predmet ovog završnog rada je ispitivanje oksidacijskih svojstava kompleksa bakra (Cu) sa Schiffovom bazom (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen-1,2-diaminom. Ispitivanje je provedeno korištenjem elektroanalitičke metode, diferencijalne pulsne voltametrije. Ovom metodome mjeri se diferencija u struji ćelije koja je uzrokovana impulsom napona. Struja se mjeri izravno prije primjene pulsa i na kraju pulsa, te se mjeri razlika između tih izmjerenih vrijednosti kao funkcija potencijala.

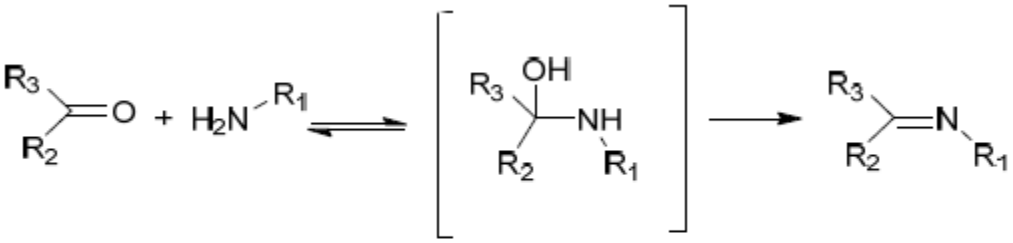
2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Schiffove baze

Schiffove baze su organski spojevi opće formule $R_3R_2C=NR_1$ (Slika 1). Supstituenti R1, R2 i R3 su organske komponente, koje mogu biti aril, alkil, cikloalkil ili vodikov atom. Naziv 'Schiffova baza' potječe od prezimena kemičara Huga Josepfa Schiffa, koji je prvi dokumentirao i velik dio svog života posvetio proučavanju ovih spojeva. Reakcijom karbonilnih spojeva (aldehida i ketona) s primarnim aminima nastaju Schiffove baze (Slika 2).



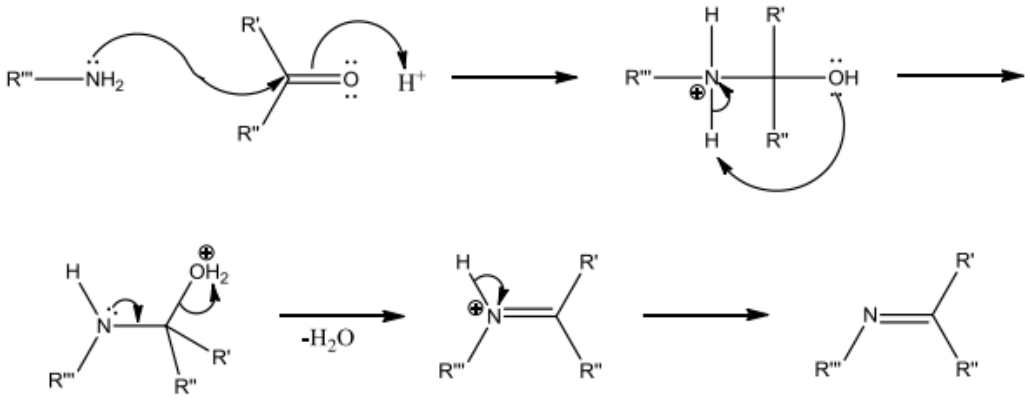
Slika 1. Opća formula Schiffove baze



Slika 2. Reakcija nastajanja Schiffovih baza

2.1.1. Mehanizam nastanka Schiffove baze

Cjelokupna reakcija se sastoji od dva koraka- 1) nukleofilnog napada i 2) eliminacije molekule vode i rezultira premještanjem C=O u C=NR (Slika 3). Nukleofilni dušik iz amino skupine primarnog amina vrši nukleofilni napad na karbonilnu grupu aldehida ili ketona formirajući nestabilni međuprodukt karbinolamin (geminalni amino-alkohol), koji odmah gubi molekulu vode i tvori imin.



