Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva nikla s derivatima dipikolinske kiseline

Szep, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:182:024810

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. Stossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Ivana Szep

Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva nikla s derivatima dipikolinske kiseline

Završni rad

Mentor: Doc.dr.sc. Elvira Kovač- Andrić

Osijek, godina 2017.

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Pikolinska kiselina 2
3. Dipikolinska kiselina 3
4. Nikal 4
   4.1. Niklove slitine 4
   4.2. Niklovi spojevi 5
5. Eksperimentalni dio 6
   5.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva 6
6. Rezultati i rasprava 7
   6.1. Analiza IR spektra liganda 8
   6.2. Analiza IR spektra spoja IS-1 9
   6.3. Analiza IR spektra spoja IS-2 10
   6.4. Analliza IR spektra spoja IS-3 11
   6.5. Analiza IR spektra spoja IS-4 12
   6.6. Analiza IR spektra spoja IS-5 13
   6.7. Termogravimetrijska mjerenja 14
7. Zaključak 16

Sažetak

Kompleksni spojevi su spojevi u kojima su skupine atoma povezane u manje ili više stabilne jedinice, a sastoje se od središnjeg iona ili atoma metala koordiniranog određenim brojem liganada. Kompleksi mogu biti pozitivno, negativno ili neutralno nabijeni. Ukupan naboj kompleksa ovisi o oksidacijskom stanju metala i naboju koji donose ligandi. Kompleksni spojevi dobivaju se dodavajući ligande prijelaznim metalima kao što su titanij, vanadij, krom, magnezij, željezo, kobalt, nikal itd. Prijelazni metali mogu postojati u različitim oksidacijskim stanjima, s različitom brojem elektrona u d ljusci. Oksidacijom ili redukcijom metala u središtu kompleksa, njegova se svojstva mijenjaju. U ovom završnom radu pripremljeni su kompleksni spojevi derivata dipikolinske kiseline, nikla kao prijelaznog metala te različitim vrstama diaminskog liganda kako bi ispitali njihova različita fizikalna i kemijska svojstva. Sve sinteze kompleksnih spojeva izvedene su na sobnoj temperaturi.

Ključne riječi: dipikolinska kiselina, nikal, kompleksni spojevi, IR spektar, ligandi

Abstract

Complex compunds are compunds in which the groups of atoms are linked to more or less stable units and consist of a central ion or a metal atom co-ordinated by a specific number of ligands. Complexes can be positive, negative or neutral. The total charge of the complex depends on the oxidation state of the metal and the charge that brings ligand. Complex compounds are obtained by adding ligands to transition metals such as titanium, vanadium, chromium, magnesium, iron, cobalt, nickel, etc. Transition metals may exist in different oxidation states, with different number of electrons in D shell. Oxidizing or reducing the metal at the center of the complex, its properties change. In this paper complex compounds of dipicolinic acid derivatives, nickel as a transition metal and various types of diamin ligand have been prepared to examine their various physical and chemical properties. All complex compound syntheses were performed at room temperature.

Keywords: Dipicolinic acid, nickel, complex compounds, IR spectra, ligands

1. Uvod

Dipikolinska kiselina, derivat pikolinske kiseline, sastavni je dio bakterijskih spora. Zajedno s metalnim ionima stvara stabilne kelate te pokazuje različite načine koordiniranja kao što su bidentati, tridentati, meridijani ili premošćivanja. Nasuprot nje, element nikal je u većini svojih spojeva dvovalentan, međutim on gradi i brojne kompleksne spojeve s koordinacijskim brojevima 4, 5 i 6 te kristalnom strukturom. Primjerice, u ovom radu, kako bi se dobio nikal kao prijalazni element, korišten je niklov(II) klorid heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$).

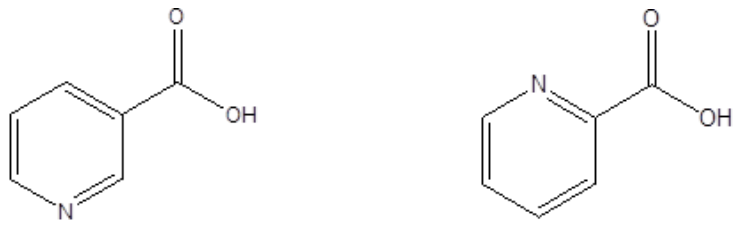
Cilj ovoga rada je dokazati različitost u fizikalno-kemijskim svojstvima kompleksnog spoja nikla kao prijelaznog metala, derivata dipikolinske kiseline kao prvog liganda, mijenjajući drugi, diaminski, ligand.

Rad se može podijeliti u nekoliko cijelina. U prvoj cjelini (tzv. literaturni dio) obrađuje se karakterističnost spojeva korištenih u sintezi kao što su dipikolinska kiselina te nikal. S druge strane, u ekperimentalnom dijelu provedeno je pet različitih pokusa kako bi se prikazala raznolikost koordinacije mijenjajući diaminski ligand. Naposlijetku, u diskusiji rezultata protumačeni su IR spektri sintetiziranih spojeva te pretpostavljen omjer liganda i metala pomoću metode termogravimetrijske analize.

2. Pikolinska kiselina

Vitamini su fiziološki djelotvorni organski spojevi koji su prijeko potrebni za život, a koje tijelo nije u stanju proizvesti samo, stoga ih se redovito mora unositi u organizam. Vitamini su potrebni svim živim bićima za razvoj, reprodukciju te očuvanje zdravlja budući da oni reguliraju kemijske procese u organizmu i posreduju u stvaranju masti, proteina, ugljikohidrata i energije. Jedna od mogućih podjela vitamina jest na vitamine topljive u vodi (što uključuje vitamine B kompleksa i vitamin C) i vitamine koji su topljivi u mastima (vitamine A, D, E i K).

Vitamini B kompleksa uključuju 8 vitamina, a jedan među njima je nijacin (vitamin B_3). Uz taj vitamin veže se izomer pikolinske kiseline (piridin-2-karboksilna kiselina), a njezina kemijska formula je $C_6H_5NO_2$.



