Kompleksni spojevi s hidroksikinolinskom kiselinom

Bijelić, Jelena

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:182:010804

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

Jelena Bijelić

KOMPLEKSNI SPOJEVI S HIDROKSIKINOLINSKOM KISELINOM

COORDINATION COMPOUNDS WITH HIDROXYQUINOLINIC ACID

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Neposredni voditelj: dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2015.

SAŽETAK

Hidroksikinolinska kiselina naziv je za 4-hidroksikinolin-2-karboksilnu kiselinu koja nastaje kao metabolit triptofana u organizmu. Mnogi enzimi u svojim aktivnim mjestima sadrže metalne ione, pa se tako i hidroksikinolinska kiselina može kompleksirati s različitim kationima prijelaznih metala. U ovom završnom radu istražene su reakcije hidroksikinolinske kiseline s kationima cinka, kobalta, nikla, bakra, žive i srebra tako što su pripravljene serije otopina hidroksikinolinske kiseline i soli prijelaznih metala u vodi pri određenom pH. Dobiveni su spojevi okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Predložene su strukture spojeva na temelju dobivenih rezultata.

Ključne riječi: 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina, metalni kationi, infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza

ABSTRACT

Hydroxyquinolinic acid is a common term used for 4-hydroxyquinolin-2-carboxylic acid which is a product of normal metabolism of triptophan. Large number of enzymes contain metal ion in their active site, so does hydroxyquinolinic acid which can coordinate with different cations of transition metals. In this thesis reactions of hydroxyquinolinic acid with cations of zinc, cobalt, nickel, copper, mercury and silver have been studied. Series of water solutions of hydroxyquinolinic acid and salts of transition metals were prepared within certain pH value. Synthesized compounds were characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. As a result, structures of synthesized compounds were proposed.

Key words: 4-hydroxyquinolin-2-carboxylic acid, metal cationes, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

1. UVOD.....5
2. LITERATURNI PREGLED.....6
   2.1.Ligand.....6
      2.1.1. 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina.....7
      2.1.2. 4-piridinkarboksilna kiselina.....9
   2.2.Kompleksiranje liganda sa solima prijelaznih metala.....11
      2.2.1. Utjecaj aniona na kristalnu strukturu kompleksnog spoja.....11
      2.2.2. Utjecaj pH i otapala na kompleksiranje.....11
   2.3.Metode identifikacije uzoraka.....11
      2.3.1. Infracrvena spektroskopija.....11
      2.3.2. Termogravimetrijska analiza.....18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....23
   3.1.Priprava materijala.....23
      3.1.1. Kompleksi s cinkom.....23
      3.1.2. Kompleksi s kobaltom.....23
      3.1.3. Kompleks s niklom.....24
      3.1.4. Kompleks s bakrom.....24
4. REZULTATI I RASPRAVA.....25
   4.1.Karakterizacija kompleksa s cinkom.....25
   4.2.Karakterizacija kompleksa s kobaltom.....27
   4.3.Karakterizacija kompleksa s niklom.....30
   4.4.Karakterizacija kompleksa s bakrom.....32
   4.5.Rasprava.....36
5. ZAKLJUČAK.....37
6. POPIS LITERATURE.....38

1. UVOD

Hidroksikinolinska kiselina ima različite izomere koji služe kao odlični bidentatni ligandi pri kompleksiranju s metalima. Ona je dobar ligand koji, ovisno o pH otopine, stvara komplekse s kationima prijelaznih metala na različite načine. U ovom će se završnom radu pokušati sintetizirati različite serije spojeva hidroksikinolinske kiseline s kationima prijelaznih metala, te će se nastali spojevi pokušati okarakterizirati kako bi se ustanovila njihova struktura. Također će se pokušati objasniti zbog čega se ligand koordinira na katione prijelaznih metala na različite načine, te utvrditi prisutnost drugih kemijskih vrsta prisutnih u spojevima (aniona ili molekula vode).

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Ligand

Ligand je molekula koja donira par elektrona u vezu s kationom nekog prijelaznog metala (u d ili f-podljusku) i tako stvara koordinacijske spojeve. Prije se mislilo kako su kompleksni spojevi zapravo ionski jer se stvara veza između metala i nemetala. No, Werner je prvi dao model novih spojeva s koordinacijskom vezom, pa su se takvi spojevi nazivali Wernerovim kompleksima. Werner je za to otkriće dobio Nobelovu nagradu 1913. godine. Ligand u tom slučaju predstavlja elektron donor ili Lewisovu bazu, a središnji kation prijelaznog metala predstavlja elektron akceptor ili Lewisovu kiselinu. Dakle, koordinacijska veza je donorsko-akceptorska veza slično kao ionska, no razlikuje se od ionske po fizikalnim i kemijskim svojstvima. Koordinacijski broj nekog kompleksnog spoja je broj iona ili molekula vezanih oko središnjeg metalnog kationa, a on ovisi o broju parova elektrona koji ligand donira u d-podljusku kationa prijelaznog metala. Po tome se ligandi dijele na monodentatne i polidentatne. Monodentatni ligandi doniraju samo jedan par elektrona u nepopunjenu ljusku metalnog kationa i mogu zaposjesti samo vrh koordinacijskog poliedra. Polidentatni ligandi su oni koji mogu donirati više parova elektrona u nepopunjenu ljusku metalnog kationa (najčešće 2, 4, 6 ili 8), te mogu zaposjesti više vrhova koordinacijskog poliedra (ligandi u istoj ravnini, tetraedar, oktaedar, dodekaedar). Polidentatni ligandi se kelatno vežu na središnji metalni kation (kompleks prstenaste strukture, poput rakovih kliješta), pa se takvi kompleksi nazivaju kelatima. [6]

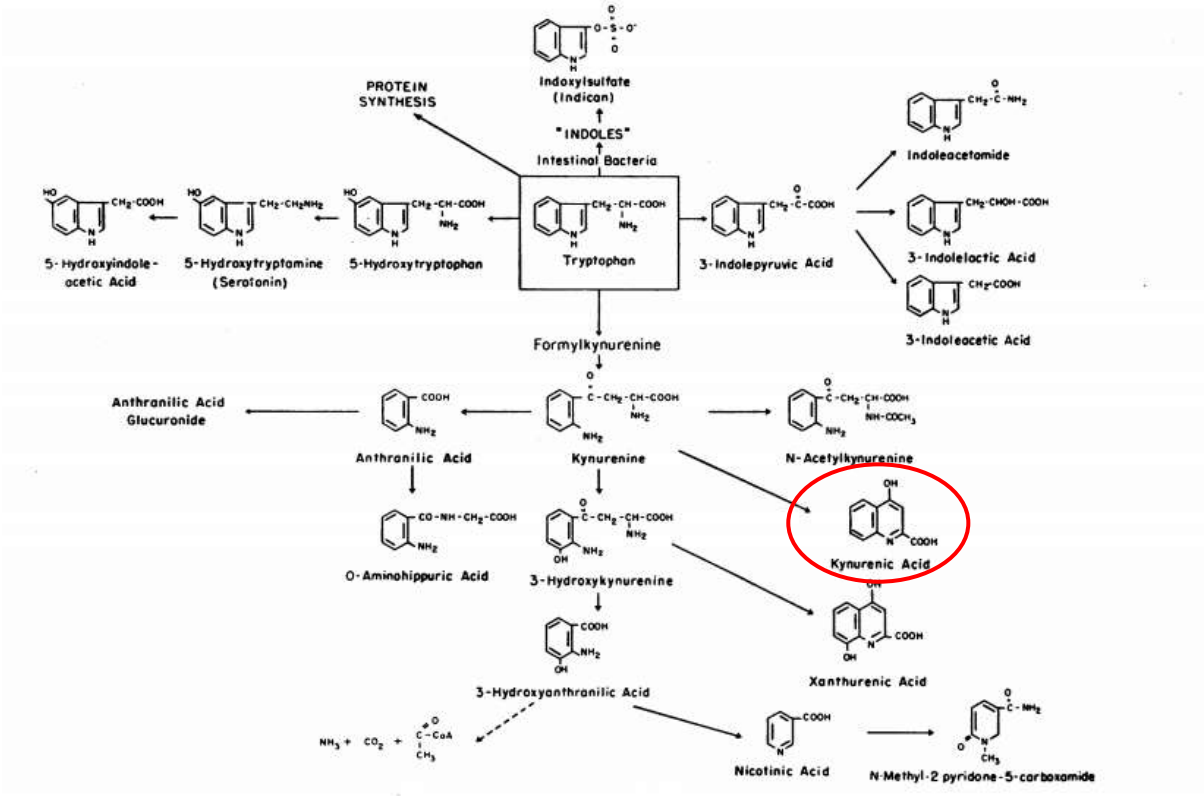
Kompleksi metala s organskim ligandima imaju važnu ulogu u kemijskim reakcijama (homogena i heterogena kataliza) i biološkim sustavima (enzimatska kataliza, prijenos metalnih iona kroz staničnu membranu, liječenje malignih bolesti, itd.) zbog čega se i proučava njihova sinteza i djelovanje. [13]

Važno je naglasiti kako su fizikalna svojstva metalnog kompleksa različita od onih kod nekoordiniranog liganda, pa se metalni kompleksi često koriste za izolaciju ili pročišćavanje određenog organskog liganda. Nastali metalni kompleksi su također stereospecifični što je kod nekih reakcija, pogotovo u biološkom sustavu, vrlo važno. [8]

2.1.1. 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina

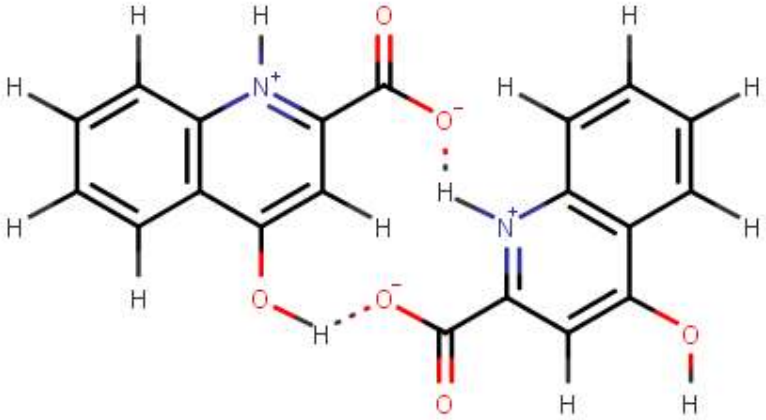
Hidroksikinolinska ili kinurenska kiselina je trivijalni naziv za 4-hidroksikinolin-2-karboksilnu kiselinu. Ona je proizvod normalnog metabolizma L-triptofana u organizmu, potječe iz L-kinurenina reakcijom koja je katalizirana kinurenin-oksoglotarat transaminazom (slika 1). Otkrio ju je njemački kemičar Justus von Liebig u psećem urinu od čega i potječe njezin trivijalni naziv.