Slika 3. Mehanizam nastanka Schiffovih baza

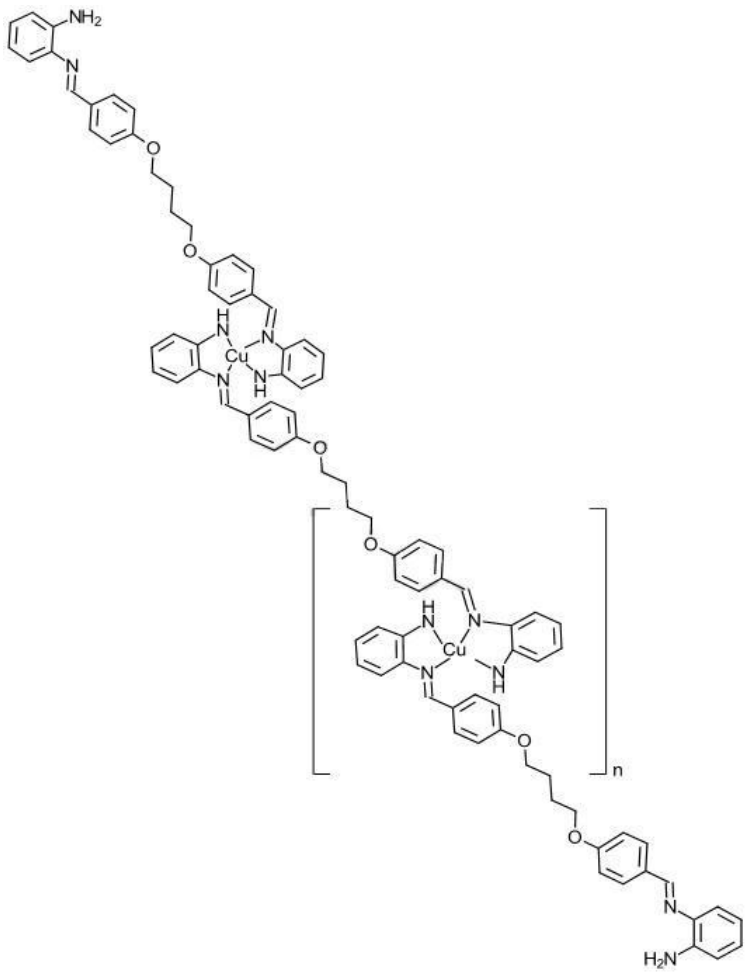
Reakcija se može ubrzati prisustvom kiseline i najčešće se provodi refluksiranjem smjese karbonilnog spoja i amina, uz uklanjanje vode zbog reverzibilnosti reakcije.

Razrijeđene kiseline kataliziraju reakciju nastanka Schiffovih baza. Najveća brzina reakcije je pri pH vrijednostima od pH=3 do pH=5. Povećanje kiselosti (pH<3) ili smanjenje kiselosti (pH>5) smanjuju brzinu reakcije. Drugi korak reakcije- eliminacija molekule vode određuje brzinu reakcije, pošto kiselost utječe na brzinu dehidratacije, a time i na brzinu reakcije. Iz toga se može zaključiti da što je viši pH, dehidratacija je sporija, a time i reakcija. Ali ovo nije dovoljno za objašnjenje brzine reakcije pri pH<3. Pri nižim vrijednostima pH, dušikov atom iz amina, koji ima nepodijeljeni par elektrona, privlači vodikov atom i protonira se, a time gubi nukleofilnost.

2.1.2. Sinteza i struktura kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36

U ovom radu su ispitivana oksidacijska svojstva kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36, čiji je puni naziv (1E)-1-N-{[4-(4-{[(E)-N-(2-aminofenil) karboksiimidoil] fenoksi} butoksi) fenil] metiliden} benzen-1,2-diamin. Na slici 4. prikazana je struktura ovoga spoja.

Za sintezu ovog kompleksa u trogrloj 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 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 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. Sinteza kompleksa nije dio ovoga završnog rada.



Slika 4. Struktura kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36

2.2. Voltametrija

Voltametrija je skupina elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Signal odziva članka je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude mogu biti različiti.

Ova skupina elektroanalitičkih postupaka počinje se razvijati otkrićem polarografije 1922. češkog kemičara Jaroslava Heyrovskyog. Grafički prikaz signala odziva voltametrije naziva se voltamogram i pokazuje ovisnost struje o potencijalu.

Najčešće primjenjivane voltametrijske metode su ciklička, diferencijalna pulsna, voltametrija s linearnom promjenom potencijala i *stripping* voltametrija; koje su slične polarografskim metodama, jedina razlika je u tome što je radna elektroda u polarografiji kapajuća živina elektroda.

