

Utjecaj aniona na molekulsku i kristalnu građu srebrovih kompleksa s makrocikličkim Schiffovim bazama

Šebalj, Lorena

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:182:345286>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA
STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Lorena Šebalj

UTJECAJ ANIONA NA MOLEKULSKU I KRISTALNU
GRAĐU SREBROVIH KOMPLEKSA S MAKROCIKLIČKIM
SCHIFFOVIM BAZAMA

DIPLOMSKI RAD

Osijek, 2022.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA
STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Lorena Še balj

UTJECAJ ANIONA NA MOLEKULSKU I KRISTALNU
GRAĐU SREBROVIH KOMPLEKSA S MAKROCIKLIČKIM
SCHIFFOVIM BAZAMA

DIPLOMSKI RAD

MENTOR: izv.prof.dr.sc.Tomislav Balić
NEPOSREDNI VODITELJ: Milenko Korica,asistent

Osijek, 2022.

Prvenstveno se zahvaljujem mom mentoru, izv.prof.dr.sc. Tomislavu Baliću na savršenom vodstvu, velikoj pomoći, pristupačnosti, dobroj volji i brojnim savjetima pri izradi ovog rada, te pruženoj prilici za rad. Svojim znanjem me svakodnevno inspirirao i motivirao. Zaista nisam mogla izabrati boljeg mentora.

Hvala mom neposrednom voditelju, asistentu Milenku Korici na uloženom trudu, vremenu i svim savjetima i podršci za vrijeme izradbe rada kao i u slobodno vrijeme i na odgovorima na moja česta pitanja.

Također, veliko hvala doc.dr.sc. Oliveri Galović na ugodnom druženju u laboratoriju, svim skuhanim kavama, ugodnim i motivirajućim razgovorima te svoj podršci i vjeri u mene. Svojim znanjem i iskustvom mi je zaista pomogla puno puta, oraspoložila kad je bilo potrebno, i na tome ću joj uvijek biti zahvalna.

Hvala svim kolegicama, kolegama, prijateljima i poznanicima na druženju tijekom studiranja i svim trenutcima koje smo proveli zajedno.

Posebno hvala mojoj prijateljici Heleni, koja mi je velika potpora i motivacija, te što je uvijek bila tu za mene, kroz dobre i loše trenutke, dijelila sa mnom suze i smijeh i vjerovala u mene čak i kad ja nisam.

Veliko hvala i mom Željku, koji je bio uz mene kako u dobrim tako i u teškim periodima studiranja. Bio mi je stalna podrška, motivacija i dodatni izvor snage kad je trebalo. Uz njega nikad nisam bila sama.

Na kraju veliko hvala mojim roditeljima, Tanji i Milanu na svojoj pomoći i podršci, što su mi omogućili studiranje i što su vjerovali u mene da mogu uspješno završiti ovo životno poglavlje. Bez vas ovo ne bi bilo moguće. Zauvijek ću vam biti zahvalna.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Utjecaj aniona na molekulsku i kristalnu građu srebrovih kompleksa sa makrocikličkim Schiffovim bazama

Lorena Šebalj

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

Mentor: izv.prof.dr. sc. Tomislav Balić

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je utjecaj aniona na molekulsku i kristalnu građu srebrovih kompleksa sa makrocikličkim Schiffovim bazama. Pripremljena je makrociklička Schiffova baza koja je služila kao ligand, a kao metalne soli prijelaznih elemenata koristili su se srebrov perklorat (AgClO_4), srebrov heksafluorofosfat (AgPF_6), srebrov heksafluoroantimonat (AgSbF_6) i srebrov tetrafluoroborat (AgBF_4). Priprava srebrovih kompleksa izvedena je uz odgovarajući ligand i metalni kation u U-cijevi uz diklormetan i metanol kao otapalo. Od izvedenih sinteza uspješno su izolirane i identificirane 4 nove kristalne strukture. Dobiveni spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom (FT-IR), a molekulske i kristalne strukture određene su rendgenskom difrakcijom.

Diplomski rad obuhvaća: 51 stranicu, 31 sliku, 14 tablica i 28 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: Schiffova baza/ makrociklički spojevi/ anioni/ srebro/ kompleksni spojevi

Rad prihvaćen:

Stručno povjerenstvo:

1. doc. dr. sc. Olivera Galović, predsjednica
2. izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, mentor i član
3. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, član
4. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, zamjena člana

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

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

**Influence of anions on the molecular and crystal structure of silver complexes with
macrocyclic Schiff bases**

Lorena Šebalj

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

Supervisor: Assist. Prof. Tomislav Balić, PhD

Abstract

The subject of this thesis is the influence of anions on the molecular and crystal structure of silver complexes with macrocyclic Schiff bases. A prepared macrocyclic Schiff base served as a ligand, and silver perchlorate (AgClO_4), silver hexafluorophosphate (AgPF_6), silver hexafluoroantimonate (AgSbF_6) and silver tetrafluoroborate (AgBF_4) were used as metal salts. Preparation of silver complexes was performed with the appropriate ligand and metal salt in a U-shaped tube with dichloromethane and methanol as solvent. From the performed syntheses, 4 new crystal structures were successfully isolated and identified. The obtained compounds were characterized by IR spectroscopy (FT-IR), and molecular and crystal structures were determined by X-ray diffraction.

Thesis includes: 51 pages, 31 figures, 14 tables and 28 references

Original in: Croatian

Key words: Schiff base/ macrocycles/ anions/ silver/ complex compounds

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Assist. prof. Olivera Galović, PhD
2. Associate prof. Tomislav Balić, PhD
3. Assist. prof. Aleksandar Sečenji, PhD
4. Associate prof. Martina Medvidović-Kosanović, PhD

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

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	LITERATURNI PREGLED	3
2.1.	Makrociklički spojevi	3
2.1.1.	Makrociklički efekt	4
2.2.	Schiffove baze	6
2.3.	Kompleksni spojevi	7
2.4.	Srebro i srebrovi kompleksi	9
2.5.	Koordinacijski polimeri	11
2.5.1.	Građevne jedinice	12
2.6.	Utjecaj aniona na formiranje kompleksnih spojeva	13
2.7.	Metode identifikacije uzorka	16
2.7.1.	FT-IR analiza	16
2.7.2.	Rendgenska difrakcija	17
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.3.	Sinteza kompleksnih spojeva srebrovih soli sa Schiffovim bazama pomoću U-cijevi 21	
3.3.1.	Sinteza spoja AgLPF_6	21
3.3.2.	Sinteza spoja AgLSbF_6	21
3.3.3.	Sinteza spoja AgLBF_4	22
3.3.4.	Sinteza spoja AgLCIO_4	22
3.4.	Instrumentalne metode	22
3.4.1.	Opće metode	22
3.4.2.	Rendgenska difrakcija	22
4.	Rezultati i rasprava	24
4.1.1.	IR spektroskopija Schiffovih baza	27
4.2.	Kristalna i molekulska građa srebrovih kompleksa	28
4.2.1.	Kristalna građa kompleksa AgCIO_4	28
4.2.2.	Kristalna građa kompleksa AgLBF_4	31
4.2.3.	Kristalna građa kompleksa AgLPF_6	35
4.2.4.	Kristalna građa kompleksa AgSbF_6	40
5.	ZAKLJUČAK	49

6.	LITERATURNI IZVORI	50
7.	ŽIVOTOPIS.....	52

1. UVOD

Makrocikli i makrociklički spojevi predstavljaju atraktivan i važan dio hibridnih organsko-anorganskih materijala već gotovo šest desetljeća. Makrocikli, kao organski ligandi, mogu se koristiti kao selektivna sredstva za odvajanje metalnih kationa, aniona i neutralnih vrsta. Da bi se makrociklički ligandi uspješno vezali sa određenim kemijskim vrstama važno je uzeti u obzir nekoliko različitih čimbenika kao što su veličina makrocikličkog prstena, svojstva donornih atoma, supstituente u prstenu, svojstva metalnih iona (ionski radijus, tvrdoću ili mekoću), polarnost sustava i orijentaciju donornih atoma (*egzo* ili *endo*). [1]

Značajno područje u kemiji makrocikličkih spojeva predstavljaju makrocikličke Schiffove baze i njihovi kompleksi. Karakteristika svih makrocikličkih kompleksa je velika termodinamička i kinetička stabilnost tj. *makrociklički efekt* i upravo zbog tog efekta su metalni kationi vrlo često vezani uz organski kostur. [2]

Makrociklički ligandi pokazali su se prikladnima za korištenje s obzirom da njihova ciklička priroda služi za ograničavanje fleksibilnosti prstena kao i pružanje centralnog mjesta koje može biti dizajnirano na način da podupire i steričke i elektronske zahtjeve metalnog iona. Kao posljedica gore navedenog najčešće se metalni kation veže u makrocikličku šupljinu (*endo* koordinacija). Spojevi u kojima je prisutna *egzo*-koordinacija odnosno vezanje metalnog iona van šupljine, puno su rjeđa, no zasigurno je ovakva vrsta koordinacije zanimljiv način za sintezu makrocikličkih koordinacijskih polimera. [3]

Iz prethodnih istraživanja je vidljivo da se određena razina predorganizacije liganda za pripremu *egzo*-koordiniranih vrsta može se postići prisutnošću rigidne C=N veze u neposrednoj blizini aromatskog sustava.[4] Egzokoordinirane makrocikličke vrste prilično su rijetke, ali ovi spojevi su vrlo atraktivni za proučavanje zbog izuzetne strukturne raznolikosti i potencijalnog stvaranja 3D poroznih struktura. Egzo-koordinirani kompleksni spojevi s makrociklima obično se pripremaju supstitucijom jačeg liganda u postojećem endo-makrocikličkom kompleksu ili primjenom posebno dizajniranog makrocikličkog liganda. Anioni također mogu biti važan čimbenik u formiranju i cjelokupnoj topologiji *egzo*-koordiniranih makrocikličkih vrsta. Utvrđeno je za srebro(I) oksa-tia makrocikličke koordinacijske spojeve da izbor aniona može potaknuti

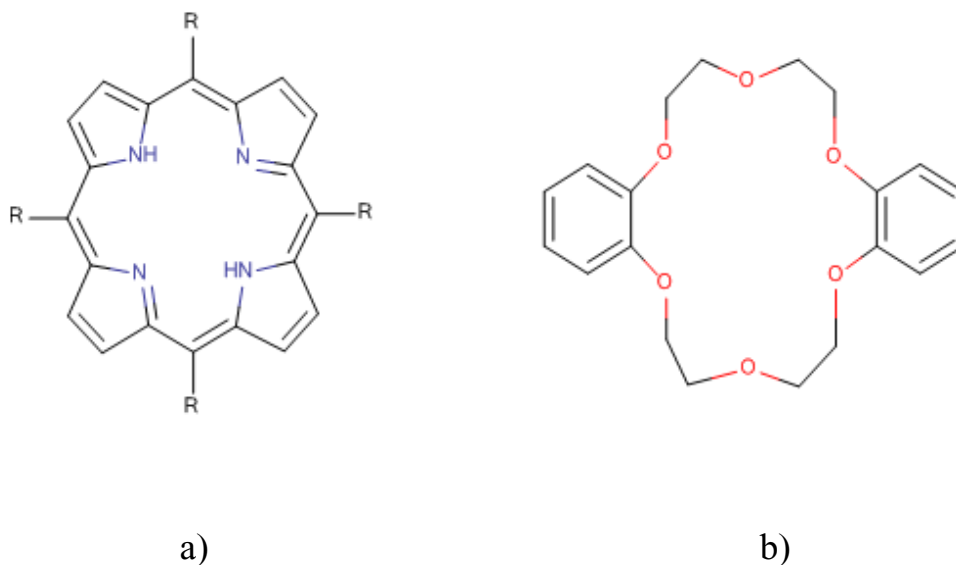
stvaranje egzo-koordiniranog (prisutnost ClO_4^-) i endo-koordiniranog kompleksa (prisutnost PF_6^-) [5]

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj aniona na molekulsku i kristalnu građu srebrovih kompleksa sa makrocikličkim Schiffovim bazama. Strukturne karakteristike nastalih kompleksa utvrđene su pomoću FT-IR spektroskopije, a molekulska i kristalna građa utvrđene su pomoću rendgenske difrakcije.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Makrociklički spojevi

Makrociklički spoj je ciklička molekula ili ciklički dio makromolekule. Ako se promatraju kao potencijalni ligandi za vezanje metalnih vrsta, može se izvesti drugačija definicija. Prema toj definiciji, makrociklički ligand je polidentatni ligand koji se sastoji od najmanje devet atoma od kojih su najmanje tri donorna atoma.[2] U makrocikličkim sustavima može biti ugrađena jedna vrsta donornih atoma i prema tome postoje dvije skupine makrocikličkih spojeva. U prvoj skupini se nalaze atomi dušika kao donorni atomi. Ta skupina spojeva, koju nazivamo *aza* makrocikli se razvila iz težnje znanstvenika da imitiraju određene spojeve iz prirode npr. porfirin (Slika 1a). Druga skupina makrocikličkih spojeva sadrži atome kisika (*oksa* makrocikli) kao donorne atome, to su spojevi iz grupe krunastih etera. Zasluge za razvoj kemije makrocikličkih spojeva i supramolekulske kemije ima Charles Pedersen. Pedersen je 1967. godine reakcijom benzen-1,2-diola i kloriranog ugljikovodika kao nusprodukt reakcije izolirao krunasti eter dibenzo-18-kruna-6 (Slika 1b). Zanimljiva je činjenica da je Pedersonov plan bio sintetizirati diol povezan s alifatskim lancem koji bi koristio za kompleksiranje određenih metalnih vrsta što je u konačnici i uspio. No zbunila ga je činjenica da se nusprodukt reakcije ne otapa u alkoholima, već da se topljivost značajno povećava dodatkom kalijevih soli i nastaju stabilni kompleksi. Dodatne analize pokazale su da je nastali spoj cikličke prirode. Pedersonova istraživanja postavila su temelje kemije makrocikličkih spojeva i za svoja istraživanja nagrađen je Nobelovom nagradom za kemiju 1987. godine. [2]

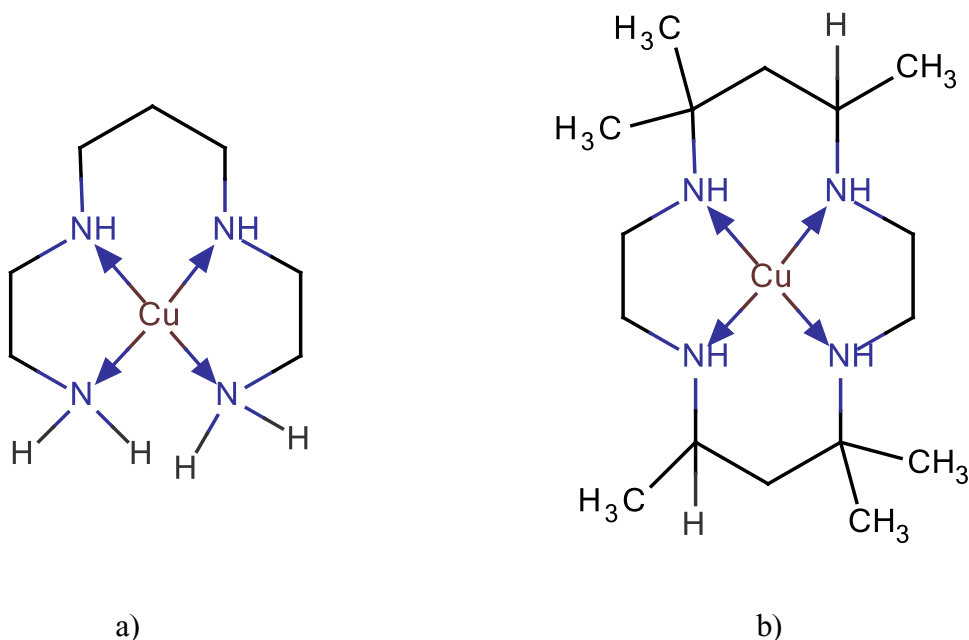


Slika 1: Rothemundov sintetički porfirin (a) i Pedersenov krunasti eter (b) [2]

