Priprava, termička i spektroskopska karakterizacija kompleksnih spojeva sa cinkom

Sabol, Helena

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:182:606986

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Helena Sabol

Priprava, termička obrada i spektroskopska karakterizacija kompleksnih spojeva sa cinkom

Završni rad

Mentor:

doc. dr. sc. E. Kovač-Andrić

Osijek,2017.

Sadržaj

1. Uvod....4
2. Literaturni pregled....5
2.1. Dipikolinska kiselina....5
2.2. Instrumentalne metode....6
2.2.1. IR spektroskopija....6
2.2.2. Termička analiza....8
3. Eksperimentalni dio....9
3.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva....9
3.1.1. Sinteza kompleksa cinka sa 1,2-diaminoetanom....11
3.1.2. Sinteza kompleksa cinka sa 1,3-diaminopropanom....11
3.1.3. Sinteza kompleksa cinka sa 1,4-diaminobutanom....12
3.1.4. Sinteza kompleksa cinka sa 1,5-diaminopentanom....12
3.1.5. Sinteza kompleksa cinka sa 1,6-diaminoheksanom....13
3.2. Instrumentalne metode....14
3.2.1. FT-IR spektroskopija....14
3.2.2. Termogravimetrijska analiza....14
4. Rezultati i rasprava....15
4.1. FT-IR spektar liganda L1....15
4.2. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_1....16
4.3. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_2....17
4.4. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_3....18
4.5. Termogravimetrijska analiza kompleksa L2_2....20
5. Zaključak....21
6. Literatura....22

SAŽETAK

U ovom završnom radu opisana je sinteza kompleksnih spojeva cinka s dvije vrste liganada. Kao konstantan ligand pri sintezi korišten je derivat dipikolinske kiseline, 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil) pikolinska kiselina, s različitim vrstama diaminskih liganada. Karakterizacija nastalih spojeva rađena je infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Rezultati analiza prikazani su i objašnjeni na temelju dobivenih spektara i termograma pripremljenih kompleksnih spojeva.

Ključne riječi: kompleksni spojevi, dipikolinska kiselina, pikolinska kiselina, cink, diamini, IR- spektroskopija, termogravimetrijska analiza

ABSTRACT

In this final work, the synthesis of zinc complex compounds made with two types of ligands is described. As a constant ligand for synthesis dipicolinic acid derivate, 6-(2-benzoylhydrazinecarbonyl) picolinic acid, with different types of diamine ligands have been used. Methods infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were used to characterize of the resulting compounds. The results of the analysis are shown and explained on the basis of the obtained spectra and thermogram of the complex compounds.

Keywords: complex compounds, dipicolinic acid, picolinic acid, zinc, diamines, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis

1. Uvod

Vitamin B3 je prijeko potreban za pravilno funkcioniranje živčanog i kardiovaskularnog sustava, a osobito je važan za održavanje razine kolesterola u krvi. Sastoji se od niacin (nikotinska kiselina), nikotinamida (niacinamida) te inozitol heksanikotinata.

Pikolinska kiselina je izomer nikotinske kiseline odnosno niacina, kemijske formule $C_6H_5NO_2$. Struktura kiseline se sastoji od šesteročlanog prstena piridina te karboksilne skupine koja je vezana na piridin. Nikotinska kiselina ima karboksilnu skupinu supstituiranu u meta položaju na piridinu, dok pikolinska kiselina ima karboksilnu skupinu u orto položaju.

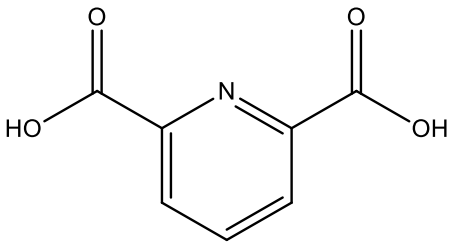
Triptofan je esencijalna aminokiselina koja se može metabolizirati različitim putevima, a najpoznatiji je put Kinurenin put. Ovim putem nastaje pikolinska kiselina kao katabolit aminokiseline triptofana.

Cilj ovog rada je sintetizirati komplekse cinka sa standardnim ligandom dipikolinskom kiselinom i s različitim vrstama diaminskih liganada, te pomoću infracrvene spektroskopije i termogravimetrijske analize pretpostaviti strukture nastalih kompleksa.

2.Literaturni pregled

2.1. Dipikolinska kiselina

Godine 1953. J.F. Powell je izolirao dipikolinsku kiselinu, (piridin-2,6-dikarboksilnu kiselina), iz spora aerobnih bakterija. To je derivat je pikolinske kiseline i čini čak 10% sastava bakterijski spora što je i razlog njihove velike otpornosti na toplinu i UV zračenje. Nalazi se u sporama bakterijskih vrsta Clostridium i Bacillus. Otkriveno je da bakterijske spore sadrže visoku koncentraciju kalcijevih iona koji zajedno sa dipikolinskom kiselinom tvore kompleks kalcijev-dipikolinat. Taj kompleks štiti i stabilizira bakterijsku DNA te uklanja vodu vežući na sebe što znatno povećava otpornost endospore na visoke temperature.



Slika 1. Dipikolinska kiselina

2.2 . Instrumentalne metode

2.2.1. IR spektroskopija

Za određivanje funkcionalnih skupina u spoju upotrebljava se infracrvena spektroskopija, IR. Ova spektroskopija koristi elektromagnetsko zračenje valnih duljina u rasponu od 0.7 do 500 μm. U tablici 1. prikazana je podjela IR zračenja na blisko, srednje i daleko.