Posjeduje neuroaktivna svojstva, na primjer, djeluje kao antiepileptik antagonističkim djelovanjem na pobuđivačkim aminokiselinskim receptorima. [3]



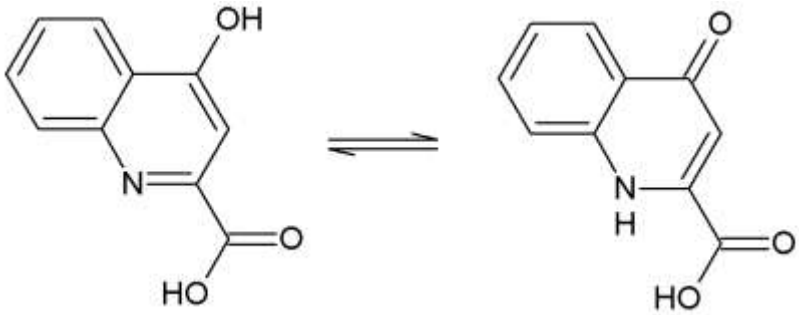
Slika 1. *Metabolizam triptofana*

Hidroksikinolinska kiselina se u krutom stanju nalazi u obliku zwitteriona (slika 2), solvatiziranog molekulama vode. Bidentatni je ligand i posjeduje neutralnu i anionsku donorsku skupinu. Intermolekulske vodikove veze stabiliziraju kristalni strukturu kao što je prikazano na slici 2. [7]

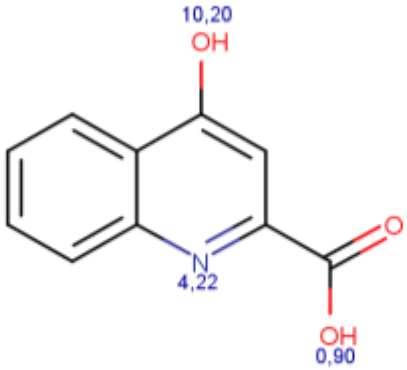


Slika 2. *4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina u obliku zwitteriona s naglašenim intermolekulskim vodikovim vezama*

Hidroksikinolinska kiselina podložna je keto-enolnoj tautomerizaciji što je vidljivo na slici 3, no stabilnija je u enolnom obliku.

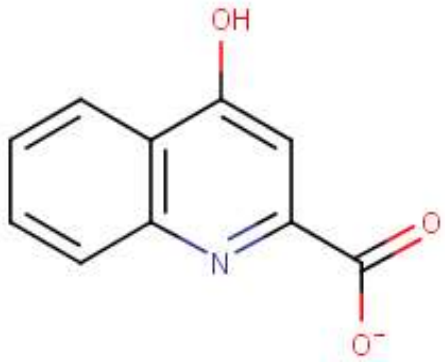


Slika 3. *Tautomeri 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline (enolni i keto oblik)*



Slika 4. *pK_a vrijednosti pojedinih skupina 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline*

Na slici 4 mogu se vidjeti pK_a vrijednosti pojedinih skupina hidroksikinolinske kiseline. U otopini pri pH = 9 – 10, hidroksikinolinska kiselina je deprotonirana kao što slika 5 prikazuje.

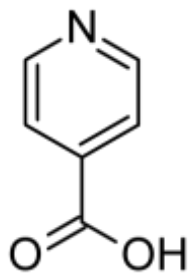


Slika 5. *4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina u otopini pH = 9 – 10*

U ovom slučaju elektronski par metalnom kationu mogu donirati dva atoma kisika ili atom dušika u kinolinskom prstenu u kombinaciji s jednim atomom kisika. Kako je dušik reaktivniji zbog veće nukleofilnosti od kisika, pa će prije donirati elektrone, pretpostavka je da će nastali kompleks biti koordiniran na atom dušika u kinolinskom prstenu u kombinaciji s atomom kisika iz karboksilne skupine.

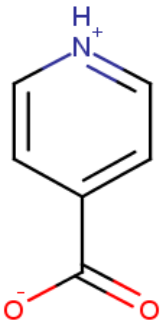
2.1.2. 4-piridinkarboksilna kiselina

Izonikotinska kiselina (slika 6) je trivijalni naziv za 4-piridinkarboksilnu kiselinu. To je izomer 3-piridin karboksilne kiseline poznate pod trivijalnim nazivima nikotinska kiselina ili vitamnin B3. Izonikotinska kiselina na sobnoj je temperaturi bijela kristalna tvar. Nalazi primjenu, zajedno sa svojim derivatima, u farmaceutskoj i poljoprivrednoj industriji. [11]



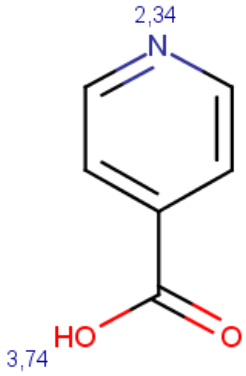
Slika 6. *4-piridinkarboksilna kiselina*

Izonikotinska kiselina je u krutom stanju također u zwitterionskom obliku (slika 7) kao i hidroksikinolinska kiselina jer u svojoj strukturi ima vezanu kiselu (elektron akceptorsku) i bazičnu (elektron donorsku skupinu).



Slika 7. *4-piridinkarboksilna kiselina u zwitterionskom obliku*

Vrijednosti pK_a pojedinih skupina prikazane su na slici 8, iz čega se može zaključiti da je izonikotinska kiselina u vodi (pH = 7) potpuno deprotonirana.



Slika 8. *pK_a vrijednosti pojedinih skupina 4-piridinkarboksline kiseline*

Izonikotinska kiselina je bidentatni ligand. Iz slike 8 može se pretpostaviti kako bi se dvovalentni metalni kation nekog prijelaznog metala vjerojatno kelatno vezao na karboksilnu skupinu izonikotinske kiseline.

2.2. Kompleksiranje liganda sa solima prijelaznih metala

2.2.1. Utjecaj aniona na kristalnu strukturu kompleksnog spoja

Kako se kompleksiranje vrši sa otopinama soli prijelaznih metala kao izvorima kationa, ne smije se zanemariti i anion te soli prisutne u otopini. Teoretski, taj bi se anion mogao uvući u kristalnu strukturu kompleksnog spoja, kako bi kompleks neutralizirao svoj naboj, te se struktura nastalog kompleksa više ne bi poklapala s očekivanjima. Takva bi se struktura mogla neprecizno pokazati u termogravimetrijskoj analizi, te rentgenskom difrakcijom.

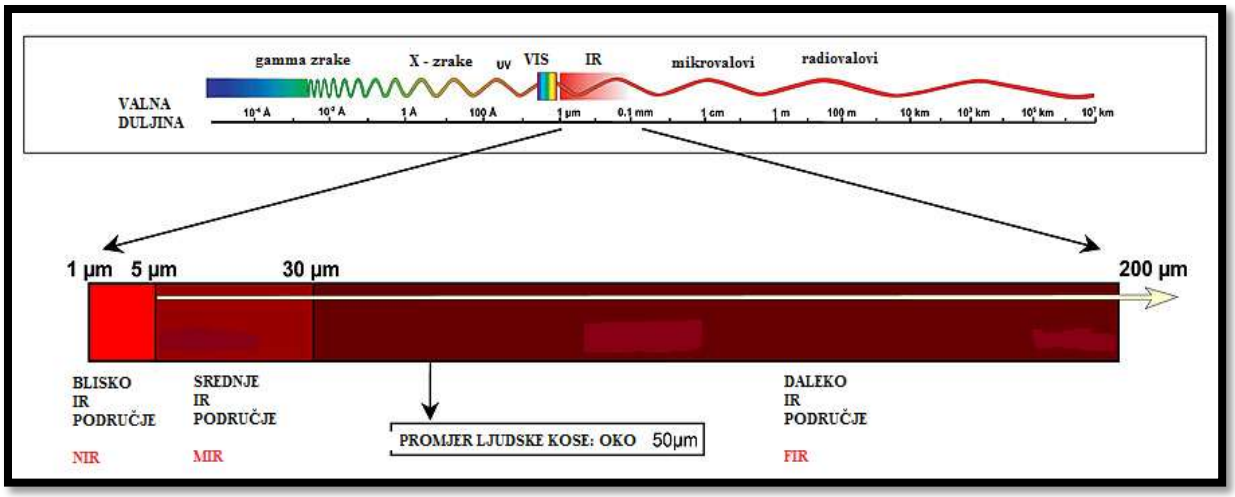
2.2.2. Utjecaj pH i otapala na kompleksiranje

Vrijednost pH igra veliku ulogu pri kompleksiranju. Ovisno o pK vrijednostima skupina vezanih na ligand, one se pri pH = pK mogu deprotonirati što mijenja elektron-donorska svojstva liganda. Ukoliko je vezano više polarnih skupina na ligand, kao što je u slučaju 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline, pH može odrediti koja će od tih skupina donirati elektronski par središnjem kationu prijelaznog metala. Također je bitno u kojem se otapalu vrši kompleksiranje. Voda kao polarno otapalo dobro otapa soli metala, no 4-hidroksikinolin-2-karboksilnu kiselinu slabo otapa, pa je zbog toga potrebno povisiti pH kako bi se navedeni ligand deprotonirao i otopio. Nepolarna otapala, iako dobro otapaju 4-hidroksikinolin-2-karboksilnu kiselinu, slabo otapaju soli metala koje su ionski spojevi.

2.3. Metode identifikacije uzoraka

2.3.1. IR spektroskopija

Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje u rasponu valnih duljina od 0,7 μm do 500 μm.



Slika 9. *Infracrvena područja u elektromagnetskom spektru*

Kao što se može vidjeti iz slike 9, infracrveno područje nalazi se između vidljivog i mikrovalnog područja. Ima veću valnu duljinu od vidljivog zračenja, a manju od mikrovalnog. [10]

Tablica 1. *Područja infracrvenog zračenja*

1. BLISKO	0,7 µm – 2,8 µm	1400 cm^{-1} – 3600 cm^{-1}
2. SREDNJE	2,8 µm – 50 µm	3600 cm^{-1} – 200 cm^{-1}
3. DALEKO	50 µm – 500 µm	200 cm^{-1} – 20 cm^{-1}

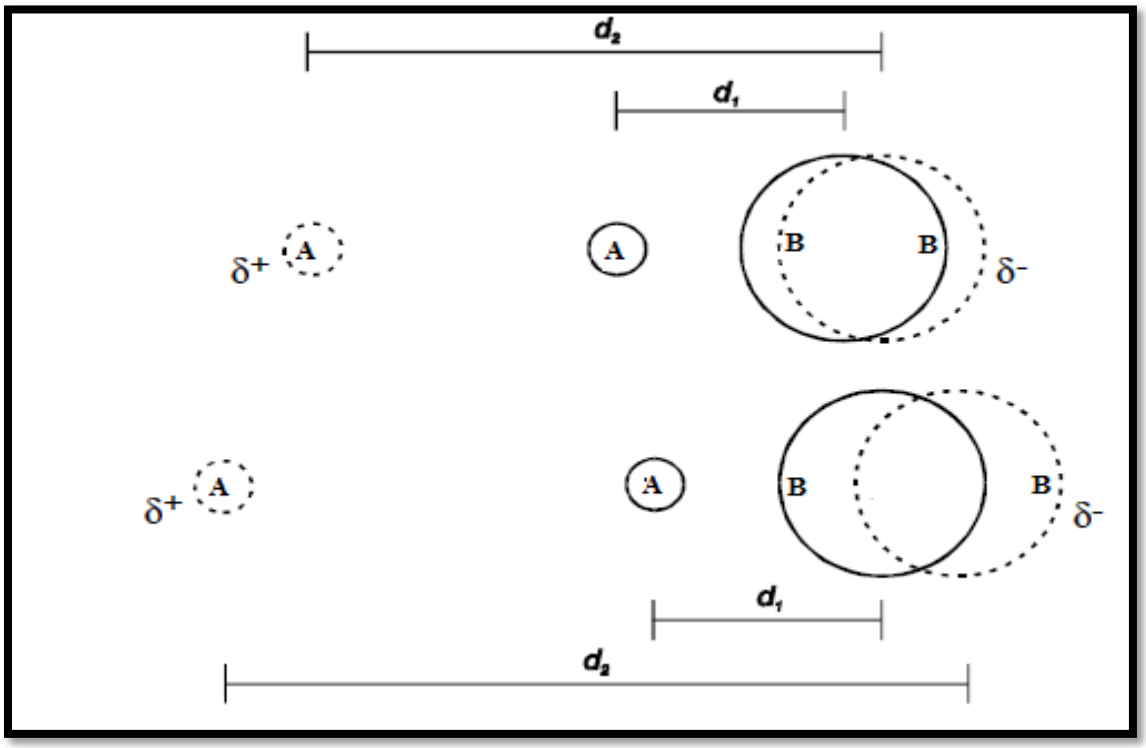
Na slici 9 se već može uočiti podjela infracrvenog zračenja u 3 područja kako je navedeno u tablici 1. Apsorpcija infracrvenog zračenja općenito uzrokuje promjene u vibracijskim energijskim razinama. U području bliskog infracrvenog zračenja se odvijaju elektronski prijelazi za koje je potrebna niža energija i promjene u vibracijskim razinama molekula. U području srednjeg infracrvenog zračenja odvija se promjena vibracijskih razina većine molekula. U dalekom infracrvenom području, koje je bliže mikrovalnom zračenju, odvijaju se neke promjene u vibracijskim razinama, te se već opažaju čiste promjene u rotacijskim razinama molekule.

