Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva cinka, kobalta i kroma s miješanim ligandima

Konopka, Kristijan

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:182:751956

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Kristijan Konopka

Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva cinka, kobalta i kroma s miješanim ligandima

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić

Osijek, 2018.

SAŽETAK

Cilj završnog rada je sintetizirati i opisati kompleksne spojeve kobalta, kroma i cinka sa miješanim ligandima, derivatom dipikolinske kiseline (6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinska kiselina) i 1,6-diaminoheksanom. Sinteze su rađene u digestoru na magnetskoj mješalici, pri temperaturi oko 40 °C. Metalne soli korištene u sintezi kompleksa su kobaltov(II) klorid heksahidrat, kromov(III) klorid heksahidrat i cinkov(II) nitrat heksahidrat. Svi reaktanti otopljeni su u metanolu, uz dodatak otopine amonijaka i dimetilformamida za poboljšanje topljivosti. Dobiveni produkti analizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i cikličkom voltametrijom, u svrhu dobivanja uvida u njihov sastav i strukturu. Rezultat analiza je pretpostavljena struktura kromovog(III) kompleksa, $[Cr(C_{14}H_9N_3O_4)]\cdot Cl^{-}\cdot H_2NC_6H_{12}NH_2\cdot 3H_2O$.

Ključne riječi: kompleksni spojevi, kobalt, krom, cink, dipikolinska kiselina, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza, ciklička voltametrija

ABSTRACT

The goal of this thesis was to synthesise and describe complex compounds of cobalt, chromium and zinc with mixed ligands, a derivative of dipicolinic acid (6-(2-benzoyl hidrazine carbonyl) picolinic acid) and 1,6-diaminohexane. Syntheses were carried out in a fume hood on a magnetic stirrer, at temperature of approximately 40 °C. Metallic salts which were used in syntheses are cobalt(II) chloride hexahydrate, chromium(III) chloride hexahydrate and zinc(II) nitrate hexahydrate. All reactants were dissolved in methanol, with addition of aqueous ammonia and dimethylformamide to enhance solubility. Analysis of prepared products was conducted by means of IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and cyclic voltammetry, so that an insight into their composition and structure could be obtained. As a result, a structure of chromium(III) complex, je $[Cr(C_{14}H_9N_3O_4)]\cdot Cl^{-}\cdot H_2NC_6H_{12}NH_2\cdot 3H_2O$ has been presumed.

Key words: complex compounds, cobalt, chromium, zinc, dipicolinic acid, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, cyclic voltametry

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 1

2.1. Prijelazni elementi i njihovi kompleksni spojevi 1

2.2. Pregled svojstava korištenih prijelaznih metala te korištenih soli 3

2.2.1. Kobalt 3

2.2.2. Krom 4

2.2.3. Cink 6

2.3. Amini 7

2.3.1. Diaminoheksan 8

2.4. Dipikolinska kiselina 8

2.4.1. Svojstva i biološka funkcija kompleksa korištenih metala sa dipikolinskom kiselinom 10

2.4.1.1. Kompleks kobalta i dipikolinske kiseline 10

2.4.1.2. Kompleks kroma i dipikolinske kiseline 11

2.4.1.3. Kompleks cinka i dipikolinske kiseline 11

2.5. Teorijska osnova korištenih instrumentalnih metoda 12

2.5.1. Infracrvena spektroskopija 12

2.5.1.1. Molekulska apsorpcija 12

2.5.1.2. IR spektar 13

2.5.1.3. FTIR spektroskopija 14

2.5.2. Termogravimetrijska analiza 14

2.5.3. Ciklička voltametrija 15

3. EKSPERIMENTALNI DIO 15

3.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva 17

3.1.1. Sinteza kompleksnog spoja sa kobaltom 17

3.1.2. Sinteza kompleksnog spoja sa kromom 17

3.1.3. Sinteza kompleksnog spoja sa cinkom 18

3.2. Instrumentalne metode 18
3.2.1. FTIR spektroskopija 18
3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) 19
3.2.3. Ciklička voltametrija (CV) 19
4. REZULTATI I RASPRAVA 21
4.1. Analiza FTIR spektra derivata dipikolinske kiseline (liganda L1) 21
4.2. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksa 22
4.3. Analiza FTIR spektra kromovog kompleksa 23
4.4. Analiza FTIR spektra cinkovog kompleksa 24
4.5. Termogravimetrijska analiza kromovog kompleksa 25
4.6. Analiza kromovog kompleksa cikličkom voltametrijom 26
4.7. Pretpostavljena struktura kromovog kompleksa 27
5. ZAKLJUČAK 27
6. LITERATURA 28

1. UVOD

Kompleksni spojevi prijelaznih metala sa dipikolinskom kiselinom i njenim derivatima istraživani su dugi niz godina, ponajviše zbog njihovog fiziološkog utjecaja i visoke bioaktivnosti. Naime, dokazano je da poneki kompleksi pokazuju pozitivan učinak u smanjivanju količine glukoze u krvi kod dijabetičara jer pokazuju djelovanje slično inzulinu te služe u proizvodnji lijekova. Kromovi i kobaltovi dipikolinati smanjuju udio serumskih triglicerida i kolesterola, dok se cinkov dipikolinat koristi u liječenju urođene bolesti metabolizma acrodermatitis enteropathica i bolesti gušterače jer povećavaju sposobnost apsorpcije cinka. Ovi kompleksi se odlikuju i time što nisu toksični te su amfofilni.

Cilj ovog rada je sintetizirati kompleksne spojeve kobalta, kroma i cinka sa miješanim ligandima, derivatom dipikolinske kiseline (6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinska kiselina) i 1,6-diaminoheksanom. Nakon sinteze provest će se kvantitativne analize u svrhu dobivanja uvida u strukturu i sastav dobivenih produkata. Korištene analitičke metode su IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA) i ciklička voltametrija (CV). IR spektroskopija dat će uvid u tip veza koje grade kompleks, a time i funkcionalne skupine, TGA daje informacije o broju molekula vode koje koordiniraju kompleks te maseni udio centralnog metalnog kationa, a pomoću CV će se ispitati oksidacijsko-redukcijska svojstva kompleksa. Nakon analize, pretpostavit će se strukturna i molekulska formula dobivenih kompleksa.

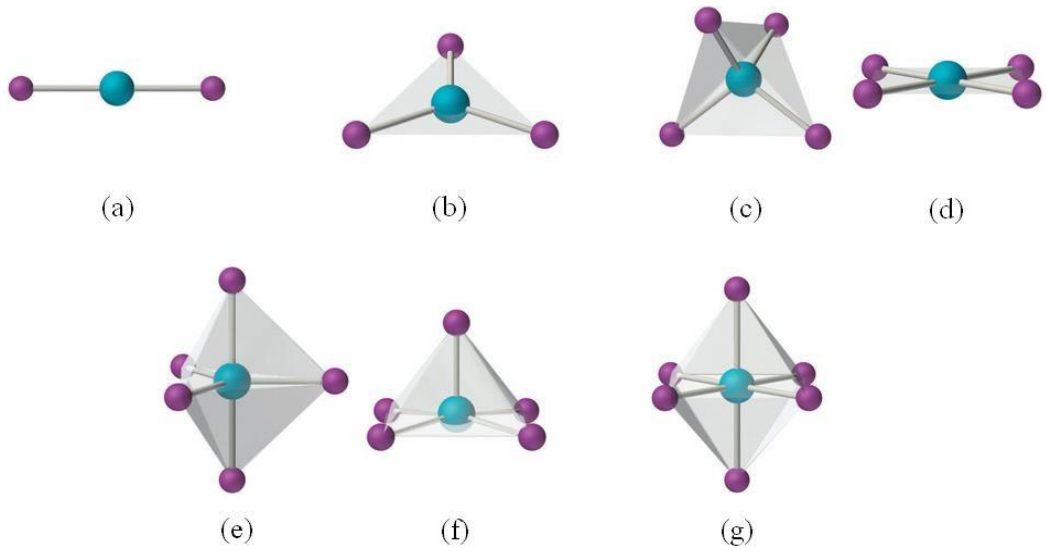
U radu je dan, u okviru literaturnog pregleda, i opis strukture kompleksnih spojeva, pregled fizikalno-kemijskih svojstava metala korištenih u sintezama te njihovih soli, svojstva 1,6-diaminoheksana te dipikolinske kiseline i njenih kompleksa s korištenim metalima uz njihov biološki značaj. Naposljetku, opisana je i teorijska osnova korištenih instrumentalnih metoda.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Prijelazni elementi i njihovi kompleksni spojevi

Prijelazni elementi su metali koji sadrže nepopunjene d-podljuske. Odlikuju se izvrsnim mehaničkim svojstvima, velikom gustoćom i talištem te dobrom vodljivosti električne struje i topline. Javljaju se u više oksidacijskih stanja i njihove soli su obojene. Zbog posjedovanja nesparenih elektrona u d-orbitalama neki su paramagentični. Mogu se primjenjivati kao katalizatori. Bitna karakteristika prijelaznih metala je ta što tvore kompleksne spojeve, veliku skupinu spojeva karakterističnih svojstava i građe.[1, str.248]

Kompleksi, označeni [ML_n], izgrađeni su od centralnog metalnog iona M i n liganada L, koji mogu biti anioni ili neutralne molekule, povezanih s metalom koordinativnom vezom. Koordinativne veze su kovalentne veze nastale doniranjem nepodijeljenih elektronskih parova liganada, koje prima metalni kation. Stoga, metal je u kompleksnom spoju Lewisova kiselina, a ligandi Lewisove baze. Broj vezanih liganada (koordinacijski broj) ovisi o njihovim svojstvima, te svojstvima metalnog kationa, ponajviše njegovoj elektronskoj konfiguraciji i veličini. Najčešći koordinacijski brojevi su 4, 6 i 8. Ovisno o koordinacijskom broju te hibridizaciji atomskih orbitala centralnog atoma, postoje različita prostorna usmjerenja liganada oko centralnog atoma. Najčešća od njih, uz naznačenu hibridizaciju centralnog atoma u zagradi, prikazani su na Slici 2.1. Ligandi se razlikuju i po broju elektronskih parova koje doniraju centralnom atomu. Primjerice, oni koji doniraju samo jedan elektronski par nazivaju se monodentatni, oni koji doniraju dva bidentatni, a oni koji doniraju tri tridentatni itd.[1, str. 250 – 253]



Slika 2.1. *Prostorne orijentacije liganada (ljubičasto) oko centralnog atoma (zeleno): (a) linearna (sp), (b) trigonska planarna (sp^2), (c) tetraedarska (sp^3), (d) kvadratna planarna (dsp^2), (e) trigonska bipiramidalna (dsp^3), (f) kvadratna piramidalna (d^2sp^3) i (g) oktaedarska (d^2sp^3) orijentacija*[24]

2.2. Pregled svojstava korištenih prijelaznih metala te korištenih soli

2.2.1. Kobalt

Kobalt (simbol: Co) prijelazni je metal i element 9. skupine. Atomski broj mu je 27, a relativna atomska masa 58,933 Da. Elektronska konfiguracija kobalta je $[Ar]3d^74s^2$ te se najčešće pronalazi u oksidacijskim stanjima +2 i +3, a rjeđe u 0, +1, +4 i +5. Prirodni izotopi kobalta su Co-59 (99,8%) i Co-57 (0,2%), dok je Co-60 radioaktivan. Otkriven je 1735. godine kada ga je izolirao Georg Brandt, te kao element potvrdio Torbern Bergman 1780. godine.[2, str. 231]