Tablica1. Područja infracrvenog zračenja

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

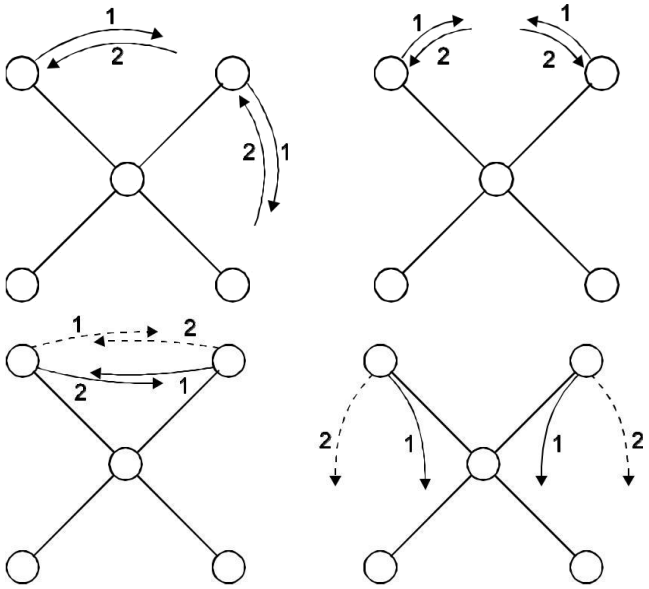
IR zračenje se temelji na apsorpciji energije koja uzrokuje vibraciju molekula, molekule će apsorbirati zračenje one valne duljine koje odgovara pojedinim vibracijama molekula. Tako u području bliskog infracrvenog zračenja je elektronski prijelaz nižih energija te neke promjene i u vibracijskim i rotacijskim razinama molekula. U srednjem području infracrvenog zračenja nalazimo vibracijske promjene većine molekula, dok u dalekom IR zračenju nalazimo vibracijske promjene, ali se mogu i opaziti čiste promjene u rotaciji molekula.

Postoje dvije vrste vibracija molekula: istezanje i savijanje. Vibracije istezanja molekule mogu biti simetrične i asimetrične. Kod simetričnog istezanja se dvije jezgre približavaju prema istoj točki ili se udaljavaju od nje, a kod asimetričnog jedna se približava točki, a druga udaljava od nje.



Slika 2. Shematski prikaz simetričnih i asimetričnih vibracija molekula

Kod vibracija savijanja molekula gibanje jezgara uzrokuje promjenu kuta između dviju veza koje vibriraju. Kod takve vrste vibracije mora postojati barem tri atoma. Vrste vibracijsko savijanja molekula su: 1) njihanje (eng. *rocking*), 2) savijanje u ravnini (eng. *scissoring*) , 3) uvijanje (eng. *twisting*) i 4) mahanje (engl. *wagging*).



Slika 3. Vibracije deformacije višeatomne molekule

2.2.2. Termička analiza

Termička analiza je skup tehnika pomoću kojih se određuju fizikalna i kemijska svojstva tvari u funkciji temperature ili vremena. Prati li se promjena, odnosno gubitak mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu radi se o izotermalnoj termogavimetrijskoj analizi. Ukoliko se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, tada se radi o neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetrijskoj analizi.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda koja uključuje određivanje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu zagrijavanjem. Ovom vrstom analize dobiju se podatci o gubitku mase sa povećanjem temperature. Uzorak gubi masu u obliku nekog plina (CO_2, O_2, N_2 i SO_3) koji su dio njegovog sastava. Na kraju same analize ostaje metal ili metalni oksid, dok kod analize organskog spoja ne ostane ništa, jer sve komponente pređu u plinovito stanje. Rezultati dobiveni TGA analizom se prikazuju grafički termogramom gdje se može uočiti promjena mase uzorka.

DSC (eng. differential scanning calorimetry) je termička analiza, koja mjeri razliku toplinske energije dovedene ispitivanom i referentnom uzorku u funkciji temperature. Ovakva vrsta analitičke metode pruža kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama uključujući endotermne i egzotermne procese ili promjene u toplinskom kapacitetu.

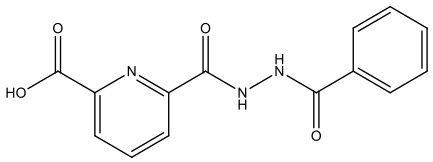
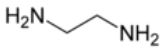
3. Eksperimentalni dio

Cilj ovog rada je pripremiti komplekse cinka s derivatom dipikolinske kiseline (piridin-2,6-dikarboksilna kiselina) kao konstantnim ligandom i različitim vrstama diaminskog liganda, te dobivenim spojevima odrediti fizikalna i kemijska svojstva.

3.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva

U tablicama 2. i 3. naveden je popis korištenih kemikalija. Prije same sinteze kompleksa pribor se dobro opere i ispere etanolom. Kod same priprave kompleksa prvo se otopi derivat dipikolinske kiseline (ligand L1) u metanolu uz miješanje i zagrijavanje u okrugloj tikvici od 50 mL. Za poboljšanje topljivosti liganda L1 dodaje se jedna kap dimetilformamida. Zatim se izvaže metalna sol, cinkov(II) nitrat heksahidrat i otopi se u metanolu i polagano dokapava u smjesu liganda L1 uz zagrijavanje. Diaminski ligand (ligand L2) prvo se otopi u metanolu, a zatim polagano dodaje smjesi liganda L1 i cinka. Ako dodatkom liganda L2 dolazi do zamućenja i pojave taloga doda se 5 kapi amonijaka, te se nastala smjesa profiltrira kroz običan lijevak, a matičnica ulije u kristalizirku na hlađenje i zatvara parafilmom. Nakon dužeg stajanja dolazi do kristalizacije.