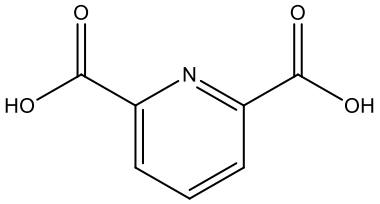
Slika 1. Izomeri nijacin (lijevo) i pikolinska kiselina (desno)

Pri sobnoj temperaturi pikolinska kiselina bijela je krutina koja je topljiva u vodi. Riječ je o bidentantnom ligandu koji uglavnom veže katione prijalaznih metala tvoreći pri tome neutralne, odnosno lipofilne komplekse. Upravo stoga pikolinska kiselina važni je prirodni kelacijski agens u ljudskom organizmu. U ljudskom organizmu ona se pojavljuje kao katabolit aminokiseline triptofan, a veće količine te kiseline također se mogu pronaći u majčinom mlijeku te gušterači [2]. Također, korisno je spomenuti i kromov(III) pikolinat, kemijske formule $CrPic_3$, popularni kompleks metala s pikolinskom kiselinom.

„Metalni kompleksi derivata pikolinske kiseline opisani su u brojnim znanstvenim radovima, a posebno su zanimljivi hidroksi- derivati pikolinske kiseline zbog njihove aktivnosti. Tako su do sada detaljno istraženi kompleksi kobalta i bakra sa 3- i 6-metilpikolinskom kiselinom, te kadmija, nikla i bakra sa 3-hidroksipikolinskom kiselinom [2, str. 6.].“

3. Dipikolinska kiselina

Dipikolinska kiselina (DPA) derivat je pikolinske kiseline. Njezina kemijska formula je $C_7H_5NO_4$, a poznata je i kao piridin-2,6-dikarboksilna kiselina. Sastavni je dio bakterijskih spora te glavni uzrok za njihovu otpornost na visoke temperature. Naime, u bakterijskim sporama dipikolinska kiselina kelatira s kalcijevim ionom u omjeru 1:1 čime nastaje kompleks koji za sebe veže vodu i pri tome dehidrira sporu. Posljednično, bakterijska spora postaje zaštićena od nepovoljnih vanjskih uvjeta. Uz to, dipikolinska kiselina poznata je i po stvaranju stabilnih kelata s metalnim ionima i oksometalnim kationima te može pokazati raznoliku koordinaciju funkcionirajući kao ligand. Naime, dipikolinska kiselina može djelovati kao zanimljiv ligand zahvaljujući svojoj sposobnosti da stvara jake kovalentne veze. Također, prostorna razdvojenost dviju karboksilnih skupina pričvršćenih na isti aromatski prsten može dovesti do dvije moguće strukture - polimerni lanac ili ciklo-oligomerna prstenasta struktura. Uz to, moguć je i utjecaj dušikovog atoma na koordinaciju. Naposljetku, dipikolinska kiselina može stabilizirati neobična oksidacijska stanja i formirati vodikove veze zahvaljujući svojim funkcionalnim skupinama[2, 3]. Dvostruki ili višestruki ligandi koji sadrže N-i/ili O-donore poput dipikolinske kiseline, obično se koriste za povezivanje atoma metala radi stvaranja visokodimenzionalnih struktura[6].



Slika 2. Dipikolinska kiselina

4. Nikal

Nikal (Ni) kemijski je element s pet stabilnih izotopa, atomskog broja 28, čija je relativna atomska masa 58,693. Uz željezo, nikal je moguće pronaći u većini meteorita te se stoga pretpostavlja da je on ujedino i jedan od glavnih sastojaka Zemljine jezgre. Godine 1751. švedski mineralog Axel Fredrik Cronstedt prvi ga je izolirao u elementarnom stanju. Srebrnkasto bijela boja, žilavost i teška taljivost, gustoća 8,9 g/cm³ i talište na 1455 °C samo su neka od njegovih obilježja. „Poput srodnoga mu željeza može se lako polirati do visokoga sjaja, kovati, zavarivati, valjati i izvlačiti u žicu, odlične je električne i toplinske provodnosti; slabo je feromagnetičan do 340 °C. Vrlo je otporan prema djelovanju lužina sve do 300 do 400 °C. S oksidirajućim kiselinama reagira vrlo brzo, u koncentriranoj dušičnoj kiselini postaje pasivan [4, pristupljeno 2.8.2017].“

4.1. Niklove slitine

Većina čistoga nikla koristi se u pripremi različitih slitina. Pri tome najveću i najvažniju skupinu slitina čine mnogobrojne vrste legiranog i nehrđajučeg čelika, prepoznatljivih po velikoj korozijskoj otpornosti i čvrstoći, a što nerijetko uključuje i otpornost i čvrstoću prema korozijski vrlo agresivnoj morskoj vodi [4]. Uz proizvodnju nehrđajućih i vatrootpornih čelika, nikal se također koristi za dobivanje različitih binarnih i višekomponentnih legura, karakterističnih po svojim antikorozivnim, vatrootpornim, termoelektričnim te magnetskim svojstvima [5].

Poznatije slitine nikla su one sa željezom (koje služe za izradbu magneta), s bakrom (koje sliže za kovanje novca i izradbu otpornika), s mjedi (primjerice novo srebro) i zlatom (tzv. bijelo zlato). Slitine nikla sa silicijem tvrde su i otporne prema sumpornoj kiselini, dok su niklove slitine s molibdenom otporne prema reducirajućim kiselinama [4].