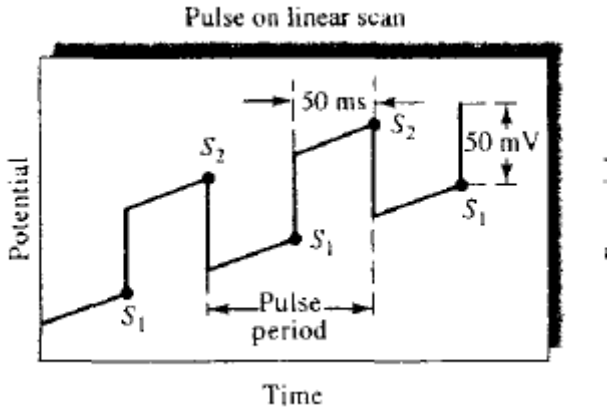
Instrument za mjerenje sastoji se od računala, potenciostata i elektrokemijskog članka. Potenciostat je uređaj koji nameće potencijal i mjeri jakost struje. Elektrokemijski članak je nosač otopine analita u koju su uronjene tri elektrode-radna, referentna i protuelektorda. Potencijal se mjeri između radne i referentne elektrode (signal pobude), a struje između radne i protuelektrode (signal odziva). Na radnoj elektrodi odvija se redoks reakcija, a ona može biti kapajuća ili statična živina elektroda, viseća živina kap, živina film elektroda ili kruta elektroda, kako što je staklasta ugljikova elektroda, grafitna elektroda impregnirana voskom, ili ugljikova, platinska, zlatna elektroda, itd. Vrsta elektrode utječe na osjetljivost mjerenja.

Voltametrijske se metode primjenjuju u kvantitativnoj analizi anorganskih i organskih tvari u vodenim i nevodenim medijima, za određivanje redoks potencijala, istraživanje kinetike i mehanizma redoks reakcija.

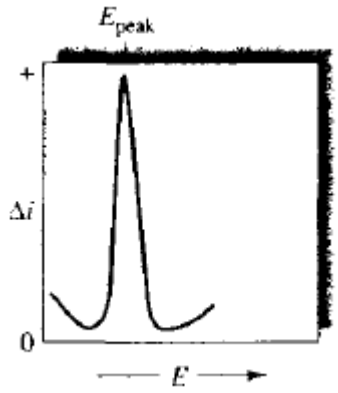
2.2.1. Diferencijalna pulsna voltametrija

Naziv metode dolazi od toga što se mjeri diferencija u struji ćelije koja je uzrokovana naponskim impulsom. Princip rada diferencijalne pulsne voltametrije zasniva se na tome da se na radnu elektrodu primjenjuju pulsevi određene veličine, koji su dodani na linearni nagib. Struja se mjeri izravno prije primjene pulsa i na kraju pulsa te se mjeri razlika

između tih izmjerenih vrijednosti kao funkcija potencijala. Osnovni signal pobude (Slika 5.) u diferencijalnoj pulsnoj voltametriji je linearno rastući napon; linearno rastućem naponu superponira se mali kvadratični naponski impuls. Oblik signala odziva, tj. oblik promjene razlike struje prije i poslije primjene naponskog impulsa u ovisnosti o potencijalu elektrode ima oblik vrha. Diferencijalni pulsni voltamogrami imaju jasno izražene vrhove, pa su pogodni za analitičke svrhe (Slika 6.)



Slika 5. Oblik signala pobude i karakterističnog vremena primjene naponskog impulsa u diferencijalnoj pulsnoj voltametriji



Slika 6. Diferencijalni pulsni voltamogram

Diferencijalna pulsna voltametrija se može koristiti za određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih komponenata u raznim uzorcima, tkivima i biološkim tekućinama. Granice osjetljivosti iznose otprilike 10^{-8} mol dm^{-3} i to uz prikladno odabrani elektrolitni medij i dobre uvjete mjerenja. Osjetljivost ove metode veća je od konkurentnih metoda spektrometrije i mnogih drugih analitičkih metoda.

Osjetljivost pulsnih polarografskih metoda zahtijeva upotrebu posebno čistih otapala i kamikalija koje se koriste kao osnovni elektoliti i otapala pri mjerenjima. Voda se čisti deionizacijom ako se koristi kao otapalo. Osim vode kao otapalo mogu se koristiti i mnoga nevodena otapala. Upotrebom nevodenih otapala mogu se određivati i one molekulske vrste koje nisu topive u vodi. U nekim slučajevima se korištenjem nevodenih otapala, postiže veća osjetljivost i rezolucija mjerenja.

