# Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva vanadija s miješanim ligandima

**Lovrić, Josipa**

**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:182:666913

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Josipa Lovrić

# Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva vanadija s miješanim ligandima

(Synthesis and identification of vanadium complex compounds with mixed ligands)

## ZAVRŠNI RAD

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

Osijek, 2017.

**Sažetak**

Predmet istraživanja ovog rada je priprava i određivanje fizikalno-kemijskih svojstava kompleksnih spojeva vanadija s derivatom dipikolinske kiseline i s diaminskom skupinom kao ligandom. Priprava kompleksnih spojeva izvedena je na povišenoj temperaturi uz metanol kao otapalo. Očekivane su strukture za 2 kompleksna spoja: VL1, $VO_2(C_{14}H_9N_3O_4)$ i VL1L2, $[VO(C_{14}H_9N_3O_4)(HNC_6H_{12}NH_2)]xH_2O$. Infracrvena spektroskopija i termogravimetrijska analiza korištene su za karakterizaciju reakcijskih produkata. Kompleksni spojevi vanadija i derivata dipikolinske kiseline su posebno istaknuti zbog svojih inzulinomimetičkih svojstava[1].

**Ključne riječi**: kompleksni spojevi, vanadij, dipikolinska kiselina, diamini, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza

**Abstract**

The research subject of this thesis is the preparation and determination of physical and chemical properties of complex compounds of vanadium with dipicolinic acid derivative and diamine types as ligand. The preparation of complex compounds was performed at heated temperature using methanol as a solvent. The expected structures of the two coordination compounds: VL1, $VO_2(C_{14}H_9N_3O_4)$ i VL1L2, $[VO(C_{14}H_9N_3O_4)(HNC_6H_{12}NH_2)]xH_2O$. Infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were used to characterize reaction products. The coordination compounds of vanadium with dipicolinic acid derivative are especially feature for theirs insulin-mimetic properties[1].

**Keywords**: complex compounds, vanadium, dipicolinic acid, diamines, IR spectroscopy , thermogravimetric analysis

# SADRŽAJ

1. UVOD ..... 1

2. LITERATURNI DIO ..... 2

2.1. Vanadij ..... 2

2.2. Pikolinska kiselina i derivati ..... 2

2.3. Instrumentalne metode ..... 4

2.3.1. IR spektroskopija ..... 4

2.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) ..... 5

3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 6

3.1. Postupak priprave metalne soli ..... 6

3.2. Postupak priprave kompleksnih spojeva ..... 7

3.2.1. Sinteza kompleksnog spoja VL1 ..... 8

3.2.2. Sinteza kompleksnog spoja VL1L2 ..... 8

4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 9

4.1. Analiza IR spektra spoja VL1 ..... 9

4.2. Analiza IR spektra spoja VL1L2 ..... 11

4.3. Termogravimetrijska analiza kompleksa VL1L2 ..... 12

5. ZAKLJUČAK ..... 14

6. POPIS LITERATURE ..... 15

# 1. UVOD

Dijabetes (šećerna bolest) je poremećaj karakteriziran povišenom razinom šećera u krvi. To je kronična bolest i nastaje kada gušterača ne proizvodi dovoljno inzulina ili kada tijelo ne može učinkovito upotrijebiti proizvedeni inzulin, tj. hormon koji omogućuje stanicama preuzimanje glukoze iz krvi i njezinu pretvorbu u energiju[1].

Postoje dvije glavne kategorije dijabetesa: dijabetes tip 1 i dijabetes tip 2.

Dijabetes tip 1 nastaje kada gušterača ne proizvodi dovoljno inzulina ili ga uopće ne proizvodi. Najčešće se javlja u ranijoj dobi (djetinjstvo, adolescencija). Kod dijabetesa tipa 2 ili adultnog tipa, β stanice gušterače proizvode inzulin, ali ga tijelo pravilno ne iskorištava i razina šećera u krvi raste[2].

Približno 90% oboljelih od dijabetesa boluje od adultnog tipa (dijabetes tip 2) i koriste se lijekovima na bazi dipikolinskih kompleksa[2]. Iako se u tijelu nalazi u tragovima, nedostatak vanadija koči proizvodnju i apsorpciju inzulina. Bez minerala vanadija, šećer iz krvi ne može se transportirati do stanica[3]. Priprava i karakterizacija vanadijevih spojeva s inzulinomimetičkim svojstvima važna je za ispitivanje aktivnosti tih spojeva.

Cilj ovog rada je priprema 2 kompleksna spoja derivata dipikolinske kiseline s prijelaznim metalom vanadijem i diaminom u svrhu ispitivanja njihove strukture. Nakon sinteza, spojevima je korištenjem FTIR spektroskopije i TG analize predložena struktura.