Tablica 2. Popis liganda za sintezu kompleksa

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-diaminopentan		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

Tablica 3. Popis metalnih soli korištenih u sintezi kompleksa

ŠIFRA SPOJA	NAZIV SPOJA (SOLI)	Mr	KEMIJSKA FORMULA	T_t/°C
M5	Cinkov(II) nitrat heksahidrat	297,49	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	36,4

3.1.1. Sinteza kompleksa cinka sa 1,2-diaminoetanom

U okrugloj tikvici od 50 mL, u 4 mL metanola, otopljeno je 50 mg liganda L1 uz miješanje i zagrijavanje na temperaturi od 40^{O}C. U smjesu je dodana jedna kap dimetilformamida. Otopina poprima blago žuto obojenje. Zatim se izvaže 0,059 g metalne soli cinkova(II) nitrata heksahidrata i otopi u 2 mL metanola, te se polako dodaje kap po kap u smjesu liganda L1 uz zagrijavanje. Dobivena otopina je bistra i žute boje. 0,013 mL 1,2-diaminoetana otopljeno je u 1 mL metanola, te se nastala otopina polagano dodaje u smjesu liganda L1 i cinka. Nakon dodatka 1,2-diaminoetana dolazi do zamućenja te se doda 5 kapi amonijaka (1 mol/dm^3). Nastala se smjesa profiltrira kroz običan lijevak, a matičnica se ulije u kristalizirku. Nakon dužeg stajanja izluče se kristali žute boje.

3.1.2. Sinteza kompleksa cinka sa 1,3–diaminopropanom

Ligand L1 mase 50 mg stavi se u okruglu tikvicu od 50 mL i otopi u 4 mL metanola uz miješanje i zagrijavanje na temperaturi od 40^{0}C. Prilikom zagrijavanja dodana je jedna kap dimetilformamida zbog poboljšanja topljivosti. Nastala otopina poprima blago žuto obojenje. Zatim se izvaže 0,059 g cinkova(II) nitrata heksahidrata i otopi u 2 mL metanola. Nastala otopina se polako dodaje u smjesu liganda L1 uz miješanje i zagrijavanje. 0,016 mL 1,3-diaminopropana otopi se u 1 mL metanola te se nastala otopina polako dodaje u smjesu liganda L1 i cinka. Dodatkom 1,3-diaminopropana dolazi do pojave bijelog taloga te se doda 5 kapi amonijaka (1 mol/dm^3). Nastala smjesa se profiltrira kroz običan lijevak, a matičnica, bistre žute boje, ulije se u kristalizirku. Nakon dužeg stajanja izluče se kristali žute boje.

3.1.3. Sinteza kompleksa cinka sa 1,4–diaminobutanom

U okrugloj tikvici od 50 mL, u 4 mL metanola, otopljeno je 50 mg liganda L1 uz miješanje i zagrijavanje na temperaturi oko 40^0C. Prilikom zagrijavanja dodana je jedna kap dimetilfomamida za poboljšanja topljivosti. Nastala otopina poprima blago žuto obojenje. Zatim se izvaže 0,059 g cinkova(II) nitrata heksahidrata i otopi u 2 mL metanola. Nastala otopina se polako dodaje u smjesu liganda L1 uz miješanje i zagrijavanje. 0,02 mL 1,4–diaminobutana otopi se u 1 mL metanola te se nastala otopina polako dodaje u smjesu liganda L1 i cinka. Dodatkom 1,4-diaminobutana dolazi do zamućenja i pojave bijelog taloga te se doda 5 kapi amonijaka (1 mol/dm^3). Nastala se smjesa profiltrira kroz običan lijevak, a matičnica, bistre žute boje, ulije se u kristalizirku. Nakon dužeg stajanja izluče se kristali žute boje.

3.1.4. Sinteza kompleksa cinka sa 1,5-diaminopentanom

Ligand L1 mase 50 mg prebaci se u okruglu tikvicu od 50 mL i uz miješanje i zagrijavanje na temperaturi oko 40^0C otopi se u 4 mL metanola. Prilikom zagrijavanja u otopinu je dodana jedna kap dimetilformamida. Nastala otopina poprima blago žuto obojenje. Zatim se izvaže 0,059 g cinkova(II) nitrata heksahidrata i otopi se u 2 mL metanola. Nastala otopina se polako dodaje u smjesu liganda L1 uz zagrijavanje i miješanje. 0,020 g 1,5–diaminopentana otopi se u 1 mL metanola te se nastala otopina polako dodaje u smjesu liganda L1 i cinka. Dodatkom 1,5-diaminopentana dolazi do zamućenja te se doda 5 kapi amonijaka (1 mol/dm^3). Nastala se smjesa profiltrira kroz običan lijevak, a matičnica, bistre žute boje, ulije se u kristalizirku. Nakon dužeg stajanja matičnica je otparila.

3.1.5. Sinteza kompleksa cinka sa 1,6-dimanioheksanom

Ligand L1 mase 50 mg prebaci se u okruglu tikvicu od 50 mL i uz miješanje i zagrijavanje na temperaturi oko 40^0C otopi se u 4 mL metanola. Prilikom zagrijavanja u otopinu je dodana jedna kap dimetilformamida. Nastala otopina poprima blago žuto obojenje. Zatim se izvaže 0,059 g cinkova(II) nitrata heksahidrata i otopi se u 2 mL metanola te se polako dodaje u smjesu liganda L1. 0,023 g 1,6-diaminoheksana otopi se u 1 mL metanola te se nastala otopina polako dodaje u smjesu liganda L1 i cinka. Nakon dodatka 1,6-diaminoheksana dolazi do zamućenja te se u otopinu doda 5 kapi amonijaka (1 mol/dm^3). Nastala se smjesa profiltrira kroz običan lijevak, a matičnica, bistre žute boje, ulije se u kristalizirku na hlađenje. Nakon dužeg stajanja izlučilo se par malih kristala žute boje.