Nije izrazito rasprostranjen u prirodi. Uglavnom se pojavljuje u obliku ruda, primjerice kobaltita, $CoAs_2 \cdot CoS_2$ i smaltita, CoS_2, u kombinaciji s rudama bakra i nikla.[3, str. 844] Koncentracija kobalta u Zemljinoj kori iznosi približno 0,0025% te u morskoj vodi 0,02 μg/L. Esencijalan je element u biljkama i životinjama jer je sastojak kobalamina (vitamin B_{12}). Proizvodi se iz svojih ruda, poput sulfida ili oksida, procesima magnetske separacije, katalitičke redukcije, elektrolize, amonijskog ispiranja i sulfatizirajućeg prženja. Veliki značaj kobalta je u njegovim legurama, jer su poprilično otporne na koroziju i oksidaciju pri visokim temperaturama. One se koriste pri izradi raznih strojeva, a poneke i za odsumporavanje i otapanje ugljena. Kobalt je učinkovit katalizator i njegove soli imaju široku komercijalnu upotrebu, primjerice u bojanju stakla.[2, str. 231]

Elementarni kobalt je sjajan, plavkastobijeli metal visoke tvrdoće.[3, str. 845] Ima dvije alotropske modifikacije: gusto pakirana heksagonalna slagalina (α-oblik) koja pri temperaturama većim od 417 °C prelazi u prostorno centriranu kubičnu slagalinu (β-oblik). Sitno smrvljen je piroforan, dok je inače stabilan pri uobičajenim temperaturama. Pri 300 °C oksidira i prelazi u kobaltov(II) oksid.[2, str. 232] Budući da ima negativni standardni redoks potencijal, reagira s razrijeđenim kiselinama dajući Co^{2+} ione, dok ne reagira s lužinama. S koncentriranom HNO_3 prelazi u pasivno stanje.[3, str. 845] S halogenim elementima stvara halide te s amonijakom pri 470 °C kobaltov nitrid (Co_4N_2). S ostalim nemetalima pri višim temperaturama daje pripadajuće binarne spojeve. Stvara komplekse u dvovalentnom i trovalentnom stanju. Kordinacijski broj dvovalentnog stanja (d^7Co^{2+}) može biti 4 ili 6. Co^{2+} najčešće formira tetraedarske komplekse, no s ponekim ligandima, zbog niske energijske razlike između tetraedarskih i oktaedarskih kompleksa, oba mogu biti u ravnoteži.[2, str. 237 – 238]

Kristalični kobaltov(II) klorid heksahidrat, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, tamno ružičaste je boje (Slika 2.2.1.) i sastoji se od trans-$[CoCl_2(H_2O)_4]$ oktaedara povezanih sa dodatnim molekulama vode pomoću vodikovih veza.[4, str. 627] Raspada se pri 87 °C, a topljiv je u vodi, acetonu, etanolu i eteru.[2, str. 236] Dobiva se otapanjem Co, CoO ili $Co(OH)_2$ u klorovodičnoj kiselini te kristalizacijom iz otopine. Blagim zagrijavanjem gubi četiri molekule kristalne vode, a pri 110 °C prelazi u bezvodni, plavo obojeni $CoCl_2$.[3, str. 846]



Slika 2.2.1. *Kristali kobaltova(II) klorida heksahidrata, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$*

2.2.2. Krom

Krom (simbol: Cr) prijelazni je metal i element 9. skupine. Atomski broj mu je 24, a relativna atomska masa 51,996 Da. Elektronska konfiguracija kroma je $[Ar]3d^5 4s^1$ te se najčešće pronalazi u oksidacijskim stanjima +2, +3 i +6, a rjeđe u +4 , +5 i 0. Ima četiri prirodna izotopa: Cr-50 (4,31%), Cr-52 (83,76%), Cr-53 (9,55%) i Cr-54 (2,386%). Otkrio ga je Louis Vaquelin 1797. godine.[2, str. 216]

U prirodi se ne može naći u elementarnom obliku, nego kao mineral kromit, $FeO \cdot Cr_2O_3$ i krokoit, $PbCrO_4$. Njegova koncentracija u morskoj vodi je 0,3 μg/L, a maseni udio u Zemljinoj kori iznosi 0,01%. Proizvodi se termalnom redukcijom kromova(III) oksida, dobivenog uklanjanjem željezovih oksida i ostalih nečistoća iz kromita, pomoću aluminija, silicija i ugljika. Može se proizvesti i elektrolizom kromne kiseline, H_2CrO_4. Kromove legure dodaju se čeliku radi pojačanja mehaničkih svojstava, čvrstoće i otpornosti na koroziju. Oksidi kroma i drugih metala, poput magnezija, željeza i aluminija koriste se u izradi zidova električnih peći, krovova otvorenih ognjišta i konvertora bakra. Služi i kao presvlaka metala u cilju povećanja otpornosti i smanjenja koeficijenta trenja.[2, str. 216]

Elementarni krom vrlo je tvrd metal, srebrno bijele je boje sa plavkastom nijansom.[3, str. 801] Kristalizira u obliku prostorno centrirane kubične slagaline. Reaktivan je pri visokim temperaturama, dok je pri sobnoj temperaturi otporan na kemijske napade.[4, str. 606] Stoga, brzo se otapa u vrućoj HCl i vrućoj koncentriranoj H_2SO_4.[3, str. 801] Reagira s halogenim elementima, klorovodikom i fluorovodikom dajući odgovarajuće halide. Pri vrlo visokim temperaturama reagira sa sumporovodikom i parama sumpora (600 – 700 °C), fosforom (800 °C) i amonijakom (850 °C). Lako oksidira na zraku. Reagira sa dušičnom, perklornom i fosfornom kiselinom pri čemu nastaje kruti kromov(III) oksid, Cr_2O_3 koji prekriva površinu metala i pasivizira ga, dok se u razrijeđenim kiselinama otapa dajući Cr^{2+} ione i elementarni vodik. Elementarni krom i Cr^{2+} su učinkoviti reducensi. Najstabilnije oksidacijsko stanje kroma je Cr(III), koji je amfoteran. Primjerice, u vodenom mediju daje slabo bazične $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ione ljubičaste boje. Oni dodatkom baze daju blijedo plavi talog $Cr(H_2O)_6(OH)_3$, koji se dodatkom kiseline otapa.[2, str. 217] Koordinacijski broj svih kompleksa Cr(III) je 6 i posjeduju oktaedarsku strukturu, zbog elektronske konfiguracije d^2sp^3. Svi su paramagnetični zbog prisutnosti nesparenih elektrona u dorbitalama.[3, str. 804] Cr(III) kompleksi su kinetički inertni.[4, str. 608] Krom(VI) se pojavljuje u dva oblika: kromat, CrO_4^{2-} i bikromat, $Cr_2O_7^{2-}$.[2, str. 217]

Kromov(III) klorid heksahidrat, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ tamno zeleni je kristal i sastoji se od trans-$[CrCl_2(H_2O)_4Cl]$ povezanih sa dvjema dodatnim molekulama vode pomoću vodikovih veza. Topljiv je u etanolu, metanolu i vodi, a netopljiv u eteru. Gustoća mu je 1,76 g/cm^3. Pripravlja se otapanjem kromovog(III) hidroksida u klorovodičnoj kiselini.[2, str. 221] Također nastaje i otapanjem kromovog(III) klorida, dobivenog izravnom sintezom iz kroma i klora, u vodi uz dodatak tragova Cr^{2+} iona.[3, str. 803]



Slika 2.2.2. *Kristali kromova(III) klorida heksahidrata, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$*

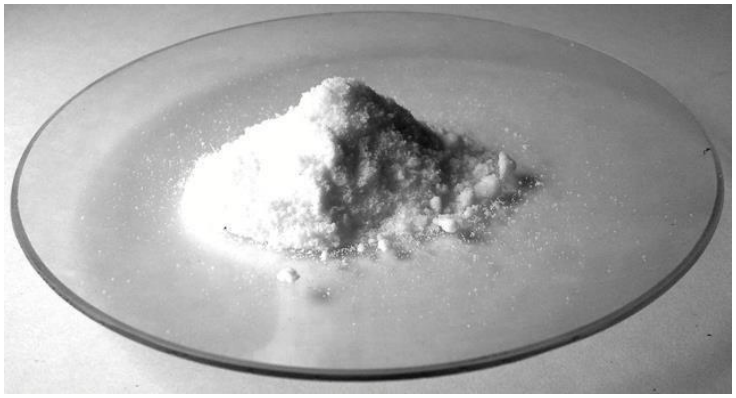
2.2.3. Cink

Cink (simbol: Zn) je metal 12. skupine. Atomski broj mu je 30, a relativna atomska masa 65,39 Da. Elektronska konfiguracija kroma je $[Ar]3d^{10}4s^2$, a oksidacijsko stanje mu može biti 0 i +2. Ima pet prirodna izotopa: Zn-64 (48,63%), Zn-66 (27,92%), Zn-67 (4,11%), Zn-68 (18,84%), Zn-70 (0,61%) te 19 radioaktivnih.[2, str. 980]

Široko je rasprostranjen u prirodi. Rude koje sadrže najviše cinka su sfalerit, ZnS i smitsonit, $ZnCO_3$.[3, str. 898] Njegova koncentracija u morskoj vodi iznosi 10 μg/L te u Zemljinoj kori 70 mg/kg. Koristio se od davnih vremena, ponajviše njegova legura s bakrom zvana mjed. Iako je čisti metal proizveden već u 13. stoljeću u Indiji redukcijom kalamina sa vunom, smatra se da ga je prvi izolirao A. S. Marggraf redukcijom kalamina s ugljenom 1746. godine.[2, str. 980] Danas se proizvodi žarenjem smitsonita ili prženjem sfalerita, pri čemu nastaje cinkov(II) oksid, koji se u mufolnim pećima pri 1000 °C pomoću koksa reducira u cink. Dobiveni cink se pročišćava frakcijskom destilacijom. Zbog velikih gubitaka prilikom ovog postupka, sve češće se proizvodi otapanjem oksida u sumpornoj kiselini te elektrolizom otopine, pri čemu je katoda aluminijska, a anoda olovna.[3, str. 899] Cink se taloži na katodi.[2, str. 982]

Cink je blijedoplavi metal, pri sobnoj temperaturi lomljiv, a kovak pri visokim temperaturama. Kristalizira u heksagonskoj gusto pakiranoj slagalini. Dobar je vodič električne struje. Na zraku je stabilan zbog sloja oksida na njegovoj površini, koji je otporan na koroziju. Zbog toga se koristi za pocinčavanje, odnosno katodnu zaštitu željeza. Također, služi za izradu anoda u galvanskim člancima.[2, str. 981, 3, str. 898] Svi njegovi spojevi su dvovalentni, a budući da je elektronska konfiguracija Zn^{2+} iona d^{10}, bezbojni su i dijamagnetični te nemaju svi zajedničku geometriju. Najčešći koordinacijski brojevi Zn(II) su 4 i 6.[4, str. 640] Zbog negativnog redoks-potencijala otapa se u mineralnim kiselinama, pri čemu nastaje vodik, i zamjenjuje metale pozitivnijeg redoks-potencijala iz otopine ili taline njihovih soli. Reagira sa vlažnim zrakom te ga voda iz zraka oksidira. Osim u kiselinama, otapa se i u vrućim otopinama lužina. Na vlažnom zraku i sobnoj temperaturi s ugljikovim(IV) oksidom daje hidratizirani karbonat i s halogenim elementima halide. [2, str. 982, 3, str. 900]

Cinkov(II) nitrat heksahidrat, $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ kristalna je tvar bez boje i mirisa. Topljiv je u alkoholu i vodi. Gustoća mu je 2,065 g/cm^3 pri 15 °C, talište 36,4 °C te pri temperaturama između 105 i 131 °C gubi kristalnu vodu. Nastaje reakcijom Zn, ZnO ili $Zn(OH)_2$ s dušičnom kiselinom. Koristi se za fiksiranje boja na materijale te kao koagulant lateksa.[2, str. 989] Izgrađen je od $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ iona, koordinacijski broj cinka je 6 te struktura je oktaedarska.[4, str. 640]



Slika 2.2.3. *Kristali cinkova(II) nitrata heksahidrata, $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$*

2.3. Amini

Amini su organski spojevi koji sadrže dušik, derivati su amonijaka dobiveni zamjenom jednog ili više vodikovih atoma alkilnim ili arilnim skupinama. Atom dušika u aminima je sp^3 hibridiziran, s tetraedarskim usmjerenjem atomskih orbitala. Kut C-N-C veza je približno jednak 109°. Povezan je trima σ-vezama s drugim atomima te ima jedan slobodan elektronski par koji ga čini bazom i nukleofilom. Stoga, reagira sa kiselinama i elektrofilima (npr. karbonilnom skupinom) formirajući kvaterne amonijeve soli. S obzirom na prirodu organskih skupina vezanih na dušik dijele se na alkilamine i aromatske amine (arilamine) te s obzirom na njihov broj na primarne (RNH_2), sekundarne (R_2NH) i tercijarne (R_3N). Amini su međusobno povezani dipol-dipol interakcijama zbog polarnosti C-N i N-H veza. Primarni i sekundarni amini stvaraju i vodikove veze, zato što imaju barem jedan vodikov atom vezan za dušik pa imaju više talište i vrelište od tercijarnih amina. Svi su topljivi u organskim otapalima, a oni koji imaju manje od 5 C-atoma su topljivi i u vodi.