Nedostaci ove metode jednaki su nedostacima ostalih elektroanalitičkih metoda, a to su dugo vrijeme mjerenja povezano s potrebom deaeracije otopina i ponekad neprikladnost za istraživanje složenijih sistema zbog nemogućnosti razlučivanja pripadajućih signala odziva.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i priprema otopina

Za provedbu mjerenja diferencijalnom pulsnom voltametrijom korištene su sljedeće kemikalije:

- 0,1 M litijev klorid, LiCl

- N,N-dimetilformamid, DMF

- kompleks bakra sa Schiffovom bazom S36

- argon visoke čistoće Ar 5 (ϕ_{Ar} = 99,999 %)

3.2. Aparatura

Mjerenja su provedena na aparaturi prikazanoj na slici 7, koja se sastoji od računala, potenciostata 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.



Slika 7. Prikaz korištene aparature

Prije svakog mjerenja površina radne elektrode polira se i ispire destiliranom vode, kako bi se dobili što točniji voltamogrami. Sustav je propuhivan argonom visoke čistoće Ar 5 (ϕ_{Ar} = 99,999 %) prije svakog mjerenja pri sobnoj temperaturi.

3.3. Eksperimentalne metode i uvjeti mjerenja

3.3.1. Diferencijalna pulsna voltametrija i uvjeti mjerenja

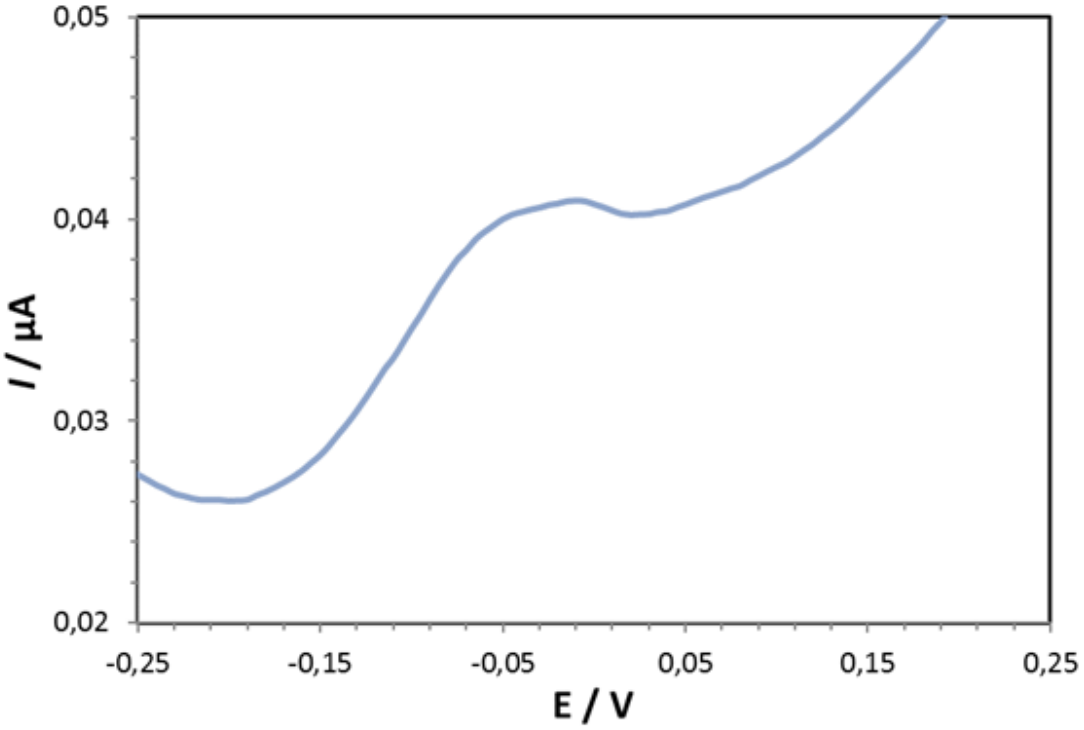
Za ispitivanje oksidacijskih svojstava kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36 korištena je metoda diferencijalne pulsne voltametrije te su snimljeni diferencijalni pulsni voltamogrami na elektrodi od staklastog ugljika. Sva mjerenja su izvedena u otopinama kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36 (I_c = 0,1 M LiCl) u nevodenom mediju gdje je kao otapalo korišten N,N-dimetilformamid.