Makrociklički ligandi koji sadrže isključivo atome kisika kao donorne atome 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. 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*. [2]

2.1.1. Makrociklički efekt

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



Slika 2: Prikaz acikličkog (a) i makrocikličkog (b) Cu(II) kompleksa na kojima je opažen makrociklički efekt [2]

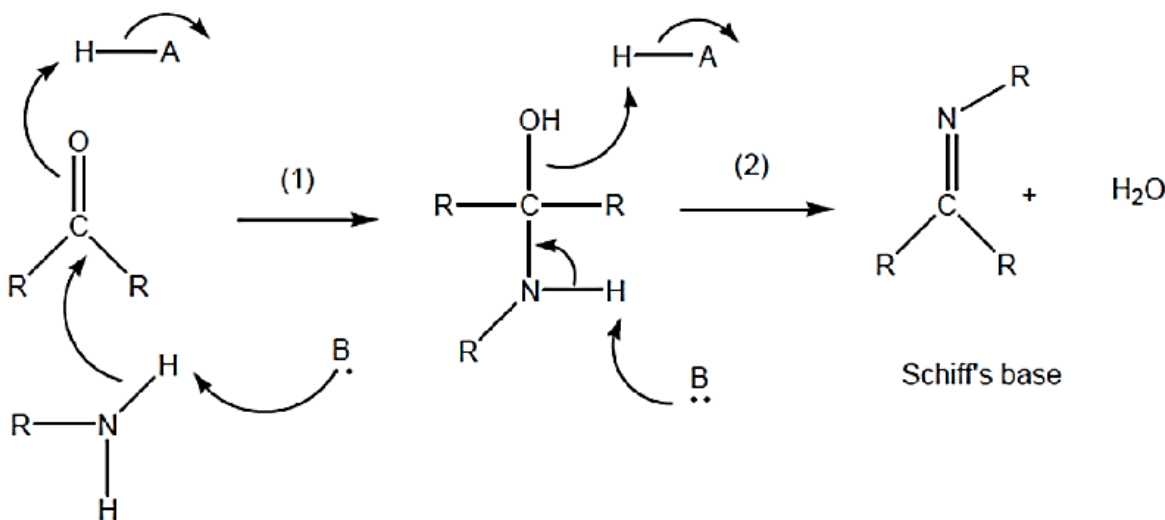
Uspoređujući konstante ovih kompleksa, znanstvenici Cabbines i Margerum opazili su da makrociklički kompleks pokazuje povećanje stabilnosti u odnosu na aciklički kompleks. U ovom slučaju, konstanta stabilnosti makrocikličkog spoja je bila oko 10 000 puta veća od acikličkog što je bilo daleko od njihovih očekivanja. Zbog velike razlike u stabilnosti, ova pojava nazvana je makrociklički efekt. [2]

Jačina makrocikličkog efekta iskazuje se preko konstante stabilnosti. Što je bolja „povezanost“ metalnog kationa i makrocikličkog liganda, konstanta stabilnost je veća. Neki od čimbenika koji utječu na konstantu stabilnost su konformacija donorskih atoma i njihova veličina. Promatranjem strukture određenog spoja, vrste atoma i veličinu unutrašnje šupljine, možemo pretpostaviti hoće li doći do ugradnje metalnog iona. Svaki makrociklički spoj ima svoju „preferiranu“ konformaciju koja određuje hoće li se metalni ion vezati unutar ili izvan šupljine. Slobodni elektronski parovi koordiniraju vezanje metalnog iona, ali nije nužno da će se kompleksiranje izvršiti unutar šupljine. Krajnji učinak selektivnosti je maksimalna stabilnost uzrokovana podudaranjem ionskog polumjer metalnog kationa sa šupljinom makrocikličkog prstena.

Postoje još brojni čimbenici koji utječu na stabilnost i konformaciju markocikličkih spojeva i kompleksa. Neki od njih su induktivni i sterički efekt, geometrija veznih orbitala metalnog iona, elektronski efekti itd.[6]

2.2. Schiffove baze

Schiffove baze su spojevi koji sadrže iminsku (-C=N-) funkcionalnu skupinu. Produkti su kondenzacije primarnih amina sa karbonilnim spojevima i prve ih je objavio kemičar Hugo Schiff. Opći mehanizam dobivanja Schiffovih baza prikazan je na Slici 3. Mehanizam formacije imina uključuje dva koraka. Prvo, dušik amina djeluje kao nukleofil, napadajući elektrofilni karbonilni ugljik aldehida ili ketona. U sljedećem koraku, dušik je deprotoniran, a elektroni iz N-H veze potiskuju kisik sa ugljika ostavljajući spoj sa C=N dvostrukom vezom, tj.imin i istisnutu molekulu vode. [7]



Slika 3: Mehanizam nastanka Schiffovih baza [8]

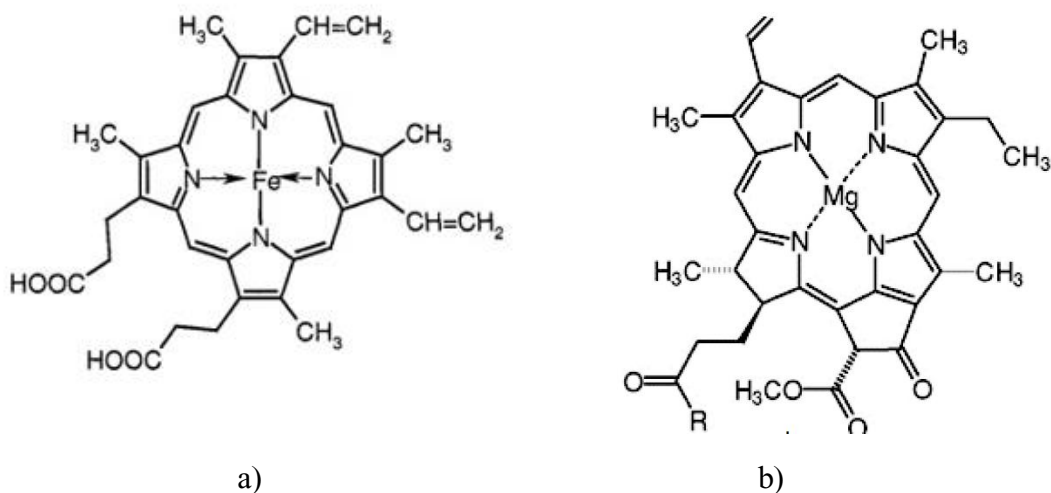
Schiffove baze čine važan dio današnjih istraživanja i jedne su od najkorištenijih skupina organskih spojeva. Imaju široku primjenu u raznim poljima uključujući analitičku, biokemiju i anorgansku kemiju. Također, važne su u medicini i farmaciji zbog širokog spektra biološkog djelovanja kao što je protuupalno, analgetsko, antimikrobno, antikancerogeno, antioksidativno,

antikonvulzivno itd. Dušikov atom iminske skupine može biti uključen u stvaranje vodikove veze sa aktivnim središtima stanice i tako interferirati normalne stanične procese. Osim za biološke aktivnosti, Schiffove baze se koriste i kao katalizatori, intermedijeri u organskim sintezama, boje, pigmenti, polimerni stabilizatori i inhibitori korozije. Prethodna istraživanja su ustanovila da metalni kompleksi pokazuju veću biološku stabilnost od slobodnih organskih spojeva. Takvo povećanje biološke aktivnosti zabilježeno je implementacijom prijelaznih metala u Schiffove baze. Također, Schiffove baze igrale su važnu ulogu u razvoju kemije koordinacijskih spojeva i bile su ključni korak u razvoju anorganske biokemije i razvoju optičkih materijala. Schiffove baze korištene su i kao sintoni u pripremi niza industrijskih i biološki aktivnih spojeva poput formazana, 4-tiazolidina, benzoksazina itd., reakcijama zatvaranja prstena, cikloadicijom i reakcijama zamjene. Derivati Schiffovih baza u raznim procesima, potaknuli su istraživače na dizajniranje novih heterocikličkih/aril Schiffovih baza za razvoj novih ekološki prihvatljivijih tehnologija.[7]

2.3. Kompleksni spojevi

Kompleksni spojevi su građeni od složenih iona ili molekula koje nazivamo kompleksima ili koordinacijskim spojevima jer je osnova kemije kompleksnih spojeva postavljena teorijom koordinacije. Prema teoriji koordinacije, atomi metala mogu koordinirati atome, molekule ili ione u određenom broju i prostoru. Ta sposobnost atoma nazvana je sporednom valencijom. Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi koji su vezani za njega se nazivaju sporednom valencijom tj. atomi ligandi.[9]

Koordinacijski spojevi uključuju tvari kao što su vitamin B12, hemoglobin (Slika 4a) i klorofil (Slika 4b), bojila i pigmente te katalizatore koji se koriste u pripremi organskih spojeva. Koordinacijski spojevi su opsežno proučavani zbog onoga što otkrivaju o molekulskoj strukturi i kemijskoj vezi, kao i zbog neobične kemijske prirode i korisnih svojstava određenih koordinacijskih spojeva. [10]



Slika 4: Prikaz molekule hemoglobina (a) [11] i molekule klorofila a (b) [12]

Kompleksni spoj (ML_n) 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 dok se u nekim spojevima 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]

2.4. Srebro i srebrovi kompleksi

Srebro (Ag), zajedno s bakrom (Cu) i zlatom (Au), spada u 11. skupinu periodnog sustava elemenata. Njihova zajednička elektronska konfiguracija općenito se može prikazati kao $(n-1)d^{10}ns^1$. U većini spojeva oksidacijski broj srebra je I, ali pojavljuje se i u višim stupnjevima oksidacije (II, III, IV). Srebro se ubraja u prijelazne elemente zahvaljujući djelomično popunjenoj d-podljusci elektrona kod srebrova(II) i srebrova(III) iona. U prirodi dolazi u obliku dvaju stabilnih izotopa, ^{107}Ag i ^{109}Ag . Čisto srebro je gotovo bijelo, sjajno, meko, vrlo duktilno, savitljivo, izvrstan je vodič topline i struje. Nije kemijski aktivan metal, ali reakivan sa dušičnom kiselinom (stvaranje nitrata) i vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom. Ima najveću električnu vodljivost od svih metala, ali zbog veće cijene nema široku upotrebu u električne svrhe.[13]

Srebro u najvažnijim spojevima ima oksidacijski broj I, ali može praviti spojeve i sa višim stupnjem oksidacije, II, III i IV. Spojevi srebra(III) su termodinamički i kinetički nestabilni, stoga su malobrojni i ograničeni na spojeve sa jako elektonegativnim ligandima kao što su npr. $[\text{AgF}_6]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$. Srebro(II) pravi brojne komplekse s koordinacijskim brojem četiri, te manji broj s koordinacijskim brojem šest. Oksidacijsko stanje I je dominantno u srebrovim kompleksima i poznati su brojni kompleksi srebra(I) sa različitim donornim atomima. Kompleksi s N-donorskim ligandima su brojni i stabilni. Srebro(I) također često ostvaruje više različitih koordinacijskih geometrija s istim tipom liganada i metalnih iona. Na Slici 5 su prikazani podaci koje navodi baza Cambridge Structural Database (verzija 5.27) za 3319 kristalnih struktura spojeva kod kojih je srebrov(I) ion koordiniran neki atom nemetala, a na Slici 6 prostorni razmještaj nekoliko liganada oko iona srebra(I) s obzirom na koordinacijski broj. [14]

Koordinacijski broj	Broj spojeva / %
2	24,2
3	22,7
4	43,9
5	4,7
6	3,9
7	0,3
8	0,3

Slika 5: Raspodjela koordinacijskih brojeva između 3319 kristalnih struktura srebrovih(I) kompleksa prema podacima baze podataka Cambridge Structural Database [14]

Koordinacijski broj	Razmještaj	Primjeri
2	linearni	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ AgSCN
	T-oblika	$[\text{Ag}(4\text{-CNpy})_2]\text{BF}_4$
3	trigonski	$[\text{Ag}(\text{PCy}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4$ PCy ₂ Ph = dicikloheksilfenilfosfin
	kvadratni	$[\text{Ag}(\text{dptpb})_2]\text{PF}_6$ dptpb = α, α', α' -tetrakis(1-pirazolil)- α, α' -bis(2-piridil)-1,3-ksilen
4		$[\text{Ag}(\text{acpy})\text{NO}_3]$ acpy = N,O-2-acetilpiridin
		$\{[\text{Ag}(\text{sac})\text{py}]\}_n$ sac = saharinatna skupina
	tetraedarski	$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]_3^-$ $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{ClO}_4$ $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{ClO}_4$ PPh ₃ = trifenilfosfin
	trigonsko bipiramidski	$\{[\text{Ag}(\text{pybut})]\text{NO}_3\}_n$ pybut = 1,4-bis(4-piridil)-butadien
5		$\{[\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]_2\text{Ag}\}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$
6	oktaedarski	3,5-Me ₂ pz = 3,5-dimetilpirazol $\text{AgF}, \text{AgCl}, \text{AgBr}$

Slika 6: Prostorni razmještaj liganada oko srebrova(I) iona s obzirom na koordinacijski broj [14]

Koordinacijski spojevi srebra s nizom različitih liganada (N-heterociklički karbeni, fosfini, N-heterocikli itd.) posjeduju nekoliko svojstava, u rasponu od antibakterijskog, protuupalnog, antiseptičkog do antineoplastičnog djelovanja. Također su pokazali sposobnost u svladavanju rezistencije na lijekove i u pobjeđivanju bakterija, gljivica i parazita otpornih na antibiotike. Usprkos brojnim istraživanjima u ovom području i sintezi novih srebrovih kompleksa, većina njih još uvijek ostaje u kontekstu akademskog istraživanja, a rijetki su odobreni za liječenje bolesti kod ljudi.[15]

2.5. Koordinacijski polimeri

Polimeri se definiraju kao molekule visoke molekulske težine koje su nastale ponavljanjem monomernih jedinica povezanih kovalentnim vezama. Koordinacijski polimeri su beskonačni sustavi građeni od metalnih iona i organskih liganada koji su glavne građevne jedinice polimera, povezane koordinacijskim vezama i drugim slabim kemijskim vezama. Ako su u pitanju uređene strukture, ovi spojevi se nazivaju i koordinacijskim mrežama ili metalo-organskim mrežama (eng.*metal-organic frameworks, MOF*).

Brojni literaturni doprinosi u području koordinacijskih polimera, rezultat su sljedećeg: Uključivanje metalnih iona u supramolekulske mreže omogućuje kontrolu položaja atoma metala u konačnom materijalu i dodaje svojstva materijalu koja se ne odnose samo na metalne ione, nego i na međudjelovanje oba vezivna dijela. Vrste metalnih centara i udaljenosti između njih mogu biti izabrani na način da stabilni funkcionalni čvrsti materijali mogu biti ugođeni. Također, širok spektar raznovrsnih čvorova (eng.*nodes*) i spojnica (eng.*linkers*), pruža znanstvenicima beskonačne mogućnosti za izgradnju novih vrsta sa novim i raznovrsnim strukturama.

Proces izgradnje koordinacijskog polimera usmjeren je koordinacijskom vezom. Koordinacijske veze predstavljaju doniranje nepodijeljenog elektronskog para liganda (Lewisova baza) metalnom kationu (Lewisova kiselina) i elektrostatskim interakcijama između pozitivno nabijenih metalnih iona i negativno nabijenih ili polariziranih donorskih atoma liganda. [16]

2.5.1. Građevne jedinice

Postoje 4 različite vrste građevnih jedinica koje se koriste za konstruiranje beskonačnih metalo-organskih mreža, koje izravno utječu na svojstva konačnog spoja.