4.2. Niklovi spojevi

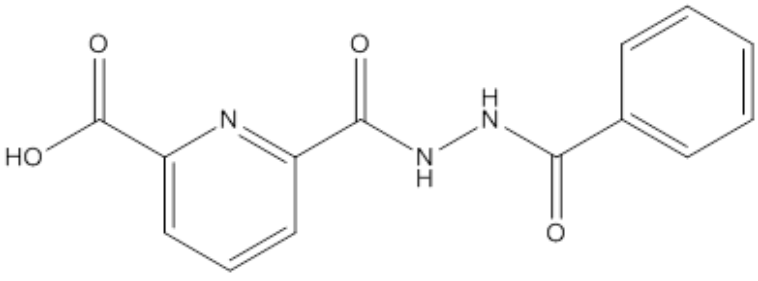
Nikal je u većini svojih spojeva dvovalentan, međutim on gradi i brojne kompleksne spojeve s koordinacijskim brojevima 4, 5 i 6 te kristalnom strukturom. Primjerice, niklov(II) oksid (NiO), moguće je dobiti žarenjem niklova(II) karbonata ili pak hidroksida u obliku zelenoga praha, a koji služi za izradu glazura i emajla, kao katalizator te za bojenje stakla. Uz to, može se i anodno oksidirati te se zato rabi u alkalijskim akumulatorima. Nasuprot njemu, niklov(II) klorid ($NiCl_2$), kristali su zlatnožute boje koji daju zelenu otopinu [4], a upotrebljava se kao katalizator, odnosno prenositelj klora u reakcijama gdje sudjeluje klor ili klorovodik. Slično $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ (niklov(II) nitrat) također je prepoznatljiv po zlatnožutim kristalima. Riječ je o jako higroskopnim kristalima dobro topljivim u vodi [5]. „Iz vodenih otopina kristaliziraju hidrati s dvije do devet molekula vode. Upotrebljava se kao katalizator i polazna sol u proizvodnji akumulatora [5].“ Još jedan niklov spoj također je i niklov(II) sulfat, odnosno $NiSO_4$. Taj spoj poznat je po žutim romboedarskim kristalima koji su, kao i niklov(II) nitrat, dobro topljivi u vodi. Iz vodenih otopina temperature do 31,5 °C ili pak stajanjem na zraku, nastat će smaragdnozelena nikalna galica kemijske formule $NiSO_4 \times 7H_2O$. Nikalna galica hidrat je koji stvara dvostruke soli poput schonita ili skupina NH_4, a upotrebljava se za dobivanje katalizatora u industriji proizvodnje akumulatora te za elektrolitično niklovanje drugih metala [5].

5. Eksperimentalni dio

U ovom završnom radu sintetizirani su kompleksi s niklom kao prijelaznim elementom, derivatom dipikolinske kiseline kao konstantnim ligandom te s pet različitih diamina kao drugim ligandom. Dobivenim uzorcima ispitana je različitost u fizikalnim te kemijskim svojstvima mijenjanjem diaminskog liganda.

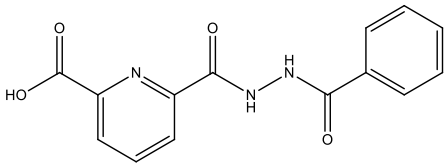
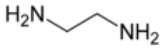
5.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva

L1 (Tablica 1) otopljen je u metanolu, MeOH te po potrebi je dokapavan dimetilformamid kako bi se poboljšala topljivost. Sadržaj se otapao uz miješanje i zagrijavanje u okrugloj tikvici. Metalna sol otapala se u metanolu te se polagano dokapavala u otopinu liganda L1 uz miješanje i zagrijavanje. Kao prijalazni metal koristio se niklov(II) klorid heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). Diaminski ligand se otapao u MeOH, a zatim se direktno dodavao u pripremljenu otopinu. Ukoliko otopina nije bistra, dodalo bi se nekoliko kapi otopine amonijaka, filtriralo kako bi se uklonile nečistoće te ostavilo kristalizirati. Kristalizirka je (potom) zatvorena parafilmom. Dobiveni uzorci ispitivali su se IR spektroskopijom te je napravljeno termogravimetrijsko mjerenje jednog uzorka.



Slika 3. Prikaz strukture 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil)pikolinske kiseline

Tablica 1. Popis liganada korištenih u sintezama

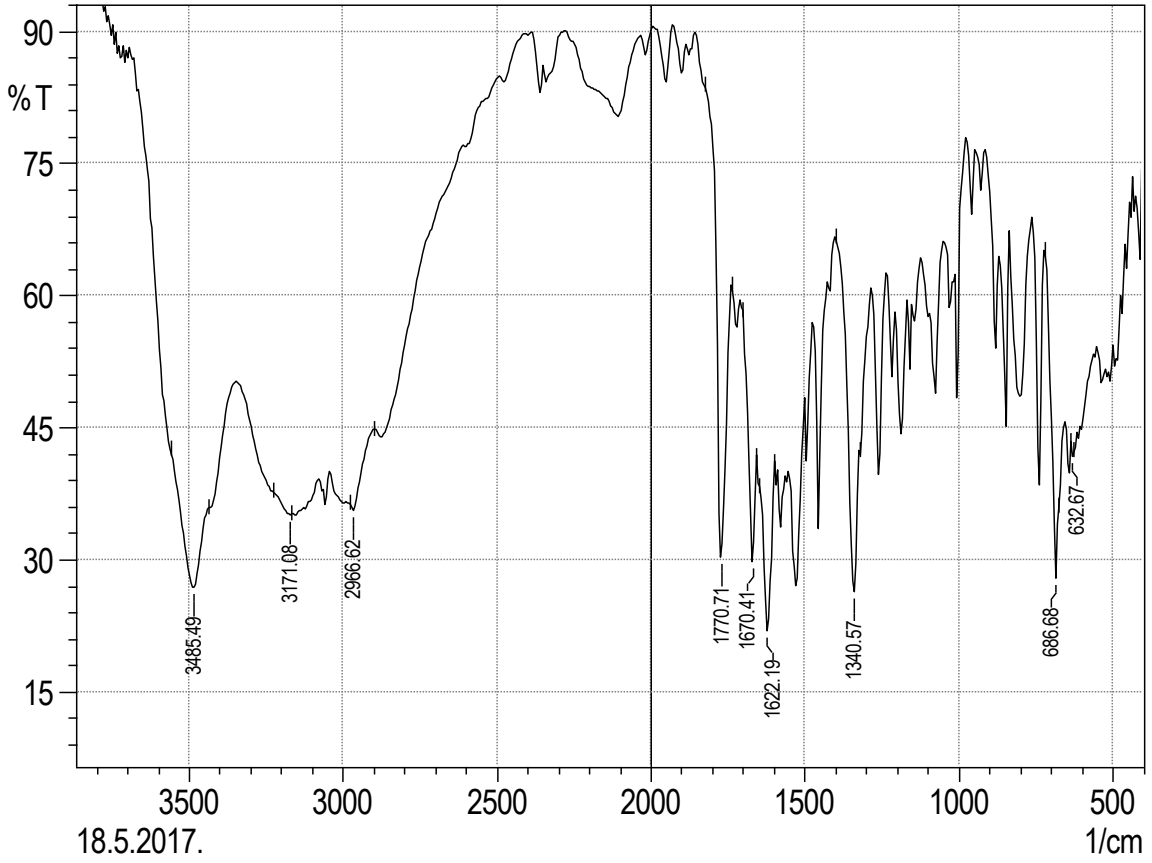
ŠIFRA SPOJA	NAZIV SPOJA	KEMIJSKA STRUKTURA	M_r	KEMIJSKA FORMULA	T_v/°C	T_t/°C
LIGAND L1						
L1	6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinska kiselina		285,25	$C_{14}H_{11}N_3O_4$	754	603
AMINI						
L2-1	1,2- diaminoetan		60,10	$C_2H_8N_2$	117,1	11,1
L2-2	1,3-diaminopropan		74,12	$C_3H_{10}N_2$	140,1	-12
L2-3	1,4-diaminobutan		88,15	$C_4H_{12}N_2$	158,6	27,5
L2-4	1,5-diamnopentan		102,18	$C_5H_{14}N_2$	179,1	11,83
L2-5	1,6-diaminoheksan		116,20	$C_6H_{16}N_2$	204,6	39