Do promjene u vibracijskim razinama u molekuli dolazi kada frekvencija elektromagnetskog zračenja postigne moguću frekvenciju vibracije molekule (tj. kada je elektromagnetsko zračenje iste valne duljine kao i valna duljina vibracije molekule).

Međutim, da bi molekula apsorbirala infracrveno zračenje, mora postojati promjena dipolnog momenta. Ako kod molekula postoji promjena dipolnog momenta, one će reagirati s električnom komponentom infracrvenog zračenja i za takve se molekule kaže da su **aktivne u infracrvenom području**.

Molekula ne mora imati stalni dipolni moment da bi apsorbirala infracrveno zračenje. U nekim slučajevima molekula može imati simetrično raspoređen naboj, no kada vibrira drugačijom amplitudom, može doći do promjene dipolnog momenta (npr. kod CO_2).

Ukoliko molekule imaju simetričnu raspodjelu naboja, i nema promjene dipolnog momenta čak ni kada vibriraju drugačijom amplitudom, kod njih ne dolazi do apsorpcije infracrvenog zračenja, pa se one nazivaju **neaktivnima u infracrvenom području** (npr. homonuklearni dvoatomni plinovi). Takve molekule propuštaju infracrveno zračenje.
Ono što se događa kada neka heteroatomna molekula uspostavi interakciju sa zračenjem može se objasniti na primjeru neke dvoatomne heteronuklearne molekule koja ima dipolni moment.



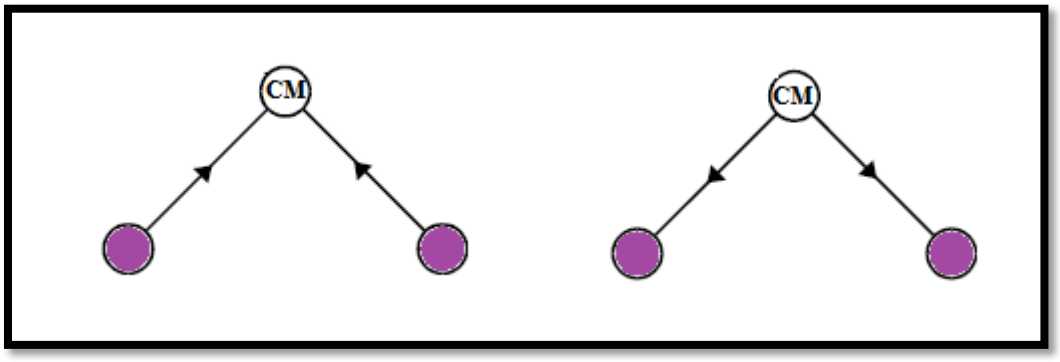
Slika 10. *Prikaz interakcije infracrvenog zračenja s polarnom dvoatomnom heteronuklearnom molekulom*

Na slici 10 se vidi dvoatomna heteronuklearna molekula. Duljina veze između A i B je ravnotežni razmak između jezgara pri kojem su sile privlačenja atoma jednake silama odbijanja atoma. U ovom slučaju atom B ima puno veću elektronegativnost od atoma A. Jezgre tih atoma vibriraju oko ravnotežnih položaja.

Kada se IR zračenje apsorbira, amplitude oscilacija rastu, pa se poveća razmak između jezgara atoma A i B, zbog čega dolazi do jačeg razdvajanja naboja, a time i promjene vrijednosti dipolnog momenta. Jakost vibracija jezgre ovisi o masi jezgre, odnosno atoma. Ako se pretpostavi da je masa atoma A puno manja od mase atoma B, može se reći da jezgra atoma A jače vibrira nego jezgra atoma B.

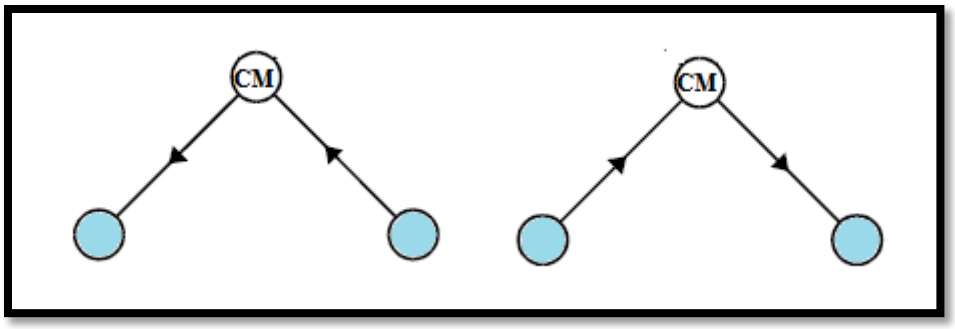
Osnovna podjela molekulskih vibracija je na vibracije istezanja i vibracije deformacije.

Vibracije istezanja mogu biti simetrične i antisimetrične. One se događaju uzduž međunuklearne osi. Simetrično istezanje se događa kada se dvije jezgre istovremeno približavaju centru masa, ili se od njega udaljavaju:



Slika 11. *Shematski prikaz simetričnih vibracija istezanja*

Asimetrično istezanje je kad se jedna jezgra približava centru masa, a druga istovremeno udaljava.



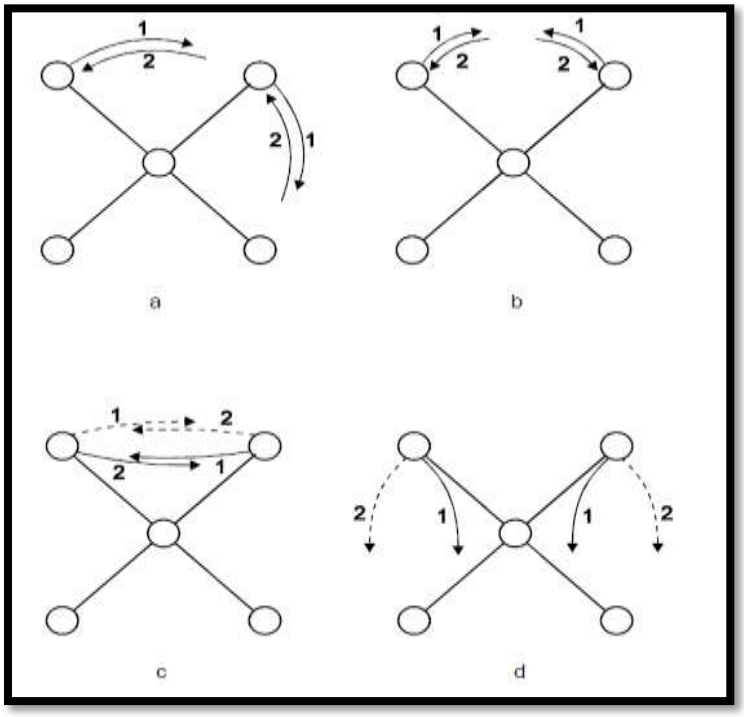
Slika 12. *Shematski prikaz asimetričnih molekula istezanja*

Vibracije deformacije deformacije uzrokuju promjenu kuta između dviju veza koje vibriraju. Prema tome, za takve vrste vibracija molekula mora imati najmanje tri atoma.

Vrste vibracija deformacije su:

a) Njihanje (eng. *rocking*)
b) Uvijanje (eng. *twisting*)
c) Mahanje (eng. *wagging*)
d) Deformacija u ravnini (eng. *scissoring*)

Te se vibracije različito definiraju s obzirom na gibanje dviju vanjskih jezgri u odnosu na centralni atom u molekuli (prema slici 13). [9]



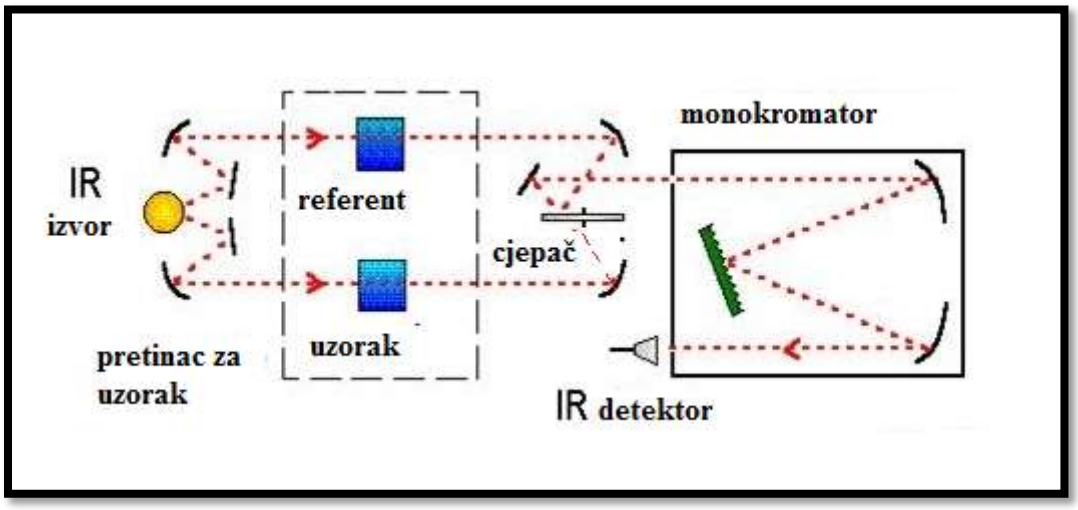
Slika 13. *Vibracije deformacije višeatomne molekule*

Postoje dvije vrste IR spektrofotometara:

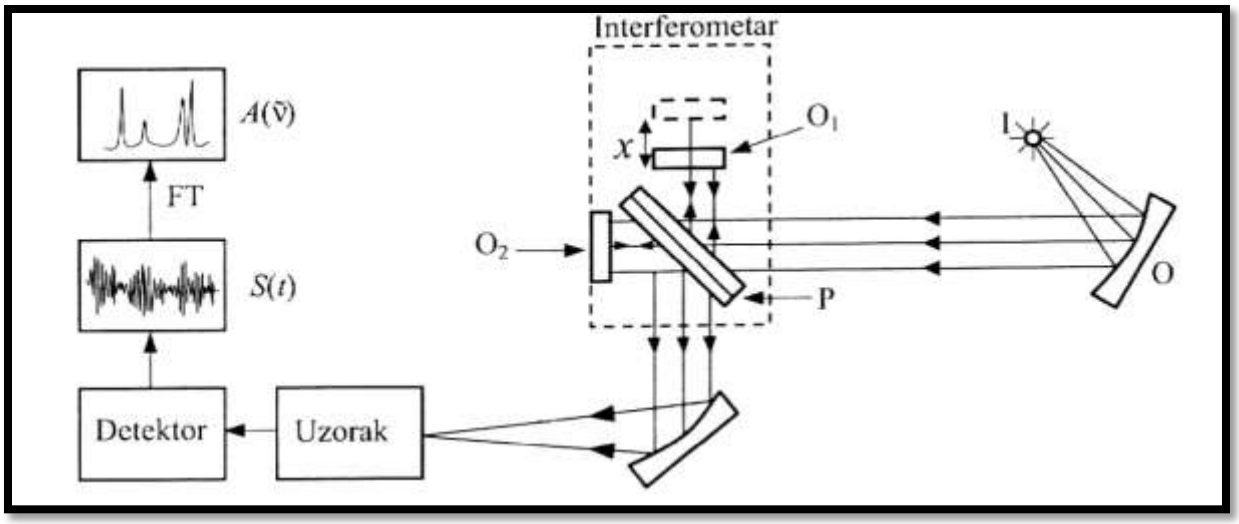
a) Disperzivni (IR spektrofotometri)
b) FT-IR spektrofotometri (eng. *Fourier transform infrared*)

Razlika između njih je što disperzivni spektrofotometri imaju monokromatski izvor infracrvenog zračenja i mjere apsorpcije tog izvora u vremenu dajući jedan spektar. FT-IR (infracrveni spektrofotometar koji koristi Fourier-ove transformacije) simultano mjeri apsorpcije polikromatskog izvora, unutar širokog raspona valnih duljina, pa zatim interferometrom pomoću Fourier-ovih tranformacija signale prevodi u infracrveni spektar. FT-IR spektrofotometar ima brojne prednosti pred običnim disperzivnim spektrofotometrom, a neke od njih su:

- znatno brže snimanje i veća osjetljivost
- mogućnost višestrukog ponavljanja snimanja i zbrajanja interferograma
- širi spektralni opseg i mogućnost naknadnih popravki i prilagođavanja spektra [4]



Slika 14. *Shema disperzivnog IR spektrofotometra*



Slika 15. *Shema FT-IR spektrofotometra*

Postoje različiti načini pripreme uzoraka za snimanje, ovisno jesu li uzorci kruti, plinoviti ili tekući. Kruti uzorci također imaju više načina priprave, ali za snimanje na FT–IR spektrofotometru najčešće se koristi DRIFT (eng. *diffuse reflectance infrared Fourier transform*) tehnika. Kod DRIFT tehnike uzorak se usitni zajedno s KBr (3 mg uzorka na 100 mg KBr) u homogenu smjesu. Ta se smjesa prebaci u posudicu koja se postavi na poseban nosač u IR spektrofotometru i snima se spektar. Ova je metoda bolja od metode s KBr pastilama jer se može dobiti kvalitetniji spektar budući da je uzorak homogenije raspoređen. Pastila ne mora biti iste debljine, pa se tu javljaju greške kod mjerenja. Bitno je prije svih mjerenja prvo snimiti pozadinsku sliku (eng. *background*), tj. eliminirati spektre plinova i vlage iz zraka.

Svaka molekula ima karakteristične apsorpcijske vrpce i njihov položaj u infracrvenom spektru ovisi o brojnim čimbenicima od koji su neki:

- relativne atomske mase
- polarnost molekule
- jakost veze među atomima
- interakcije između vibracija unutar iste molekule

Kada su vibrirajuće skupine unutar ili među molekulama vrlo blizu, tj. kada vibriraju približno istim frekvencijama dolazi do vibracijskog sprezanja među molekulama. To se događa kod vibracija istezanja koje imaju zajednički atom ili kod vibracija deformacije koje

imaju zajedničku kemijsku vezu. Ukupan broj vibracija se može izračunati ukoliko je poznat broj atoma u molekuli (N). Gibanje poliatomne molekule se opisuje s $3N$ koordinata (x, y, z), pri čemu se zanemaruje gibanje elektrona. Translacija je gibanje $3N$ atoma, koje se opisuje u smjeru jedne od navedene 3 osi u prostoru. Rotacija se opisuje slično kao i translacija, osim za linearne molekule gdje se opisuje s 2 koordinate. Dakle, kod nelinearnih molekula postoje 3 stupnja slobode translacije i 3 stupnja slobode rotacije (što znači $3N - 6$ nezavisnih načina vibriranja), a kod nelinearnih molekula se razlikuje samo broj stupnjeva rotacije, jer nelinearne molekule imaju 2 stupnja slobode rotacije (što znači $3N - 5$ nezavisnih načina vibriranja).

Infracrveni spektar koji se dobije snimanjem poliatomne molekule ne može se potpuno objasniti budući da je vrlo složen. Jedino određene uobičajene grupe apsorbiraju u uskom području frekvencija, neovisno od ostalog dijela molekule. Te se frekvencije nazivaju frekvencijama funkcionalnih grupa. Taj se dio spektra može smatrati „otiskom prsta“ molekule, pa se i zove područjem otiska prsta (eng. *fingerprint region*). Jedino enantiomeri u tom području imaju identičan spektar, inače svaka molekula ima karakterističan spektar. [9]

2.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda termičke analize tvari gdje se promjene u fizikalnim i kemijskim svojstvima tvari mjere kao funkcija povećanja temperature (uz konstantnu brzinu zagrijavanja), ili kao funkcija vremena (pri konstantnoj temperaturi i/ili konstantnom gubitku mase). Termogravimetrijska analiza daje podatke o fizikalnim pojavama kao što su fazni prijelazi drugog reda (isparavanje, sublimacija, apsorpcija, adsorpcija i desorpcija). Također može dati podatke o kemijskim pojavama (kemisorpcija, desolvatacija (posebice dehidratacija), razgradnja, i reakcije kruto-plinovito (npr. oksidacija ili redukcija)). Često se koristi kako bi se odredila određena svojstva tvari koja pokazuju ili gubitak ili dobitak mase tijekom razgradnje, oksidacije ili gubitka hlapljivih komponenti.

TGA se primjenjuje kod:

a) karakterizacije tvari kroz analizu karakterističnih uzoraka razgradnje
b) ispitivanja mehanizama i reakcijske kinetike razgradnje neke tvari

c) određivanja organskog sastojka u uzorku
d) određivanja anorganskog sastojka u uzorku (npr. pepela)

Zbog toga je korisna kod potvrđivanja predviđene strukture neke tvari ili se jednostavno koristi kao metoda kemijske analize. Posebno je korisna tehnika za proučavanje polimera.

TGA se može koristiti za određivanje termičke stabilnosti nekog materijala. Ako je materijal termalno stabilan u nekom željenom temperaturnom rangu, neće biti promjene mase.

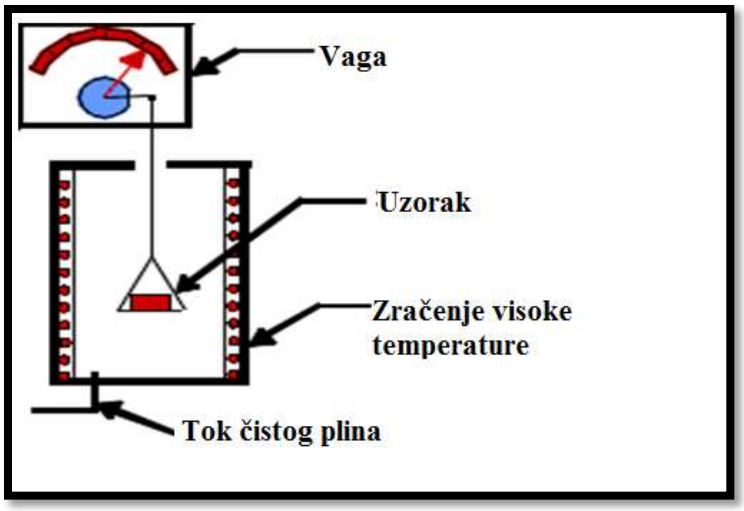
Mjerenje se može provoditi u struji zraka, čistog kisika, čistog dušika ili helija. Ponekad se mjerenje provodi u slaboj atmosferi kisika (1 do 5% kisika u dušiku ili heliju) kako bi se usporila oksidacija. Neki instrumenti kod ove analize bilježe i razliku u temperaturi između koraka u kojima se odvija promjena mase (razlikovna termička analiza (eng. *differential thermal analysis* – DTA)) ili razliku u količini topline između koraka (razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry* – DSC)). Ti se podaci mogu koristiti za mjerenje energije koja se emitira ili apsorbira tijekom kemijskih promjena koje se odvijaju pri zagrijavanju. Kod metalnih kompleksa, najčešće je krajnji korak termogravimetrijske analize nastajanje **čvrstih metalnih oksida ili elementarnih metala**.

Termogravimetrijska analiza daje podatke o:

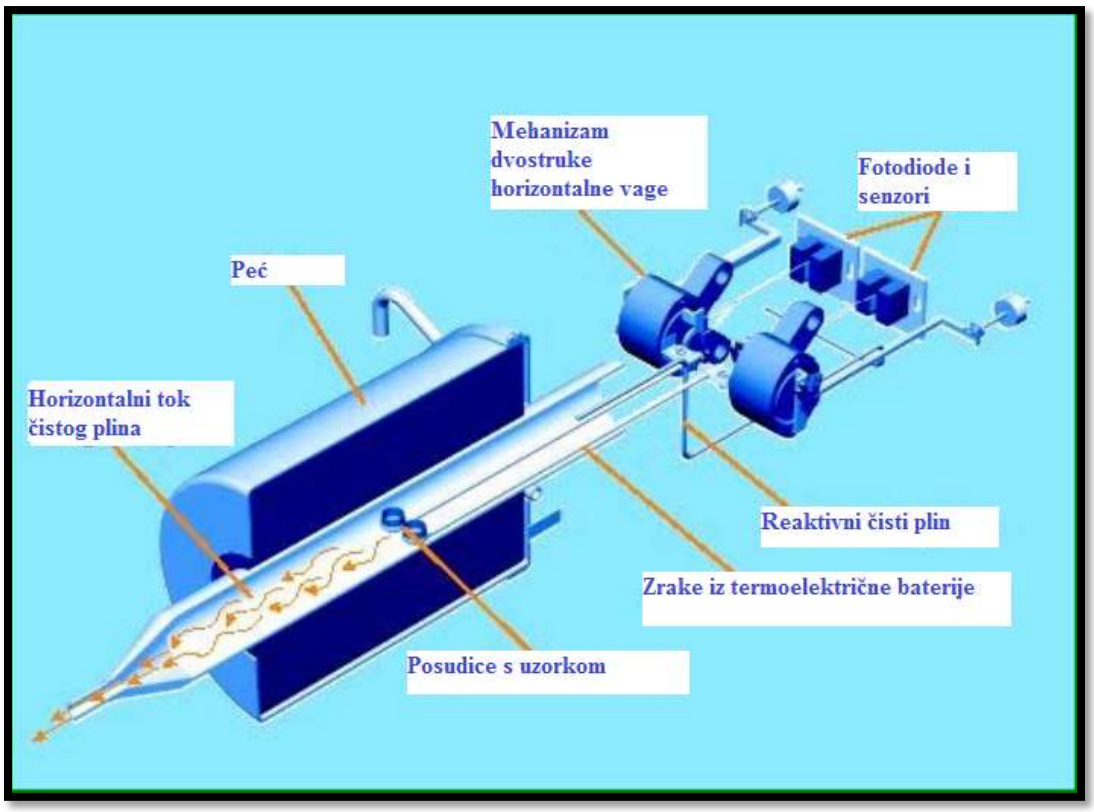
a) entalpiji
b) toplinskom kapacitetu
c) promjeni mase
d) koeficijentu termalne ekspanzije

Instrumenti za termogravimetrijsku analizu mogu se podijeliti u dvije općenite skupine:

a) instrumenti s vertikalno postavljenom vagom
b) instrumenti s horizontalno postavljenom vagom



Slika 16. *Shematski prikaz TGA instrumenta s vertikalno postavljenom vagom*



Slika 17. *Shematski prikaz TGA instrumenta s horizontalno postavljenom vagom*

TGA **instrumente s vertikalno postavljenom vagom** (primjer na slici 16) je potrebno kalibrirati zbog promjene gustoće plina pri promjeni temperature, ali i pri promjeni vrste plina u čijoj se struji vrši analiza. Ovakve vrste instrumenata obično nemaju referentni nosač za DTA i DSC mjerenja, osim Netzsch instrumenata (slika 18) gdje posudica s uzorkom visi iznad vage.