Mjerenja su provedena u rasponu potencijala od -0,30 V do 0,55 V u odnosu na Ag/Ag^+ elektrodu za nevodeni medij uz brzinu promjene potencijala od 5 mV s^{-1}, visinu pulsa 25 mV, širinu pulsa 70 ms i scan increment 5 mV.

4. REZULTATI

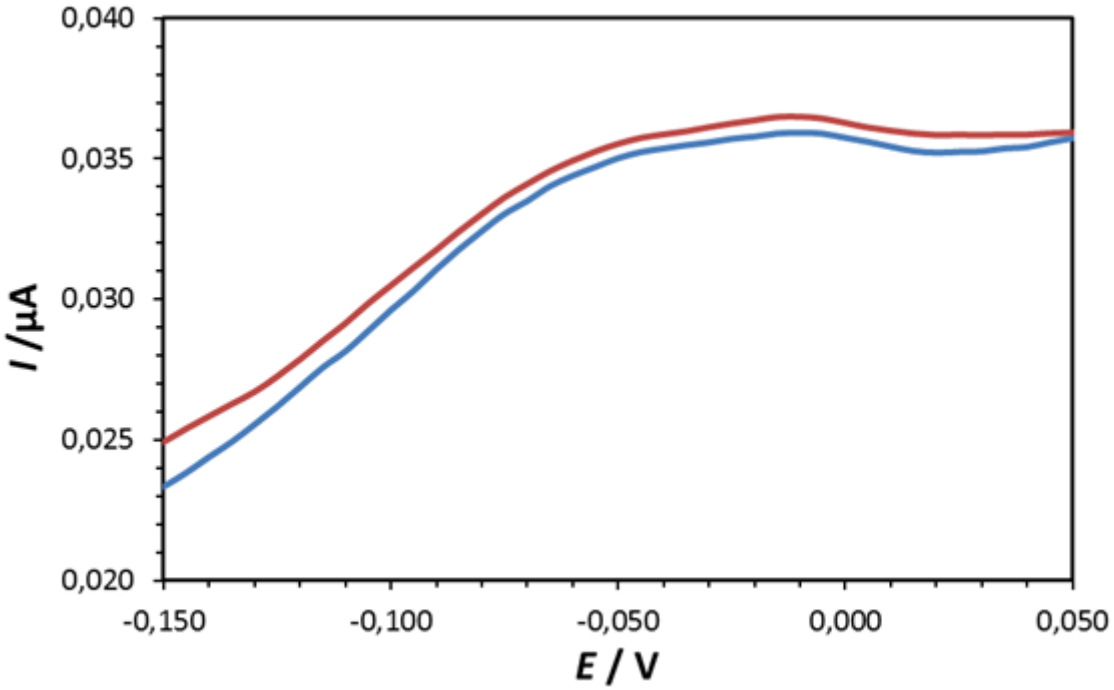
4.1. Diferencijalna pulsna voltametrija

Na slici 8. prikazan je diferencijalni pulsni voltamogram kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36 snimljen na elektrodi od staklastog ugljika, na kojem je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh pri potencijalu $E_{p,a}$ = -0,075 V i jakosti struje $I_{p,a}$ = 0,033 μA, koji prikazuje oksidaciju bakra u ispitivanom kompleksu iz Cu^{+} u Cu^{2+} oksidacijski oblik.



Slika 8. Diferencijalni pulsni voltamogram kompleksa bakra sa S36 (c = 2,5·10^{-4} mol dm^{-3}) snimljen na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u DMF). Brzina promjene potencijala, v =5 mV/s.

Uzastopnim snimanjem diferencijalnih pulsnih voltamograma u otopini kompleksa bakra sa S36 povećala se visina anodnog strujnog vrha, što pokazuje da nema adsorpcije oksidacijskog produkta (Cu^{2+} iona) na površinu elektrode od staklastog ugljika. (Slika 9.)