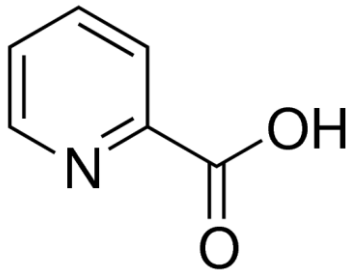
# 2. LITERATURNI DIO

## 2.1. Vanadij

Vanadij, V, je kemijski element koji je otkriven 1801. godine. Dobio je ime po skandinavskoj božici ljepote Vanadis zbog obojenosti njegovih spojeva[4]. Poznata su dva prirodna izotopa vanadija: $^{50}$V(0,25%) i $^{51}$V(99,75%). Vanadij je srebrnobijeli metal koji je na zraku stabilan, a na povišenim temperaturama oksidira. U prirodi se pojavljuje u rudama, a koristi se i u legurama s drugim metalima. Čisti vanadij može se dobiti iz pentoksida redukcijom kalcijem ili aluminijem. Metalni vanadij nema veliku tehničku važnost, pa se najviše vanadija dobiva preradom željeznih ruda, i to u obliku ferovanadija (slitine željeza s najmanje 50% vanadija)[5]. Vanadij tvori spojeve s oksidacijskim stanjima -1, 0, +1, +2, +3, +4 i +5. Svi su karakteristično obojeni, a oni s nižim oksidacijskim brojem jaka su redukcijska sredstva. Spojevi oksidacijskog broja +5 uglavnom su kovalentni, dok su vanadijevi (IV) spojevi ionskog karaktera zbog stabilnog $[VO]^+$ iona koji ima kubičnu piramidalnu koordinaciju[6]. Vanadij je biološki važan mikroelement za život čovjeka i drugih sisavaca. Može biti esencijalan u malim količinama u tijelu, a može biti toksičan u visokim dozama. Istraživanja su pokazala da vanadij može biti koristan u kontroliranju šećera u krvi i osjetljivosti na inzulin kod dijabetesa tip 2. Tijelo apsorbira samo 5% vanadija iz hrane, a najbolji izvori su gljive, školjke, pivo, vino, peršin, žitarice i zaslađena pića[7]. U prosječnom ljudskom organizmu ima oko 100 do 200 mikrograma vanadija, a najviše ga nalazimo u krvi, masnim tkivima te kostima. Ima ulogu u metabolizmu šećera, masti i kolesterola[8].

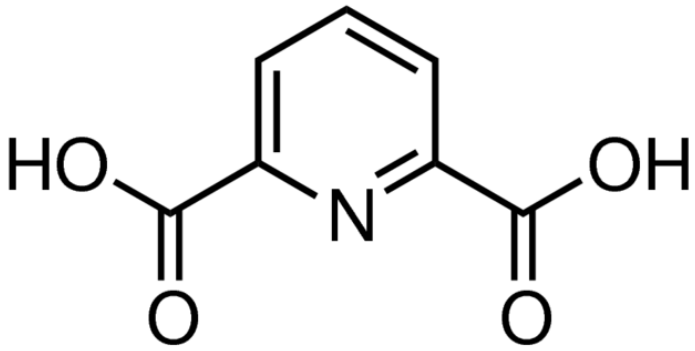
## 2.2. Pikolinska kiselina i derivati

Pikolinska kiselina (piridin-2-karboksilna kiselina) (*Slika 1.*) izomer je vitamina $B_3$ kemijske formule $C_6H_5NO_2$. Na sobnoj temperaturi je bijela krutina topljiva u vodi[2]. Pikolinska kiselina je u tijelu glavni prirodni kelator. S kationima metala tvori neutralne komplekse. U tijelu se proizvodi iz aminokiseline triptofan u jetri i bubrezima, a transportira se do gušterače[9].




*Slika 1*. Pikolinska kiselina (piridin-2-karboksilna kiselina)[10]

Jedan od derivata pikolinske kiseline je dipikolinska kiselina (piridin-2,6-dikaroksilna kiselina) (*Slika 2*.). Dipikolinska kiselina je jedinstveni spoj koji se nalazi u endosporama bakterija roda Bacilius i Clostridium, te je također produkt i izlučevina određenih plijesni kao što je Penicilium i nekoliko entemopatogenih gljiva. Dipikolinska kiselina i njezini derivati pokazuju različite biološke aktivnosti uključujući značajna antimikrobna i antioksidativna svojstva. Kao snažan kompleksirajući ligand, dipikolinska kiselina je moćan metalni kelator i može djelovati kao višestruki ligand[11]. Poznata je po stvaranju stabilnih kelata s metalnim ionima i oksometalnim kationima. Dipikolinsku kiselinu stabiliziraju neobična oksidacijska stanja i može stvarati vodikove veze zbog funkcionalnih skupina[12].




Slika 2. Dipikolinska kiselina (piridin-2,6-karboksilna kiselina)[13]

## 2.3. Instrumentalne metode

### 2.3.1. IR spektroskopija

Infracrveno (IR) zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 0.7 do 500μm. Područje infracrvenog zračenja podijeljeno je na tri dijela: blisko, srednje i daleko (*Tablica 1.*)[14].

*Tablica 1.* Područja infracrvenog zračenja

| | | |
|---|---|---|
| **blisko** | **0.7μm – 2.8μm** | **14000cm$^{-1}$ – 3600cm$^{-1}$** |
| **srednje** | **2.8μm – 50μm** | **3600cm$^{-1}$ – 200cm$^{-1}$** |
| **daleko** | **50μm – 500μm** | **200cm$^{-1}$ – 20cm$^{-1}$** |

Srednje područje infracrvenog zračenja je područje u kojemu se nalaze vibracijsko-rotacijske promjene većine molekula, pa je to područje od značajne važnosti.