Slika 18. *Netzsch instrument za TGA*

Instrumenti s horizontalno postavljenom vagom (primjer na slici 17) imaju dva nosača (referentni uzorak i uzorak koji želimo mjeriti) i njima se mogu vršiti DTA i DSC mjerenja. Smatra se da ovakve vrste TGA instrumenata nisu podložne utjecajima promjene gustoće plina promjenom temperature i neovisne su o vrsti plina. No, ipak je potrebna njihova kalibracija kako bi se nadoknadila diferencijalna termalna ekspanzija krakova vage..

U većini slučajeva, termogravimetrijska se analiza vrši u oksidativnoj atmosferi (zrak ili čisti kisik i smjesa inertnih plinova) s linearnim porastom temperature. Maksimalna temperatura se bira tako da je masa uzorka stabilna pri kraju mjerenja što ukazuje na to da su sve kemijske reakcije gotove. Ovakav pristup pruža dvije vrste numeričkih informacija:

a) sastav pepela (masa taloga)
b) oksidacijska temperatura

Masa i sastav taloga su jednoznačni i poznati, no oksidacijska temperatura se može definirati na više načina, kao temperaturni maksimum pri kome se odvija gubitak mase (dm/dT_{max}) i temperatura pri kojoj započinje gubitak mase. Najčešće se ta temperatura definira kao temperaturni maksimum pri kojem se smanjuje masa ($T_0 = dm/dT_{max}$), jer na primjer, zbog postupnog započinjanja prijelaza (nekad sve do 100 °C), može biti teško odrediti temperaturu pri kojoj taj prijelaz točno započinje. [12]

Najčešće se termogravimetrijska analiza vrši tako što se 5 – 15 mg uzorka smrvi i stavi u posudicu. Posudice su najčešće aluminijske jer aluminij ima visoku temperaturu tališta (do iznad 600 °C), a koriste se i one od aluminijevog oksida koje imaju još višu temperaturu tališta (oko 2 000 °C).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava materijala

Otopljene su serije 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, podešavanjem pH≈9 otopinom amonijaka (c = 3 mol/dm^3). Otopljene su serije različitih soli prijelaznih metala u 5 mL vode.

3.1.1. Kompleksi s cinkom

Otopljeno je 0,0103 g 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, te 0,0309 g $Zn(NO_3)_2$ x6 H_2O u 5 mL vode. Uz pomoć pH-metra i dodatkom nekoliko kapi otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3), pH otopine liganda je podešen na 9,39 nakon čega je uz miješanje i polagano zagrijavanje dodana otopina soli. Pri tome se pH vrijednost spustila na oko 6 i otopina se zamutila. Nakon ponovnog podešavanja pH na vrijednost oko 8, pojavio se plavobijeli talog. Stajanjem u hladnjaku više dana, iskristalizirao je bijeli talog koji se sušio na zraku nekoliko dana nakon čega je okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

Otopljeno je 0,0101 g 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, te 0,0292 g $Zn(CH_3CH_2)_2$ x2 H_2O u 5 mL vode. Dodatkom nekoliko kapi otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3), pH otopine liganda je podešen na 10,07. Nakon dodatka otopine soli uz miješanje i polagano zagrijavanje, nastalo je zamućenje i pH je ponovno podešen na vrijednost oko 9. Stajanjem u hladnjaku više dana, iskristalizirao je bijeli talog koji se sušio na zraku nekoliko dana nakon čega je okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

3.1.2. Kompleksi s kobaltom

Otopljeno je 0,0104 g 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, te 0,0064 g $CoCl_2$ x6 H_2O u 5 mL vode. Uz pomoć pHmetra i dodatkom nekoliko kapi otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3), pH otopine liganda je podešen na 9,32 nakon čega je uz miješanje i polagano zagrijavanje dodana otopina soli. Pri tome se pH vrijednost spustila i otopina je ostala bistra, ali se obojila u žuto. Nakon ponovnog podešavanja pH na vrijednost oko 8, nije bilo vidljive

promjene. Stajanjem u hladnjaku više dana, iskristalizirao je žuti talog koji se sušio na zraku nekoliko dana nakon čega je okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

Otopljeno je 0,02 g 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, te 0,0130 g $CoCl_2$ x6 H_2O u 5 mL vode. Uz pomoć pH-metra i dodatkom 2 – 3 kapi otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3), pH otopine liganda je podešen na vrijednost oko 9, nakon čega je uz miješanje i polagano zagrijavanje dodana plavkasto – zelena otopina soli u koju je prethodno dodano malo otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3). Pri tome se pH vrijednost spustila i otopina je ostala bistra, ali se obojila u zeleno. Nakon ponovnog podešavanja pH na vrijednost oko 9 amonijakom uz polagano zagrijavanje, nije bilo vidljive promjene. Stajanjem u hladnjaku više dana, iskristalizirao je žuti talog koji se sušio na zraku nekoliko dana nakon čega je okarakteriziran FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

3.1.3. Kompleks s niklom

Otopljeno je 0,0101 g 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, te 0,0064 g $NiCl_2$ x6 H_2O u 5 mL vode. Uz pomoć pH-metra i dodatkom nekoliko kapi otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3), pH otopine liganda je podešen na 9,2 nakon čega je uz miješanje i polagano zagrijavanje dodana otopina soli. Pri tome se pH vrijednost spustila i otopina je ostala bistra, ali se obojila u zelenkasto-žuto. Nastali kristali okarakterizirani su FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

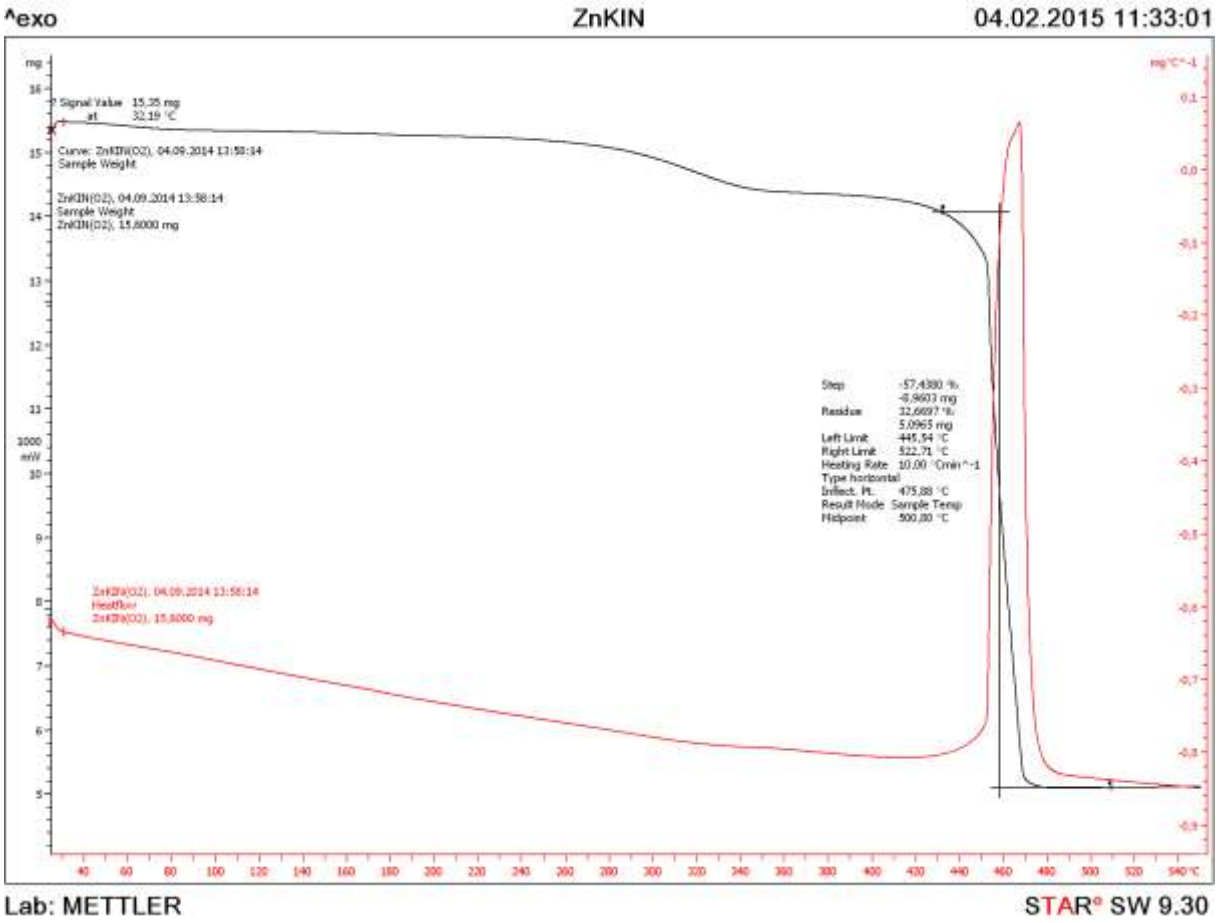
3.1.4. Kompleks s bakrom

Otopljeno je 0,01 g 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u 15 mL vode, te 0,0063 g $CuCl_2$ x2 H_2O u 5 mL vode. Uz pomoć pH-metra i dodatkom nekoliko kapi otopine NH_3 (c = 3 mol/dm^3), pH otopine liganda je podešen na 9,11 nakon čega je uz miješanje i polagano zagrijavanje dodana otopina soli. Pri tome se pH vrijednost spustila i otopina je ostala bistra, ali se obojila u zeleno. Nakon ponovnog podešavanja pH na vrijednost oko 9, nije bilo vidljive promjene. Nastali kristali okarakterizirani su FT-IR spektroskopijom i TGA analizom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

IR spektroskopija je izvođena na FT–IR spektrofotometru DRIFT tehnikom. Termogravimetrijska analiza je izvršena na simultanom TGA-DSC uređaju (Mettler Toledo) u struji kisika.