Zbog posjedovanja N-H veza, primarni i sekundarni amini pokazuju karakteristične apsorpcije u IR spektru, u području valnih brojeva 3300 – 3500 cm^{-1}. Porastom broja alkilnih

skupina pojačava im se bazičnost jer su oni elektron-donori te bolje raspršuju pozitivan naboj amonijevog iona. Iz tog razloga su alkilamini bazičniji od amonijaka. Arilamini su manje bazični jer je slobodni elektronski par na dušiku delokaliziran unutar benzenskog prstena. Oni se međusobno razlikuju po bazičnosti na temelju supstituenata na aromatskom prstenu. Ukoliko su to elektron-donori (npr. –OH, –OR, –R i dr.), arilamin je više bazičan, a ako su to elektron privlačeće skupine (npr. –X (X = halogeni element), –CHO, $–NO_2$ i dr.), arilamin je manje bazičan od najjednostavnijeg arilamina, anilina ($C_6H_5NH_2$). Mnogo različitih amina pojavljuju se u prirodi i pokazuju različite biološke funkcije. Jednostavni amini, poput putrescina i kadaverina, poznati su zbog njihovog neugodnog mirisa. Histamin, jednostavni triamin, je vazodilatator i odgovoran je za simptome alergije te u želucu stimulira izlučivanje kiseline. Brojni fiziološki aktivni spojevi, među kojima su adrenalin, serotonin i dopamin, derivati su 2-feniletil amina.[5, str. 950 – 970]

2.3.1. Diaminoheksan

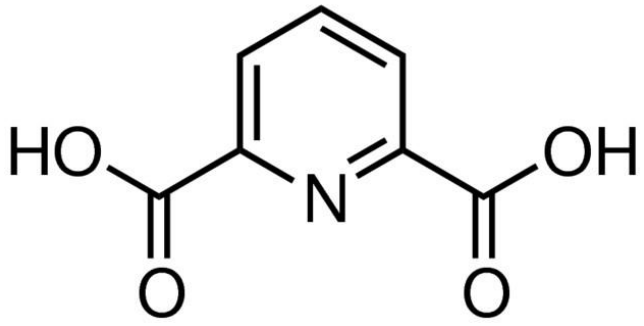
1,6-diaminoheksan (heksametilendiamin, 1,6-heksandiamin) bezbojna je krutina neugodnog mirisa. Topljiv je u vodi, alkoholu i organskim aromatskim otapalama, a netopljiv je u alifatskim ugljikovodicima. Talište mu iznosi 41 °C i gustoća 0,854 g/cm^3. Jaka je organska baza i s kiselinama daje stabilne soli. Proizvodi se uglavnom katalitičkom hidrogenacijom adiponitrila (1,6-heksandinitrila). Proizvodnja se može odvijati na dva načina: pri niskom tlaku, u vodenom ili alkoholnom mediju uz Raney nikal kao katalizator te pri visokom tlaku, gdje se koristi amonijak kao tekući medij, a katalizatori mogu biti dopirani kobalt ili željezov oksid. Prvi put je sintetiziran 1900. godine, a tek u 30-im godinama prošlog stoljeća je postao industrijski značajan jer se koristio za proizvodnju najlona 66, poliamida koji se koristi u izradi odjeće.[6] Pripravlja se grijanjem smjese adipične kiseline i diaminoheksana. Produkt kiselo-bazne reakcije, diamonijeva sol gubi molekulu vode zbog visoke temperature i daje najlon.[5, str. 1160]

2.4. Dipikolinska kiselina

Piridin je jedan od aromatskih heterocikličkih spojeva koji se dobiva iz katrana kamenog ugljena. Aromatskim ga čini 6 π-elektrona iz tri dvostruke veze. Atom dušika ima jedan nevezni elektronski par koji nije uključen u π-sustav jer se nalazi u sp^2-orbitali smještenoj okomito na p-orbitale aromatskog prstena. Piridin je manje bazičan od alifatskih

amina zbog većeg s-karaktera sp^2-orbitala u odnosu na sp^3-obrbitale alifatskih amina. Iz tog razloga, elektroni piridina su manje dostupni za reakcije s protonima. Vrlo sporo podliježu reakcijama elektrofilne aromatske supstitucije jer ih inhibira bazičnost te nukleofilnost dušikovog atoma.[7, str. 695 – 710] Piridinski derivati imaju široku biološku i farmakološku primjenu kao antihistamini, antiseptici, antiritmici, antikoagulanti i antireumatici.[8]

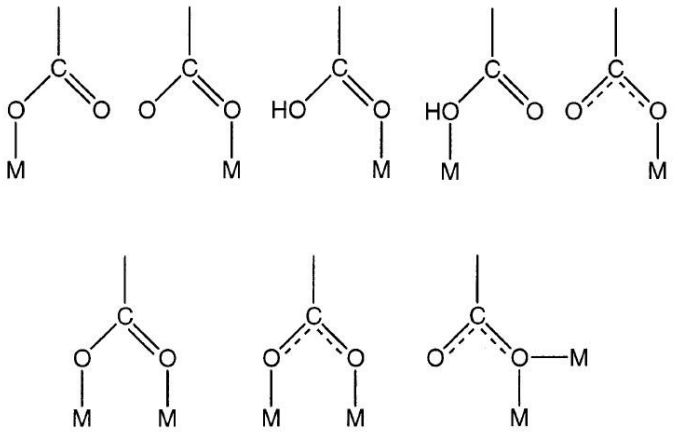
Pikolinska kiselina (piridin-2-karboksilna kiselina), derivat je piridina i izomer vitamina B_3 ili niacina (piridin-2-karboksilne kiseline), koji je preteča koenzima nikotin adenin dianukleotida (NAD^+) i bitan je sastojak ljudske prehrane. Dipikolinska kiselina (piridin-2,6-dikarboksilna kiselina, DPA) derivat je pikolinske kiseline i izomer piridin-2,3dikarboksilne kiseline, koja je također preteča NAD^+, te međuprodukt je razgradnje aminokiseline triptofana. Njena struktura prikazana je na Slici 2.4.1.



Slika 2.4.1. *Struktura dipikolinske kiseline*

DPA je produkt oksidativne degradacije vitamina, koenzima i alkaloida. Služi za sterilizaciju biljaka, inhibiciju enzima, odstranjivanje bakterija iz voda te je antioksidans askorbinske kiseline (vitamina C).[9] Čini približno 10-15% mase bakterijskih spora iz rodova *Bacillales* i *Clostridiales* gdje kelira kalcij i nekoliko dvovalentnih metalnih iona.
Ima bitnu ulogu i održavanju dormancije spora, stabilizira esencijalne proteine koji se nalaze u jezgri spora tijekom dormancije i germinacije te smanjuje udio vode u sporama.[10] Jaka je organska kiselina i topljiva je u metanolu i dimetil-sulfoksidu, a slabo topljiva u vodi.[11] DPA je dvoprotonska kiselina i pK_a vrijednosti joj iznose: pK_{a1} = 2,2 i pK_{a2} = 4,6. Stoga, u neutralnim otopinama ona se nalazi u potpuno deprotoniranom dvoanionskom obliku ($dipic^{2-}$), koji gradi relativno stabilne komplekse s većinom teških metala.[9] Osim dvoanionskog, monoanionski ($Hdipic^-$) i neutralni (H_2dipic) oblik mogu služiti kao ligandi. Najčešće je tridentatni ligand jer koordinira centralni atom s piridinskim dušikom i dva karboksilatna kisika te ponekad može preko karboksilne skupine povezati dva metalna

kationa.[12] Različiti načini na koje se DPA preko karboksilne skupine veže na centralni atom prikazani su na slici 2.4.2.[13] Zbog niske toksičnosti i amfofilne prirode, poželjan je ligand za metalne ione, a dokazano je da neki kompleksi DPA sa prijelaznim metalima pokazuju pozitivan učinak u smanjivanju količine glukoze u krvi kod dijabetičara.[9] Dipikolinatni kompleksi imaju i primjenu u biokemiji, katalizi, proizvodnji lijekova topljivih u vodi, magnetskih materijala, u izbjeljivanju te pokazuju protutumorsko djelovanje.[14] Još jedna važnost metalnih kompleksa DPA je ta što imaju veću bioaktivnost nego slobodni ligand. DPA može stvarati jake vodikove veze, pa sudjeluje i u prijenosu protona u kiselobaznim reakcijama u organizmu.[8]



Slika 2.4.2. *Načini koordinacije metal-karboksilat kompleksa*[13]

2.4.1. Svojstva i biološka funkcija kompleksa korištenih metala sa dipikolinskom kiselinom

2.4.1.1. Kompleks kobalta i dipikolinske kiseline

Koordinacijska kemija kobalta biološki je bitna zbog njegove prisutnosti u vitaminu B_{12}. Njegovi kompleksi, kao i kompleksi drugih metala poput vanadija, pokazali su fiziološko djelovanje slično inzulinu. Kompleksi kobalta i DPA poznati su već 30 godina. Pokazano je da $[Co(dipic)_2]^{2-}$ smanjuje udio serumskih triglicerida i kolesterola, a nije toksičan. Također olakšava simptome dijabetesa. Sinteza Co(II) kompleksa sa DPA je osjetljiva na pH i pri pH < 8 nastaju brojni kompleksi sa različitim omjerima metala i liganda. Miješanjem kobaltova(II) klorida i dva ekvivalenta DPA pri pH = 9 nastaje kompleks $[Co(dipic)_2]^{2-}$, a pri pH ~ 1 nastaje protonirani kompleks $[Co(II)(H_2dipic)(dipic)]\cdot 3H_2O$, gdje

je Co(II) koordiniran s dva dušika i četiri kisika u oktaedarskoj koordinaciji. U ovom kompleksu dipikolinatni ligand je tridentatan.[13]