Organski ligandi djeluju kao prenosne organske skupine između metalnih iona. Za moguću beskonačnu ekspanziju, molekule liganda moraju biti multidentatni donori s najmanje dva donorna atoma, uglavnom *N*-, *O*- ili *S*-donori. Molekule liganda mogu se razlikovati u svojim nabojima, većina liganada su neutralni ili anionski ligandi. Drugi faktor koji određuje strukturu je tzv. tijelo organskog liganda; njegov oblik, udaljenost između koordinacijskih funkcija te daljnja prisutnost heteroatoma, aromatskih prstenova, alkilnih lanaca itd. Također, molekule liganda mogu biti simetrične, kiralne ili ne, tj. kombinirane različitim funkcionalnostima iste molekule.

Metalni ioni uključeni su u strukturu polimera ovisno o njihovim veličinama, tvrdoći/mekoći, energiji stabilizacije ligandnog polja i koordinacijskoj geometriji (linearna, trigonalno-planarna, T-oblika, tetraedrska, kvadratno-planarna, kvadratno-piramidalna, oktaedarska, trigonalna prizmatična, peterokutna-bipiramidalna ili trigonalno-bipiramidalna). Proučavane su različite vrste atoma metala, ioni prijelaznih metala, ioni lantanida.

Najviše se koriste ioni prijelaznih metala; odabirom metala odabire se i koordinacija, geometrija, kao i odabir potencijalno potrebnih svojstava budućih materijala. Ag(I) i Cu (I) ioni imaju d^{10} elektronsku konfiguraciju i stoga su više fleksibilni; njihova koordinacijska sfera može se mijenjati ovisno o uvjetima sinteze. Tako se Ag(I) nalazi u širokom rasponu koordinacijskih okruženja: linearni, trigonalni, tetraedarski, kvadratno-planarni, kvadratno-piramidalni, itd. Lantanidni ioni se manje koriste zbog velike fleksibilnosti njihovih koordinacijskih okruženja što čini njihovo ponašanje teško predvidljivim u prisutnosti jednostavnih donorskih liganada. Njihovi koordinacijski brojevi mogu varirati od 7 do 10.

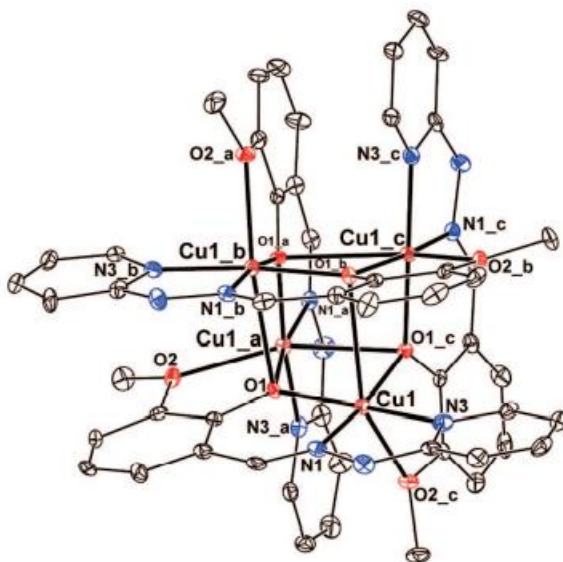
Osim metalnih iona i liganda postoji još faktora koji utječu na strukturu koordinacijskih polimera. Protu ioni su prisutni kada se koriste neutralni ligandi. Oni mogu utjecati na okolinu metalnih iona (više ili manje koordinirajuće protuione), ali i na cjelokupnu strukturu. Uključeni su u slabe interakcije ili djeluju kao molekule “gosti” u praznim prostorima u čvrstom stanju. Molekule otapala mogu kokristalizirati, povećavajući broj mogućih slabih interakcija u konačnom pakiranju čvrstog stanja; te mogu djelovati kao molekule “gosti” u slobodnom prostoru između polimernih

struktura. Mogu igrati ključnu ulogu u stvaranju visoko poroznih materijala. Priroda obično izbjegava velike prazne prostore, stoga može doći do toga da se molecule otapala ugrade u prazan prostor u prvom sintetskom koraku. Te molekule mogu se ukloniti nakon što se konačna mreža formira i stabilizira u čvrstom stanju. [16]

2.6. Utjecaj aniona na formiranje kompleksnih spojeva

Proteklih nekoliko godina, istraživanja su usmjerena prema otkrivanju utjecaja različitih čimbenika na formiranje kompleksnih spojeva. Utjecaj aniona na građu kompleksnih spojeva predmet je proučavanja mnoštva radova, kao i predmet ovog diplomskog rada.

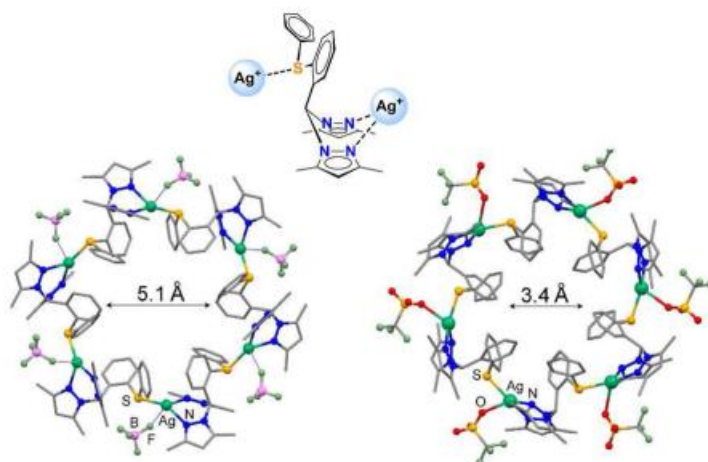
Na primjer, u radu iz 2008. godine, korištenje nekoordinirajućeg aniona kao što je ClO_4^- , umjesto koordinirajućeg kao što je kloridni ion, dovodi do stvaranja kubanske strukture (Slika 7). [17]



Slika 7: Kristalna struktura spoja $[\text{Cu}_4(\text{mphp})_4](\text{ClO}_4)_4$ [17]

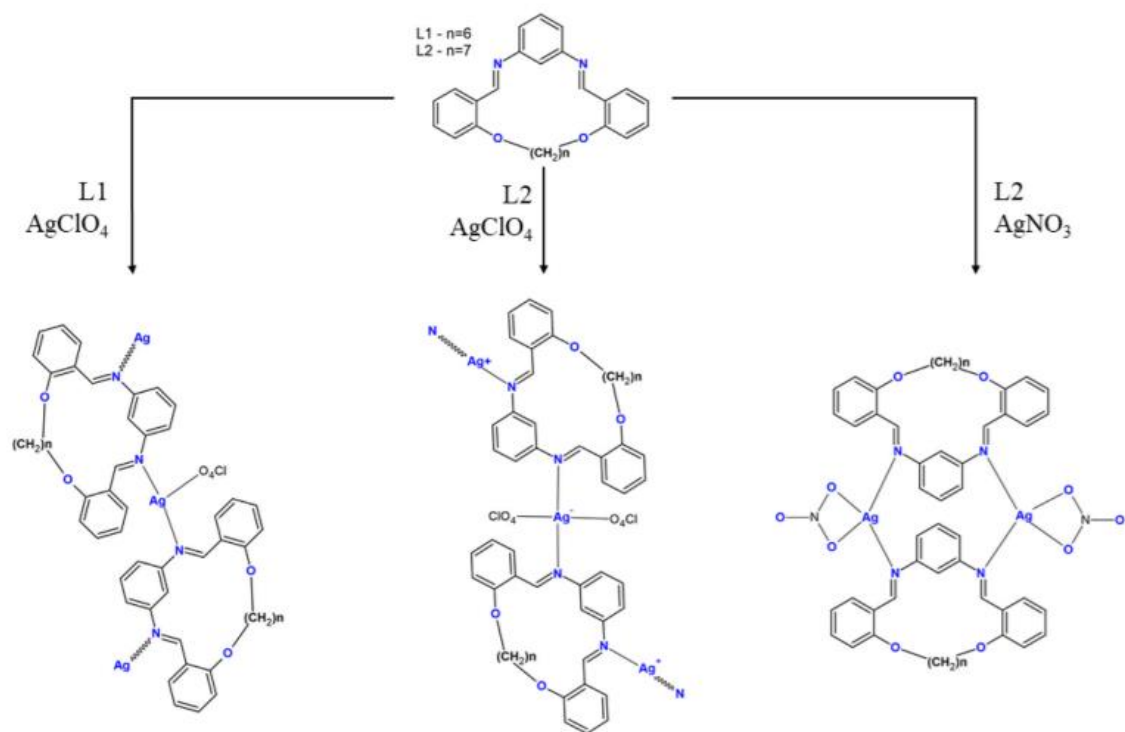
U radu iz 2012. godine, predstavljena je priprema dvije kompleksne supramolekule, različite supramolekulske arhitekture, nastale s obzirom na korištene anione. Korišteni protuioni (BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- i CF_3SO_3^-) uveliko su utjecali na strukturu i uređenje metalo-organskih mreža. Nastali kompleksni spojevi pokazali su strukturnu stabilnost na desorpciju otapala i potaknuto je stvaranje

poroznih kristala što je utvrđeno mjerenjem apsorpcije para i plinova. U konačnici, korištenje razolikih aniona rezultiralo je nastankom dvije vrste heksamernih mikroporoznih 3D struktura (Slika 8). Robusnost kristalnih struktura dobivenih sa srebrovim i bakrovim ionima uz BF_4^- i PF_6^- anione, koji su se ponašali kao konektori između heksamernih supramolekula, dovodi do nastanka trajno poroznih materijala koji mogu reverzibilno zarobiti pare i plinove. [18]



Slika 8: Iznad, struktura liganda. Sredina, toroidni oblik heksameri AgL-B/AgL-P i AgL-T/AgL-N dobivenih rendgenskom difrakcijom [18]

Rad iz 2020. godine predstavio je 3 nova kompleksna spoja (Slika 9), različite geometrije. U kompleksu AgL1ClO_4 , svaki atom srebra koordiniran je s dvije molekule liganda i jednim perkloratnim anionom (geometrija u obliku slova T). Koordinacijska geometrija oko atoma srebra može se opisati kao T-oblik, što rezultira nastankom 1D cik-cak polimernog lanca. U $(\text{AgL2ClO}_4)_2$ CH_2Cl_2 dva različita koordinacijska okruženja srebrovih iona koji se mogu podijeliti na kationski (linearna geometrija) i anionski (kvadratna planarna geometrija) dio. Topologija polimernog lanca može se opisati kao 1D cik-cak. Atomi srebra u $(\text{AgL2NO}_3)_2$ su tetraedrski koordinirani s dvije *N*-donorne molekule liganda i jednim nitratnim anionom (bidentatno koordiniran). Ovaj oblik koordinacije uzrokuje nastanak diskretnog bimetalnog kompleksa sa metalo-acikličkim prstenom. Utjecaj aniona i liganda na strukturu lanca pripisuje se prisutnosti rigidne iminske veze i koordinacijskoj (ne)sposobnost koordinacije protuiona. [1]

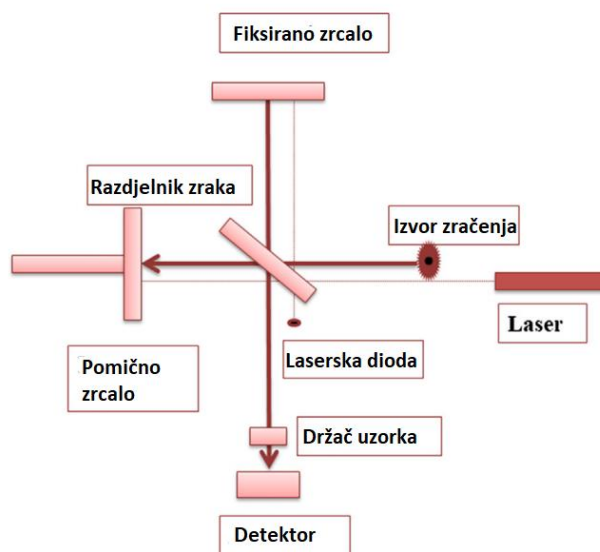


Slika 9: Prikaz struktura tri srebrova kompleksna spoja koordinirana sa različitim anionima [1]

2.7. Metode identifikacije uzorka

2.7.1. FT-IR analiza

FT-IR analiza koristi se za identifikaciju organskih, anorganskih i polimernih materijala korištenjem infracrvenog svjetla za skeniranje uzoraka. Promjene u karakterističnim apsorpcijskim vrpčama uzoraka ukazuju na promjenu sastava materijala. FT-IR je koristan u identificiranju i karakterizaciji nepoznatih materijala, otkrivanju zagađivača u nekom materijalu, pronalaženju aditiva i identificiranju razgradnje i oksidacije. Shematski dijagram FT-IR-a prikazan je na Slici 10. Tipični FT-IR spektrometar uključuje izvor zračenja, držač uzorka, detektor, pojačalo, analogno-digitalni pretvarač i računalo. Zračenje iz izvora dolazi do detektora nakon prolaska kroz interferometar. Signal se pojačava i pretvara u digitalni signal pomoći analogno-digitalnog konvertera, nakon čega se prenosi na računalo gdje se provodi Fourierova transformacija. Infracrveno zračenje od oko $10\,000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, šalje se kroz uzorak i dio zračenja se apsorbira dok dio samo prolazi. Zračenje koje uzorak apsorbira, pretvara se u vibracijsku ili rotacijsku energiju. Rezultirajući signal dobiven je na detektoru u spektru općenito od $4000\text{ do }400\text{ cm}^{-1}$, koji predstavlja molekularni otisak prsta uzorka. Svaka molekula ima jedinstveno područje otiska prsta što čini FT-IR neprocjenjivim alatom za kemijsku identifikaciju.[19]



Slika 10: Shematski prikaz FT-IT spektrometra [19]

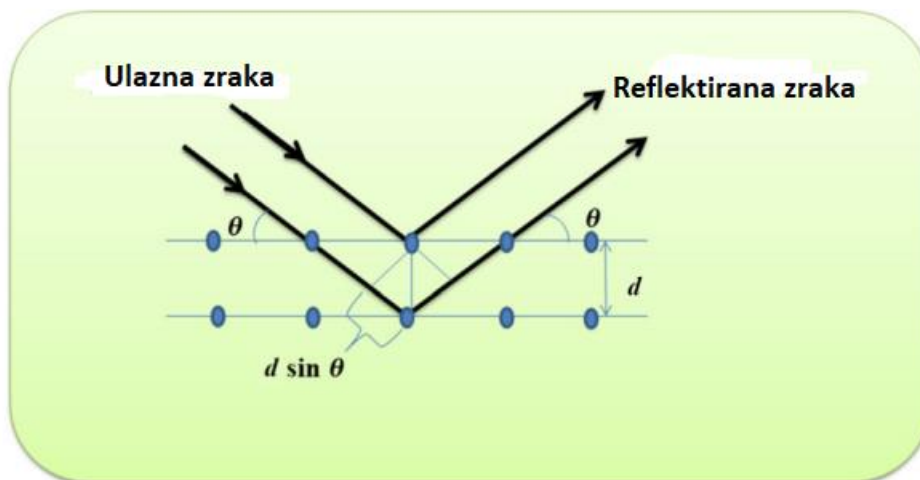
2.7.2. Rendgenska difrakcija

Kristalna struktura uzorka određuje se pomoću rendgenske difrakcijske analize. Osim što je korisna u identifikaciji, rendgenska difrakcija se koristi i za pružanje dodatnih informacija. Rezultati rendgenske difrakcije se mogu koristiti za određivanje omjera elemenata u uzorku. Stupanj kristalnosti, odstupanje elementa od njegovog idealnog sastava te njegova struktura se također može izvesti iz podataka rendgenske analize. Interakcija između snopa rendgenskih zraka i atomskih ravnina rezultira djelomičnim prijenosom snopa, a ostatak se apsorbira, lomi, raspršuje i difraktira od uzorka. Rendgenske zrake se difraktiraju od svakog elementa na drugačiji način . ovisno o rasporedu atoma i vrsti atoma. Rendgensko zračenje je zapravo elektromagnetsko zračenje visoke energije i frekvencije. Valna duljina rendgenskih zraka vrlo je mala pa se prilikom izlaganja rendgenskom zračenju uzorci kristala ponašaju kao optičke rešetke. Kada se električno nabijene čestice dovoljne energije usporavaju, nastaju X-zrake. Između elektroda se održava visoki napon koji privlači elektrone prema metalu. Na mjestu sudara se stvaraju X-zrake koje putuju u svim smjerovima. Takve generirane X-zrake se kolimiraju i usmjeravaju na uzorak, koji je fino mljeveni prah. X-zrake detektira detektor, a signali se obrađuju mikroprocesorom ili elektronski. Spektrograf se dobiva mijenjanjem kuta između izvora, uzorka i detektora. Do raspršivanja dolazi kada rendgenska zraka udari u kristalnu rešetku. Maksimalno raspršenje je eliminirano jer interferira sa sobom, što je poznato kao destruktivna interferencija. Kad raspršenje dođe u fazu s raspršenjima iz druge ravnine, dolazi do difrakcije. Ovdje dolazi do konstruktivne interferencije jer se refleksije kombiniraju kako bi tvorile nove valne fronte. Svaki kristalni material ima karakterističnu atomsku strukturu i samim time difraktira X-zrake u jedinstvenom uzorku. Braggova jednačba koristi se za mjerenje kuta difrakcije i dana je sljedećim izrazom :