3.2. Instrumentalne metode

3.2.1. FT-IR spektroskopija

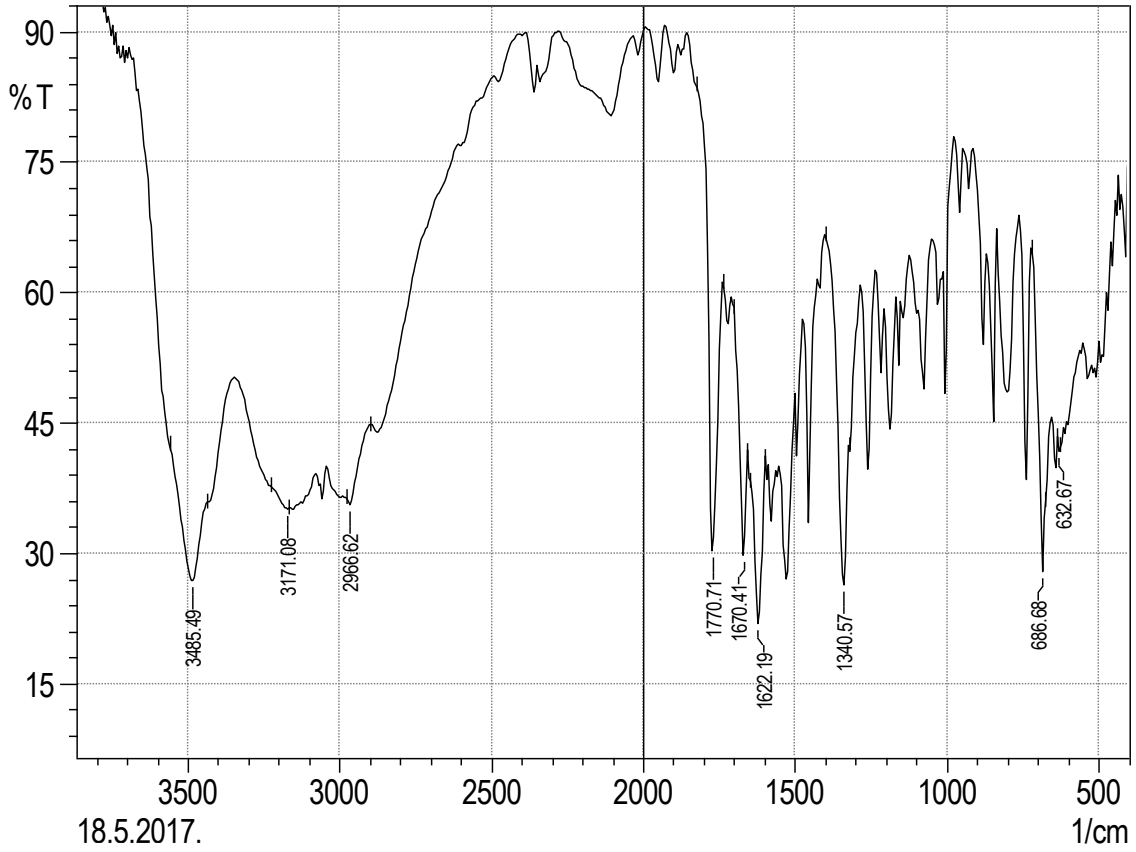
FT-IR spektri pripravljenih kompleksnih spojeva snimljeni su na Shimatzu FT-IR 8400S spektrometru (Odjel za kemiju, Osijek) u intervalu od 450 do 4000 cm^{-1} s razlučenjem od 4 cm^{-1}. Za snimanje i obradu podataka koristi se računalni program IR Solution 1.30. U postupku se prvo snimi pozadinski IR spektar čistog kalijevog bromida koji ne apsorbira u IR području. Nadalje, dobiveni čvrsti uzorak se smrvi u ahatnom tarioniku u prah i homogeno pomiješa s kalijevim bromidom (omjer 3:1). Priređena smjesa se stavlja u nosač za uzorak u mjernom uređaju i podvrgava analizi. Metodom „difuzne refleksije“ na površini smjese snimi se FT-IR spektar.

3.2.2. Termogravimetrijska metoda (TGA)

Termogravimetrijsko mjerenje napravljeno je s odgovarajućim uzorkom. Termička analiza dobivenog kompleksnog spoja određuju se na TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Odjel za kemiju, Osijek). Uzorak je mjeren u inertnoj atmosferi kisika. Mjerenje se provodilo u temperaturnom području od 30 do 550°C s brzinom zagrijavanja uzorka od 10°C/min i brzinom protoka plina od 200 cm^3/min. Rezultati su obrađeni računalnim programom STAR^e SW 9.30.