IR spektroskopija otkrivena je 1950-ih godina, a kao analitička metoda počela se koristiti 1960-ih godina. To je jedna od najčešće korištenih spektroskopskih tehnika koja se uglavnom koristi u određivanju struktura spojeva i njihova prepoznavanja. Kemijski spojevi imaju različita svojstva zbog prisutnosti različitih funkcionalnih skupina. Različita funkcionalna skupina apsorbira različitu frekvenciju IR zračenja. Svaka molekula ima svojstven spektar koji se često naziva otisak prsta (*fingerprint*)[15].

Apsorpcije u infracrvenom području odgovaraju promjenama u vibracijskim i rotacijskim razinama unutar molekule. Molekula može apsorbirati infracrveno zračenje ako u trenutku apsorpcije postoji promjena dipolnog momenta, dok kod molekula koje imaju simetričnu raspodjelu naboja, ne dolazi do apsorpcije. Molekule vibriraju na dva načina: vibracijama istezanja i savijanja. Vibracije istezanja mogu biti simetrične i asimetrične, a vibracije savijanja dijele se na savijanje u ravnini (njihanje) i izvan nje (mahanje)[2].

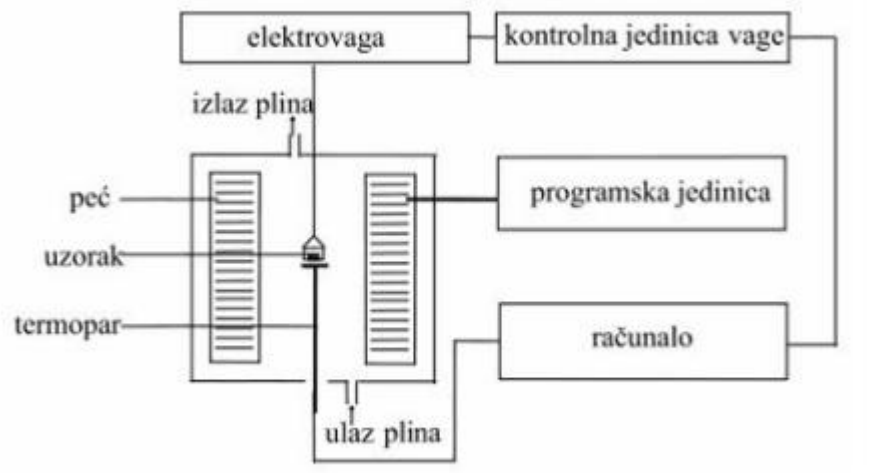
Najčešće korišteni uređaji u IR spektroskopiji su disperzivni IR spektrometar i FTIR spektrometar (Fourier Transform Infrared). Disperzivni infracrveni spektrometar sastoji se od izvora zračenja, monokromatora i detektora. Detektor proizvod električni signal i rezultira odzivom snimača. Disperzivni infracrveni spektrometar ima mnoga ograničenja što rezultira sporom brzinom i niskom osjetljivošću. Prednost FTIR spektrometra je ta što je on sposoban upravljati svim frekvencijama istodobno s visokim

protokom, čime se smanjuje vrijeme potrebno za analizu. Za razliku od monokromatora u disperzivnom spektrometru, FTIR spektrometar koristi interferometar. Žičani razdjelnik unutar interferometra dijeli infracrvenu zraku u dvije zrake[16].

Infracrvena spektroskopija je sposobna analizirati uzorke u bilo kojoj fazi (kruta, tekuća, plinovita)[16]. Kruti uzorak miješa se s kalijevim bromidom, tekući se uzorci nanose između optičkih pločica u nevodenim otapalima, a plinoviti se stavljaju u plinske kivete[2].

### 2.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera te podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature[17]. Koristi se za identifikaciju i karakterizaciju materijala, određivanje termalne stabilnosti te za određivanje organskog ili anorganskog udjela u uzorku. Instrument (*Slika 3.*) za takva mjerenja mora imati preciznu vagu, koja je uklopljena u držač uzorka i programabilnu peć. Zagrijavanje uzorka provodi se u atmosferi inertnog plina (npr. dušika) ili u atmosferi kisika koja pogoduje pirolizi spoja i nastanku oksida. Na temelju mase metalnog oksida, s obzirom na njegov gravimetrijski faktor, može se izračunati udio metala u kompleksu[2].

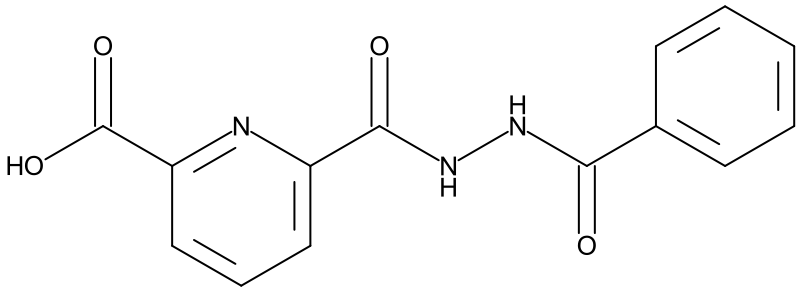



Slika 3. Shema TGA instrumenta[17]

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu pripremljeni su kompleksi prijelaznog metala vanadija s derivatom dipikolinske kiseline kao konstantnim ligandom i vrstom diaminskog liganda te dobivenim spojevima odrediti strukturu.