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

Gdje d označava razmak između ravnina, θ označava upadni kut, n označava cijeli broj, a λ valnu duljinu snopa (Slika 11). Osnova geometrije ove metode uključuje izvor zračenja i detektor rendgenskih zraka koji se nalazi na obodu građirane kružnice, koja je centrirana na praškastom uzorku. Između detektora i uzorka, kao i između uzorka i izvora rendgenskih zraka, nalaze se divergentni prorezi. To pomaže u ograničavanju raspršenog zračenja, smanjuje pozadinsku buku i

zračenje bude kolimirano. Držać uzorka i detektor su spojeni na goniometer tako da je rotacija uzorka u sprezi s rotacijom detektora u omjeru 2:1. [19]

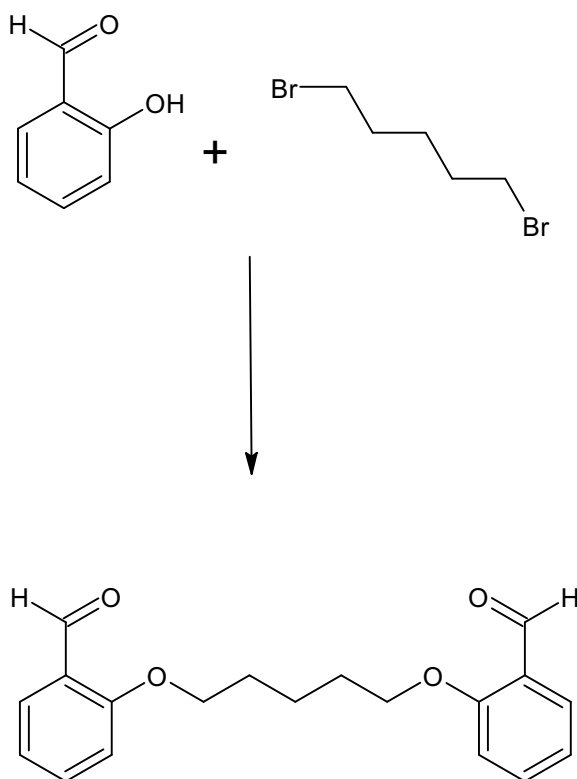


Slika 11: Prikaz ulazne i reflektirane zrake [19]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Sinteza dialdehida 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (Do5)

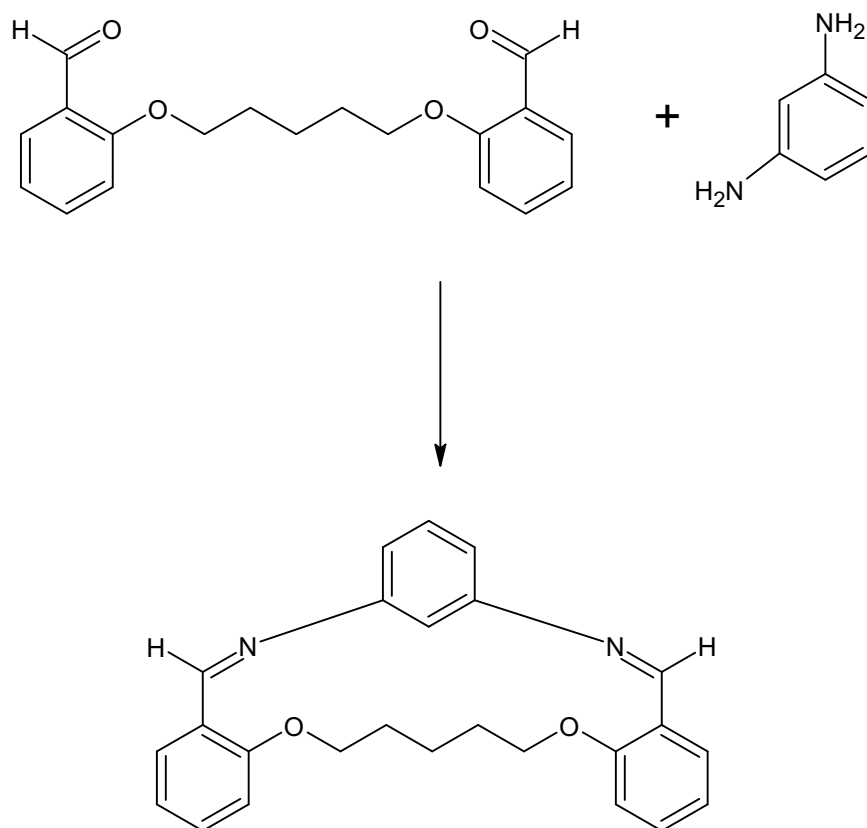
10,46 mL (0,1 mol) 2-hidroksibenzaldehyda i 13,83 g (0,1 mol) K_2CO_3 pomiješano je u okrugloj tikvici od 500 mL u 50 mL DMF. Smjesa je zagrijana na uljnoj kupelji do temperature refluksa (150-155 °C) te je dokapano 6,85 mL (0,05 mol) 1,5-dibrompentana otopljenog u 20 mL DMF pri čemu dolazi do postepene promjene boje iz blijedo žute u tamno smeđu. Zagrijavanje je nastavljeno na temperaturi refluksa naredna 4 sata. Nakon 4 sata refluksiranja smjesa je ostavljena 3 sata na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije smjesi je dodano 500 mL deionizirane vode pri čemu nastaje smeđa suspenzija koja je ostavljena u hladnjaku 18 sati na oko 4 °C. Stajanjem u hladnjaku postepeno dolazi do stvaranja smeđeg taloga koji je ofiltriran i ispran s velikom količinom deionizirane vode. Rekristalizacijom spoja iz apsolutnog etanola nastaje blijedo žuti produkt (iskorištenje reakcije 51 %). Na Slici 12 prikazana je shema sinteze dialdehida Do5.



Slika 12: Shematski prikaz sinteze dialdehida Do5

3.2. Sinteza Schiffove baze L (1,5-diaza-2,4:7,8:16,17-tribenzo-9,15-dioksa-ciklooktadeka-1,5-dien)

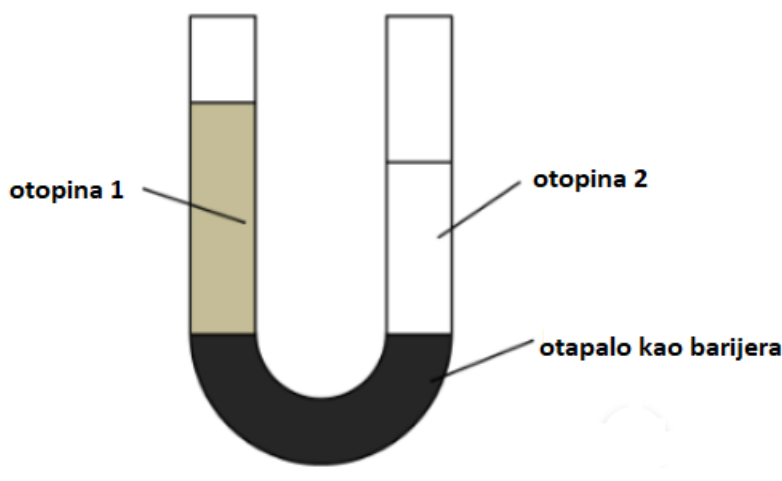
U trogloj tikvici od 250 mL otopljeno je 0,625 g (2 mmol) dialdehida Do5 u 40 mL apsolutnog etanola te je dodano 0,274 mL (2 mmol) trietilamina. Otopina je zagrijana na temperaturu refluksa te je dokapano 2,5 mmola (0,243 g) *m*-fenilendiamina otopljenog u 25 mL etanola. Smjesa je refluksirana oko 3 sata pri čemu dolazi do postupene promjene boje iz žute u blijedo crvenu uz pojavu taloga na stijenka tikvice. Po završetku reakcije smjesa je ostavljena na sobnoj temperaturi oko 24 sata pri čemu nastaju prozirni jedinični kristali igličastog habitusa pogodni za difrakcijska ispitivanja. Ukupno iskorištenje reakcije je 80 %. Na Slici 13 prikazan je shematski prikaz sinteze Schiffove baze L.



Slika 13: Shematski prikaz sinteze Schiffove baze mDo5

3.3. Sinteza kompleksnih spojeva srebrovih soli sa Schiffovim bazama pomoću U-cijevi

U 4 mL metanola, otopi se 0.05 mol soli, a 0.05 mol liganda otopi se u 4 mL diklormetana. Pripravljene otopine metalnih soli i liganda, dodaju se polagano kapalicom uz stijenku U-cijevi u kojoj se nalazi 2 mL kloroforma kao barijera (Slika 14). U-cijev se začepi i ostavi se na tamnom mjestu 24 sata.



Slika 14: Shematski prikaz U-cijevi i otopina

3.3.1. Sinteza spoja AgLPF_6

Srebrov kompleks dobiven je difuzijom u U-cijevi metanolne otopine srebrova heksafluorofosfata (0,05 mmol) kroz kloroform u 0,05 mmol otopinu makrocikla mDo5 u diklormetanu. Nakon 1 dana nastaju bezbojni jedinični kristali štapičastog habitusa pogodni za difrakcijska ispitivanja.

3.3.2. Sinteza spoja AgLSbF_6

Srebrov kompleks dobiven je difuzijom U-cijevi metanolne otopine srebrova heksafluoroantimonata (0,05 mmol) kroz kloroform u 0,005 mmol otopinu makrocikla mDo5 u diklormetanu. Nakon 1 dana nastaju bezbojni jedinični kristali štapičastog habitusa pogodni za difrakcijska ispitivanja.

3.3.3. Sinteza spoja AgLBF₄

Srebrov kompleks dobiven je difuzijom u U-cijevi metanolne otopine srebrova tetrafluoroborata (0,05 mmol) kroz kloroform u 0,05 mmol otopinu makrocikla mDo5 u diklormetanu. Nakon 1 dana otopina mijenja boju iz žute u zagasito crvenu te nastaju bezbojni jedinični kristali štapičastog habitusa pogodni za difrakcijska ispitivanja.

3.3.4. Sinteza spoja AgLClO₄

Srebrov kompleks dobiven je difuzijom u U-cijevi metanolne otopine srebrova perklorata (0,05 mmol) kroz kloroform u 0,05 mmol otopinu makrocikla mDo5 u diklormetanu. Nakon 1 dana otopina mijenja boju iz žute u zagasito crvenu te nastaju bezbojni jedinični kristali štapičastog habitusa pogodni za difrakcijska ispitivanja.

3.4. Instrumentalne metode

3.4.1. Opće metode

Sve komercijalno dostupne kemikalije bile su čistoće reagensa i korištene kako su kupljene. IR spektri su snimljeni na spektrofotometru Shimadzu FTIR 8400S pomoću nastavka DRS 8000, u području 4000–400 cm⁻¹. Otprilike 3 mg uzoraka pomiješano je sa 100 mg KBr (IR stupanj), stavljeno u čašicu za uzorke i FTIR podaci su prikupljeni tehnikom difuzne refleksije.

3.4.2. Rendgenska difrakcija

Podaci difrakcije rendgenskih zraka monokristala prikupljeni su pri 150 K na Oxford Diffraction SuperNova CCD difraktometru s grafitno monokromiranim Mo-*K*_α zračenjem ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Redukcija podataka provedena je pomoću programskog paketa CrysAlis [20]. Strukture su riješene programom SIR2004 [21]. Utočnjavanje struktura provedeno je pomoću programa integriranih u WinGX sustav [22]. Utočnjavanje struktura provedeno je metodom najmanjih korištenjem

SHELXL-97 programa [23]. Svi nevodikovi atomi su utočnjeni anizotropno. Atomi vodika u strukturama postavljeni su u računate pozicije. Geometrijski proračuni rađeni su pomoću PLATON-a [24, 25], a slike programima ORTEP i MERCURY [26].

4. Rezultati i rasprava

4.1. Kristalna i molekulska struktura liganda L

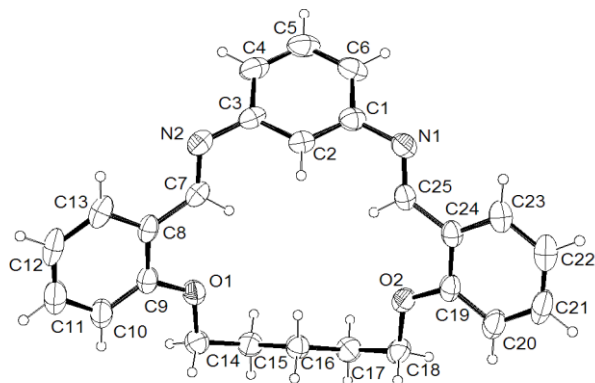
Makrociklički ligand L nastaje [1+1] kondenzacijskom reakcijom dialdehida i *m*-fenilendiamina. Ovaj spoj može se pripremiti jednostavnim miješanjem alkohoolnih otopina reagensa pri sobnoj temperature, pri čemu kristali nastaju kroz 2 do 3 dana. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $P 2_1/n$, $Z=4$. Kristalografski podaci za spoj prikazani su u Tablici 1, a molekulska građa spoja prikazana je na Slici 15. [2]

Tablica 1. Opći i kristalografski podaci za spoj L [2]

Opći podaci:

Formula spoja	$C_{25}H_{24}N_2O_2$
Relativna molekulska masa, M_r	384,46
Kristalografski podaci:	
Kristalni sustav i prostorna grupa	Monoklinski, $P 2_1/n$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{\AA}$	15,493(1)
$b / \text{\AA}$	7,889(7)
$c / \text{\AA}$	16,783(1)
$\beta / ^\circ$	91,136(9)
$V / \text{\AA}^3$	2050,9(3)
Broj formulskih jedinki, Z	4
Računata gustoća, $D_x / \text{g cm}^{-3}$	1,245
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	0,079
Temperatura snimanja, T / K	294(2)
Boja i oblik kristala	Bezbojna iglica
Dimenzije kristala, mm	0,40 x 0,10 x 0,08
Ukupan broj refleksa	13174
Broj neovisnih refleksa	4009
Pouzdanost ekvivalentnih refleksa, R_{int}	0,0377
Broj opaženih refleksa $[I \geq 2\sigma(I)]$	2300
Broj utočnjavanih parametara	262
$R [F^2 \geq 2\sigma(F^2)]$	0,0654
$wR(F^2)$	0,1192

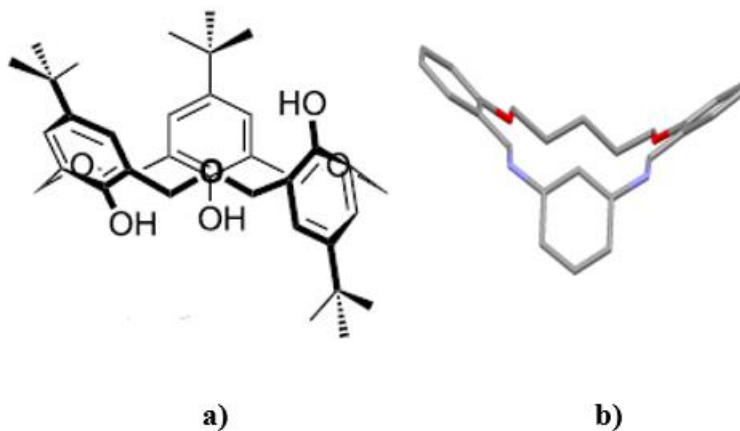
Valjanost slaganja, S	1,063
Ostatak elektronske gustoće u δF mapi,	
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / \text{e}\text{\AA}^{-3}$	0,114; -0,134



Slika 15: Struktura spoja *L* s oznakama nevodikovih atoma. Termalni elipsoidi nevodikovih atoma prikazani su s 30% vjerojatnosti elektronske gustoće. [2]

Ligand *L* predstavlja tetradentatnu N_2O_2 makrocikličku Schiffovu bazu s 18 atoma u unutarnjem makrocikličkom prstenu u kojem su dušikovi atomi u *egzo* konformaciji, a kisikovi atomi u *endo* konformaciji. Vodikovi atomi nalaze se u *endo* položaju (H7, H2, H25) i može se zaključiti da nastali makrociklički spoj ne može tvoriti *endo* makrocikličke komplekse bez promjene u konformaciji donornih atoma. S obzirom na raspored donornih atoma ovaj makrociklički spoj mogao bi tvoriti tri-6-člana kelatna prstena te jedan 8-člani kelatni prsten (u takozvanoj 6,6,6,8 konformaciji).