4. Rezultati i rasprava

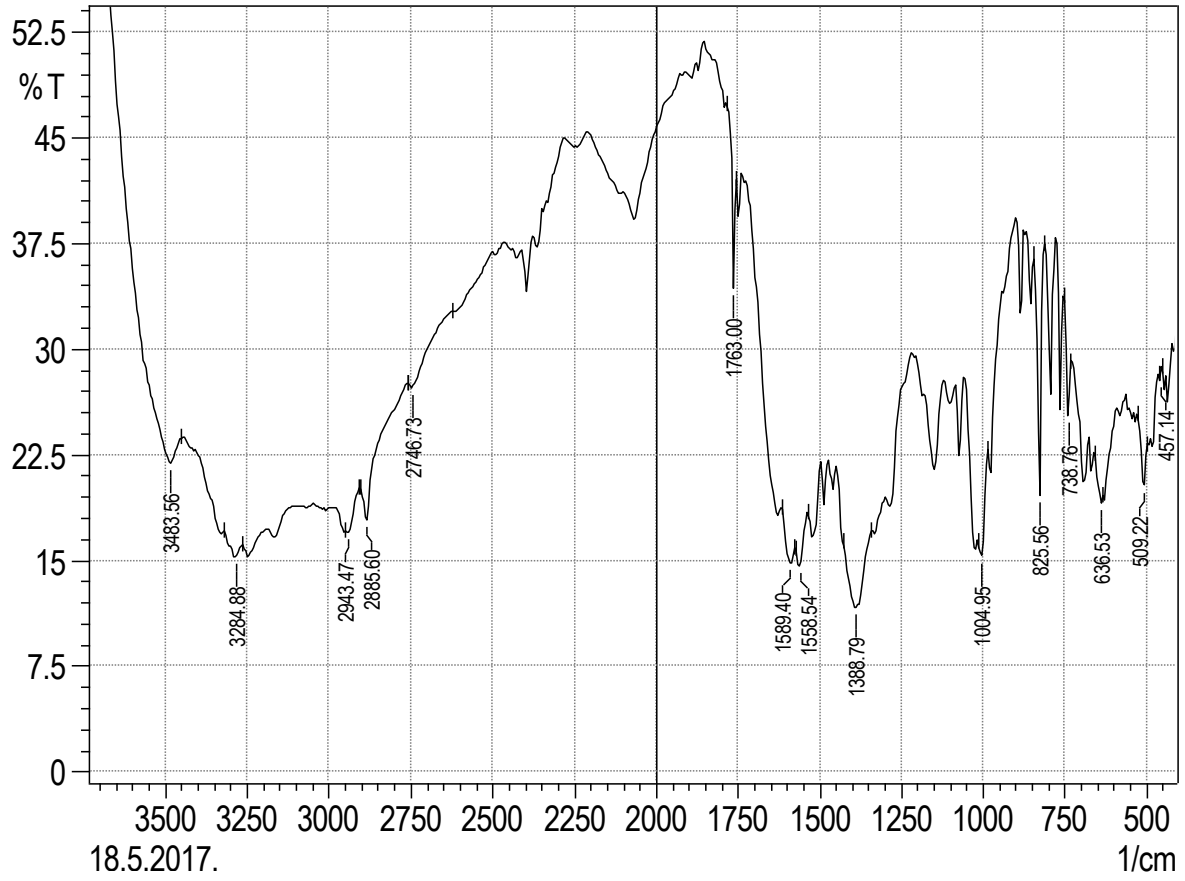
4.1. FT-IR spektar liganda L1



Slika 4. FT-IR spektar liganda L1

FT-IR spektar liganda L1 prikazan je na slici 4. Iz ovog IR spektra se može uočiti oštri vrh pri 3485,49 cm^{-1} što ukazuje na prisutnost hidroksilne skupine te se iz ove vrpce se još mogu uočiti i N-H istezanja pri 3171,08 cm^{-1} i 2966,62 cm^{-1}. Uočene su tri apsorpcijske vrpce na 1770,71 cm^{-1}, 1670,41 cm^{-1} i 1622,19 cm^{-1} koje ukazuju na istezanja C=O skupina. Apsorpcijska vrpca pri 1340,57 cm^{-1} pripada vibracijama istezanja C-O skupine. Apsorpcijski maksimumi piridinskog prstena vidljivi su pri 686,68 cm^{-1} i 632,67 cm^{-1} što ukazuje da se radi o *meta* disupstituirajućem piridinskom prstenu.