Derivat dipikolinske kiseline, 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil)pikolinska kiselina (*Slika 4.*), je polidentatni *O, N* ligand, $L_1$. Pri sobnoj temperaturi je prah žućkastobijele boje koja je dobro topljiva u većini organskih otapala[2].




*Slika 4.* 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil)pikolinska kiselina

## 3.1. Postupak priprave metalne soli

U *Tablici 2.* prikazan je popis korištenih kemikalija za sintezu metalne soli, bis(pentan-2,4-dionato) oksovanadija(IV). Sinteza se provodi u okrugloj tikvici s povratnim hladilom. Reakcijska smjesa se zagrijava dok se boja otopine iz zelene ne promjeni u modru[18].

*Tablica 2.* Popis kemikalija korištenih u sintezi metalne soli

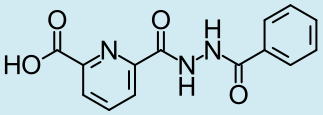
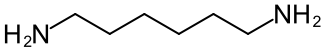
| NAZIV SPOJA | Mr | KEMIJSKA FORMULA |
|---|---|---|
| konc. sumporna kiselina | 98.086 | $H_2SO_4$ |
| voda | 18.016 | $H_2O$ |
| etanol | 46.068 | $C_2H_5OH$ |
| vanadijev(V) oksid | 181.88 | $V_2O_5$ |
| acetilaceton | 100.114 | $C_5H_8O_2$ |
| natrijev karbonat | 105.99 | $Na_2CO_3$ |

U okrugloj tikvici oprezno se pomiješaju koncentrirana sumporna kiselina (1 $cm^3$) i voda (1 $cm^3$). U tu otopinu doda se etanol (2.5 $cm^3$) i vanadijev(V) oksid (0.5 g). Tako priređena smjesa zagrijava se u okrugloj tikvici uz povratno hladilo 1-2 sata. Sadržaj tikvice se zatim ohladi na sobnu temperaturu, otopina oddekantira u čašu te se doda acetilaceton (1.5 $cm^3$). Reakcijska smjesa pokazuje kiselu reakciju te se neutralizira opreznim dodavanjem 10%-tne otopine natrijeva karbonata, $Na_2CO_3$. Nastali kristalni produkt zelene boje odfiltrira se preko Büchnerova lijevka, ispere s hladnom vodom i suši na zraku[18]. Izolirani produkt se zatim koristi u sintezi kompleksa prijelaznog metala vanadija s derivatom dipikolinske kiseline kao konstantnim ligandom i vrstom diaminskog liganda.

## 3.2. Postupak priprave kompleksnih spojeva

U *Tablici 3.* prikazan je popis liganada korištenih u sintezama. Derivat dipikolinske kiseline (ligand $L_1$) otopljen je u metanolu uz miješanje i zagrijavanje. Za poboljšanje topljivosti liganda $L_1$ u metanolu, dodana je jedna kap dimetilformamida, DMF. Metalna sol otopljena je u metanolu, a zatim je dobivena otopina polagano dokapavana u otopinu liganda $L_1$ uz miješanje i zagrijavanje. Diaminski ligand, prethodno otopljen u metanolu, dodan je direktno u priređenu otopinu.

*Tablica 3*. Popis liganada korištenih u sintezama

| **ŠIFRA SPOJA** | **NAZIV SPOJA** | **KEMIJSKA STRUKTURA** | **$M_r$** | **KEMIJSKA FORMULA** | **$T_v$/˚C** | **$T_t$/˚C** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L1 | 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil)pikolinska kiselina |  | 285.25 | $C_{14}H_{11}N_3O_4$ | 754 | 603 |
| L2 | 1,6-diaminoheksan |  | 116.20 | $C_6H_{12}N_2$ | 204.6 | 39 |

Nastala otopina prenosi se u kristalizirku koja se zatvori parafilmom te se ostavi u digestoru radi daljnje kristalizacije. Ako nastane talog nakon dodavanja DMF-a, tada je potrebno profiltrirati otopinu preko običnog lijevka.

### 3.2.1. Sinteza kompleksnog spoja VL1

Ligand $L_1$, mase 50 mg (0.2 mmol) otopljen je u 4 mL metanola uz dodatak 1 kapi dimetilformamida i zagrijavati (do 60˚C). Nastaje bistra žuta otopina. Metalna sol bis(pentan-2,4-dionato) oksovanadij(IV) mase 53 mg (0.2 mmol) otopljena je u 2 mL metanola. Metalna sol se odmah otapa pri čemu nastaje zelena otopina koju se dokapava u otopinu liganda $L_1$. Dobivena otopina je zeleno-smeđe boje. Nakon stajanja, iz matičnice se izlučuju smeđi kristali.