6. Rezultati i rasprava

Pripremljeno je 5 različitih uzoraka te će u radu biti prikazani po broju diaminskog liganda, IS-1, IS-2, IS-3, IS-4 i IS-5. Svih 5 je analizirano IR spektrom, dok je samo jedan uzorak izmjeren termogravimetrijski.

6.1. Analiza IR spektra liganda

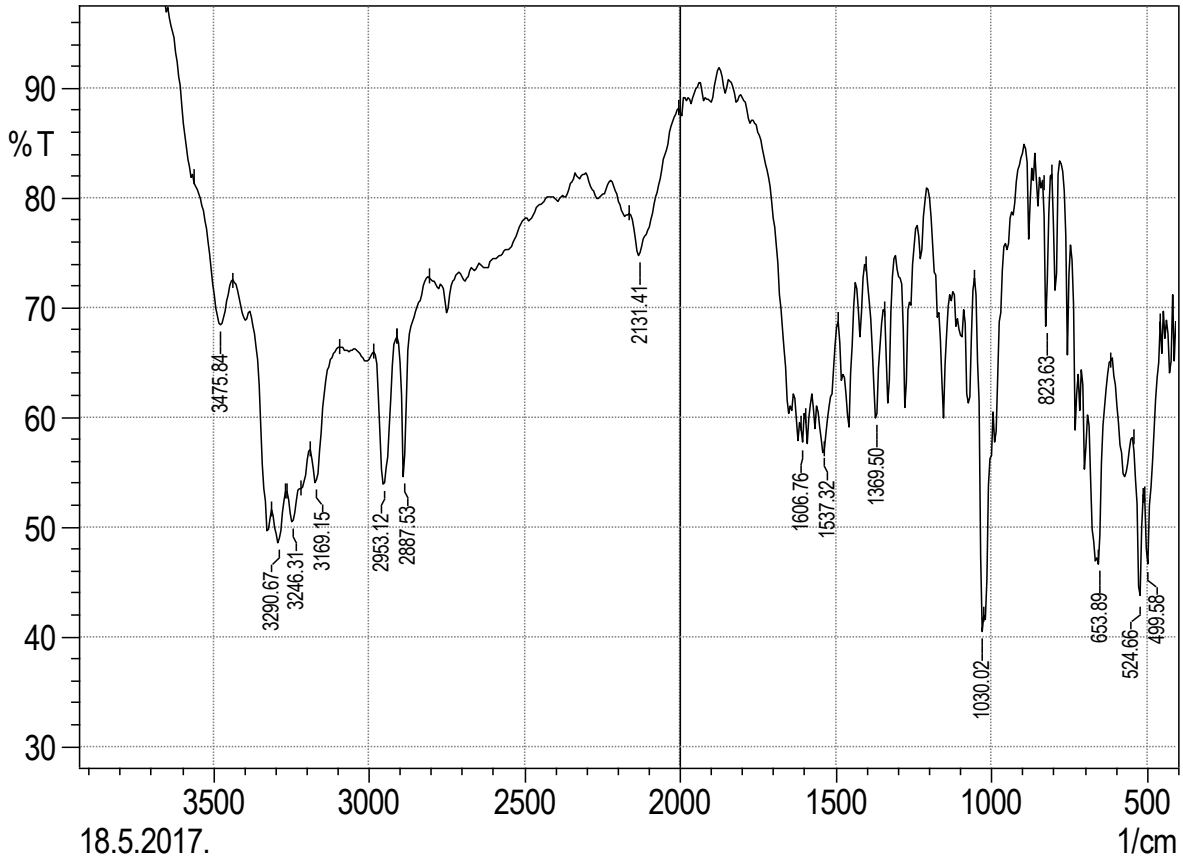
IR spektar liganda 1 korištenog u svim sintezama prikazan je na Slici 4. Detektirane su O-H i N-H skupine 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil)pikolinske kiseline pri 3485, 3171 i 2966 cm^{-1} . Izražena su istezanja pri 1770, 1670 te 1622 cm^{-1} koje ukazuju na prisutnost C=O skupina, pri 1350 cm^{-1} vidljivo je istezanje C-O skupine, dok između njih, od 1500-1350 cm^{-1} postoji C-N i C-C istezne vibracije. Pri kraju prikazane su vibracije piridinskog prstena, 686 i 632 cm^{-1} .