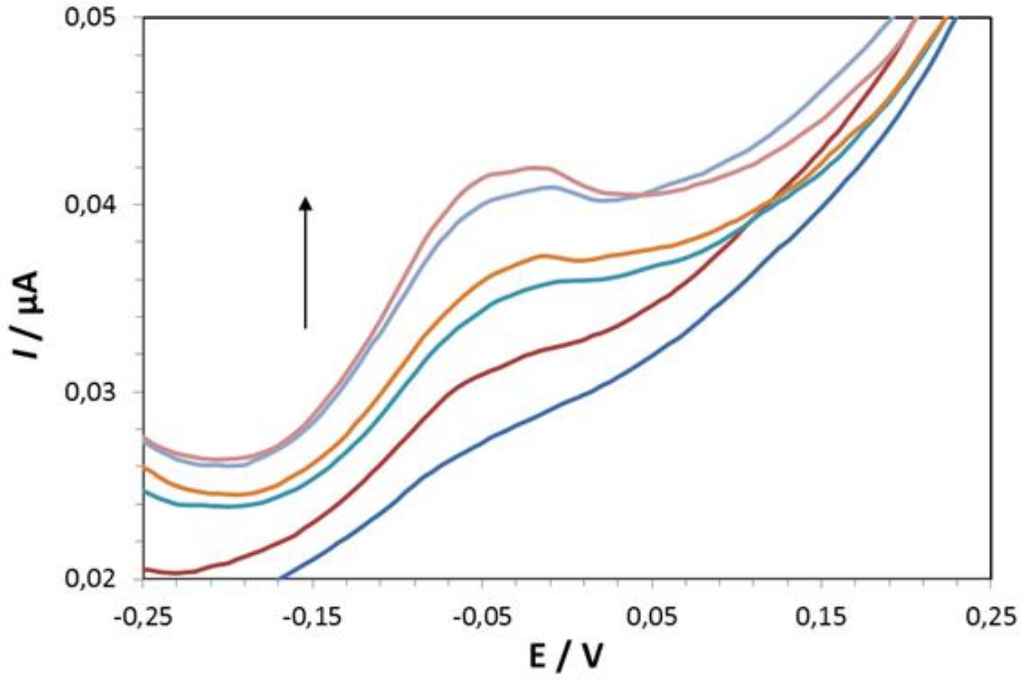


Slika 9. Diferencijalni pulsni voltamogrami kompleksa bakra sa S36 (c = 2,5·10^{-4} mol dm^{-3}) snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u DMF). Brzina promjene potencijala, v = 5 mV/s. 1.scan (—), 2.scan (—)**.**

4.1.1. Utjecaj promjene koncentracije

Na slici 10. prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika za otopine kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36, različitih koncentracija. Iz slike je vidljivo da struja i potencijal oksidacijskog strujnog vrha rastu porastom koncentracije ispitivanog kompleksa.

Podaci očitani iz voltamograma na slici 10. prikazani su u tablici 1.



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

Tablica 1. Prikaz struje ($I_{p,a}$) i potencijala ($E_{p,a}$) oksidacijskog strujnog vrha kao funkcije koncentracije kompleksa bakra sa S36 pri brzini promjene potencijala, v = 5 mV/s.

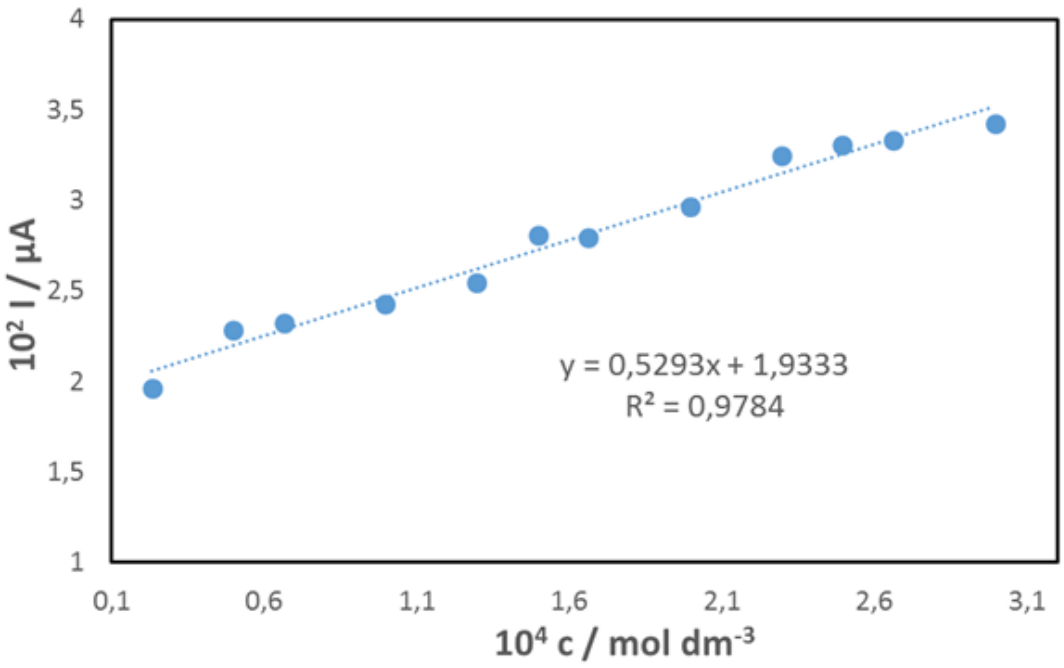
$10^4 \cdot c$/ mol dm^{-3}	$E_{p,a}$/ V	$I_{p,a}$ / μA
0,23	-0,0951	0,0196
0,50	-0,0909	0,0228
0,67	-0,0872	0,0232
1,00	-0,0803	0,0243
1,30	-0,0782	0,0255
1,50	-0,0745	0,0281
1,66	-0,0698	0,0280
2,00	-0,0640	0,0297
2,30	-0,0794	0,0325
2,50	-0,0749	0,0331
2,66	-0,0698	0,0333
3,00	-0,0588	0,0342