### 3.2.2. Sinteza kompleksnog spoja VL1L2

Otopljeno je 50 mg liganda $L_1$ u 4 mL metanola uz miješanje i zagrijavanje. Nakon dodatka dimetilformamida (1 kap) za poboljšanje topljivosti, nastaje bistra žuta otopina. Zeleni kristali bis(pentan-2,4-dionato) oksovanadija(IV) otopljeni su u 2 mL metanola. Priređena otopina dokapavana je u otopinu liganda $L_1$. Kruti 1,6-diaminoheksan (23.24 mg, 0.2 mmol) otopljen je u 1 mL metanola. Nakon dodatka diaminskog liganda nastaje narančasto-smeđa otopina iz koje se stajanjem izlučuju žućkastosmeđi kristali.

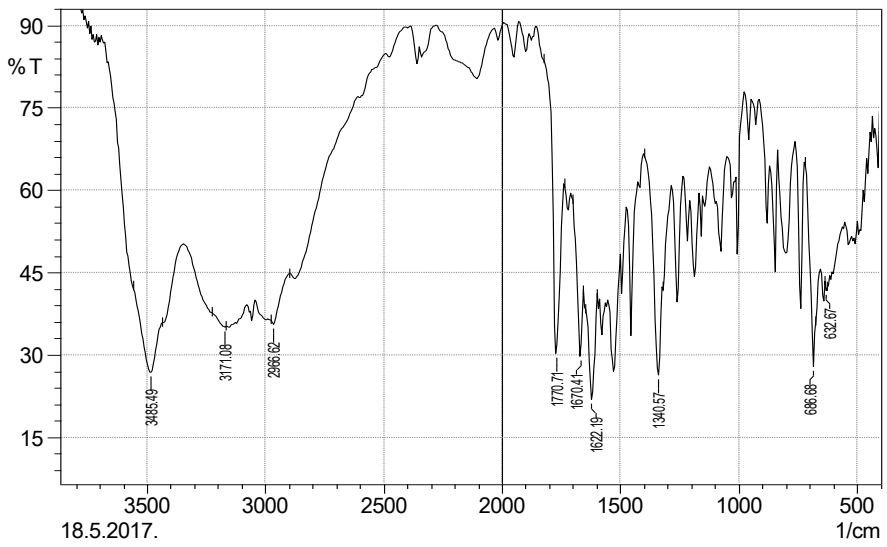
# 4. REZULTATI I RASPRAVA

Izvedene su 2 sinteze koje su dale rezultat u obliku kristala. Na temelju FTIR i TG analize, pretpostavljene su strukture kompleksa.

## 4.1. Analiza IR spektra spoja VL1

Usporedbom IR spektra nekoordiniranog liganda (*Slika 5.*) i odgovarajućeg kompleksa vidljive su promjene u pomacima apsorpcijskih vrpci koje nastaju nakon vezanja liganda za metalni atom.

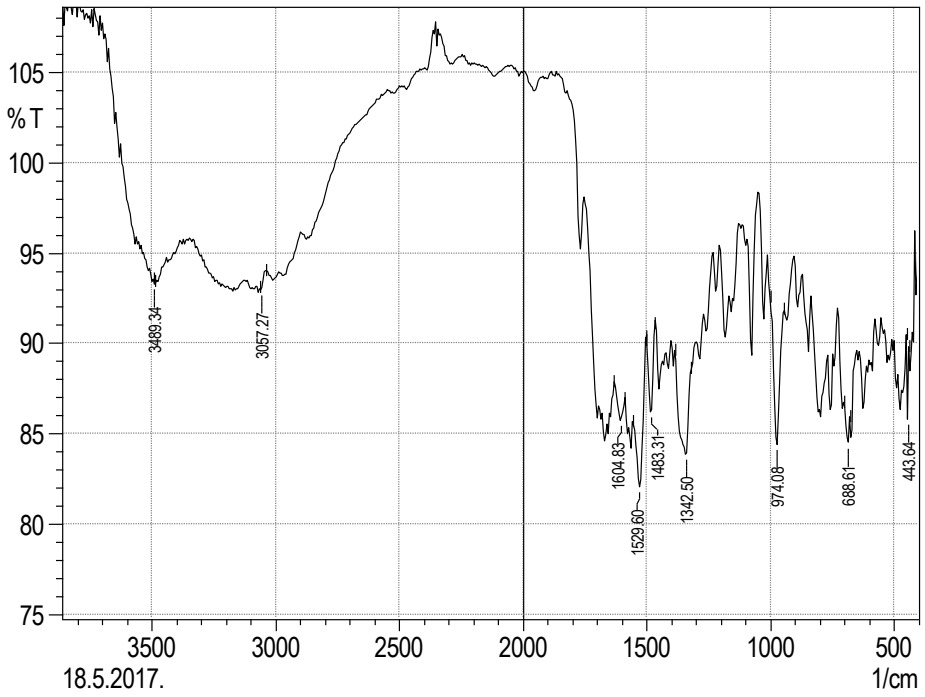
Oštri vrh apsorpcijske vrpce pri 3485 $cm^{-1}$ ukazuje na prisutnost slobodne hidroksidne skupine iza koje slijede vrpce istezanja N-H skupine (3171-2966 $cm^{-1}$). Tri vrpce detektirane pri 1770, 1670 i 1622 $cm^{-1}$ ukazuju na istezanja C=O veza. Apsorpcijska vrpca pri 1340 $cm^{-1}$ ukazuje na istezanje C-O veze. Opažene vrpce srednjeg intenziteta između 1500 i 1350 $cm^{-1}$ opisuju C-N i C-C istezanja. Apsorpcijski maksimumi pri 686 i 632 $cm^{-1}$ upućuju na deformacijske vibracije piridinskog prstena, a položaj tih vibracija ukazuje na meta disupstituciju piridinskog prstena[2].