Slika 4. IR krivulja liganda 1

6.2. Analiza IR spektra spoja IS-1

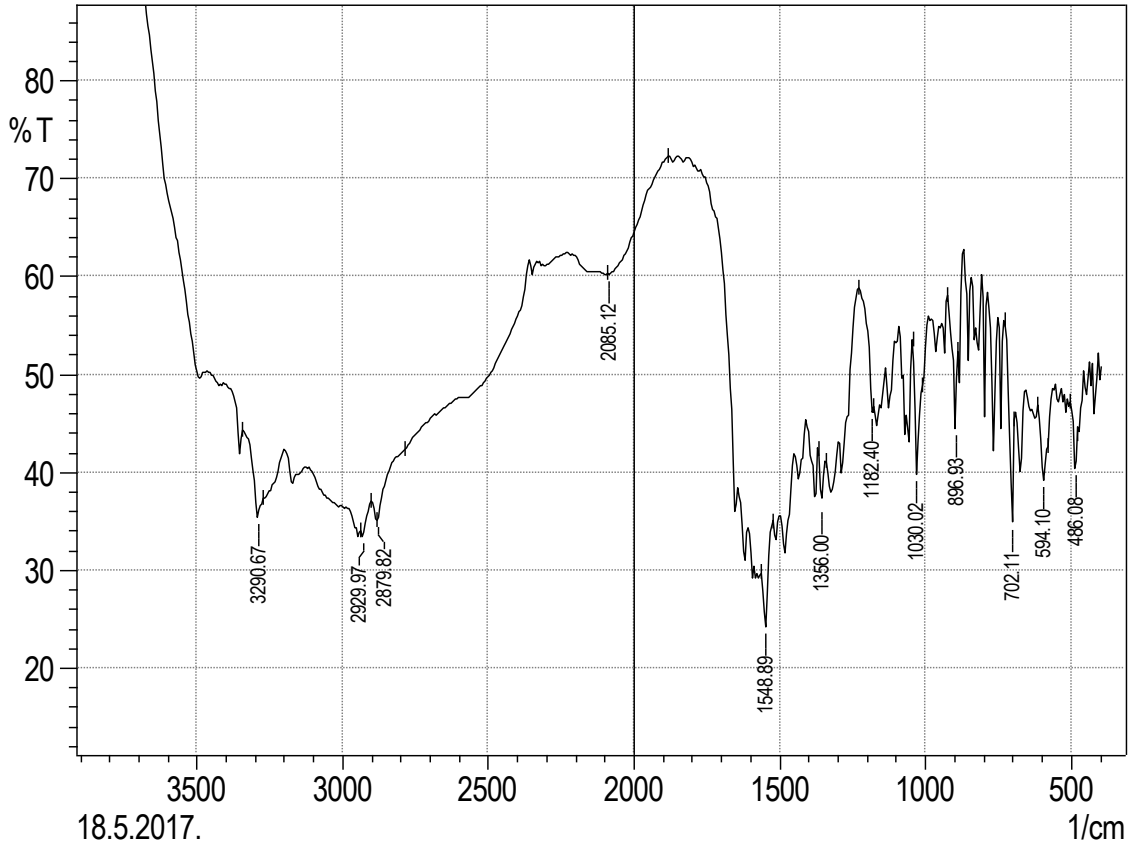
IR spektar spoja IS-1 prikazan je na Slici 5. Istezanja na lijevoj strani slike, od 3475-2887 cm^{-1}, ukazuju na prisutnost O-H i N-H skupina. Apsorpcijska vrpca pri 2131 cm^{-1} prikazuje alkilnu, C≡C vezu. Detektirane su vrpce pri 1573 te 1369 cm^{-1} kojima su vidljive C=O i C-O skupine, dok je pri 1030 cm^{-1} vidljiva amino skupina, C-N. Na desnoj strani IR spektra nalaze se Ni-O i Ni-N skupine izražene pri 653, 524 i 499 cm^{-1} .



Slika 5. IR krivulja kompleksnog spoja IS-1

6.3. Analiza IR spektra spoja IS-2

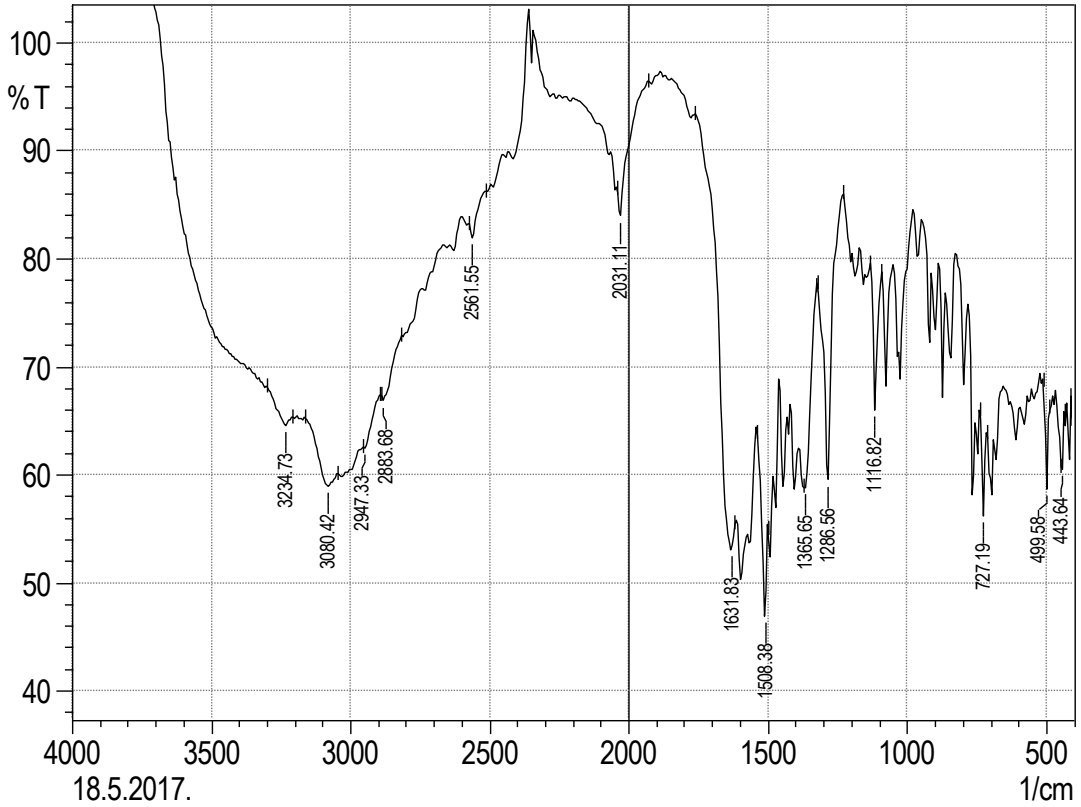
IR spektar spoja IS-2 prikazan je Slikom 6. Uspoređujući IR spektre IS-1 i IS-2 vidi se pomak svih veza prema nižim frekvencijama kao rezultat kisikovih i dušikovih atoma u koordinaciji na metalni ion. Pri 3290, 2929 i 2879 cm^{-1} uočljivo je istezanje O-H i N-H veza. C≡C veza prikazana je pri 2085 cm^{-1}. Istezanja pri 1548 i 1356 cm^{-1} prikazuju C-O i C=O veze, a istezanja pri 1030 i 896 cm^{-1} daju prikaz C-N, C-C, C-H skupina. Prisutnost 594 i 486 cm^{-1} vibracijskih vrpca rezulltat su Ni-O i Ni-N skupina.