2.4.1.2. Kompleks kroma i dipikolinske kiseline

Krom u ljudskom tijelu aktivira enzime, održava stabilnost proteina, ubrzava metabolizam ugljikohidrata i aktivna je komponenta tzv. faktora tolerancije glukoze (GTF). Organski kromovi(III) kompleksi povećavaju dostupnost kroma u organizmu te se koriste kao dodatak prehrani u svrhu liječenja dijabetesa i visokog udjela kolesterola. Među njima su kompleksi s pikolinskom i dipikolinskom kiselinom.[12,15] Prilikom sinteze kompleksa sa DPA, pronađeno je da se u reakcijskoj smjesi pojavljuju idući kompleksni ioni: $[Cr(Hdipic)]^{2+}$, $[Cr(dipic)]^{+}$, [Cr(dipic)OH] i $[Cr(dipic)_2]^{-}$.[15] U kompleksnom anionu $[Cr(dipic)_2]^{-}$, Cr(III) je oktaedarski koordiniran s dva okomita tridentatna dipikolinatna liganda, od kojih svaki stvara peteročlani kelatni prsten.[12] Budući da je Cr^{3+} ion inertan, stvaranje kompleksa sa DPA je poprilično spor proces, a kako bi se ubrzao, provodi se pri povećanoj temperaturi ili se reakcijska smjesa ostavi stajati na određenoj temperaturi.[15]

2.4.1.3. Kompleks cinka i dipikolinske kiseline

Kompleks cinka sa DPA, $[Zn(Hdipic)_2]\cdot 3H_2O$ netopljiv je u vodi pri sobnoj temperaturi. Može se sintetizirati iz brojnih cinkovih soli, poput acetata, sulfata i nitrata. Jedna karboksilna grupa je protonirana (–COOH), dok je druga deprotonirana ($–COO^-$). Kao u mnogim kompleksima, hidrogendipikolinski ligand je tridentatan. Molekule vode nisu koordinirane oko središnjeg kationa, nego sudjeluju u vodikovim vezama. Termički je stabilan do 110 °C, zatim u rasponu 110 – 150 °C gubi tri molekule vode. Daljnjim porastom temperature, kompleks prolazi kroz dva koraka termičke razgradnje. Prvo u temperaturnom rasponu 200-265 °C hidrogendipikolinski ligandi se cijepanjem C-C veza raspadaju na dva $•C_5H_3NCOOH$ radikala, a nastaje cinkov oksalat, koji se u temperaturnom rasponu 385 – 485 °C raspada na ugljikov(IV) oksid, ugljikov(II) oksid i cinkov(II) oksid.[16] Koncentracija pikolinske kiseline smanjena je u plazmi djece koje boluju od acrodermatitis enteropathica, urođene bolesti metabolizma čiji je simptom slaba apsorpcija cinka. U liječenju te bolesti koristi se cinkov dipikolinat kao dodatak prehrani, jer povećava sposobnost apsorpcije cinka. Također se koristi i u liječenju pacijenata sa bolestima gušterače, jer iako im je smanjena apsorpcija cinkova(II) sulfata, normalno apsorbiraju cinkov dipikolinat.[17]

2.5. Teorijska osnova korištenih instrumentalnih metoda

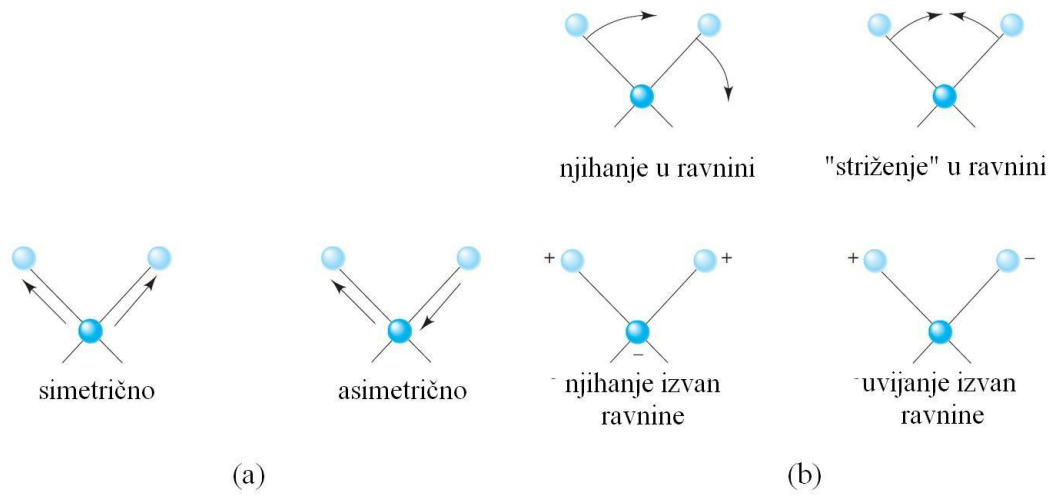
2.5.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija jedna je od najsnažnijih metoda identifikacije čistih anorganskih i organskih spojeva, jer osim nekoliko homonuklearnih molekula, poput O_2, Cl_2 i N_2, sve molekulske vrste mogu apsorbirati infracrveno zračenje. Nadalje, osim kiralnih molekula u kristaličnom stanju, svaka molekula ima jedinstveni infracrveni spektar.

Infracrveno zračenje dio je elektromagnetskog zračenja u rasponu valnih duljina 2,5 – 25 μm. Frekvencije u IR spektroskopiji izražavaju se pomoću valnih brojeva, recipročnih vrijednosti valnih duljina. Apsorpcije u IR-u se događaju u rasponu valnih brojeva 4000 – 400 cm^{-1}.[18, str. 566]

2.5.1.1. Molekulska apsorpcija

Apsorpcija IR svjetlosti uzrokuje promjene u vibracijskom kretanju molekule. Kovalentne veze nisu statične, nego se mogu zamisliti kao elastične opruge sa okruglim utezima na svakom kraju, koji predstavljaju atome. Veza između dva atoma se može istezati, pri čemu se atomi primiču i odmiču (Slika 2.5.1.1. (a)). Kada su tri atoma povezana, veze se mogu i savijati (Slika 2.5.1.1. (b)).

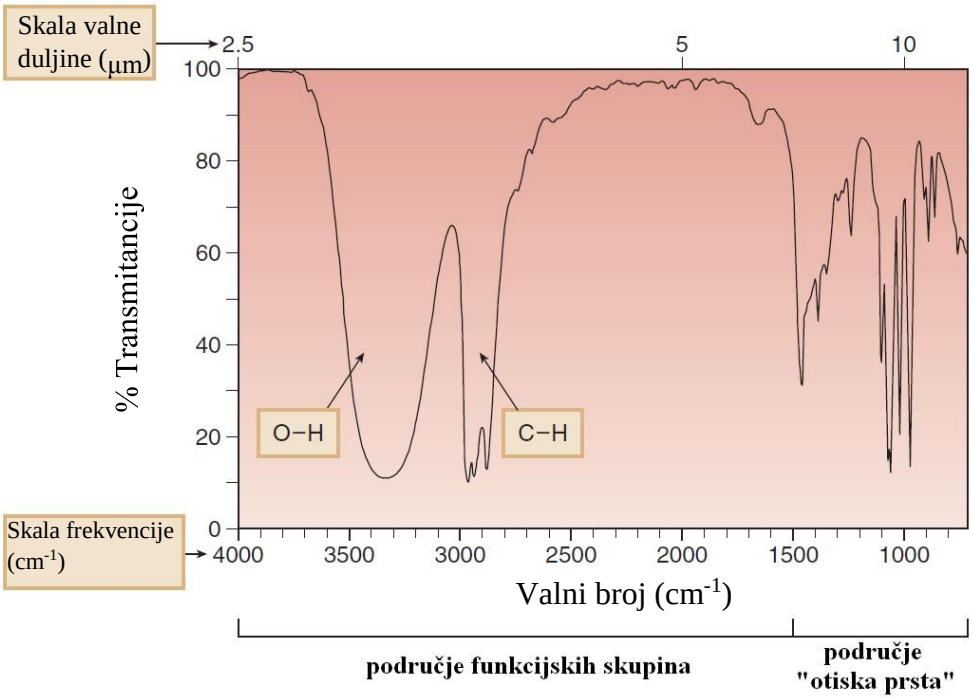


Slika 2.5.1.1. *Načini molekulskih vibracija: (a) vibracije istezanja, (b) vibracije savijanja*[18, str. 497]

Te istezujuće i savijajuće vibracije se pojavljuju jer molekula sadrži mnogo kvantiziranih energijskih (vibracijskih) stanja, ovisno o vezama koje čine i drže molekulu. Svaka vibracija događa se pri određenim frekvencijama unutar IR područja. Stoga, kada je frekvencija IR svjetlosti jednaka frekvenciji pojedinog vibracijskog stanja, svjetlost je apsorbirana, a amplituda pojedine vibracije (istezanja ili savijanja) se povećava. Osim vibracija, molekule imaju mnogo rotacijskih kvantiziranih stanja povezanih s rotacijom molekule oko njenog gravitacijskog središta. Energijske razine među tim stanjima za red veličine su manji od onih među vibracijskim stanjima.[5, str. 476 – 477, 18, str. 495 – 497]

2.5.1.2. IR spektar

IR spektri pojavljuju se kao uski, blizu smješteni apsorpcijski maksimumi nastali kao rezultat prijelaza među različitim vibracijskim kvantnim stupnjevima. Razlike u rotacijskim stupnjevima mogu također biti uzrok nizu maksimuma za svako vibracijsko stanje. Međutim, u krutim i tekućim uzorcima rotacije su često ili ometane ili spriječene, te se učinci takvih malih energijskih razlika ne mogu opaziti. Stoga, tipičan se IR spektar tekućine sastoji od niza vibracijskih maksimuma.[17, str 567 – 568] Prilikom propuštanja IR zračenja, dio zračenja je apsorbiran, a izlazno zračenje pada na detektor. IR spektar analiziranog uzorka prikazuje se kao ovisnost postotka transmitancije (%T) o valnom broju (ν/cm^{-1}). Svaki pik u spektru pripada odgovarajućem tipu veze. Spektar je podijeljen na dva područja: područje funkcijskih skupina ($\nu \geq 1500\ cm^{-1}$) u kojemu uobičajene funkcijske skupine daju pri određenoj frekvenciji jedan ili dva pika te područje „otiska prsta“ ($\nu < 1500\ cm^{-1}$), koje je karakteristično za svaki spoj. Primjer IR spektra prikazan je na Slici 2.5.1.2. Frekvencija pri kojoj će određena veza dati pik ovisi i o njenoj jačini te masama atoma. Jače veze i atomi manje mase vibriraju na višoj frekvenciji, pa apsorbiraju pri višem valnom broju, tj. višoj frekvenciji.[5, str. 477 – 478]



Slika 2.5.1.2. *Prikaz IR spektra*[5, str. 477]

2.5.1.3. FTIR spektroskopija

Spektrofotometri s Fourierovom transformacijom upotrebljavaju se za dobivanje potpunih spektara za kvantitativnu identifikaciju. Oni su vrlo osjetljivi, imaju visoku sposobnost razlučivanja te brzo sakupljaju podatke, u odnosu na disperzivne spektrofotometre. FTIR spektrofotometri ne sadrže disperzivni element, te se sve valne duljine detektiraju i mjere istovremeno. Zatim, pomoću Fourierovih transformacija moduliraju signal kako bi razdvojili valne duljine.[18, str. 568 – 569] Osim disperznog elementa, tj. selektora valnih duljina, posjeduje sve ostale uobičajene dijelove spektroskopskih uređaja: stabilan izvor energije zračenja, jedan ili više spremnika za uzorke, detektor zračenja, procesor signala i uređaj za njegovo očitavanje.[18, str. 516]