5. RASPRAVA

5.1. Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36

Iz diferencijalnog pulsnog voltamograma prikazanog na slici 8. vidljiv je samo jedan oksidacijski strujni vrh pri elektrodnom potencijali $E_{p,a}$ = -0,075 V i jakosti struje $I_{p,a}$ = 0,033 μA, što ukazuje na proces oksidacije bakra u kompleksu iz Cu^{+} oksidacijskog stanja u Cu^{2+} oksidacijski oblik.

Analizom rezultata prikazanih na slici 10. i u tablici 1. dobiven je kalibracijski pravac prikazan na slici 11. iz kojeg je vidljiva linearna ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o koncentraciji ispitivanih otopina kompleksa bakra sa S36 u području koncentracija od 2,3 $\cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} do 3,0 $\cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}. Granica detekcije ispitivanog kompleksa je pri koncentraciji, c = 2,3 $\cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}.



Slika 11. Ovisnost vrijednosti struje anodnog vrha, *I*, o koncentraciji otopina kompleksa bakra sa S36 (I_c = 0,1 M LiCl u DMF) za elektrodu od staklastog ugljika. Brzina promjene potencijala, v = 5 mV/s.

6. ZAKLJUČAK

Schiffove baze su organski spojevi koji sadrže dvostruku vezu između atoma ugljika i dušika, na koji može biti vezana arilna ili alkilna skupina; čest su ligand u anorganskoj kemiji zbog jednostavne sinteze, prilagodljivosti i mogućnosti stvaranja kelata s prijelaznim metalima. Ion metala u takvim kompleksima može biti koordiniran s iminskim dušikovim atomom ili drugim donorima iz molekule Schiffove baze.

U ovome radu ispitivana su oksidacijska svojstva kompleksa bakra sa Schiffovom bazom S36. Uporabom diferencijalne pulsne voltametrije, jedne od elektroanalitičkih metoda, dobiveni su rezultati koji pokazuju da se bakar u kompleksu oksidira iz Cu^{+} u Cu^{2+}oksidacijsko stanje pri navedenim eksperimentalnim uvjetima. Uzastopnim snimanjem diferencijalnih pulsnih voltamograma u otopini kompleksa bakra sa S36 povećala se visina anodnog strujnog vrha, što pokazuje da nema adsorpcije Cu^{2+} na elektrodnu površinu. Visina oksidacijskog strujnog vrha se povećava s povećanjem koncentracije otopine ispitivanog kompleksa. Dobiveni rezultati ukazuju na linearnu ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o koncentraciji otopina kompleksa bakra sa S36 u području koncentracija od $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} do $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}. Određena granica detekcije ispitivanog kompleksa je pri koncentraciji, $c = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}.

7. LITERATURA

[1] J. G. Smith, Organic chemistry, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 2008.

[2] D. A. Skoog, Holler F. J., Crouch S. R., Principles of Instrumental Analysis, 6th edition, Thomson Brooks/Cole, 2007.

[3] I. Piljac, Elektroanalitičke metode, RMC, Zagreb, 1995.

[4] S. H. Pine, Organska kemija (prijevod Irena Ranogajec), Školska knjiga, Zagreb, 1984.