4.1. Karakterizacija kompleksa s cinkom

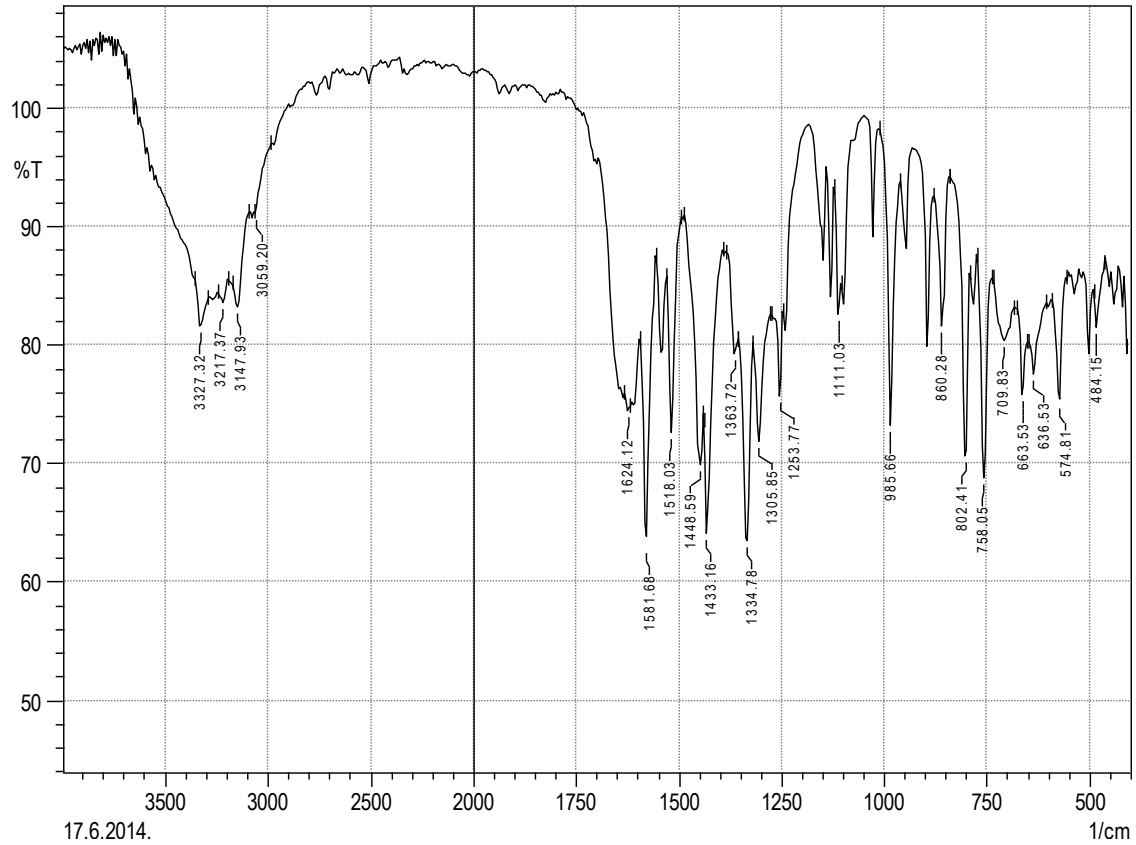


Graf 1. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s cinkom*

Tablica 2. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s cinkom*

	w (Zn) / %
Teorijski računato za $[Zn_2(C_{10}H_7NO_3)_2]$	25,79
Eksperimentalno nađeno	26,91

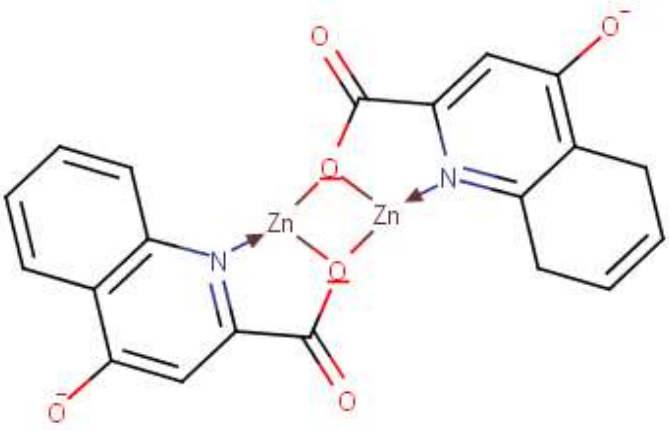
Iz krivulje TGA grafa (Graf 1.) vidljiv je samo jedan nagli gubitak mase pri tempraturi od 475 °C. Iz toga proizlazi činjenica da kompleks 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s cinkom nema vezanu ni kristalnu ni koordinativnu vodu. Gubitak mase odgovara nastanku cinkovog(II) oksida (ZnO).



Graf 2. *Rezultati FT–IR spektroskopije kompleksa 4 – hidroksikinolin – 2 – karboksilne kiseline s cinkom*

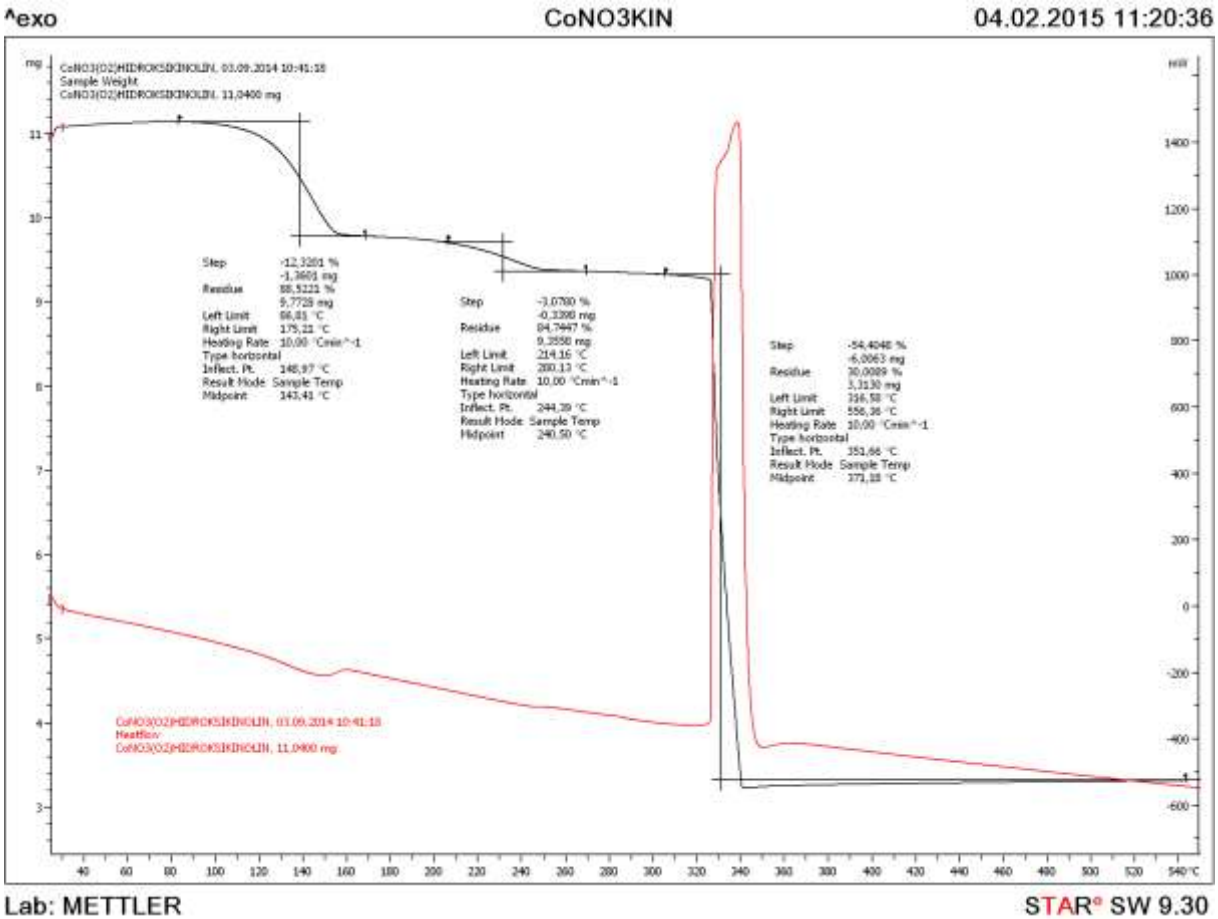
Na FT–IR grafu 2. vidljive su vibracije istezanja O-H skupine pri 3327 – 3059 cm^{-1} što upućuje na prisustvo vode ili fenolne skupine u spoju. Također oko 1630 cm^{-1} postoji pik koji odgovara vibraciji piridinskog prstena. Razlika između simetričnog i asimetričnog istezanja karboksilne grupe iznosi $\Delta\nu = 190$ cm^{-1} što upućuje na monodentatni način vezanja metala na karboksilnu skupinu. Vibracija piridinskog prstena se pomiče prema nižim valnim duljinama u odnosu na spektar liganda te se stoga može pretpostaviti da je metalni kation koordiniran na dušikov atom.

Prema dobivenim rezultatima može se predložiti struktura spoja (slika 14).



Slika 14. *Pretpostavljena struktura* $[Zn_2(C_{10}H_7NO_3)_2]$

4.2. Karakterizacija kompleksa s kobaltom

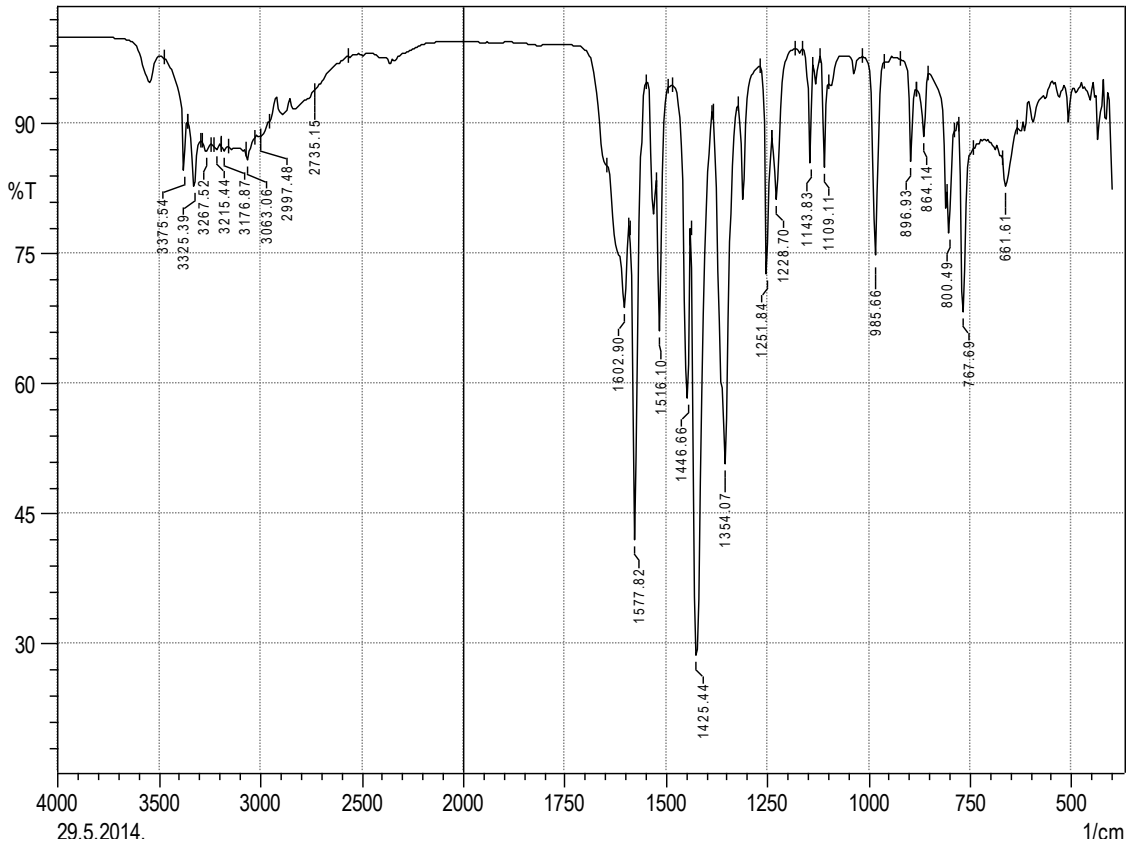


Graf 3. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s kobaltom*

Tablica 3. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s kobaltom*

	w (H_2O) / %	*w* (Co) / %
Teorijski računato za $[Co_2(C_{10}H_7NO_3)_2]\cdot 4H_2O$	12,73	20,81
Eksperimentalno nađeno	11,48	21,32

Na grafu 3. prikazana je TGA krivulja. Pri temperaturi 142 °C manji je gubitak mase koji bi odgovarao isparavanju 4 molekule kristalne vode u strukturi kompleksa. Pri 371 °C nagli je gubitak mase što prema matematičkim izračunima odgovara nastanku kobaltovog(III) oksida (Co_2O_3).