Slika 6. IR krivulja kompleksnog spoja IS-2

6.4. Analliza IR spektra spoja IS-3

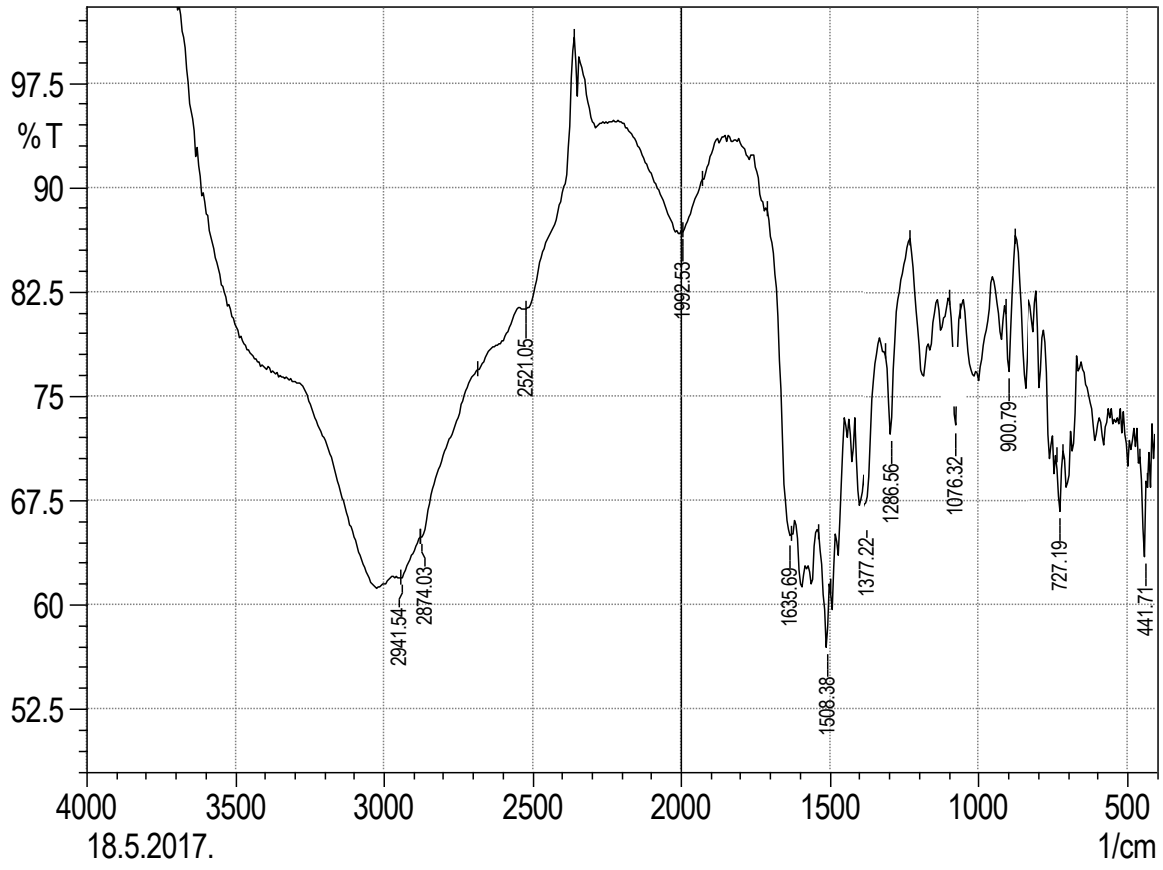
IR spektar spoja IS-3 prikazan je na Slici 7. Vibracijska istezanja pomaknuta su prema nižim frekvencijama od onih u IR spektru IS-2 uzorka. Široka vrpca pri 3234-2883 cm^{-1} ukazuje na prisutnost kristalne vode koja prekriva prisutnost N-H i O-H veza. Izražena vrpca pri 2031 rezultat je C≡C skupina. C-O i C=O veze pripadaju vibracijama pri 1650-1360 cm^{-1} , dok su pri 1286 i 1116 cm^{-1} uočene oštre krivulje C-N skupina. Na kraju IR krivulje spoja IS-3 može se primijetiti istezanje pri 727 cm^{-1} zbog prisutnost Ni-O veza te pri 499 i 443 cm^{-1} zbog prisutnosti Ni-N veza.