4.2. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_1

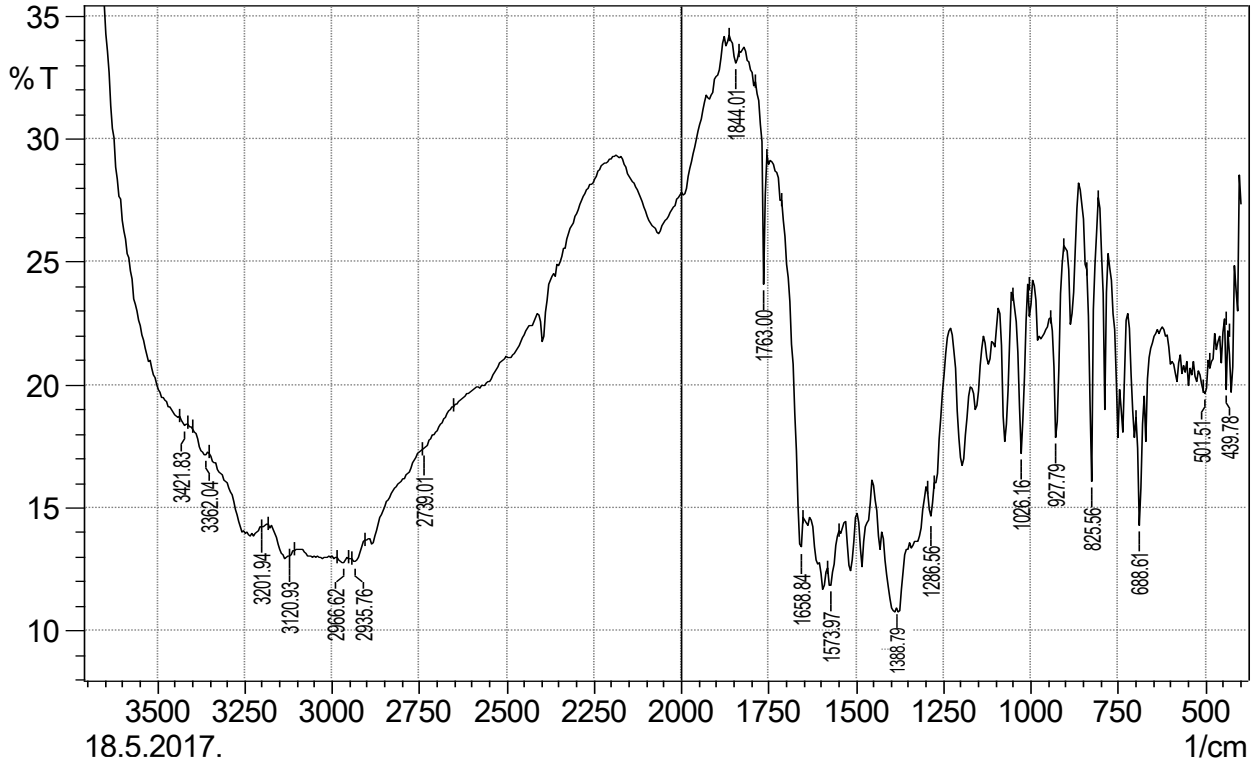


Slika 5. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_1

Iz FT-IR spektra koji je prikazan na slici 5. se može uočit široka vrpca sa maksimumom pri 3284,88 cm^{-1} što ukazuje na prisutnost kristalne vode koja apsorbira u području od 3550 do 3200 cm^{-1}. Na toj vrpci se mogu uočiti i N-H istezanja pri 2943,47 cm^{-1} i 2885,60 cm^{-1}. Pri 1763.00 cm^{-1} uočljivo je intenzivnije istezanje C=O skupine. Apsorpcijske vrpce 1589,40 cm^{-1}, 1558,54 cm^{-1} i 1388,79 cm^{-1} pripadaju antisimetričnim i simetričnim istezanjima C=O i C-O skupina u karboksilatnom anionu. Razlika vrijednosti između antisimetričnog (1558,54 cm^{-1}) i simetričnog (1388,79 cm^{-1}) istezanja karboskilne skupine $\Delta\nu = \nu_a(COO^-) - \nu_b(COO^-)$=169,75 cm^{-1} te iz ovog može zaključiti da se radi o bidetantnoj koordinaciji pikolatnog iona na cinkov ion. Iz IR spektra uočeno je savijanje C=C pri 825,56 cm^{-1} te deformacijske vibracije piridinskog prstena pri 738,76 cm^{-1}. Apsorpcijske vrpce

slabijeg intenziteta pri 509,22 cm^{-1} i 457,14 cm^{-1} predstavljaju istezne vibracije cink–dušik (Zn-N), odnosno cink–kisik (Zn-O).

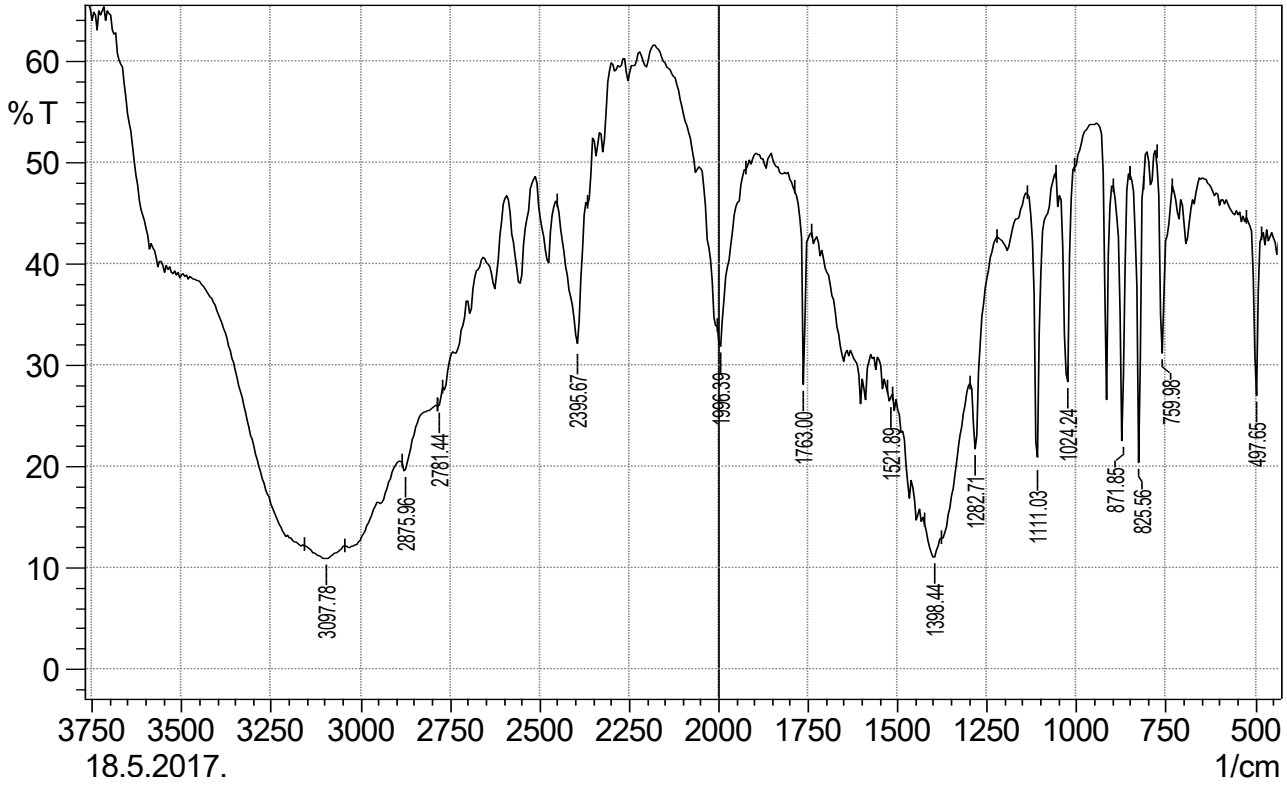
4.3. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_2