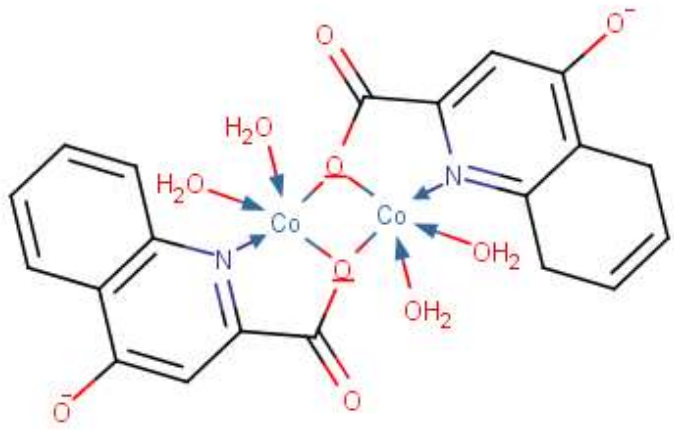


Graf 4. *Rezultati FT–IR spektroskopije kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s kobaltom*

Na FT–IR grafu vidljivo je široko istezanje pri 3200 – 2500 cm^{-1}, što odgovara kristalno vezanoj vodi. Razlika između simetričnog i antisimetričnog vezanja iznosi $\Delta\nu$ = 177 cm^{-1} što upućuje na monodentatni način vezanja metala na karboksilnu skupinu. Vibracija piridinskog

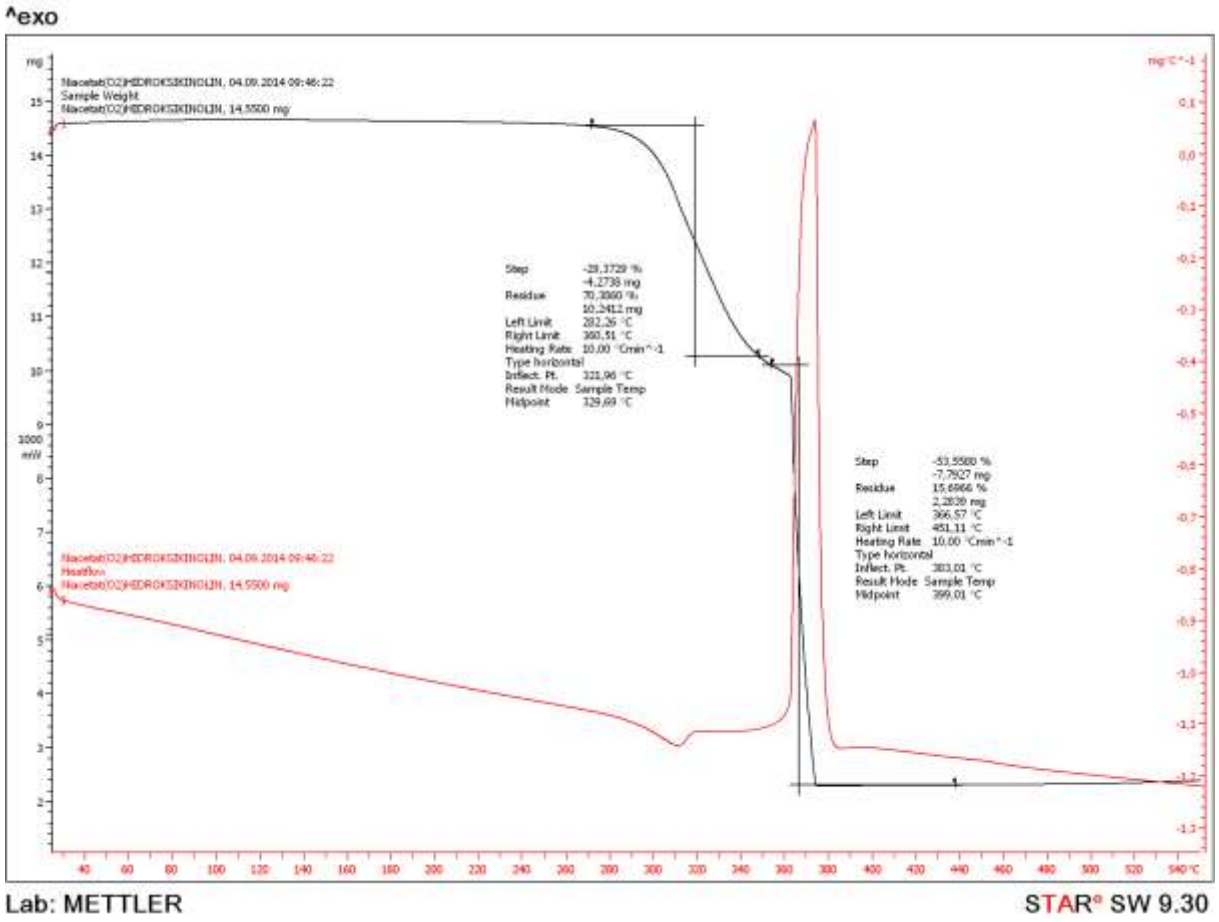
prstena se pomiče prema nižim valnim duljinama te se stoga može pretpostaviti da je metalni kation koordiniran na dušikov atom.

Prema dobivenim rezultatima predložena je struktura spoja na slici 15.



Slika 15. *Pretpostavljena struktura* $[Co_2(C_{10}H_7NO_3)_2]\cdot 4H_2O$

4.3. Karakterizacija kompleksa s niklom

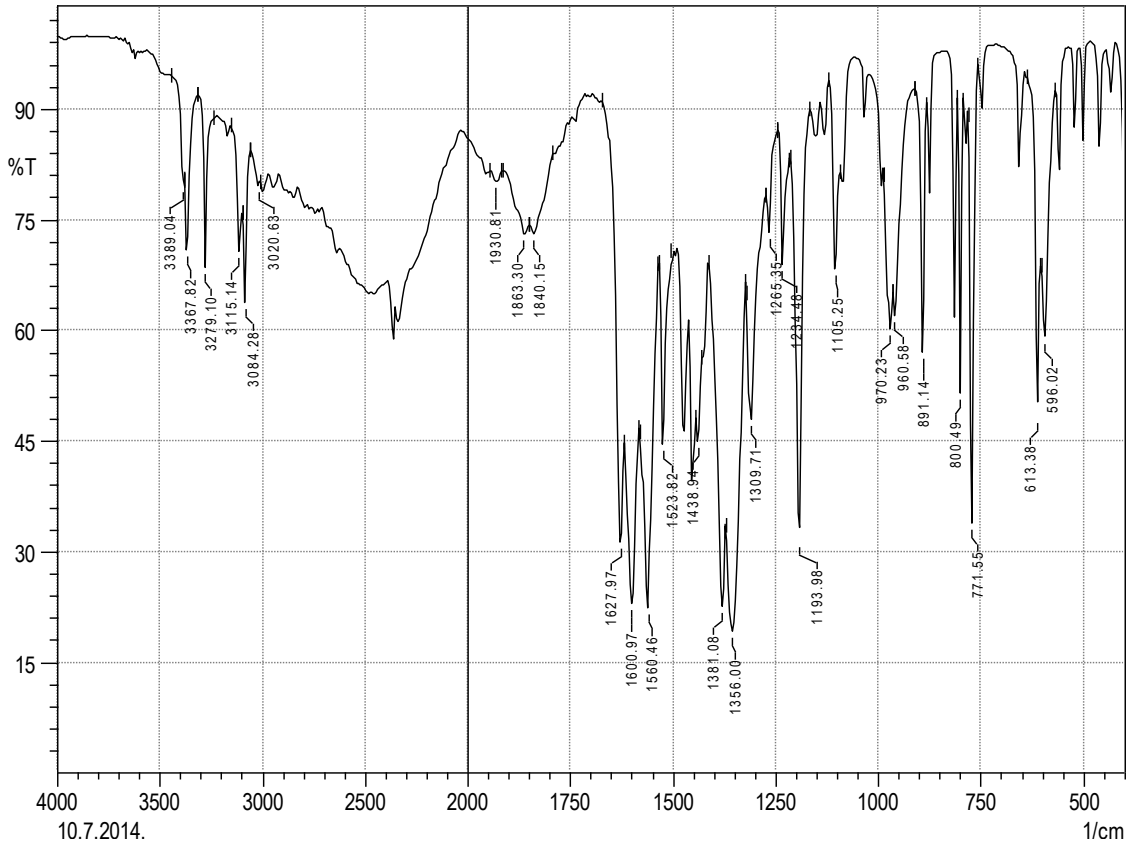


Graf 5. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s niklom*

Tablica 4. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s niklom*

	w (Ni) / %
Teorijski računato za $[Ni(C_{10}H_8NO_3)_2]$	13,49
Eksperimentalno nađeno	12,33

Na grafu 5. TGA analize, postoje 2 koraka u gubitku mase, jedan pri 329 ˚C i jedan pri 399 ˚C. Pretpostavka je da je to sve jedan gubitak mase koji odgovara nastanku niklovog(II) oksida (NiO). Prema ovim podacima nikal nema vezanu ni kristalnu ni koordinacijsku vodu u svom kompleksu.