Slika 7. IR krivulja kompleksnog spoja IS-3

6.5. Analiza IR spektra spoja IS-4

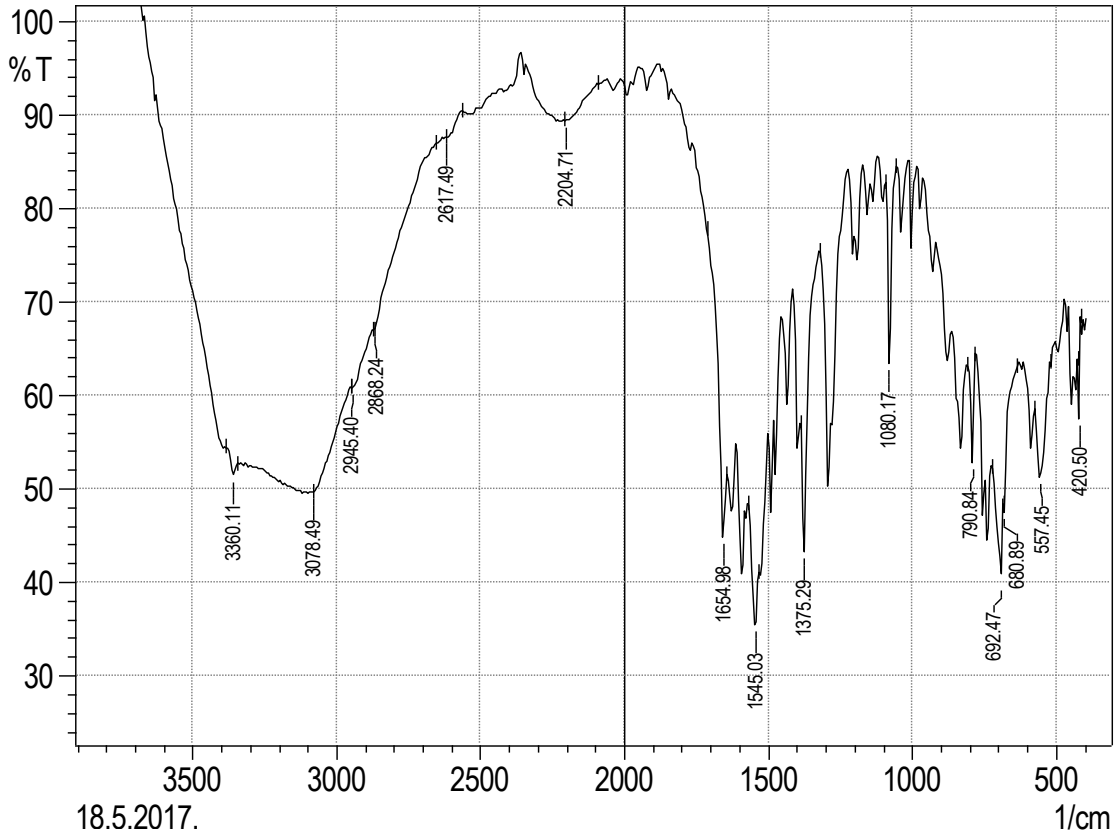
IR spektar spoja IS-4 prikazan je Slikom 8. Široka vrpca s maksimumom pri 2941 cm^{-1} govori o prisutnosti kristalne vode koja prekriva N-H i O-H veze. Za razliku od prijašnjih IR krivulja, veze su pomaknute pri nižim frekvencijama. 1992 cm^{-1} istezanje prikazuje alkine, C≡C. Vibracijska istezanja pri 1635, 1508 i 1377 cm^{-1} rezultat su C-O i C=O veza, za razliku od aminskih skupina koje su pri 1076 cm^{-1} . Ni-O skupina vibracijskog je istezanja pri 727 cm^{-1} , a Ni-N pri 441 cm^{-1} .



Slika 8. IR krivulja kompleksnog spoja IS-4

6.6. Analiza IR spektra spoja IS-5

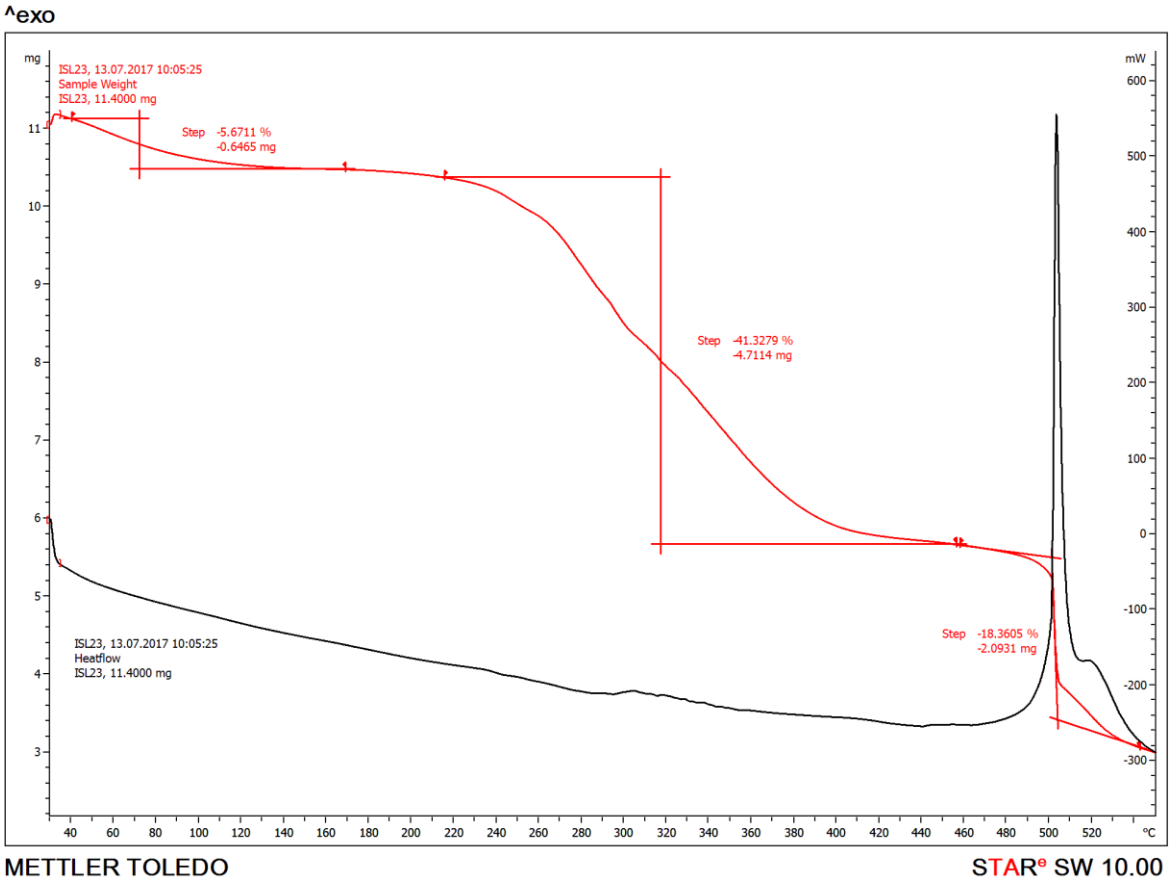
IR spektar spoja IS-5 prikazan je na Slici 9. Kristalna voda skriva prisutnost N-H i O-H veza pri 3360-3078 cm^{-1}. Pri 2204 cm^{-1} prikazano je istezanje alkina, C≡C. Apsorpcijske vrpce pri 1654, 1545 i 1375 cm^{-1} pripadaju C-O i C=O skupinama, dok apsorpcijska vrpca pri 1080 cm^{-1} pripada aminima (C-N). Pojava dviju vrpci slabijeg intenziteta pri 692 cm^{-1} i 420 cm^{-1} opisuje istezne nikal-dušik (Ni–N) i nikal-kisik (Ni–O) vibracije.