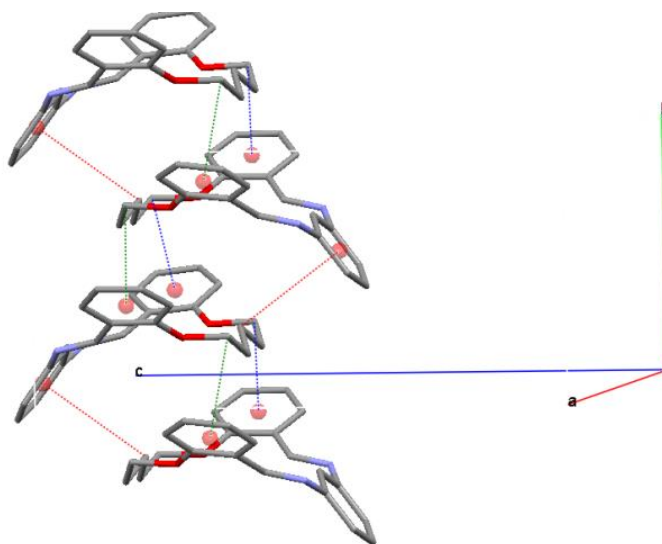
U molekulskom smislu, kod spoja *L* dihedralni kutevi između benzenskih sustava i alifatskog lanca u makrociklu iznose $67,51(1)^\circ$ i $62,71(1)^\circ$, što usporedbom istih vrijednosti kuteva u dialdehidu ukazuje na rotaciju benzaldehidnog dijela oko C-C veze u alifatskom lancu. Molekula je oblika polustošca koji se često susreće kod 18-članih oksakaliks [3] arena (slika 16).[2]



Slika 16: Prikaz konformacije polustošca 18-članog oksakaliks[3]arena (a) [27] i spoja L (b).

Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće.

Molekule spoja L u kristalnom stanju nisu međusobno povezane klasičnim međumolekulskim interakcijama već vrlo slabim C-H $\cdots$ π interakcijama. S obzirom na takvo povezivanje, molekule se slažu u beskonačne stupce duž kristalografske osi b (slika 17).



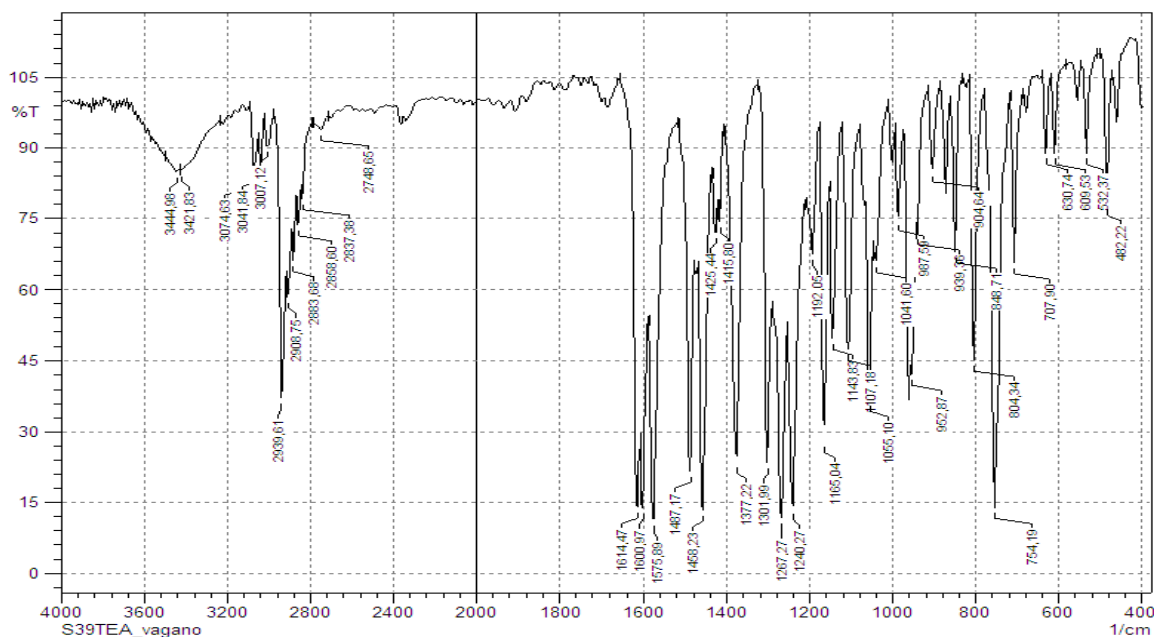
Slika 17: Povezivanje molekula spoja *mDo5* C-H $\cdots$ π interakcijama duž kristalografske osi b (plava točkasta crta - C14-H14A $\cdots$ π interakcija, zelena točkasta crta - C18-H18A $\cdots$ π interakcija, crvena točkasta crta - C16-H16B $\cdots$ π interakcija). Vodikovi atomi su izostavljeni radi jasnoće. [2]

4.1.1. IR spektroskopija Schiffovih baza

Važnu ulogu pri identifikaciji Schiffovih baza infracrvenom spektroskopijom ima iminska skupina. Područje istezanja C=N dvostruke veze imino-spojeva može se vidjeti kao jaka vrpca u području između 1680 i 1603 cm^{-1} . Kod aldimina s alifatskim supstituentima na oba atoma imino skupine područje istezanja je između 1680 i 1664 cm^{-1} . Imini sa atomatskim supstituentima na C atomu pokazuju frekvencije istezanja veze C=N od 1650 do 1638 cm^{-1} , dok spojevi koji sadrže aromatske skupine vezane na oba atoma imino-veze pokazuju frekvencije istezanja od 1637 do 1613 cm^{-1} . [28]

4.1.1.1. Rezultati IR spektroskopije

U IR spektru spoja *L* (Slika 18) može se primjetiti pojava maksimuma pri 1614 cm^{-1} koji je karakterističan za C=N isteznu vibraciju. U spektru su prisutne i vibracije karakteristične za *o*- i *m*-supstituirani benzenski prsten pri 754 cm^{-1} i 804 cm^{-1} . S obzirom na izostanak vibracije aldehidne skupine pri 1680 cm^{-1} te izostanak NH_2 vibracija u rasponu od 3500 do 3300 cm^{-1} , može se zaključiti da je došlo do zatvaranja makrocikličkog prstena u reakciji kondenzacije. U spektru su opažene vibracije karakteristične za $\text{C}_{\text{aromatski}}\text{-O-C}$, CH_2 , C=C . [2]



Slika 18: IR spektar makrocikličke Schiffove baze mDo5 [2]

4.2. Kristalna i molekulska građa srebrovih kompleksa

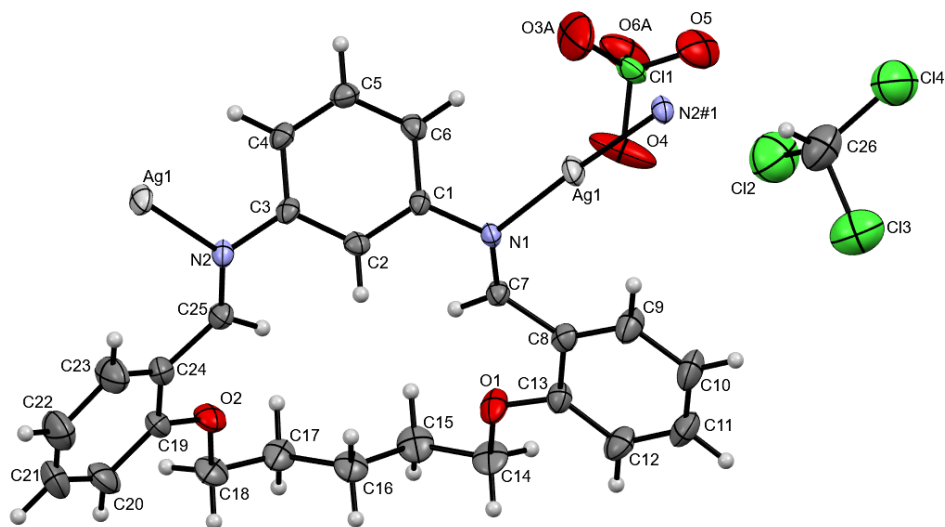
4.2.1. Kristalna građa kompleksa AgClO_4

Spoj AgLClO_4 kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, prostorna grupa $P 2_12_12_1$. Kristalna struktura spoja prikazana je na Slici 19, a duljine veza i kutova prikazani su u Tablici 2. U tablici 3 prikazani su kristalografski podatci za spoj AgLClO_4 . U spoju AgLClO_4 srebrov ion koordiniraju dvije molekule liganda u linearnoj geometriji (kut $\text{N1-Ag1-N2\#1}$ je $175,32(19)^\circ$). Takva koordinacija stvara beskonačnu polimernu strukturu duž kristalografske osi b, a topologija polimernog lanca je 1D cik-cak lanac. Perkloratni ioni i molekule kloroforma nalaze se između dva susjedna polimerna lanca. Anion perklorata i molekule kloroforma su međusobno i s polimernim lancima povezane s nekoliko slabih $\text{C-H}\cdots\text{O}$ interakcija (Slika 20) duž a-osi. U Tablici 14 prikazani su konformacijski parametri za ligand i srebrove komplekse. U tablici 4 prikazani su detalji geometrije vodikovih veza u spoju AgLClO_4 .

Tablica 2. Odabrane duljine veza (Å) i kuteva ($^\circ$) za spoj AgLClO_4

Ag1-N1	2,179(5)	N1-Ag1-N2#1	175,32(19)
Ag1-N2#1	2,182(5)		

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



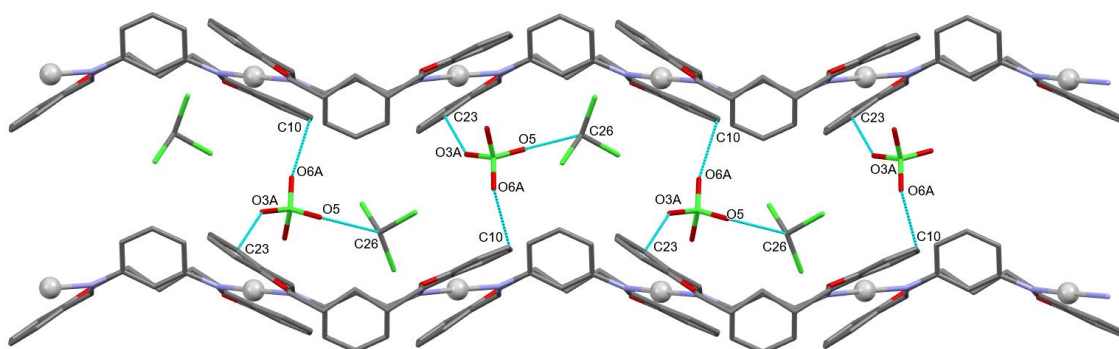
Slika 19: ORTEP dijagram spoja AgLCIO_4 s termalnim elipsoidima nevodikovih atoma prikazanim na razini vjerojatnosti od 50 %. Operacija simetrije: #1 1-x, -1/2+y, 1/2-z

Tablica 3. Kristalografski podatci za kompleksni spoj AgClO_4

Spoj	AgLCIO_4
Empirijska formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{AgCl}_4\text{N}_2\text{O}_6$
Relativna molekulska masa Mr	711,15
Temperatura/K	150,00(10)
Kristalni sustav	ortorompski
Prostorna grupa	$P 2_12_12_1$
a/Å	8,2849(4)
b/Å	15,7717(6)
c/Å	21,1305(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å ³	2761,1(2)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1,711
μ/mm^{-1}	1,162
F(000)	1432,0
Veličina kristala/mm ³	0,2 × 0,15 × 0,1
Zračenje	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,64 to 54,97
Broj prikupljenih podataka	13345

Pouzdanost ekvivalentnih refleksa	6328 [$R_{\text{int}} = 0.0322$, $R_{\text{sigma}} = 0.0497$]
Valjanost utočnjavanja	1,069
R faktor utočnjavanja [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0541$, $wR_2 = 0,1421$
Flackov parametar	0,01(2)

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$



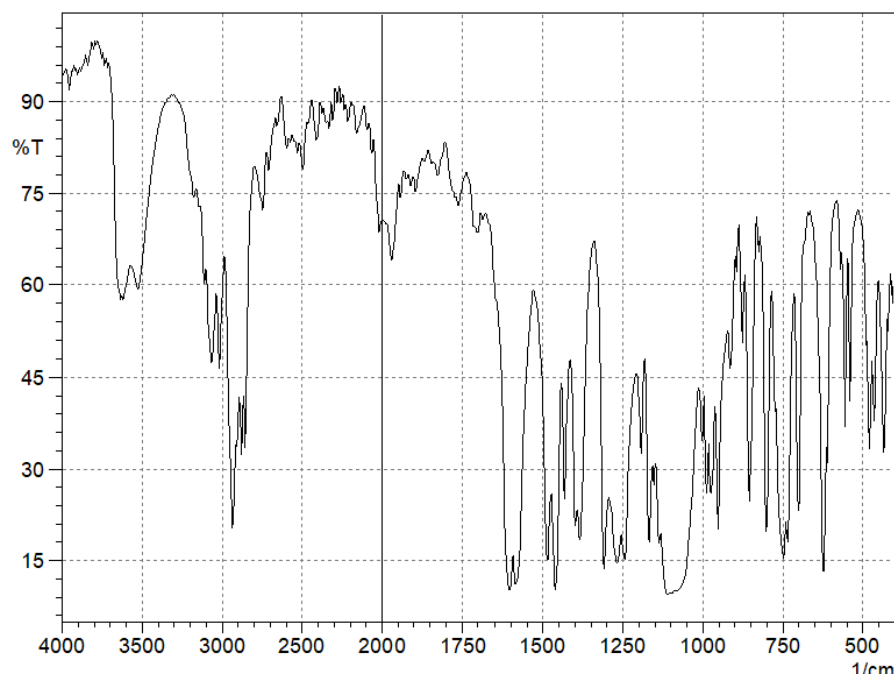
Slika 20: Prikaz međumolekularnih interakcija C-H $\cdots$ O (svijetloplave linije) u AgLCIO₄ (atomi vodika su izostavljeni radi jasnoće, a ioni srebra su predstavljeni kao kugle).