2.5.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) analitička je metoda mjerenja promjene mase uzorka kada se on postupno zagrijava. Temperatura se uobičajeno mijenja linearno s vremenom. Uređaj kojim se provodi TGA naziva se termovaga, koja se sastoji od osjetljive analitičke vage i elektronički programirane peći. Maksimalne temperature kojima većina termovaga raspolažu kreću se u rasponu 1000 – 1600 °C, ovisno o namotajnom materijalu. Najčešće korištena brzina zagrijavanja je 1 – 20 °C/min. Uzorci se postavljaju u peć, koja je

hermetički zatvorena. Zatim se zagrijavaju u kontroliranoj plinovitoj atmosferi, koja može biti statična ili dinamična. Dinamična atmosfera se postiže protokom plina kroz uzorak. Mogu se koristiti inertni plinovi, poput dušika, argona ili helija, ili reaktivni plinovi kao što su kisik, vodik ili CO_2. Uzorci koji su prikladni za TGA analizu su krutine ili slabo hlapljive tekućine. Kako se uzorak zagrijava, on gubi na određenim temperaturama dijelove svoje mase. Neki od uzroka tome mogu biti raspad uzorka, isparavanje adsorbirane ili koordinirane tekućine (najčešće vode), redukcija metalnih oksida u metale, desorpcija plinova i sublimacija. Rezultati TGA prikazuju se kao funkcija ovisnosti mase o temperaturi ili vremenu. Taj prikaz naziva se termogravimetrijska (TG) krivulja. TGA je precizna kvantitativna metoda, no ne daje mnogo kvalitativnih podataka, pa se promjene u masi mogu uspješno interpretirati jedino ako je poznat mehanizam raspada uzorka. Zbog toga je ona često uparena s drugim analitičkim metodama, poput FTIR spektroskopije ili masene spektrofotometrije. Osim za proučavanje sastava i termalne stabilnosti uzorka, ova metoda se može koristiti i za proučavanje kinetike te mehanizma raspada uzorka.[19]

2.5.3. Ciklička voltametrija

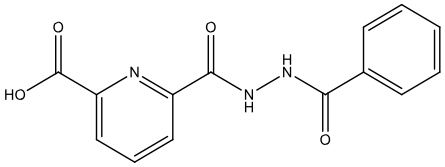
Ciklička voltametrija (CV) elektrokemijska je metoda koja služi za proučavanje oksidacijskih i redukcijskih procesa u molekulama i proučavanje kemijskih reakcija koje pokreće prijenos elektrona, poput katalitičkih reakcija. Rezultati cikličke voltametrije prikazuju se kao ovisnost električne struje o primijenjenom potencijalu. Taj prikaz naziva se voltamogram. U CV mjerenjima, potencijal se smanjuje od početnog potencijala pri čemu nastaje katodni trag. Zatim se potencijal vraća na početnu vrijednost i nastaje anodni trag.
Za CV eksperimente koristi se elektrokemijska ćelija koja se sastoji od tri elektrode uronjene u smjesu otapala i pomoćnog elektrolita (otopine soli). Na radnoj elektrodi događaju se promatrani elektrokemijski procesi, referentna elektroda se koristi kao referentna točka i pomoću nje se računa potencijal ostalih elektroda, a protuelektroda zatvara strujni krug.
Struja se očitava dok elektroni putuju između radne i protuelektrode.[20]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Pripremljeni su kompleksni spojevi kobalta, kroma i cinka s ligandom L1 (derivat dipikolinske kiseline) i ligandom L2 (diaminoheksan). Sintetizirani su u digestoru, u malim kristalizirkama na magnetskoj miješalici pri temperaturi oko 40 °C. Prije samoga eksperimenta bilo je potrebno se osigurati da je posuđe izrazito čisto. Stoga, kristalizirke u kojima su sintetizirani kompleksi su prethodno isprane metanolom, koji se koristio kao

otapalo. Nakon postupka sinteze, kristalizirke su prekrivene parafilmom na kojemu su izbušene rupe i ostavljene su u hladnjaku kako bi se iskristalizirali produkti. Potom je provedena analiza pomoću infracrvene spektroskopije, termogravimetrijske analize i cikličke voltametrije kako bi se dobiveni kompleksi identificirali te strukturno opisali. Popis svih korištenih kemikalija dan je u Tablicama 3.1., 3.2. i 3.3.

Tablica 3.1. *Popis liganada za korištenje 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						
L2-5	1,6diaminoheksan		116,20	$C_6H_{16}N_2$	204,6	39

Tablica 3.2. *Popis metalnih soli za korištenje u sintezama*

ŠIFRA SPOJA	NAZIV SPOJA (SOLI)	M_r	KEMIJSKA FORMULA	T_v/°C	T_t/°C
M1	kobaltov(II) klorid heksahidrat	237,93	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	1049	86

M3	kromov(III) klorid heksahidrat	266,45	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	1300	83
M5	Cinkov(II) nitrat heksahidrat	297,49	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		36,4

Tablica 3.3. *Popis ostalih kemikalija za korištenje u sintezama*

NAZIV KEMIKALIJE	KRATICA	M_r	KEMIJSKA FORMULA	T_v/°C
metanol	MeOH	32,042	CH_3OH	64,7
N,N-dimetilformamid	DMF	73,096	$(CH_3)_2NCHO$	153
amonijak		17,034	NH_3	

3.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva

3.1.1. Sinteza kompleksnog spoja sa kobaltom

Ligand L1 mase 50 mg (0,2 mmol) otopljen je u kristalizirci u 4 mL metanola uz dodatak 2-3 kapi dimetilformamida, nekoliko kapi amonijaka (3 mol/dm3) i zagrijavanje. Nastala je bistra žuta otopina. Kobaltov klorid heksahidrat mase 41,6 mg (0,2 mmol) otopljen je u 2 mL metanola. Sol se odmah otopila pri čemu je nastala bistra ružičasta otopina koja je dokapavana u otopinu liganda L1 uz miješanje. Dobivena otopina je bistra i tamnožute boje. Diaminoheksan (20 mg, 0,2 mmol) je otopljen u 1 mL metanola te je ova otopina dokapana u smjesu liganda L1 i metalne soli, pri čemu je nastao bijeli talog.

Dobiveni je talog filtriranjem odvojen od matičnice. Kristalizirka je zatvorena parafilmom koji je izbušen iglom i ostavljena u hladnjaku kako bi se istaložili kristali.

3.1.2. Sinteza kompleksnog spoja sa kromom

Kristalni kromov(III) klorid heksahidrat (47 mg, 0,2 mmol) otopljen je u kristalizirci u 3 mL metanola pri čemu je nastala bistra zelena otopina. Diaminoheksan (40 mg, 0,4

mmol) je dokapan u otopinu metalne soli uz miješanje i zagrijavanje. Ligand L1 (50 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 mL metanola uz dodatak po par kapi amonijaka (3mol/dm^3) i dimetilformamida. Otopina metalne soli i diamina dokapavana je u otopinu liganda L1.
Nastala je zelena zamućena otopina. Kristalizirka je zatvorena parafilmom koji je izbušen iglom i ostavljena u hladnjaku kako bi se istaložili kristali.

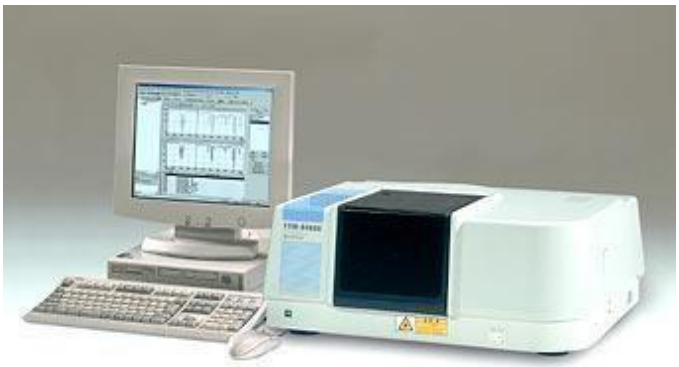
3.1.3. Sinteza kompleksnog spoja sa cinkom

Otopljeno je 50 mg (0,2 mmol) liganda L1 u 4 mL metanola, MeOH uz dodatak nekoliko kapi dimetilformilamida te miješanje i zagrijavanje u kristalizirci. U otopinu L1 dodana je otopina cinkova(II) nitrata heksahidrata (0,2 mmol) u MeOH. Zatim, dodano je 20 mg (0,2 mmol) diaminskog liganda otopljenog u MeOH direktno u priređenu otopinu.
Budući da dobivena otopina nije bila bistra, dodano je nekoliko kapi amonijaka (1 M) dok se ona nije razbistrila. Kristalizirka je zatvorena parafilmom koji je izbušen iglom i ostavljena u hladnjaku kako bi se istaložili kristali.

3.2. Instrumentalne metode

3.2.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektri pripravljenih kompleksnih spojeva snimani su na spektrometru Shimadzu FTIR 8400S (Slika 3.2.1.) na Odjelu za kemiju u Osijeku u intervalu 450 – 4000 cm^{-1}, s razlučenjem od 4 cm^{-1}. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30. Uzorak za analizu pripremljen tako što je su dobiveni kristali samljeveni u ahatnom tarioniku i homogeno pomiješani s čvrstim kalijevim bromidom, koji je prethodno poliran kako bi se spriječila reakcija s vlagom iz zraka, u omjeru 3:1. Dobivena smjesa stavljena je u nosač za uzorak u mjernom uređaju i podvrgava se analizi. Na kraju je snimljen FTIR spektar tako da se reflektira na površini smjese (tzv. metodom „difuzne refleksije“).[21]



Slika 3.2.1. *Shimadzu FTIR 8400S spektrometar*

3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza provedena je na kromovom kompleksu, koji je dao kristale pogodne za tu analizu. Termička analiza priređenog kompleksa odrađena je na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Slika 3.2.2.) na Odjelu za kemiju u Osijeku. Uzorak je ispitivan u intertnoj atmosferi kisika, a mjerenje se provodilo u temperaturnom rasponu 30 – 550 °C s brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C/min te brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti. Dobiveni rezultati obrađeni su upotrebom računalnog programa STARe SW 9.30.[21]



Slika 3.2.2. *TGA/DSC 1, Mettler Toledo*

3.2.3. Ciklička voltametrija (CV)

Analiza cikličkom voltametrijom provedena je na kromovom kompleksu, CrL. Kemikalije koje su korištene u eksperimentu su: metanol, CH_3OH (HPLC čistoća) (Carlo Erba, Val de Ruil, Francuska), litijev klorid, LiCl (VWR BDH Prolabo, Leuven, Belgija), dijamantna pasta za poliranje (1μm) (BASInc, Tokio, Japan) i suspenzija □-Al_2O_3 (0,05 μm) (BASInc, Tokio, Japan). Aparatura na kojoj je provedeno mjerenje prikazana je na Slici 3.2.3. Eksperiment je izveden u troelektrodnoj ćeliji, koja se sastoji od radne, referentne i protuelektrode. Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (Slika 3.2.4. (a)), kao referentna Ag/Ag^+ elektroda za nevodeni medij (Slika 3.2.4. (b)) te kao

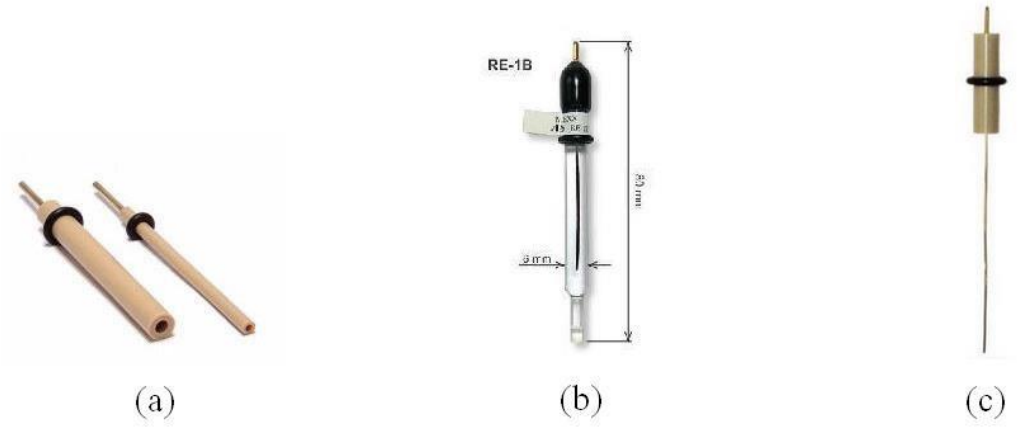
proutelekroda platinasta elektroda (Slika 3.2.4. (c)). Sustav je propuhivan argonom visoke čistoće Ar-5 (ϕ = 99,999 %) prije svakog mjerenja na sobnoj temperaturi (= 25 °C).