Spektar kompleksnog spoja L2_2 prikazan je na slici 6. Široka vrpca od 3550 cm^{-1} do 3200 cm^{-1} upućuje na prisutnost kristalne vode (antisimetrične i simetrične vibracije istezanja O-H skupine). S tom vrpcom su prekrivena N-H istezanja sekundarnog amina pri 3362,04 cm^{-1} te nešto slabija istezanja pri 2966,62 cm^{-1} i 2935,76 cm^{-1}. Uočeno je intenzivnije istezanje C=O skupine pri 1763,00 cm^{-1} te antisimetrične i simetrične vibracije istezanja karboksilne skupine pri 1573,91 cm^{-1} i 1388,79 cm^{-1}. Razlika vrijednosti između antisimetričnog (1573,91 cm^{-1}) i simetričnog (1388,79 cm^{-1}) istezanja karboksilne skupine $\Delta\nu = \nu_a(COO^-) - \nu_b(COO^-)$= 185,12 cm^{-1} te iz ovog možemo zaključiti da se radi o bidetantnoj koordinaciji pikolatnog iona na cinkov ion. Iz IR spektra se još može vidjeti srednje istezne vibracije C=C pri 1658,84 cm^{-1}

[1] , te srednje i jako savijanje (disupstituirana-cis) C=C molekule pri 825,56 cm^{-1} i 688,61 cm^{-1}. Opažena je vrpca srednjeg intenziteta pri 1286,56 cm^{-1} što pokazuje istezanje C-N skupine aromatskih amina. Dvije vrpce pri 501,51 cm^{-1} i 439,78 cm^{-1} opisuju istezanje cink-dušik (Zn-N), odnosno cink-kisik (Zn-O).