Tablica 4. Detalji geometrije vodikovih veza u spoju AgLCIO₄

AgLCIO ₄					
	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$	Simetrijski operator
C23-H23 $\cdots$ O3A	0,95	2,193	2,935(7)	134(9)	$-x+1, +y+1/2, -z+1/2$
C26-H26 $\cdots$ O5	1,00	2,236	3,107(1)	144(8)	x, y, z
C10-H10 $\cdots$ O6A	0,95	2,881	3,072(1)	92(1)	x, y, z

4.2.1.1. Rezultati IR spektroskopije kompleksa AgLCIO₄

U spektru spoja (Slika 21) može se uočiti nekoliko vibracija koje su u skladu s opisanom strukturom. Vibracija pri 1610 cm^{-1} može se pripisati C=N isteznoj vibraciji iminske skupine liganda. U odnosu na spektar liganda [4] ova vibracija pomaknuta je prema nižim valnim brojevima što sugerira koordinaciju liganda na srebrov kation putem C=N veze. Vibracije pri približno 1100 cm^{-1} i pri 600 cm^{-1} mogu se pripisati perkloratnom anionu. U odnosu na spektar liganda nema značajnijih promjena.

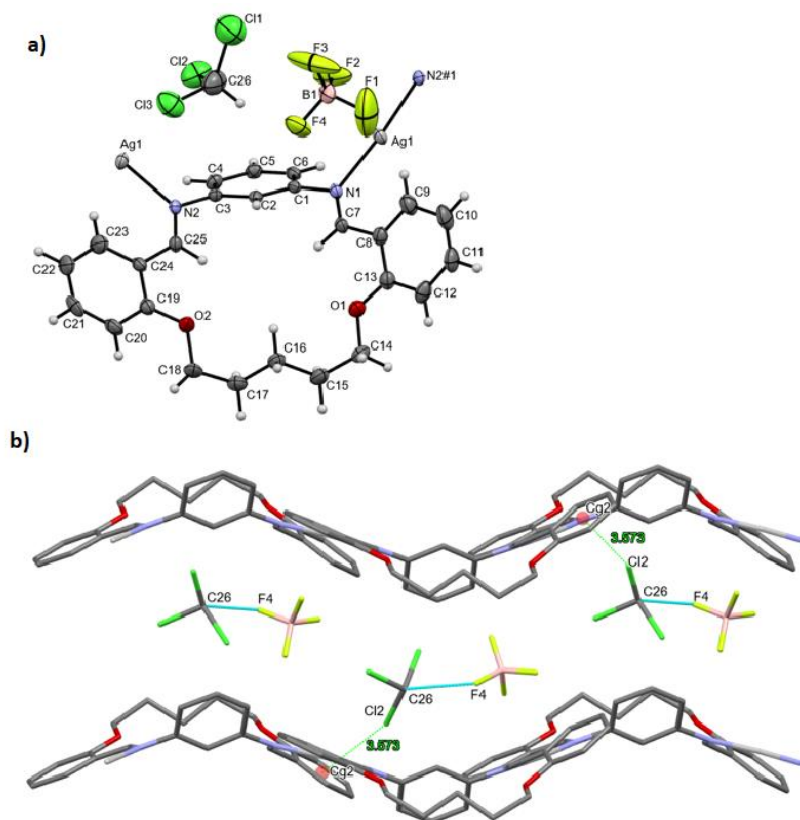


Slika 21: IR spektar kompleksa AgLClO₄

4.2.2. Kristalna građa kompleksa AgLBF₄

Kompleks AgLBF₄ (Slika 22) je izostrukturan prethodno opisanom AgLClO₄. Postoje neke manje razlike u duljinama veze i kutovima te konformaciji molekule liganda. Iznenadujuće, supramolekulski motiv(i) u ovom spoju je gotovo identičan AgLClO₄: 1D cik-cak polimerni lanci duž *b*-osi s molekulama kloroforma i BF₄ anionima između dva susjedna polimerna lanca (duž *a*-osi). Molekule kloroforma i anioni BF₄ povezani su slabim C–H⋯F interakcijama, a s polimernim lancima slabim C–H⋯F i Cl⋯π (Cg2→C8–C13 benzenski prsten). Duljine veza i kuteva prikazane

su u Tablici 5, a u Tablici 6 prikazani su kristalografski podatci za kompleks AgLBF₄. Tablica 7 sadrži podatke o geometriji vodikovih veza u spoju AgLBF₄.



Slika 22: a) ORTEP dijagram spoja AgLBF₄ sa termalnim elipsoidima nevodikovih atoma prikazanim na razini vjerojatnosti 50%. Operacija simetrije : #1 1-x, 1/2+y, 3/2-z. b) Prikaz C-H...F međumolekularnih interakcija (svijetloplave linije) i Cl... π interakcije (zelene iscrtkane linije) u spoju AgLBF₄. Vodikovi atomi su izdvojeni zbog jasnoće.

Tablica 5. Duljine veza (Å) i kuteva (°) za spoj AgLBF₄

Ag1-N1	2,169(5)	N2#1-Ag1-N1	175,0(2)
Ag1-N2#1	2,168(5)		

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

Tablica 6. Kristalografski podatci za kompleksni spoj AgLBF₄

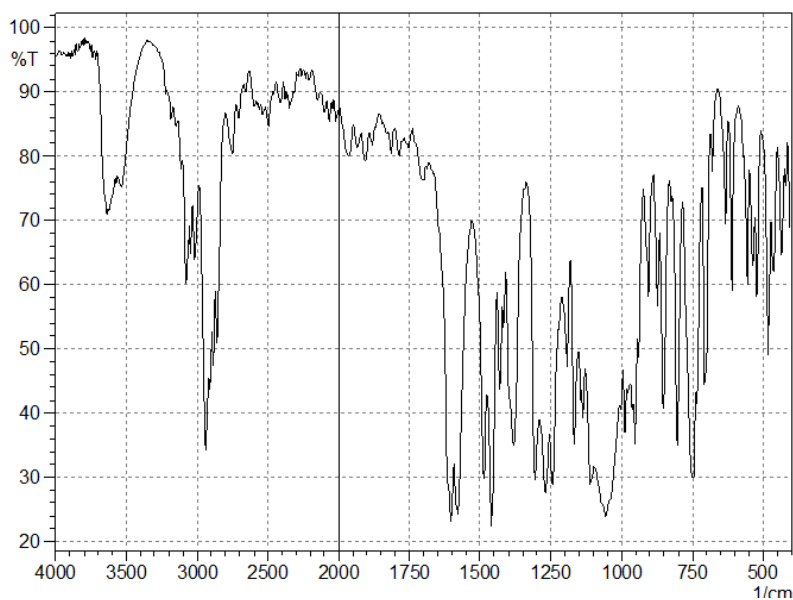
Spoj	AgLBF ₄
Empirijska formula	C ₂₆ H ₂₄ AgBCl ₃ F ₄ N ₂ O ₂
Relativna molekulska težina	697,50
Temperatura/K	150,00(10)
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	8,2608(7)
b/Å	15,7088(6)
c/Å	21,0174(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å ³	2727,4(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1,699
μ/mm^{-1}	1,089
F(000)	1396,0
Veličina kristala/mm ³	0,2 × 0,2 × 0,2
Radiation	MoK α (λ = 0,71073)
2 Θ raspon za prikupljanje podataka/ $^\circ$	4,664 to 54,968
Broj prikupljenih podataka	9867
Pouzdanost ekvivalentnih refleksa	5858 [R_{int} = 0,0251, R_{sigma} = 0,0512]
Valjanost utočnjavanja	1,062
R faktor utočnjavanja [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0,0566, wR_2 = 0,1527
Flackov parametar	-0,01(2)

Tablica 7. Detalji geometrije vodikovih veza u spoju AgLBF₄.

AgLBF ₄					
	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$	Simetrijski operator
C26-H26 $\cdots$ F4	1,00	2,208	3,087(7)	145(8)	x, y, z
Y-X $\cdots$ Cg	X $\cdots$ Cg (Å)	Y $\cdots$ Cg	γ	Y-X $\cdots$ Cg	Simetrijski operator
C26-Cl2 $\cdots$ Cg2(C8 $\rightarrow$ C13)	3,573(1)	5,213(1)	16,36	159(3)	x, y, z

4.2.2.1. Rezultati IR spektroskopije za kompleksni spoj AgLBF₄

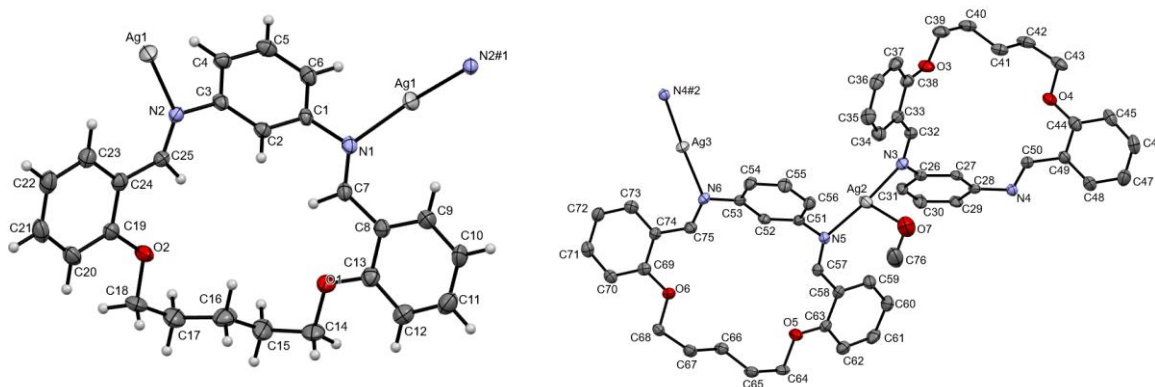
Kao i u prethodno opisanom spektru i kod ovog spoja se može uočiti blagi pomak C=N vibracije prema nižim valnim brojevima. Prisutnost BF₄ aniona može se jasno vidjeti kao široki maksimum pri približno 1050 cm⁻¹ koji je tipičan za ovaj anion (Slika 23).

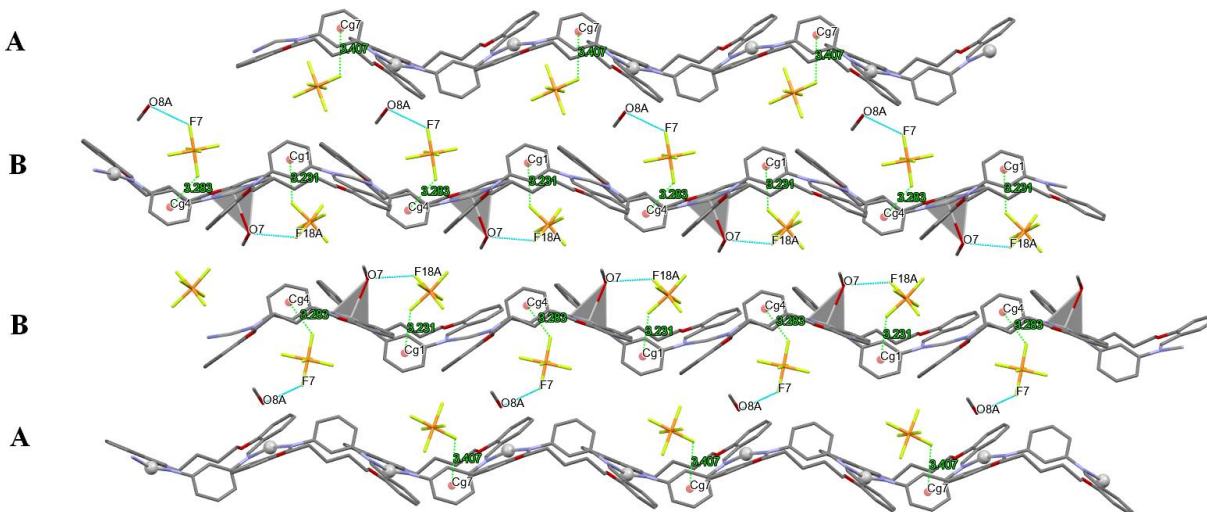


Slika 23: IR spektar spoja AgLBF₄

4.2.3. Kristalna građa kompleksa AgLPF₆

U asimetričnoj jedinki spoja AgLPF₆ (Slika 24) nalaze se tri simetrično jedinstvena Ag iona (Ag1, Ag2 i Ag3). Ioni Ag2 i Ag3 dio su diskretnog polimernog lanca (lanac B na slici 25) i nisu povezani simetrijom. Ag2 ioni su koordinirani s dvije molekule liganda i dodatno s molekulom metanola, u geometriji T-oblika. Ioni Ag3 koordinirani su s dvije susjedne molekule liganda (povezane sa simetrijom) u linearnoj geometriji. Ovaj način koordinacije stvara beskonačan polimerni lanac duž a-osi s [Ag₂(MeOH)(L)₂]_n ponavljajućom jedinicom. Koordinacija iona Ag1 gotovo je identična prethodno opisanoj (lanac A na slici 25). Uočena je manja razlika u kutu N-Ag-N (kut N1-Ag1-N2#1 od 165,74(16)°) u odnosu na ClO₄ i BF₄ analoge, a to se može objasniti prisutnošću voluminoznijeg PF₆ iona u neposrednoj blizini ove veze. Topologija oba polimerna lanca može se opisati kao 1D cik-cak lanac. Oba lanca se šire duž kristalografske osi *a*.





Slika 25: Prikaz pakiranja kristala u AgLPF₆ duž *c*-osi. F $\cdots\pi$ interakcije između PF₆ aniona i benzenskih prstenova prikazane su zelenim isprekidanim linijama. O–H $\cdots$ F interakcije između molekula MeOH (koordiniranih i nekoordiniranih) i diskretnih polimernih lanaca prikazane su plavim isprekidanim linijama.

U kristalu su diskretni polimerni lanci povezani s PF₆ anionima O–H $\cdots$ F i P–F $\cdots\pi$ interakcijama (slika 25). Polimerni lanac B a povezan je s anionima preko koordiniranih molekula MeOH (O7–H7A $\cdots$ F18A) i P–F $\cdots\pi$ interakcijama koje uključuju Cg1 i Cg4 benzenske prstene (Cg1 $\rightarrow$ C26–C31 i Cg4 $\rightarrow$ C51–C56 benzenski prstenovi). Nekoordinirane molekule otapala MeOH stvaraju slabe O–H $\cdots$ F interakcije s anionima (O8A–H8A $\cdots$ F7). PF₆ anioni tvore P–F $\cdots\pi$ interakcije s benzenskim prstenovima lanca A (Cg7 $\rightarrow$ C1–C6). Susjedni polimerni lanci povezani su nizom slabih interakcija C–H $\cdots$ F duž kristalografske osi *c*. Konačni 3D raspored molekula postiže se nizom slabih C–H $\cdots$ F i C–H $\cdots\pi$ interakcija duž *b*-osi (Tablica 10). Ove interakcije uključuju alifatske lance, benzenske prstenove i PF₆ anione. Duljine veza i kuteva prikazane su u Tablici 8 , dok su Tablici 9 prikazani kristalografski podatci za spoj AgLPF₆.