*Slika 5*. IR spektar liganda $L_1$

IR spektar vanadijeva kompleksa VL1 prikazan je na *Slici 6.* U usporedbi IR spektra kompleksa VL1 s IR spektrom nekoordiniranog liganda vidljivi su pomaci

apsorpcijskih vrpci što se može interpretirati kao razultat sudjelovanja kisikovih i dušikovih atoma u koordinaciji na metalni ion. Vrh apsorpcijskog maksimuma pri 3489 $cm^{-1}$ također ukazuje na prisutnost slobodne hidroksilne skupine koja je prekrivena s vrpcom istezanja N-H skupine (3057 $cm^{-1}$). Pri nižim valnim brojevima (1604, 1529 i 1483 $cm^{-1}$) prisutni su apsorpcijski maksimumi koji opisuju istezanje C=O skupine, a izostanak vrpce pri 1700 $cm^{-1}$ ukazuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu[2].




*Slika 6.* IR spektar kompleksnog spoja VL1

Vrijednost u iznosu od 141 $cm^{-1}$ prikazuje razliku asimetrične (1483 $cm^{-1}$) i simetrične (1342 $cm^{-1}$) istezne vibracije karboksilne skupine $\Delta\nu=\nu_{asym}(COO^{-})-\nu_{sym}(COO^{-})$ i indicira bidentatnu koordinaciju pikolinatnog iona preko karboksilnog kisikovog i dušikovog atoma na oksovanadijev ion.

Apsorpcijska vrpca u spektru kompleksa VL1 pri 974 $cm^{-1}$ ukazuje na istezanja V=O skupine[19]. Apsorpcijski maksimum na 688 $cm^{-1}$ upućuje na deformacijske vibracije piridinskog prstena. Taj apsorpcijski maksimum u odnosu na nekoordinirani ligand pomaknut je pri višem valnom broju što dodatno ukazuje na koordinaciju dipikolinskog liganda na metalni ion[2]. Istezanje V-O veze, gdje kisikov atom potječe iz kelatnog prstena,

opaža se pri apsorpcijskom maksimumu od 443 $cm^{-1}$ [19]. U *Tablici 4.* prikazane su vrijednosti apsorpcijskih maksimuma za kompleks VL1.

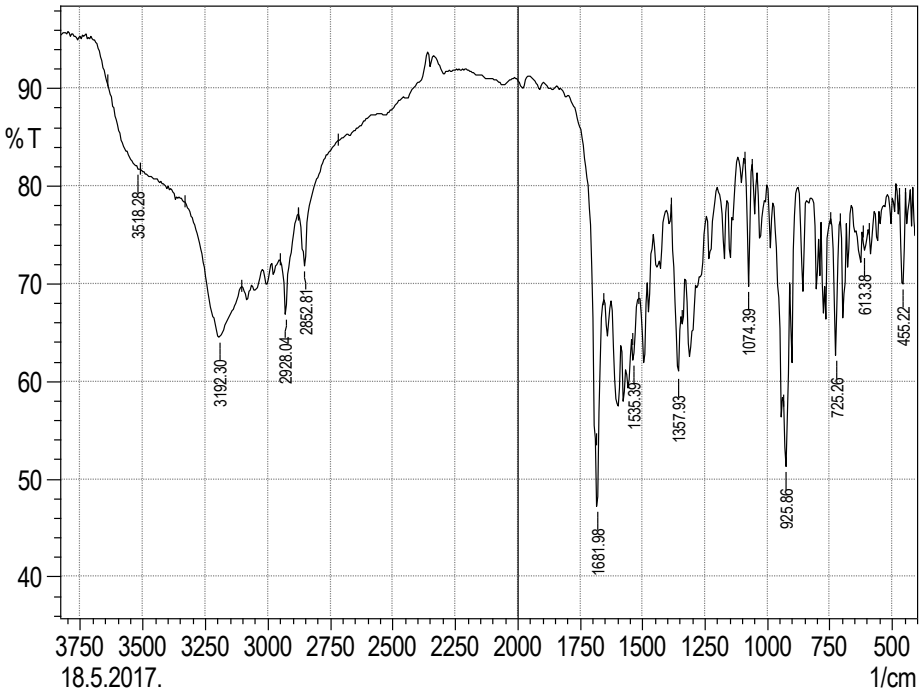
*Tablica 4.* Vrijednosti apsorpcijskih maksimuma za kompleks VL1

| | **Područje/$cm^{-1}$** | **Intenzitet*** |
|---|---|---|
| ν(O-H) + ν(N-H) | 3500-3000 | sr. |
| ν(C=O) | 1604, 1529, 1483 | sr., o. |
| ν(C-O) | 1342 | j., o. |
| ν(V=O) | 974 | j., o. |
| $\nu(C\text{-}H)_{m\text{-}disupstitucija}$ | 688 | sr. |
| ν(V-O) | 443 | v.s. |