Ar

Ciklički voltamogrami snimljeni su na elektrodi od staklastog ugljika u otopini kompleksa CrL u rasponu potencijala od -0,8 V do 0,8 V u odnosu na Ag/Ag^+ elektrodu u nevodenom mediju uz brzinu promjene potencijala od 150 mV s^{-1}. Kao otapalo je korišten metanol.



Slika 3.2.3. *Aparatura za cikličku voltametriju*

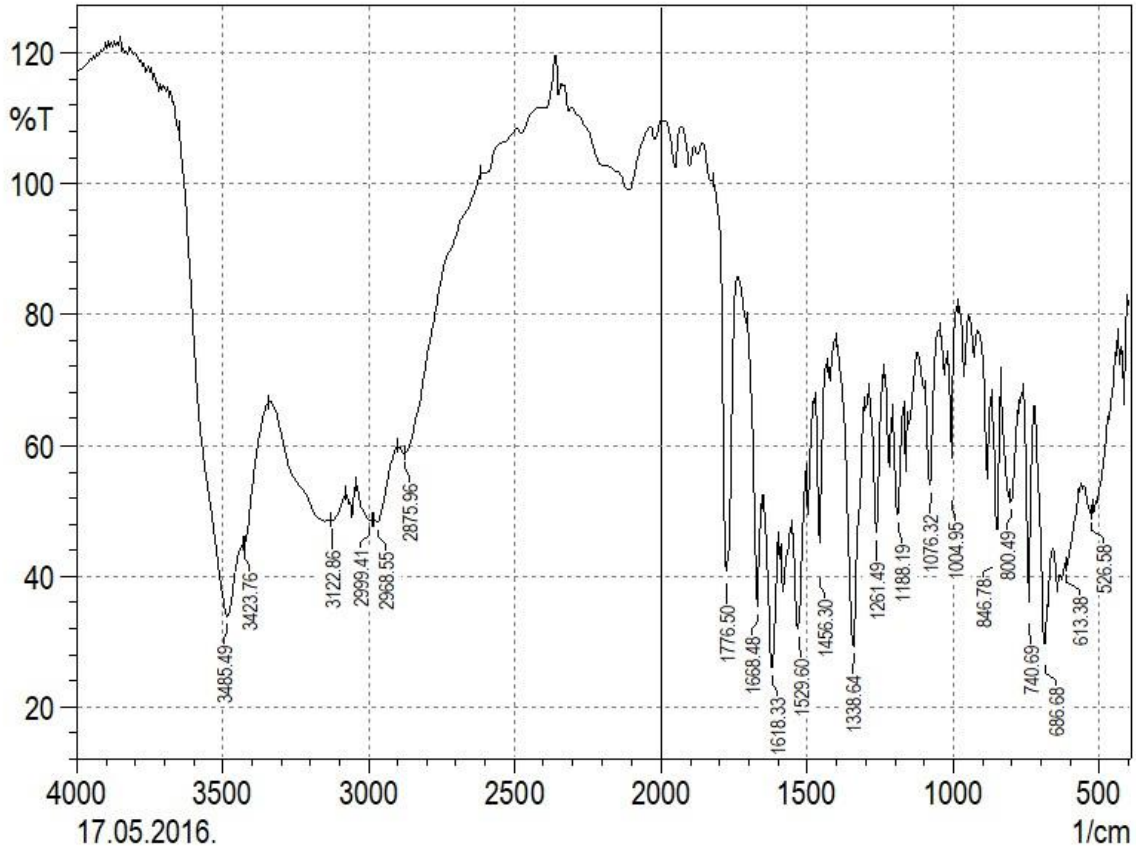


Slika 3.2.4. *Elektrode: (a) radna elektroda od staklastog ugljika, (b) referentna elektroda Ag/Ag^+ za nevodeni medij, (c) protuelektroda platinasta žica*

4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon stajanja u hladnjaku približno dva mjeseca, izdvojili su se produkti u obliku kristala ili smolastih taloga. Kromov kompleks se izdvojio u obliku tamnosmeđih kristala, dok je produkt sinteze kobaltovog kompleksa smolasti tamnosmeđi, a produkt sinteze cinkovog kompleksa žuti talog. U pokušaju izdvajanja kristala cinkovog kompleksa, dodan mu je dietileter te smjesa je ostavljena stajati dok dietileter nije ispario. Unatoč tome, izolacija kvalitetnog kristalnog produkta bila je neuspješna te uzorak nije bio pogodan za TGA i CV analizu. Potom su kompleksi ispitani kvantitativnim analitičkim metodama kako bi se dobio uvid o njihovom sadržaju i strukturi. Svi kompleksi analizirani su FTIR spektroskopijom, a samo je kromov kompleks analiziran termogravimetrijskom analizom (TGA) te cikličkom voltametrijom (CV).

4.1. Analiza FTIR spektra derivata dipikolinske kiseline (liganda L1)

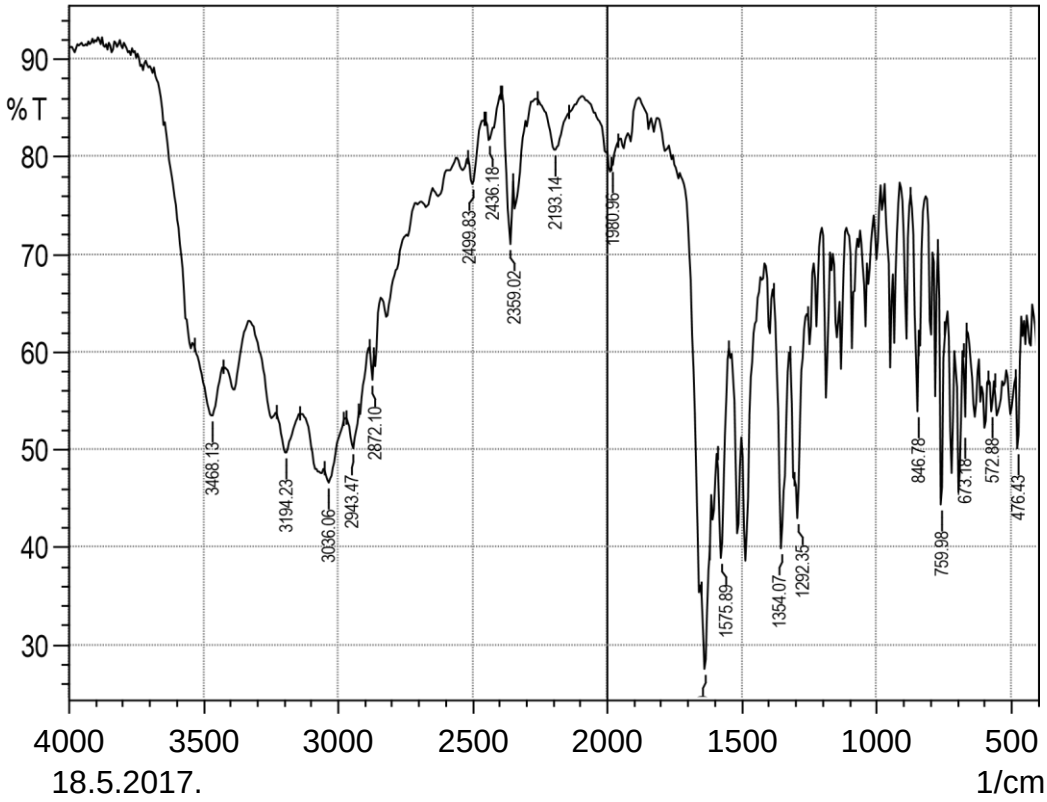


Slika 4.1. *Grafički prikaz FTIR spektra derivata dipikolinske kiseline (liganda L1)*

FTIR spektar derivata dipikolinske kiseline, odnosno 6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinske kiseline, prikazan je na Slici 4.1. U području funkcijskih skupina, apsorpcijske vrpce pri 3485 i 3423 cm^{-1} ukazuju na postojanje slobodne O-H skupine kristalne vode, a

istezanje N-H veze uočava se u rasponu valnih brojeva 3122 – 2968 cm^{-1}. U području „otiska prsta“ apsorpcijske vrpce pri 1776, 1668 i 1622 cm^{-1} ukazuju na istezanje karboksilne C=O skupine, a u rasponu 1500 – 1350 cm^{-1} se nalaze vrpce istezanja C-C i C-N veza. Pri 1339 cm^{-1} detektirano je istezanje C-O veze. Apsorpcijske vrpce pri 687 i 613 cm^{-1} ukazuju na deformacije u vibracijama piridinskog prstena, a njihov položaj u spektru ukazuje na disupstituciju piridinskog prstena u *meta* (1,3) položaju.[21]