Tablica 8. Duljine veza (Å) i kutevi (°) za kompleksni spoj AgLPF₆

Ag1-N1	2,164(4)	N1-Ag1-N2#1	165,74(16)
Ag1-N2#1	2,166(4)	N3-Ag2-N5	171,81(16)
Ag2-N3	2,150(4)	N6-Ag3-N4#3	173,99(16)
Ag2-N5	2,155(4)		
Ag3-N4#2	2,155(4)		
Ag3-N6	2,151(4)		
Ag2-O7	2,652(1)		

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

Tablica 9. Kristalografski podatci za kompleksni spoj AgLPF₆

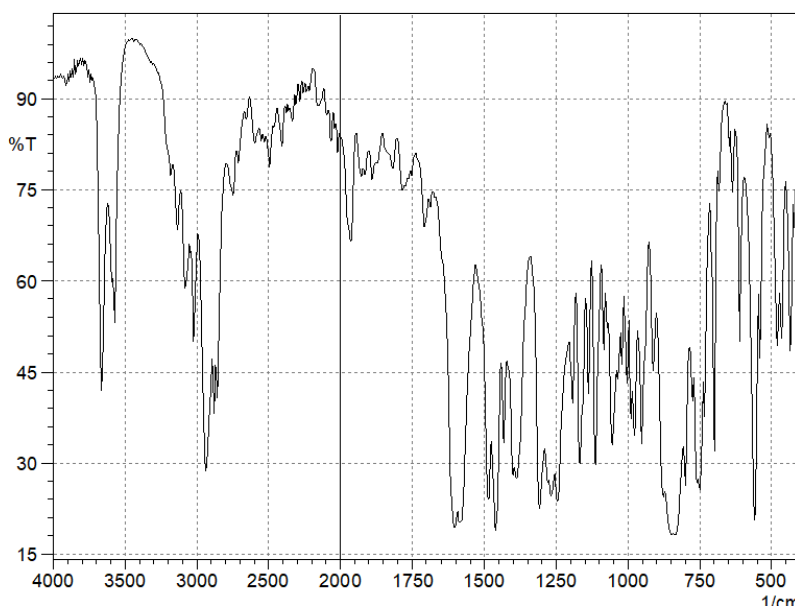
Spoj	AgLPF ₆
Empirijska formula	C ₇₇ H ₈₀ Ag ₃ F ₁₈ N ₆ O ₈ P ₃
Relativna molekulska masa M _r	1975,99
Temperatura/K	150,00(10)
Kristalni sustav	rompski
Prostorna grupa	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	14,6441(4)
b/Å	21,4869(5)
c/Å	24,9257(10)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å ³	7843,0(4)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1,673
μ/mm ⁻¹	0,905
F(000)	3984,0
Veličina kristala/mm ³	0,25 × 0,2 × 0,1
Zračenje	MoKα (λ = 0.71073)
2θ raspon za prikupljanje podataka/°	4,702 to 54,966
Broj prikupljenih podataka	36345
Pouzdanost ekvivalentnih refleksa	17962 [R _{int} = 0,0267, R _{sigma} = 0,0455]
Valjanost utočnjavanja	1,030
R faktor utočnjavanja [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0373, wR ₂ = 0,0739
Flackov parametar	0,297(19)

Tablica 10. Detalji geometrije vodikovih veza za spoj , Y-X $\cdots$ Cg u AgLPF₆

AgLPF ₆					
	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$	Simetrijski operator
O7-H7A $\cdots$ F18A	0,84	2,08	2,906(4)	169(1)	-1/2+x, 1/2-y, 1-z
O8A-H8A $\cdots$ F7	0,84	2,04	2,849(7)	163(1)	x, y, z
C6-H6 $\cdots$ F7	0,95	2,42	3,144(7)	133(1)	1/2+x, 1/2-y, -z
C20-H20 $\cdots$ F16A	0,95	2,39	3,201(9)	143(1)	1/2-x, -y, -1/2+z
C29-H29 $\cdots$ F6	0,95	2,30	3,054(7)	136(1)	-1+x, y, z
C37-H37 $\cdots$ F3	0,95	2,41	3,341(3)	167(1)	1-x, -1/2+y, 1/2-z
C70-H70 $\cdots$ F10	0,95	2,48	3,403(9)	165(1)	1-x, 1/2+y, 1/2-z
C42-H42B $\cdots$ F11	0,99	2,44	3,384(8)	160(1)	-x, -1/2+y, 1/2-z
Y-X $\cdots$ Cg	X $\cdots$ Cg (Å)	Y $\cdots$ Cg	γ	Y-X $\cdots$ Cg	Simetrijski operator
P1-F5 $\cdots$ Cg7(C1 $\rightarrow$ C6)	3,4064	4,3990	27,29	119	x, y, z
P2-F12 $\cdots$ Cg4(C51 $\rightarrow$ C56)	3,2838	4,3559	20,63	123	x, y, z
P3-F15A $\cdots$ Cg1(C26 $\rightarrow$ C31)	3,2308	4,4960	20,84	133	1/2+x, 1/2-y, 1-z
X-H $\cdots$ Cg	X $\cdots$ Cg (Å)	H $\cdots$ Cg	γ	X-H $\cdots$ Cg	Simetrijski operator
C68-H68A $\cdots$ Cg9(C19 $\rightarrow$ C24)	3,5634	2,85	12,84	130	1-x, 1/2+y, 1/2-z

4.2.3.1. Rezultati IR spektroskopije za kompleksni spoj AgLPF₆

Kao i u prethodno opisanim spojevima C=N veza je pomaknuta prema nižim valnim brojevima dok se prisutnost PF₆ aniona može vidjeti u vrlo snažnoj vibraciji pri 850 cm⁻¹ tipičnoj za ovaj anion (Slika 26).

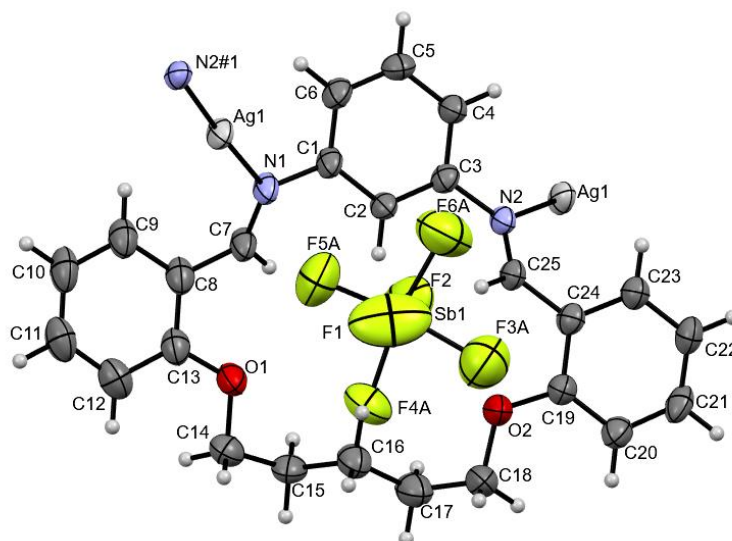


Slika 26: IR spektar spoja AgLPF₆

4.2.4. Kristalna građa kompleksa AgLSbF₆

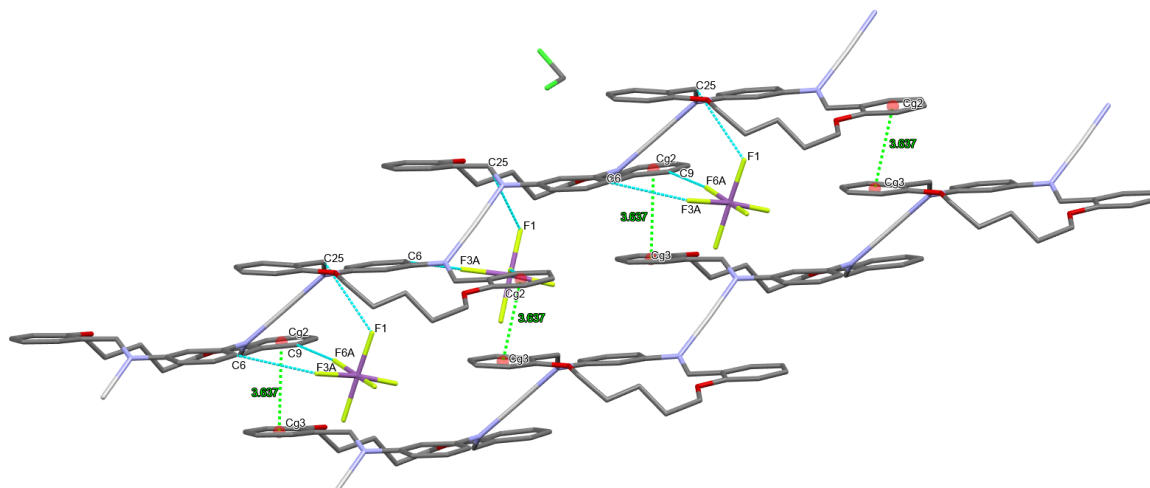
Molekulska struktura AgLSbF₆ prikazana je na slici 27. Uzimajući u obzir način koordinacije i topologiju lanca, spoj je prilično sličan prethodno opisanima (AgLCIO₄ i AgLBF₄). Pojediniosti o koordinaciji mogu se naći u tablici 11. Kao i u prethodnim strukturama, topologija lanca također se može opisati kao linearni 1D cik-cak. Međutim, postoji razlika u orijentaciji širenja Ag-N veze u ovom spoju. Ako uzmemo u obzir atome dušika u makrocikličkom prstenu kao početnu točku polimernog lanca i izračunamo ravninu kroz molekulu liganda, u AgLSbF₆ se može vidjeti da su Ag-N-Ag veze u *trans* položaju (*trans* konfigurirana) u odnosu na izračunatu ravninu (slika 28). U svim ostalim spojevima, Ag-N veze su u *cis* položaju (*cis* konfigurirana) (slika 30). Velika

razlika u konformaciji molekule liganda također je pronađena u ovom spoju. U usporedbi s drugim spojevima, u AgLSbF_6 molekula liganda je poprilično planarna s malim odstupanjem kutova između benzenskih prstenova (Tablica 14). Preklopljene strukture spoja AgLSbF_6 i AgLCIO_4 na kojima se može vidjeti razlika u planarnosti liganda prikazane su na slici 29. Vrijednosti kuteva i veza mogu se vidjeti u Tablici 11, a kristalografski podatci u Tablici 12.



Slika 27: ORTEP dijagram AgLSbF_6 s termalnim elipsoidima nevodikovih atoma prikazanim na razini vjerojatnosti od 50 %. Operacija simetrije: #1 $1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$. Molekule diklormetana i kloroforma su izostavljene radi jasnoće.

Dva susjedna polimerna lanca povezana su $\pi \cdots \pi$ interakcijama između benzenskih prstenova ($\text{Cg2 (C8} \rightarrow \text{C13)} \cdots \text{Cg3 (C19} \rightarrow \text{C24)}$) približno duž $[1-11]$ kristalografskog smjera. Ove aromatske interakcije opažene su samo u AgLSbF_6 i posljedica su planarne građe liganda. SbF_6 anioni povezani su s polimernim lancima preko nekoliko slabih interakcija $\text{C-H} \cdots \text{F}$ (Tablica 13). Tako formirane 2D supramolekularne strukture povezane su slabim interakcijama $\text{C-H} \cdots \text{F}$ i $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ koje uključuju atome ugljika alifatskog lanca, anione SbF_6 i molekule otapala približno duž c-osi.

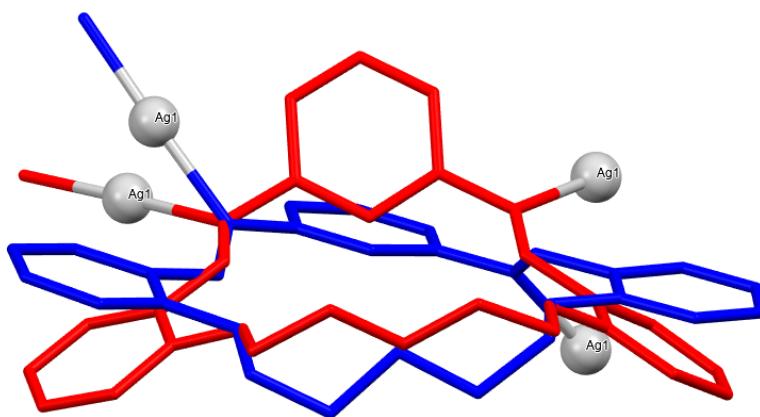


Slika 28: Prikaz pakiranja molekula u spoju AgLSbF₆. O–H···F interakcije između SbF₆ aniona i molekula liganda prikazane su plavim isprekidanim linijama. $\pi\cdots\pi$ interakcije predstavljene su zelenim isprekidanim linijama. Atomi vodika su izostavljeni radi jasnoće.

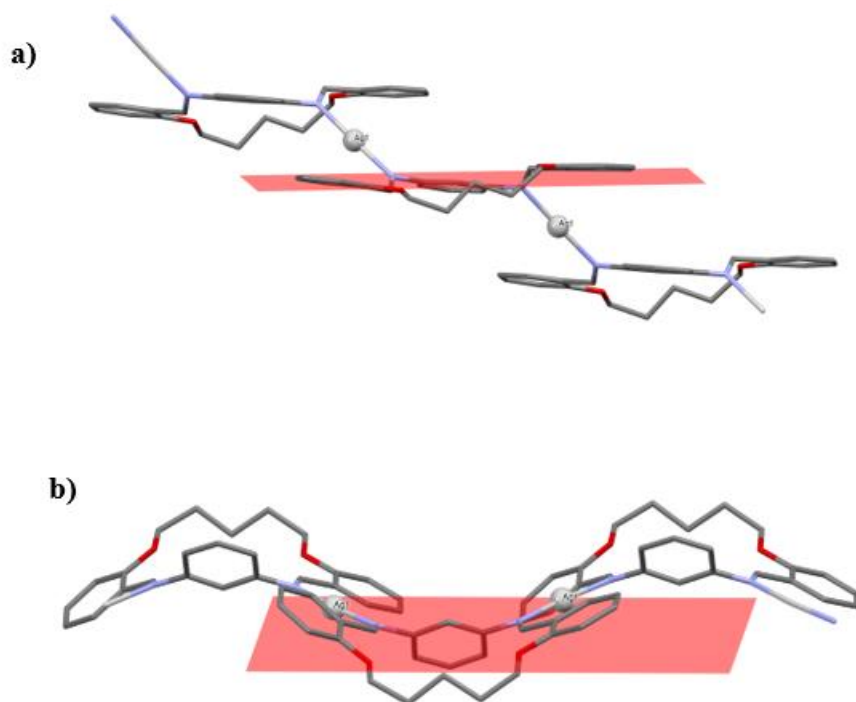
Tablica 11. Duljine veza (Å) i kutevi (°) za kompleksni spoj AgLSbF₆

Ag1-N1	2,137(4)	N2#1-Ag1-N1	177,06(14)
Ag1-N2#1	2,130(4)		

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



Slika 29: Preklapanje struktura AgLSbF_6 (plavo) i AgLCIO_4 (crveno)



Slika 30: *trans* i *cis* konfigurirani polimerni lanci u AgLSbF_6 (a) i AgLCIO_4 (b)

Tablica 12: Kristalografski podatci za kompleksni spoj AgSbF₆

Spoj	AgLSbF ₆
Empirijska formula	C ₂₆ H ₂₄ AgCl _{2.63} F ₆ N ₂ O ₂ Sb
Relativna molekulska masa Mr	833,24
Temperatura/K	150,00(10)
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	P2 ₁ /n
a/Å	10,4581(3)
b/Å	23,7924(9)
c/Å	11,9083(6)
α/°	90
β/°	95,943(4)
γ/°	90
Volumen/Å ³	2947,1(2)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1,878
μ/mm ⁻¹	1,885
F(000)	1627,0
Veličina kristala/mm ³	0,35 × 0,25 × 0,2
Zračenje	MoKα (λ = 0.71073)
2θ raspon za prikupljanje podataka/°	4,854 to 54,954
Broj prikupljenih podataka	25706
Pouzdanost ekvivalentnih refleksa	6762 [R _{int} = 0,0294, R _{sigma} = 0,0274]
Valjanost utočnjavanja	0,985
R faktor utočnjavanja [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,0460, wR ₂ = 0,1188
Flackov parametar	