*sr.-srednji, o.-oštar, š.-širok, j.-jak, s.-slab, v.j.-vrlo jak, v.s.-vrlo slab

## 4.2. Analiza IR spektra spoja VL1L2

IR spektar kompleksa VL1L2 dan je *Slikom 7.* Vibracija istezanja O-H veze obično pokazuje vrlo široku i intenzivnu vrpcu u području blizu 3520 $cm^{-1}$. S tom vrpcom prekrivena su N-H istezanja (3100-3300 $cm^{-1}$). Apsorpcijski maksimumi 2928 i 2852 $cm^{-1}$ ukazuju na istezanje C-H veze. Istezanje C=O veze prikazuju apsorpcijski maksimumi pri 1682 i 1535 $cm^{-1}$. Izostanak vrpce pri 1700 $cm^{-1}$ upućuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu. Oštar vrh apsorpcijskog maksimuma pri 1074 $cm^{-1}$ predstavlja vibracije C-N veze. Vibracije istezanja V=O veze prikazuje apsorpcijski maksimum pri 926 $cm^{-1}$, dok se vibracije istezanja V-O veze opažaju pri 455 $cm^{-1}$. Na području s apsorpcijskim maksimumima od 725 i 613 $cm^{-1}$ vidljive su deformacijske promjene piridinskog prstena. U *Tablici 5*. Prikazane su vrijednosti apsorpcijskih maksimuma za spoj VL1L2.




*Slika 7*. IR spektar kompleksnog spoja VL1L2

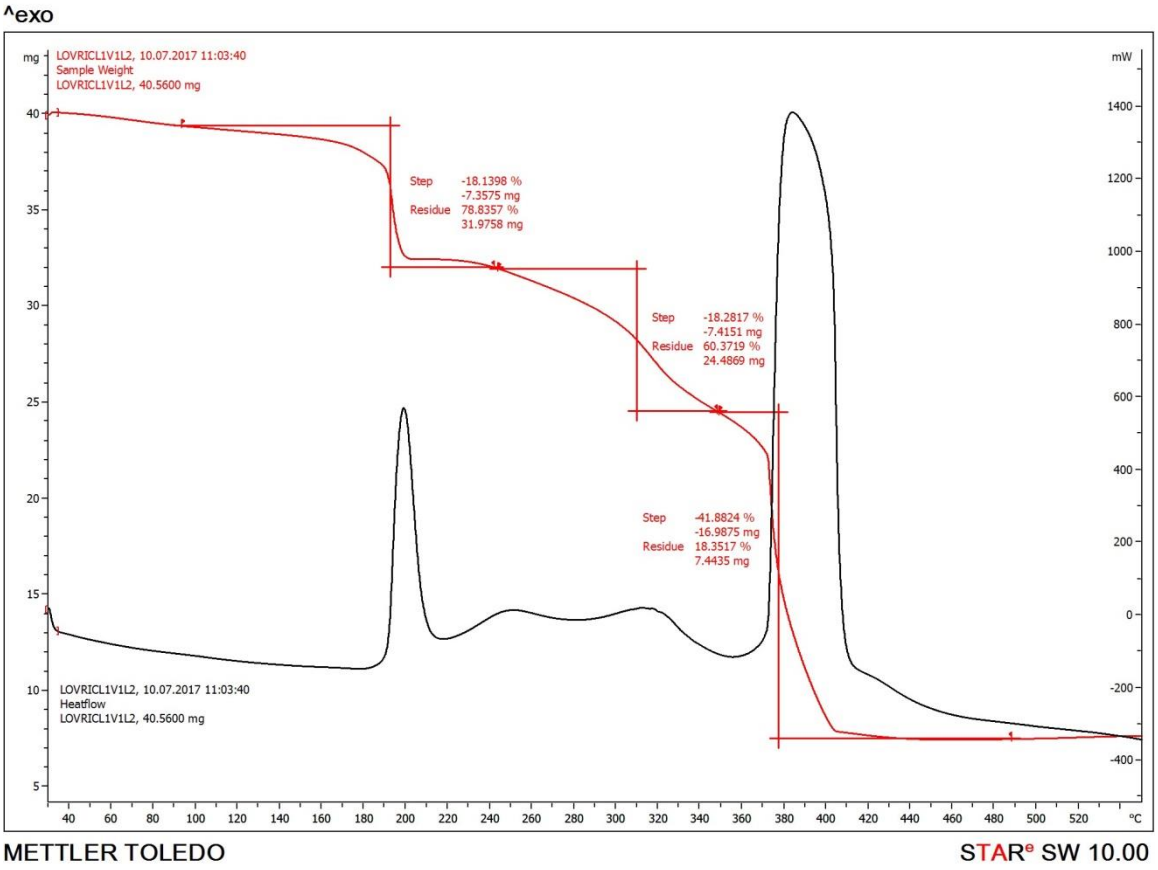
*Tablica 5*. Vrijednosti apsorpcijskih maksimuma za kompleks VL1L2