4.4. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_3

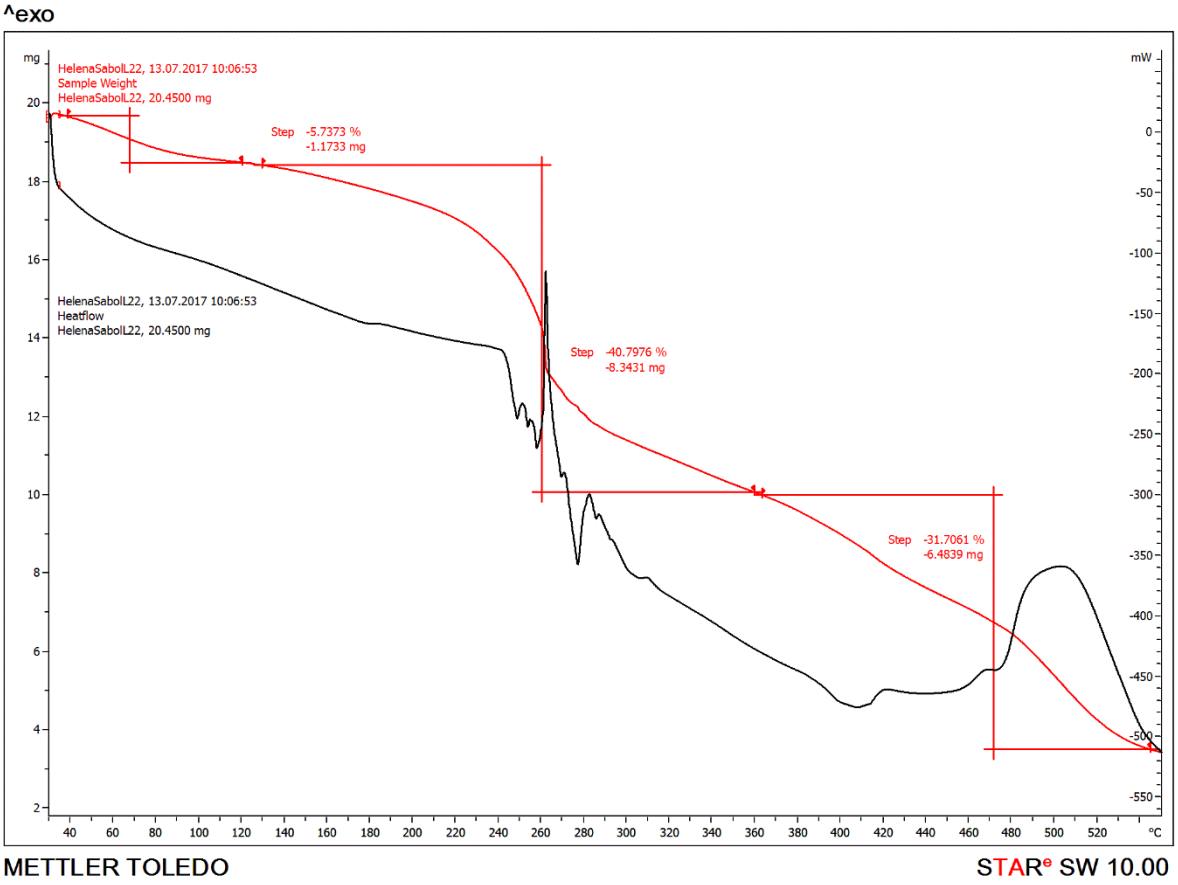


Slika 7. FT-IR spektar cinkova kompleksa L2_3

Spektar kompleksnog spoja L2_3 prikazan je na slici 7. Široka vrpca u rasponu od 3550 cm^{-1} do 3200 cm^{-1} upućuje na prisutnost kristalne vode te je na njoj istaknuta slaba apsorpcijska vrpca pri 3097,78 cm^{-1} koja opisuje istezanje C-H veze alkena i vrpca istezanja N-H skupine pri 2875,96 cm^{-1}. Pri 1763,00 cm^{-1} uočeno je intenzivnije istezanje C=O skupine. Apsorpcijske vrpce 1521,89 cm^{-1} i 1398,44 cm^{-1} pripadaju antisimetričnim i

simetričnim istezanjima C=O i C-O skupina u karboksilatnom anionu. Razlika vrijednosti između antisimetričnog (1521,89 cm^{-1}) i simetričnog (1398,44 cm^{-1}) istezanja karboksilne skupine $\Delta\nu = \nu_a(COO^-) - \nu_b(COO^-) = 123{,}45\ cm^{-1}$, te iz ovog možemo zaključiti da se radi o bidetantnoj koordinaciji pikolatnog iona na cinkov ion. Uočena je vrpca srednjeg intenziteta pri 1282,71 cm^{-1} što pokazuje istezanje C-N skupine aromatskih amina. Pri 1111,03 cm^{-1} je aposrpcijska vrpca jakog intenziteta što ukazuje na istezanje C-O skupine sekundarnog alkohola. Deformacijske vibracije piridinskog prstena uočene su pri 759,98 cm^{-1} te apsorpcijska vrpca pri 497,65 cm^{-1} koja predstavlja istezanje cink-kisik (Zn-O).

4.5. Termogravimetrijska analiza kompleksa



Slika 8. TG-DSC krivulja cinkova kompleksa L2_2 u struji kisika

Rezultati termalne dekompozicije uzorka pomažu u razumijevanju koordinacijske strukture spoja. Termalna stabilnost kompleksnog spoja ispitivana je TG-DSC analizom u struji kisika. TG krivulja spoja L2_2 prikazana je slikom 8. Termički raspad kompleksnog spoja odvija se u 3 koraka uz ukupni gubitak mase 78,24%. Talište uzorka se ne može točno odrediti, jer DSC krivulja ne pokazuje jasan egzotermni maksimum. Iz dobivenih TGA rezultata u prvom koraku termičke dekompozicije, može se pretpostaviti da dolazi do otparavanja molekule kristalno vezane vode ($w_{teor}(H_20)$ = 4,94%, $w_{exp}(H_2O)$ = 5,73%). U zadnjem koraku pri temperaturi od 360°C do 470°C dolazi do pirolize bezvodnog spoja, te zaostaje metalni oksid, ZnO. Iz vrijednosti zaostale mase oksida dobivene TG analizom izračunat je maseni udio zinka u spoju (w_{exp}(Zn, kompleks) = 17,37%) te se dobiveni rezultat gotovo ne razlikuje od teorijskog udjela (w_{teor}(Zn, kompleks) = 17,39%) prema pretpostavljenoj formuli L2_2 uzorka, $Zn(C_{14}H_9N_3O_4) \cdot H_2O$.

5. Zaključak

U ovom radu je opisana sinteza cinkovih kompleksa pomoću dvije vrste liganda: derivatom dipikolinske kiseline (piridin-2,6-dikarboksilna kiselina) i različitim vrstama diamina. Kelatiranje pomoću diaminskih liganada bilo je uspješno osim kod slučaja s 1,5-diaminopentanom i 1,6-diaminoheksanom gdje nakon dužeg stajanja nije došlo do kristalizacije ili je matičnica jednostavno isparila. Nakon pet izvedenih sinteza, izdvojena su tri kompleksna spoja koja su bila pogodna za analizu. Sva tri spoja ispitana su metodama FT-IR spektroskopije. Jedan od tri ispitana spoja bio je pogodan za termogravimetrijsku analizu i na temelju dobivenih rezultata pretpostavljena je njegova struktura. Termogravimetrijskom analizom određen je eksperimentalni udio metala u dobivenom kompleksu (cinkov kompleks L2_2) i njegova pretpostavljena strukturna formula je $Zn(C_{14}H_9N_3O_4) \cdot H_2O$.

6. Literatura

(1) https://draxe.com/niacin-side-effects/ (13.9.2017)

(2) http://www.chem.hawaii.edu/Bil301/Kaiser%20Paper/p354.pdf (13.9.2017)

(3) https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3195224/ (13.9.2017)

(4) http://jb.asm.org/content/79/5/650.full.pdf (13.9.2017)

(5) http://mic.microbiologyresearch.org/content/journal/micro/10.1099/00221287-63-3-303;jsessionid=NMgVouR2OqpE2J0MBtFxEFac.x-sgm-live-03 (13.9.2017)

(6) https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf (13.9.2017)

(7) http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1472-765X.2007.02277.x/pdf (13.9.2017)

(8) http://www.impactanalytical.com/services.aspx?id=79 (13.9.2017)

(9) http://www.masontechnology.ie/files/documents/MT32.pdf (13.9.2017)

(10) https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf (13.9.2017)

(11) Popović Z., *Infracrvena spektroskopija*, skripta, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovnog – matematičkog fakulteta, Zagreb, 1999.

(12) H. Günzler, H.U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.

(13) https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (13.9.2017)