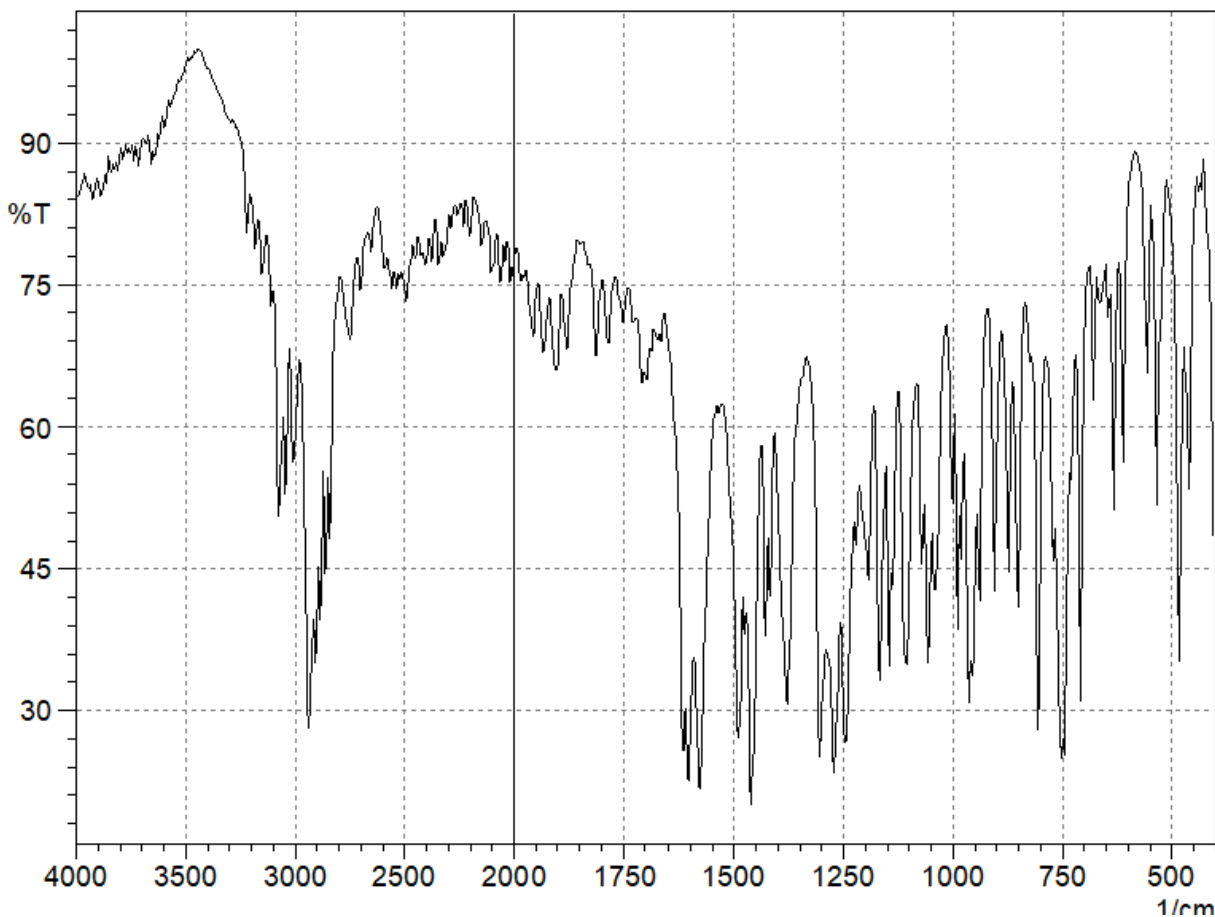
$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

Tablica 13. Detalji geometrije vodikovih veza za spoj AgLSbF₆ i $\pi \cdots \pi$ interakcija u AgLSbF₆

AgLSbF ₆					
	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$	Simetrijski operator
C6-H6 $\cdots$ F3A	0,95	2,57	3,463(1)	156(3)	x+1/2,- y+1/2+1,+z-1/2
C9-H9 $\cdots$ F6A	0,95	2,45	3,397(1)	171(8)	x+1/2,- y+1/2+1,+z-1/2
C14-H14B $\cdots$ F4A	0,99	2,39	3,354(1)	163(4)	-x+2,-y+1,-z+2
C18-H18B $\cdots$ ClOA	0,99	2,39	3,244(1)	143(1)	-x+1,-y+1,-z+1
C20-H20 $\cdots$ F4A	0,95	2,54	3,486(1)	170(8)	-x+1,-y+1,-z+2
	Cg $\cdots$ Cg (Å)	α	β	Cg $\cdots$ plane	Simetrijski operator
Cg2 (C8 $\rightarrow$ C13) $\cdots$ Cg3 (C19 $\rightarrow$ C24)	3,636(4)	6,296	21,41	3,445	-1+x, y, z
Cg3 (C19 $\rightarrow$ C24) $\cdots$ Cg2 (C8 $\rightarrow$ C13)	3,636(4)	6,296	18,67	3,385	1+x, y, z

4.2.4.1. Rezultati IR spektroskopije za spoj AgLSbF_6

Također, i u ovom spektru se uočava pomak $\text{C}=\text{N}$ istezne vibracije. Prisutnost SbF_6 aniona može se uočiti kao vrlo oštar maksimum pri približno 660 cm^{-1} koji nije prisutan u spektru liganda (Slika 31).



Slika 31: IR spektar kompleksnog spoja AgLSbF_6

Molekulska građa pripremljenih spojeva vrlo je slična i sve ih možemo kategorizirati kao 1D koordinacijske polimere u kojima polimerna struktura nastaje primarno uslijed egzodentatnog povezivanja molekula liganda sa srebrovim kationima. Uloga protuiona je neutralizacija pozitivnog naboja kationa te intermolekulsko povezivanje susjednih polimernih struktura. Osnovni konformacijski parametri liganda L u svim spojevima prikazani su u Tablici 14. Sasvim je jasno

da ligand u slučaju spojeva AgLBF_4 , AgLPF_6 , AgLCIO_4 zadržava svoju izvornu konformaciju bez obzira na prisutne katione srebra i anione. U slučaju AgLSbF_6 spoja došlo je do drastične promjene u konformacijskoj strukturi liganda. Kod ovog spoja ligand je puno planarnija molekula (podaci o kutevima među benzenskim sustavima u Tablici 14.) što je vrlo vjerojatno uzrokovano prisutnošću voluminoznijeg SbF_6 aniona u kristalnoj strukturi. Takva promjena konformacije liganda uslijed vezanja aniona ili kationa poznata je kao konformacijsko “paljenje”. Ukoliko se usporede sve 4 strukture može se uočiti da upravo anioni imaju ključnu ulogu u povezivanju susjednih polimernih lanaca. Kod struktura s manjim anionom susjedni polimerni lanci postavljeni su približno jedan iznad drugoga te je primarni način povezivanja putem slabih anion-ligand interakcija. Kod spoja s SbF_6 anionom susjedni polimerni lanci su posmaknuti jedan u odnosu na drugi te uslijed promjene konformacije liganda, susjedni lanci se primarno povezuju $\pi \cdots \pi$ interakcijama dok anion ima ulogu dodatne stabilizacije supramolekulske strukture. Također je zanimljivo uočiti da kod ovog spoja u prostoru između dva susjedna lanca nema prisutnih molekula otapala što je specifično za ovaj spoj. Zaključno, iako prisutni anioni nemaju značajniji utjecaj stvaranje metal-ligand veze i topologiju polimernog lanca, sasvim je jasno da igraju vrlo značajnu ulogu u međumolekulskom povezivanju.

Tablica 14. Konformacijski parametri za ligand i srebrove komplekse

Kompleksacijski faktor/Spoj	<i>L</i>	AgLClO ₄	AgLPF ₆	AgLBF ₄	AgLSbF ₆
Broj atoma u unutarnjem makrocikličkom prstenu	18	18	18	18	18
Orijentacija donornih atoma	N-egzo O-endo	N-egzo O-endo	N-egzo O-endo	N-egzo O-endo	N-egzo O-endo
Amplituda nabiranja	1,843(3) Å	2,059(6)	n/a	2,097(6)	n/a
Konformacija alifatskog lanca	Svi <i>trans</i>	Svi <i>trans</i>	Svi <i>trans</i>	Svi <i>trans</i>	Svi <i>trans</i>
Kutevi između benzinskih prstena (°)	53,16(1), 59,41(1), 56,09(1)	57,69(1), 53,38(1), 66,28(1)	B molekula 58,39(1), 52,64(1), 56,54(1) A molekula 56,18 (1), 55,21 (1), 52,32 (1)	53,74(1), 58,17(1), 67,38(1)	4,99, 5,13, 6,29

5. ZAKLJUČAK

U ovome diplomskom radu pripremljena je makrociklička Schiffova baza L iz odgovarajućeg dialdehida. Sintetizirana makrociklička Schiffova baza korištena je za pripravu kompleksnih spojeva. Kao metalne soli prijelaznih elemenata su se koristili srebrov tetrafluoroborat (AgBF_4), srebrov perklorat (AgClO_4), srebrov heksafluoroantimonat (AgSbF_6) i srebrov heksafluorofosfat (AgPF_6). Sintezom u U-cijevi uz diklormetan i metanol kao otapala i kloroform kao barijeru, dobivena su 4 spoja koja su bila pogodna za određivanje kristalne strukture rendgenskom difrakcijom (AgLCIO_4 , AgLBF_4 , AgLSbF_6 , AgLPF_6). Dobiveni spojevi su karakterizirani IR spektroskopijom koja ukazuju na koordinaciju imino skupine sa atomom srebra. Molekulske i kristalne strukture određene su rendgenskom difrakcijom. Rendgenska analiza spoja AgLCIO_4 pokazala je da spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, gdje su srebrni ioni koordinirani s dvije molekule liganda u linearnoj geometriji. Topologiju polimernog lanca možemo najbolje opisati kao 1D cik-cak lanac. Spoj AgLBF_4 je izostrukturan spoju AgLCIO_4 . U strukturi ovoga spoja također imamo 1D cik-cak polimerni lanac s molekulama kloroforma i BF_4 anionima u sendviču između dva susjedna polimerna lanca. U asimetričnoj jedinici spoja AgLPF_6 se nalaze tri simetrično jedinstvena Ag iona. Ioni Ag2 i Ag3 su dio diskretnog polimernog lanca i nisu povezani simetrijom. Ag 2 ioni su koordinirani s dvije molekule liganda i dodatnom molekulom metanola u geometriji T-oblika, dok su Ag3 ioni koordinirani s dvije susjedne molekule liganda u linearnoj geometriji. Ovakav način koordinacije stvara beskonačan polimerni lanac s ponavljajućom polimernom jedinicom. U spoju AgLSbF_6 se topologija lanca također može opisati kao linearni cik-cak lanac, no u ovom spoju postoji razlika u orijentaciji širenja Ag-N veze. Ag-N-Ag veze u ovom spoju su u *trans* položaju u odnosu na ravninu računatu kroz molekulu liganda, dok su Ag-N veze u *cis* položaju u svim ostalim spojevima. Također, u posljednjem spoju je vidljiva i velika razlika u konformaciji molekule liganda u usporedbi s drugim spojevima. Molekula liganda u ovom spoju je planarna s malim odstupanjem kutova između benzinskih prstenova što dovodi do povezivanja putem $\pi \cdots \pi$ interakcija.

6. LITERATURNI IZVORI

1. T.Balić, F.Perdih, T.Mršo, I.Balić, Polyhedron (2020),140,114774
2. T.Balić, Priprava i strukturna karakterizacija novih NO-donornih makrocikličkih Schiffovih baza i njihovih kompleksa. Doktorski rad. Zagreb,2013.
3. E. Lee, S.Y.Lee,L.F. Lindoy, S.S.Lee, Coordination Chemistry Reviews (2013), 257(21-22) 3125–3138.
4. T. Balić, B. Marković, J. Jaźwiński, D. Matković-Čalogović, Inorg. Chim. Acta (2015)
5. H. J. Kim, S. S. Lee, Inorg. Chem., (2008), 47, 10807–10809.
6. B.Vidović, Sinteza, karakterizacija i istraživanje ekstrakcije metalnih kationa s novim oksa-aza makrocikličkim spojevima. Diplomski rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku,2019.
7. A.Kajal, S.Bala, S.Kamboj, N.Sharma, V.Saini, Journal of Catalysts (2013), 1–14.
8. U.Sani, H.U.Na'ibi, S.A. Dailami, Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences (2018) 25(1),81.
9. D. Grdenić, Molekuli i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
10. <https://www.britannica.com/science/coordination-compound> (18.5.2022.)
11. A.G.Püntener, U. Schlesinger, Colorants for Non-Textile Applications (2020), 382–455.
12. L.L.Aung, E.Tertre, N.Worasith, P.Suksabye, P.Thiravetyan, Clay Minerals (2014), 49(04), 513–526.
13. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/ag.htm> (18.5.2022.)
14. S.Roca, Karakterizacija srebrovih(I) kompleksa s monohalogen i dihalogen derivatima piridina u otopini i čvrstom stanju, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet,2017.
15. S.Medici, M.Peana, G.Crisponi, V.M.Nurchi, J.I.Lachowicz, M.Remelli, M.A.Zoroddu, Coordination Chemistry Reviews (2016), 327-328, 349–359.

16. A.Y.Robin, K.M.Fromm, K. M., Coordination Chemistry Reviews (2006), 250(15-16), 2127–2157.
17. J.Tang, J, J.Sánchez Costa, A.Pevec, B.Kozlevčar, C.Massera, O. Roubeau, J. Reedijk, Crystal Growth & Design (2008), 8(3), 1005–1012.
18. I.Bassanetti, F.Mezzadri, A.Comotti, P.Sozzani, M.Gennari, G.Calestani, L Marchiò, Journal of the American Chemical Society (2012), 134(22), 9142–9145
19. D.Titus, E.James Jebaseelan Samuel, S.M.Roopan, Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles,Elsevier,2018, Amsterdam
20. Oxford Diffraction, Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CRYNALIS Software system, Version 1.171.34.44, 2010.
21. M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. DeCaro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Crystallogr., (2005), 38, 381.
22. L. J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr., (1999), 32, 837.
23. G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., (2008), A 64, 112.
24. A. L. Spek, Acta Crystallogr., (1990), A 46, 34.
25. A. L. Spek, PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, (1998).
26. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van der Streek, J. Appl. Crystallogr., (2008), 41, 466.
27. S. Tsuzuki, *Struc. Bond.* **115** (2005) 149–193.
28. Korica, M. Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza, Diplomski rad,Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku,2015.

7. ŽIVOTOPIS

Lorena Šebalj

22.07.1997.

Hrv.kraljeva 118, 32100 Vinkovci

Tel: +385 98 655 212

e-mail: lorena.sebalj@gmail.com

Obrazovanje:

- 10/2020 - danas Odjel za kemiju, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku
-Diplomski studij kemije – istraživački smjer
- 09/2016 - 08/2020 Odjel za kemiju, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku
-Preddiplomski sveučilišni studij kemije
- 2012 - 2016 Gimnazija M.A.Reljkovića, Vinkovci

Radna iskustva: *listopad 2018-lipanj 2019-* asistent u nastavi, OŠ Mladost, Osijek
Lipanj 2022-srpanj 2022- Rad u trgovini, punjenje polica, Kaufland Osijek

Ostale vještine :

- svakodnevno korištenje Office alata (Word, Excel, PowerPoint, Outlook)
- aktivno poznavanje engleskog jezika (IELTS certifikat- razina C1)
- osnovno poznavanje njemačkog jezika

Sudjelovanja i aktivnosti:

Dani otvorenih vrata Odjela za kemiju (2018)-radionica “Zdravi i mirisni”

Festival znanosti (10.5.-15.5.2021)-radionica “Kemija na nesvakodnevni način”

Superhero Science (3.3.2022)-sudjelovanje i radionica

Dan znanosti u OŠ Ljudevit Gaj, Sarvaš (8.3.2022)-sudjelovanje i radionica

Festival znanosti (2.5-7.5.2022)-radionica na temu “Život”

How to catch a killer (25.5.2022)-radionica forenzičke kemije

Dani otvorenih vrata Odjela za kemiju (31.5 i 1.6.2022)-sudjelovanje i radionica “Mirisni i zdravi”

Studentski zbor Odjela za kemiju:

Akadska godina 2020/2021.-Pravobraniteljica na Odjelu za kemiju

Akadska godina 2021/2022.-Zamjenica predsjednice Studentskog zbora Odjela za kemiju i zamjenica predstavnika studenata u Vijeću Odjela za kemiju, zamjena člana Stegovnog suda za studente Odjela za kemiju