4.2. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksa

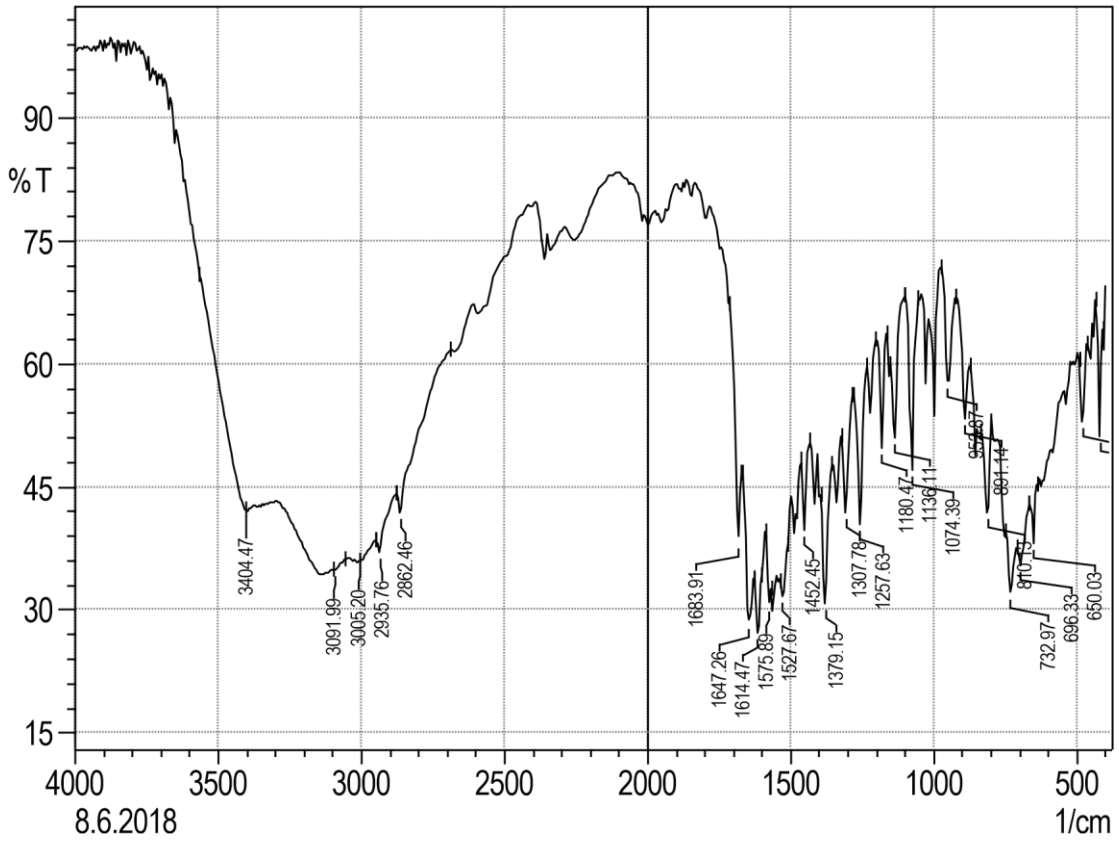


Slika 4.2. *Grafički prikaz FTIR spektra kobaltovog kompleksa*

FTIR spektar dobivenog kobaltovog kompleksa prikazan je na Slici 4.2. U apsorpcijskoj vrpci pri 3468 cm^{-1} opaža se vibracija istezanja N-H veze. Apsorpcijski maksimum vibracija istezanja O-H veza uočava se pri 3194 cm^{-1}. Vrpce koje pripadaju vibracijama O-H i N-H veza prekrivene su kristalnom vodom, jer ona apsorbira IR zračenje u rasponu 3468 – 3194 cm^{-1}. U apsorpcijskim vrpcama pri 2943 i 2872 cm^{-1} uočava se istezanje C-H veza, koje su slabije jačine. Intenzivna vrpca istezanja C=O veze karboksilata javlja se pri 1576 cm^{-1}, koja apsorbira u nižem valnom području nego nekoordinirani ligand L1. Budući da kompleks ne apsorbira IR zračenje u području oko 1700 cm^{-1}, zaključuje se da je karboksilna skupina deprotonirana ($–COO^-$) te antisimetrično istezanje je opaženo na

približno 1490 cm^{-1}, a simetrično pri 1354 cm^{-1}. Razlika između tih vibracija iznosi 133 cm^{-1}, iz čega se zaključuje da je ligand bidentatan. Vibracije deformacije piridinskog prstena se javljaju pri 760 i 673 cm^{-1}, većim valnim brojevima od nekoordiniranog liganda. Istezanje veza kobalt-kisik (Co-O) uočeno je pri 573 cm^{-1} te veza kobalt-dušik (Co-N) pri 476 cm^{-1}.[21]

4.3. Analiza FTIR spektra kromovog kompleksa

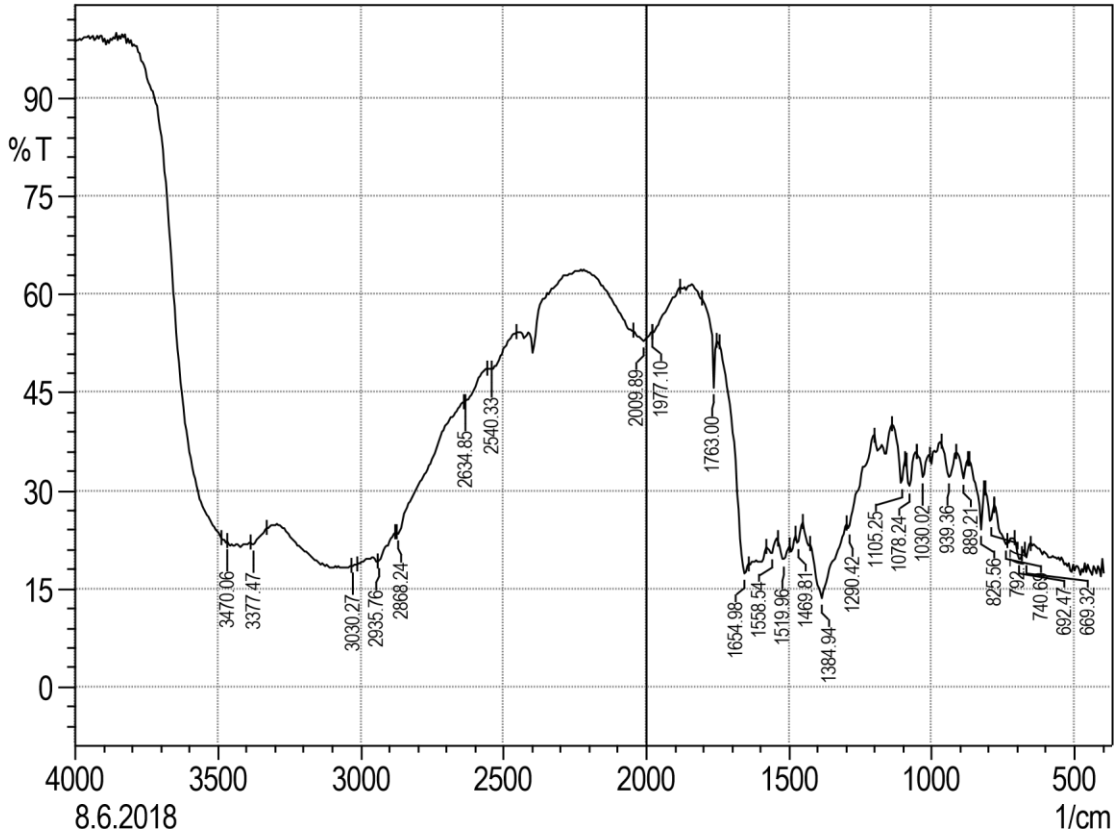


Slika 4.3. *Grafički prikaz FTIR spektra kromovog kompleksa*

Na Slici 4.3. prikazan je FTIR spektar kompleksnog spoja kroma. Pri 3404 cm^{-1} primjećuje se vrpca istezanja N-H veze sekundarnih amina. U širokoj vrpci u rasponu valnih brojeva 3404 – 2862 cm^{-1} nalaze se simetrične i antisimetrične vibracije istezanja O-H veze koje pripadaju kristalnoj vodi. Pri 2930 i 2862 cm^{-1} uočavaju se vibracije istezanja C-H veze. Apsorpcijska vrpca na 1647 cm^{-1} ukazuje na istezanja karboksilatne C=O veze. Pri valnim brojevima 1258, 1136 i 1074 cm^{-1} nalaze se apsorpcijski maksimumi vibracija N-H veza primarnih amina. Apsorpcijski maksimum na 733 cm^{-1} ukazuje na prisutnost deformacijskih

vibracija piridinskog prstena.[22] Apsorpcijski maksimum vibracije Cr-O veze uočava se na približno 480 cm^{-1}.

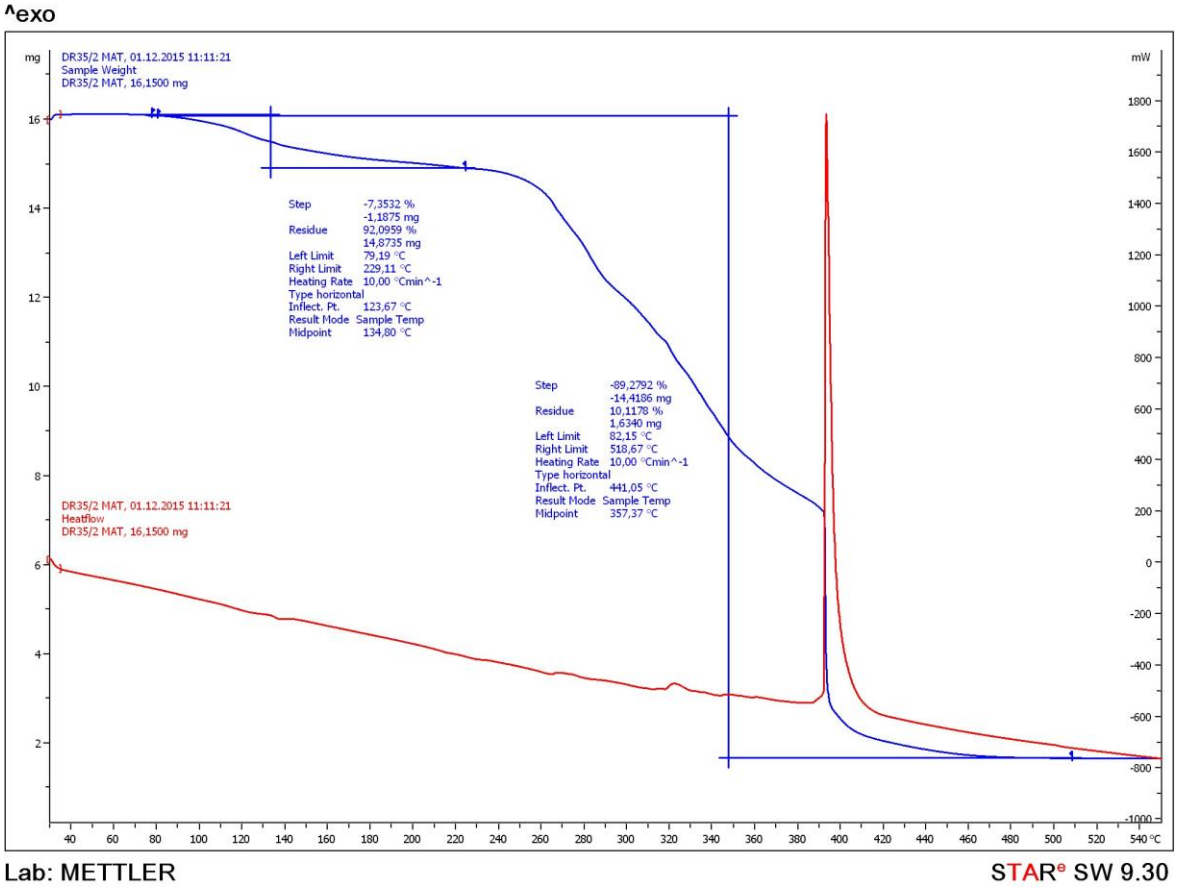
4.4. Analiza FTIR spektra cinkovog kompleksa



Slika 4.4. *Grafički prikaz FTIR spektra cinkovog kompleksa*

FTIR spektar cinkovog kompleksa prikazan je na Slici 4.4. Široka vrpca u rasponu 3470 – 2868 cm^{-1} ukazuje na postojanje kristalne vode. Uočavaju se vibracije O-H veza pri 3030 i 2936 cm^{-1}. Istezne vibracije primarnih N-H veza uočavaju se pri 3470 i 3377 cm^{-1}. Pri 1763 cm^{-1} detektirane su istezne vibracije C=O veze, pri 1655 cm^{-1} istezne vibracije C=C veze. Istezanje C-N veze aromatskih amina opaža se pri 1290 cm^{-1}. Apsorpcijski maksimumi pri 1385, 1105 i 1078 cm^{-1} pripadaju isteznim vibracijama C-O veze. Savijanje C=C veze opaža se pri 826 cm^{-1}.