Slika 9. IR krivulja kompleksnog spoja IS-5

6.7. Termogravimetrijska mjerenja

Korištena je termalna dekompozicija kompleksnog spoja kako bi se dobio bolji uvid u koordinacijsku strukturu spoja. Slika 10. pokazuje TG krivulju spoja IS-3.



Slika 10. TG krivulja kompleksnog spoja IS-3

Pretpostavljena formula uzorka IS-3 je [Ni($C_{14}H_9N_3O_4$)×H_2O]. TG krivulja kompleksnog spoja IS-3 prikazuje termički raspad u 3 koraka. U prvom koraku izlazi kristalno vezana voda (w_{teor}(H_2O, kompleks) = 5,67 %, w_{exp}(H_2O, kompleks) = 5 %). U drugom koraku pretpostavlja se da je došlo do izlaska L2 (koji se vjerojatno nije niti vezao u kompleks, ali je zaostao u uzorku), a u zadnjem koraku dolazi do pirolize L1 pri čemu zaostaje niklov oksid. Prema rezultatima TGA izračunat je maseni udio nikla u spoju (w_{exp}(Ni, kompleks) = 27,22 %) te se razlikuje od teorijskog udio nikla u spoju prema pretpostavljenoj formuli (w_{teor}(Ni, kompleks) = 16,31 %). Egzoterm DSC krivulje ima maksimum pri 500°C.

Račun (kompleks: $[Ni(C_{14}H_9N_3O_4)\times H_2O]$, Mr=359,933)

m(početna, 1.)= 11,4 mg

m(2, 1.korak) = 10,7535 mg

m(3, 2.korak) = 6,0421 mg

m(NiO) = 3,949 mg

U prvom koraku dolazi do gubitka H_2O- eksperimentalno= 5, 6711 %

Teorijski gubitak $H_2O \rightarrow w_{teor}(H_2O, kompleks) = 5\%$

$w_{teor}(Ni, kompleks) = Mr(Ni) / Mr(kompleks) = 58,71 / 359,933 \cdot 100 = 16,311\%$

Gravimetrijski faktor, $GF = Mr(Ni)/ Mr(NiO) = 58,71 / 74,71 = 0,7858$

$m (Ni,NiO) = GF \cdot m(NiO) = 3,1031$ mg

$m_{exp}(Ni, kompleks) = m (Ni\ u\ NiO) / m(početna, 1.) = 3,1031$ mg / 11,40 mg = 27, 22 %

Dobiveni podatak izračunat pomoću TG krivulje kompleksnog spoja IS-3 se razlikuje od teorijskog udjela prema pretpostavljenoj formuli te se može zaključiti da nije došlo do vezanja s diaminom.

7. Zaključak

U radu je prikazana priprava i identifikacija kompleksnih spojeva nikla s derivatima dipikolinske kiseline i diaminskim ligandima. Kako bi se utvrdila njihova fizikalna i kemijska svojstva provedeno je pet različitih pokusa. Svaki od uzoraka sadržavao je 6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinsku kiselinu kao prvi ligand, niklov(II) klorid heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) te pet različitih diaminskih liganada koji su se prethodno otapali u MeOH, a zatim se direktno dodavali u pripremljenu otopinu. Svih pet sintetiziranih spojeva ispitivani su pomoću FTIR spektroskopije, a jedan uzorak metodom termogravimetrijske analize. Za razliku od IR krivulje liganda 1, kod IR krivulja ostalih spojeva vidimo pomak svih veza prema nižim frekvencijama kao rezultat kelatnog vezanja nikla na deprotonirani ligand. Provedenim pokusima utvrđeno je kako su derivati dipikolinske kiseline svetran donor N-O, sposobni za stvaranje stabilnih kelata, uz to, pokazuju različite načine koordiniranja kao što su bidentati, tridentati, meridijani ili premošćivanja.

[1] V. Kovačević, Prevencijom do zdravlja: Vitamini i minerali-zdravlje za 21. stoljeće. Dostupno na: http://www.dietpharm.hr/upload/casopisi/dietpharm-casopis-2015_94846.pdf (2.8.2017)

[2] D.Rakarić, Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva prijelaznih metala prvog reda s miješanim ligandima, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2016.

[3] S. Khan i sur., Synthesis and characterization of transition metal 2,6-pyridinedicarboxylic acid derivatives, interactions of Cu(II) and Ni(II) complexes with DNA in vitro, Spectrochimica Acta Part A 72 (2009), 421–428.

[4] Enciklopedija.hr, Nikal. Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=43762 (2.8.2017)

[5] Periodni Sustav Elemenata, Nikal, Ni. Dostupno na: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/spojevi.html (2.8.2017)

[6] Hossein Eshtiagh-Hosseini i sur., Diversity in coordination behavior of dipicolinic acid with lead(II), calcium(II), and nickel(II) in the presence of pyrazine and 2-amino-4-methylpyridine spacers in construction of three supramolecular architectures, Journal of Molecular Structure 973 (2010) 180–189