| | **Područje/cm$^{-1}$** | **Intenzitet** |
|---|---|---|
| ν(O-H) + ν(N-H) | 3520-3000 | sr. |
| ν(C-H) | 2928, 2852 | sr. |
| ν(C=O) | 1682, 1535 | sr., o. |
| ν(V=O) | 926 | j., o. |
| ν(V-O) | 455 | v.s. |
| ν(C-N) | 1074 | sr.,o. |

## 4.3. Termogravimetrijska analiza kompleksa VL1L2

TG krivulja kompleksa VL1L2 prikazana *Slikom 8*. Predstavlja termički raspad spoja u 3 koraka uz cjelokupni gubitak mase od 78%. U prvom koraku koji se odvija u temperaturnom intervalu od 95 do 240 ˚C, gubi se 18,14% mase spoja. U drugom koraku

pri temperturnom intervalu od 240 do 350 ˚C, gubi se još 18,28% mase spoja. Pretpostavka je da u ova dva stupnja dolazi do termičke dekompozicije kristalno vezane molekule vode i diamina, L2 ($w_{teor}(H_20 + L2)$ = 36,87%, $w_{exp}(H_2O + L2)$ = 36,42%). Zadnji korak počinje pri temperturi od 350 ˚C i završava na temperaturi oko 490 ˚C. Prilikom zdnjeg koraka dolazi do pirolize bezvodnog spoja i zaostaje metalni oksid, $VO_2$. Prema rezultatima TGA iz zaostale mase spoja nakon pirolize izračunat je maseni udio vandija u spoju ($w_{exp}$(V,kompleks) = 13,32%) te se dobiveni rezultat razlikuje od teorijskog udjela prema pretpostavljenoj formuli ($w_{teor}$(V,kompleks) = 10,22%).




*Slika 8*. Termogravimetrijska krivulja kompleksa VL1L2

# 5. ZAKLJUČAK

Nakon 2 izvedene sinteze, izdvojena su 2 kompleksna spoja s prijelaznim metalom vanadijem. Spojevi su ispitani metodama termogravimetrijske analize i FTIR spektroskopije. Na temelju dobivenih rezultata pretpostavljene su strukture spojeva: VL1, $[VO_2(C_{14}H_9N_3O_4)]$ i VL1L2, $[VO(C_{14}H_9N_3O_4)(HNC_6H_{12}NH_2)xH_2O]$. Termogravimetrijskom analizom određen je eksperimentalni udio metala u kompleksnom spoju VL1L2 koji, uz manja odstupnja, odgovara teorijski pretpostavljenoj strukturi.

Mnogi spojevi, slični inzulinu, koji sadrže vanadij s oksidacijskim stanjima +4 i +5 pronđeni su u poznatim biološkim sustavima. Dobiveni kompleksni spojevi imaju potencijalna inzulinomimetička svojstva te se istraživanja kompleksnih spojeva vanadija s dipikolinskim ligandima mogu koristiti za pronalaženje učinkovitog antidijabetskog lijeka.

# 6. POPIS LITERATURE


1. http://ordinacija.vecernji.hr/zdravlje/ohr-savjetnik/koji-su-simptomi-dijabetesa/ (28.7.2017.)

2. D. Rakić, Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva prijelaznih metala prvog reda s miješanim ligandima, Osijek, 2016

3. https://www.westonaprice.org/hr/health-topics/lijecenje-dijabetesa-prakticni-savjeti-za-borbu-sa-suvremenom-posasti/ (28.7.2017.)

4. http://www.periodni.com/hr/v.html (28.7.2017.)

5. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=63812 (28.7.2017.)

6. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/v/spojevi.html (28.7.2017.)

7. http://www.naturala.hr/indeksi/dodaci-prehrani/vanadij-dodaci-prehrani-371/99/ (28.7.2017.)

8. http://www.dijeta.co/vanadij/ (29.7.2017.)

9. http://customers.hbci.com/~wenonah/hydro/picolina.htm (29.7.2017.)

10. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p42800?lang=en&region=HR (29.7.2017.)

11. M. Molnar, V. Pavić, B. Šarkanj, M. Čačić, D. Vuković, J. Klenkar, Heterocycl. Commun., 2016.

12. S. Khan, S.A.A. Nami, K.S. Siddiqi, E. Husain, I. Naseem, Spectrochimica Acta 72 (2009), 421-428

13. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p63808?lang=en&region=HR (29.7.2017.)

14. D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1987.

15.https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory (29.7.2017.)

16.https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Application (29.7.2017.)

17. A. Paić, Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksid), Split, 2010.

18. Z. Popović, Ž. Soldin, M. Đaković, Praktikum anorganske kemije (Upute za internu upotrebu), Zagreb, 2012.

19. Z. Popović, Infracrvena spektroskopija, Zagreb, 1999.