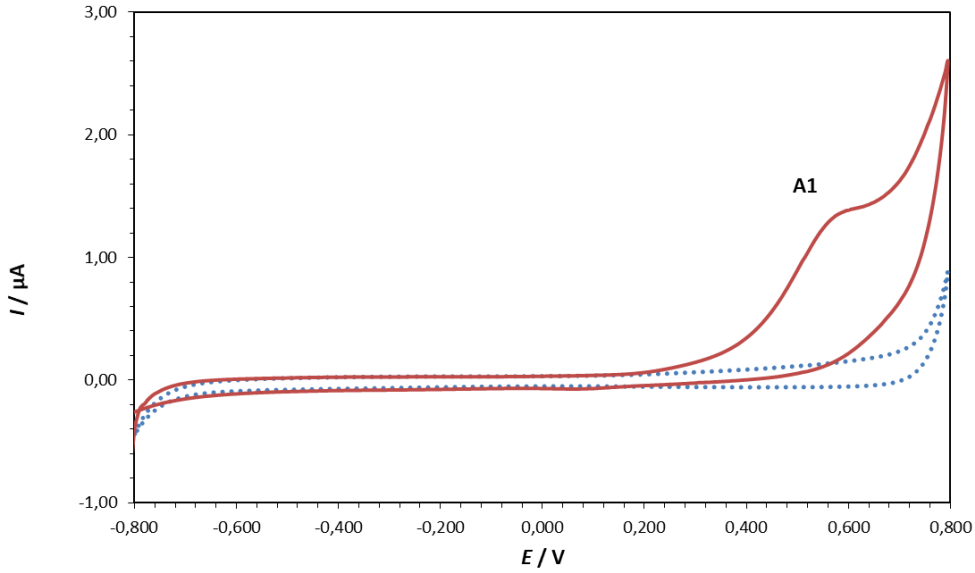
4.5. Termogravimetrijska analiza kromovog kompleksa



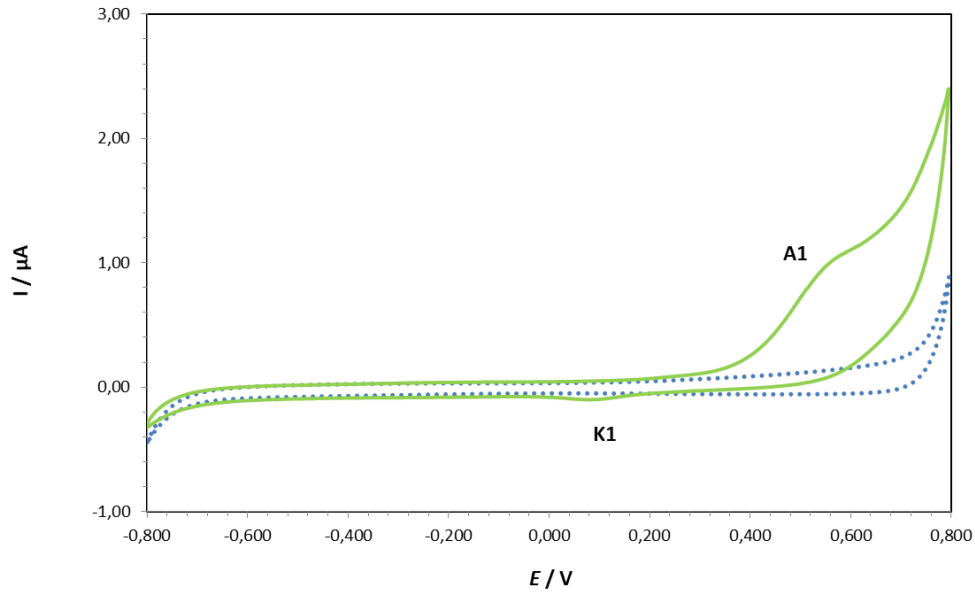
Slika 4.5. *TG-DSC krivulja kompleksnog spoja kroma u struji kisika*

TG krivulja kromovog kompleksa prikazuje termički raspad u dva koraka (Slika 4.5.). U prvom koraku termičkog raspada (90 °C) pretpostavlja se prema izračunu da izlaze 3 molekule kristalno vezane vode [$W_{teor}(H_2O, kompleks)$] = 6,9 %, $W_{exp}(H_2O, kompleks)$] = 7,4 %]. U drugom koraku raspada (230 – 510 °C) se najvjerojatnije dogodila piroliza dipikolinatnog liganda i diamina pri čemu je u posudici zaostao oksid zelene boje, Cr_2O_3. Prema rezultatima termogravimetrijske analize izračunat je maseni udio kroma u spoju [W_{exp}(Cr, kompleks)] = 6,9%]. Teorijski udio kroma u ovome kompleksu prema pretpostavljenoj formuli iznosi 6,3%.

4.6. Analiza kromovog kompleksa cikličkom voltametrijom



Slika 4.6.1. *Ciklički voltamogram otopine kompleksa CrL ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) snimljen na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u metanolu). Brzina promjene potencijala, v = 150 mV/s. (.....) blank otopina, (___) otopina sa CrL kompleksom*



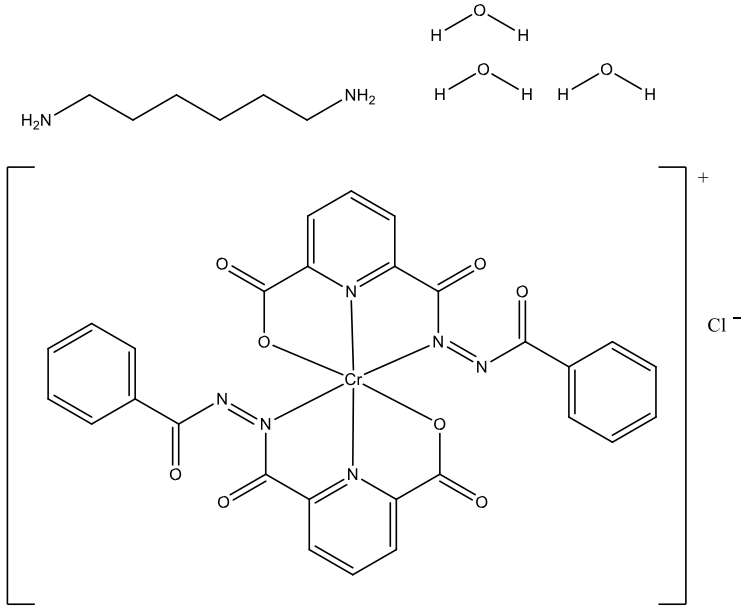
Slika 4.6.2. *Ciklički voltamogram otopine kompleksa CrL ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) snimljen na elektrodi od staklastog ugljika (I_c = 0,1 M LiCl u metanolu). Brzina promjene potencijala, v = 150 mV/s, broj ciklizacija, n=3. (.....) blank otopina, (___) otopina sa CrL kompleksom.*

Na Slici 4.6.1. prikazan je ciklički voltamogram kompleksa CrL u kojem je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh pri potencijalu, $E_{p,a}$ = 0,57 V, što odgovara oksidaciji Cr^{3+} iona

u kompleksu CrL. Uzastopnom ciklizacijom (n = 3), vidljiv je i redukcijski strujni vrh pri potencijalu, $E_{p,k}$ = 0,095 V (Slika 4.6.2.).

4.7. Pretpostavljena struktura kromovog kompleksa

Na Slici 4.7. prikazana je pretpostavljena struktura kromovog kompleksa prema FTIR-u i TGA. Pretpostavljena molekulska formula spoja je $[Cr(C_{14}H_9N_3O_4)]\cdot Cl^- \cdot H_2NC_6H_{12}NH_2\cdot 3H_2O$. Iz dobivene strukturne formule vidljivo je da je derivat dipikolinske kiseline koordinirao Cr^{3+} iz $CrCl_3\cdot 6H_2O$ u omjeru 2:1, dok je koordinacija sa diaminoheksanom neuspješna. Također, u kristalnu strukturu kompleksa uklopljene su tri molekule vode, koje koordiniraju Cr^{3+} kation.



Slika 4.7. *Pretpostavljena struktura kromovog kompleksa* $[Cr(C_{14}H_9N_3O_4)_2]^+\cdot Cl^- \cdot H_2NC_6H_{12}NH_2\cdot 3H_2O$

5. ZAKLJUČAK

Sintetizirani su kompleksi kobalta, kroma i cinka sa derivatom dipikolinske kiseline kao prvim ligandom te 1,6-diaminoheksanom kao drugim ligandom. Produkti njihovih sinteza podvrgnuti su klasičnim analitičkim metodama, kako bi im se opisali sastav i struktura. Svim kompleksima je snimljen FTIR spektar, kao i nekoordiniranom derivatu dipikolinske kiseline. Budući da je jedino kromov kompleks dobro iskristalizirao, on je podvrgnut i termogravimetrijskoj analizi te cikličkoj voltametriji. U FTIR spektru priređenih kompleksa uočavaju se pomaci svih veza, počevši od karboksilatnih C=O i aminskih N-H prema nižim

valnim brojevima u odnosu na nekoordinirani ligand, što upućuje na stvaranje koordinativnih veza između dipikolinskog liganda i metalnih kationa. Također, dokazano je da su derivati dipikolinske kiseline N i O kelirajući agensi te da se na centralne atome vežu kao bidentantni i tridentantni ligandi. Termogravimetrijskom analizom određen je udio kroma u kompleksu te broj molekula vode koje koordiniraju kompleks. Cikličkom voltametrijom ispitana su oksidacijsko-redukcijska svojstva kromovog kompleksa. Pomoću navedenih metoda, određena je struktura kromovog kompleksa, $[Cr(C_{14}H_9N_3O_4)]\cdot Cl^- \cdot H_2NC_6H_{12}NH_2\cdot 3H_2O$, gdje su dva dipikolinska liganda vezani za Cr^{3+} kation preko kisika karboksilne skupine, dušika amidne skupine te dušika piridina. U ovome kompleksu je dipikolinski ligand tridentatan. Struktura kompleksa je oktaedarska.

6. LITERATURA

[1] M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Praktikum iz opće kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

[2] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill Professional, New York, 2002.

[3] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1978.

[4] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 2004.

[5] J. G. Smith, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2010.

[6] B. D. Herzog, R. A. Smiley, *Hexamethylenediamine*, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Online.)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012.

[7] S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.

[8] S. Abdolmaleki, M. Ghadermazi, M. Ashengroph, A. Saffari, S. M. Sabzkohi, *Inorganica Chimica Acta* **480** (2018) 70-82.

[9] E. Norkus, I. Stalnionienë, D. C. Crans, *Chem.(Vilnus)* **13** (2002), 194-202.

[10] I. L. Batalha, P. Ke, E. Tejeda-Montes, S. Uddin, C. F. van der Walle, G. Christie, *International journal of pharmaceutics* **526** (2017), 332-338.

[11] S. Ferraro, P. Passamonti, V. Bartocci, F. Pucciarelli, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **2** (1997), 289-294.

[12] K. Ghasemi, A. R. Rezvani, I. A. Razak, A. Moghimi, F. Ghasemi, M. M. Rosli, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **34.10** (2013), 3093-3097.

[13] L. Yang et al., *Inorg. Chem.* **41.19** (2002), 4859-4871.

[14] A. T. Çolak, F. Çolak, O. Z. Yeşilel, O. Büyükgüngör, *Journal of Coordination Chemistry,* **62** (2009), 1650-1660.

[15] M. L. Lugo, V. R. Lubes, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **52.4** (2007), 12171222.

[16] Z. Vargová, V. Zeleòák, I. Cısaøová, K. Györyová,´ *Thermochimica acta* **423.1** (2004), 149-157.

[17] G. W. Evans, *Life Chemistry Reports* **1** (1982), 57-67.

[18] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.

[19] S. Vyazovkin, *Thermogravimetric Analysis*, *Characterization of Materials, (E. N. Kaufmann, ed.),* John Wiley & Sons, New Jersey, 2012, 1-12.

[20] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **95.2** (2017), 197-206.

[21] S. Vranješ, *Spektroskopske i termalne značajke kompleksnih spojeva kobalta s derivatima dipikolinske kiseline*, završni rad, Osijek, 2017.

[22] T. Mršo, Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva kroma(III) s dvije vrste liganda, završni rad, Osijek, 2017.

[23] https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrare d_Spectroscopy_Absorption_Table, 9.7.2018.

[24] https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_ (Inorganic_Chemistry)/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/ Coordination_Compounds, 10.7.2018.