Graf 6. *Rezultati FT–IR spektroskopije kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s niklom*

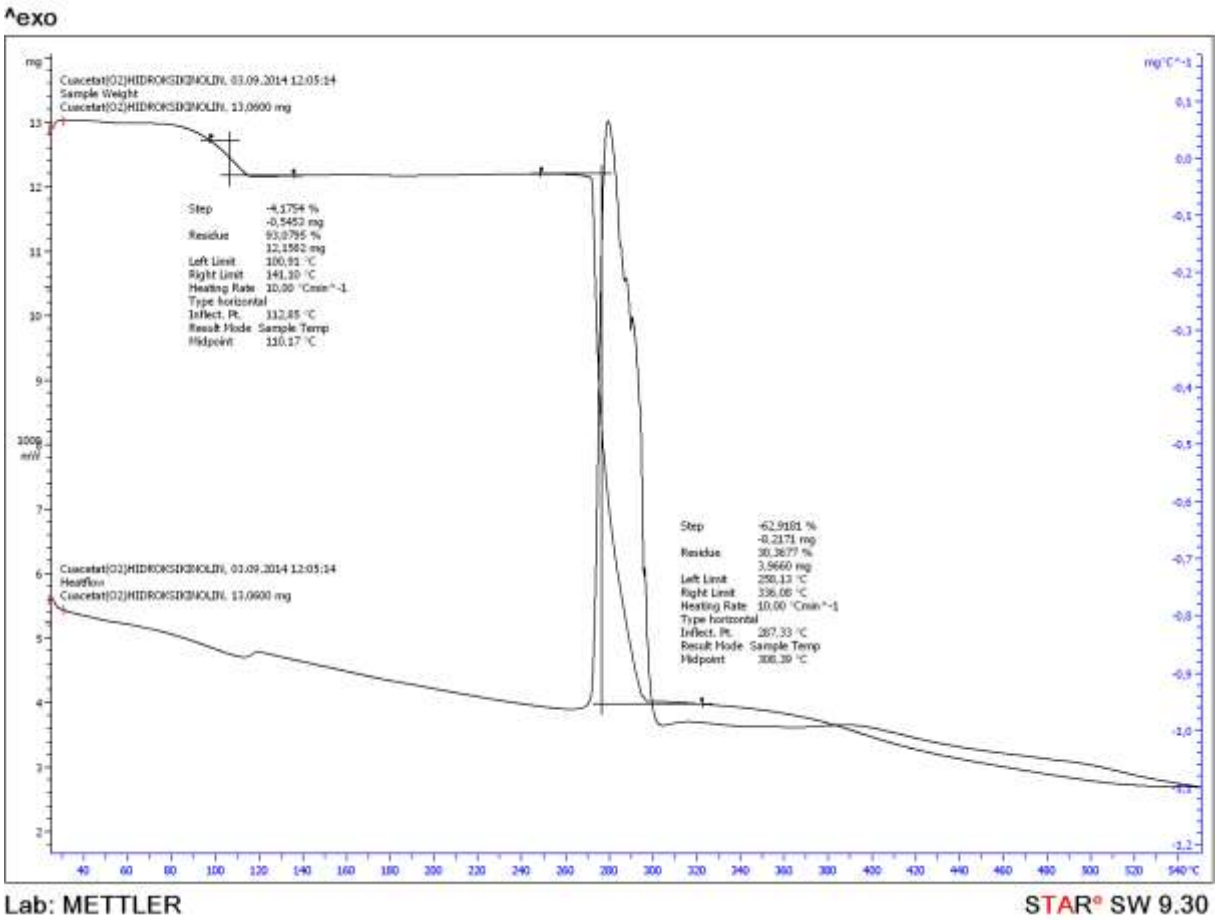
Na FT–IR grafu vidljivo je istezanje N-H skupine 3389 – 3020 cm^{-1} koje bi se moglo objasniti pretpostavkom da se dušik nalazi u protoniranom stanju, te da postoji istezanje O-H veze hidroksilne skupine u *para*-položaju. Razlika između simetričnog i asimetričnog istezanja iznosi $\Delta\nu$ = 67 cm^{-1} što upućuje na kelatni način vezanja metalnog kationa na karboksilnu skupinu liganda. Pretpostavlja se da je dušik protoniran zbog činjenice da se dodatkom otopine $NiCl_2$ x $6H_20$ (pH≈4), pH otopine spusti. Zbog toga se nikal ne može koordinirati na dušik, već se kelatno veže na karboksilnu skupinu.

Na temelju dobivenih rezultata predložena je struktura spoja na slici 16.



Slika 16. *Pretpostavljena struktura [Ni($C_{10}H_8NO_3$)$_2$]*

4.4. Karakterizacija kompleksa s bakrom

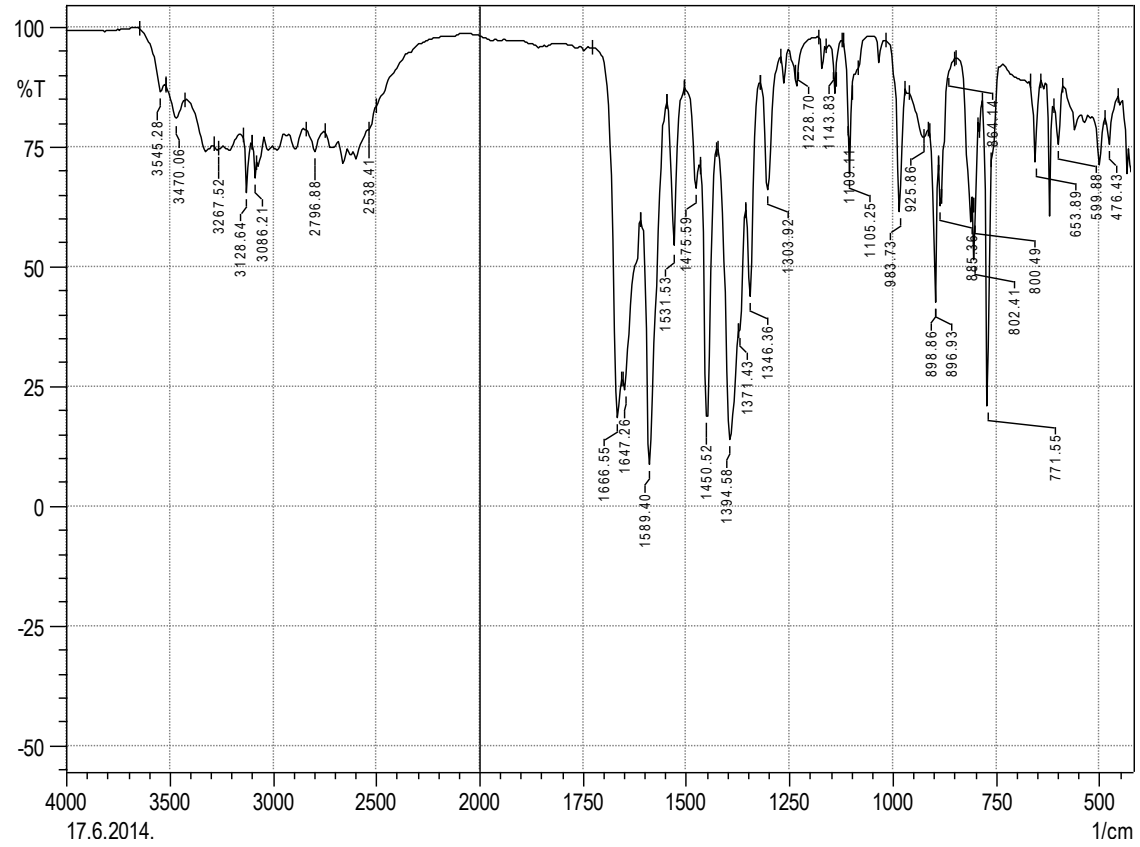


Graf 7. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s bakrom (sinteza iz bakrovog acetata)*

Tablica 5. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s bakrom (sinteza iz bakrovog acetata)*

	w(Cu) / %	*w*(H_2O) / %
Teorijski računato za $[Cu_2(C_{10}H_7NO_3)_2]\cdot 2H_2O$	23,56	6,68
Eksperimentalno nađeno	24,26	6,92

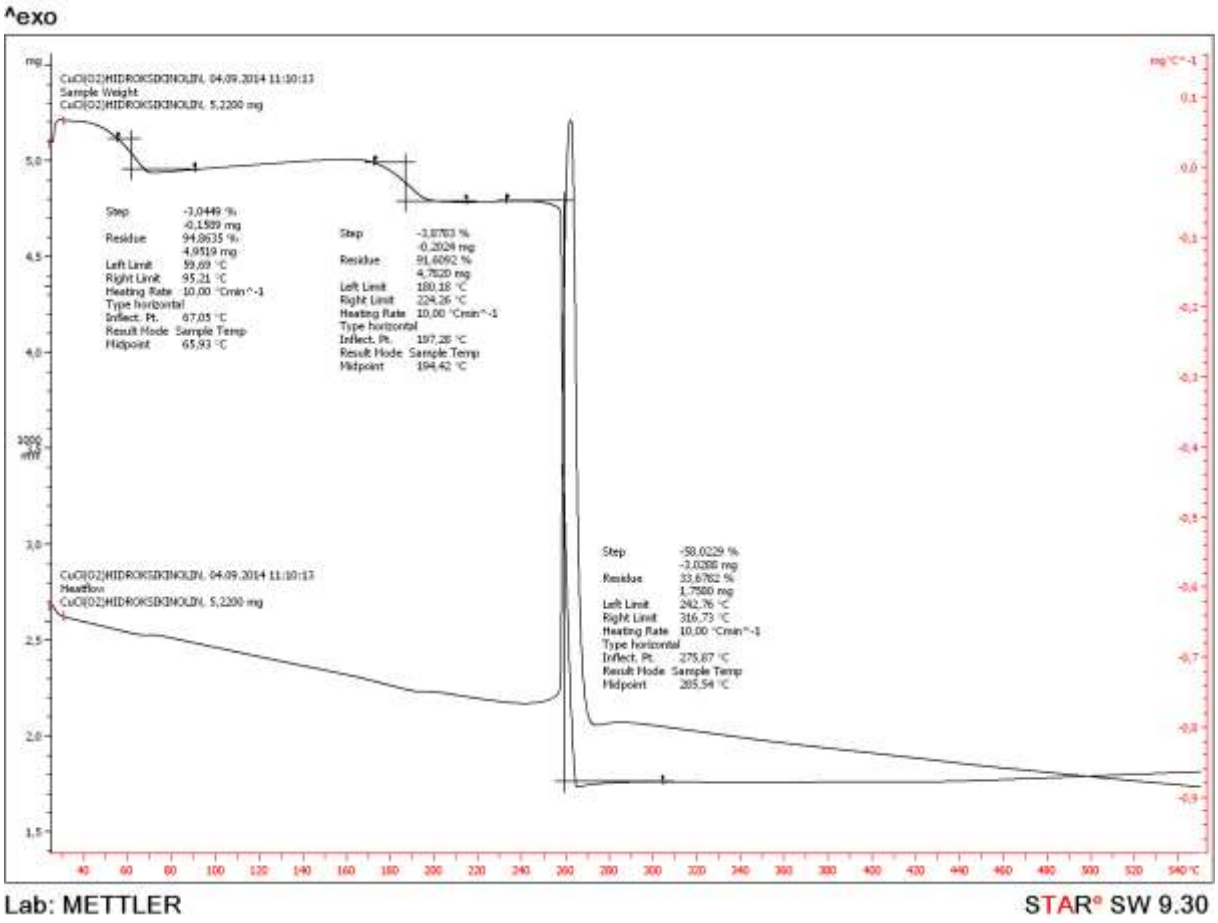
Iz TGA grafa vidljiva su 2 veća gubitka mase, jedan pri 110 °C što odgovara gubitku 2 molekule kristalno vezane vode i jedan pri 308 °C što odgovara nastanku bakrova(II) oksida (CuO).



Graf 8. *Rezultati FT–IR spektroskopije kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s bakrom (sinteza iz bakrova acetata)*

Na FT–IR grafu vidljivo je istezanje u području 3545 – 2538 cm^{-1} što odgovara kristalno vezanoj vodi. Razlika između simetričnog i antisimetričnog istezanja ($\Delta\nu$ = 135 cm^{-1}) upućuje na monodentatni način vezanja metalnog kationa na karboksilnu skupinu. U području

oko 1650 cm^{-1} nalazi se pik koji odgovara vibraciji piridinskog prstena koji nije vidljivo pomaknut prema nižim valnim duljinama. To bi moglo upućivati na činjenicu da je u nastalom spoju prisutan acetatni ion, što se nije pokazalo termogravimetrijskom analizom.

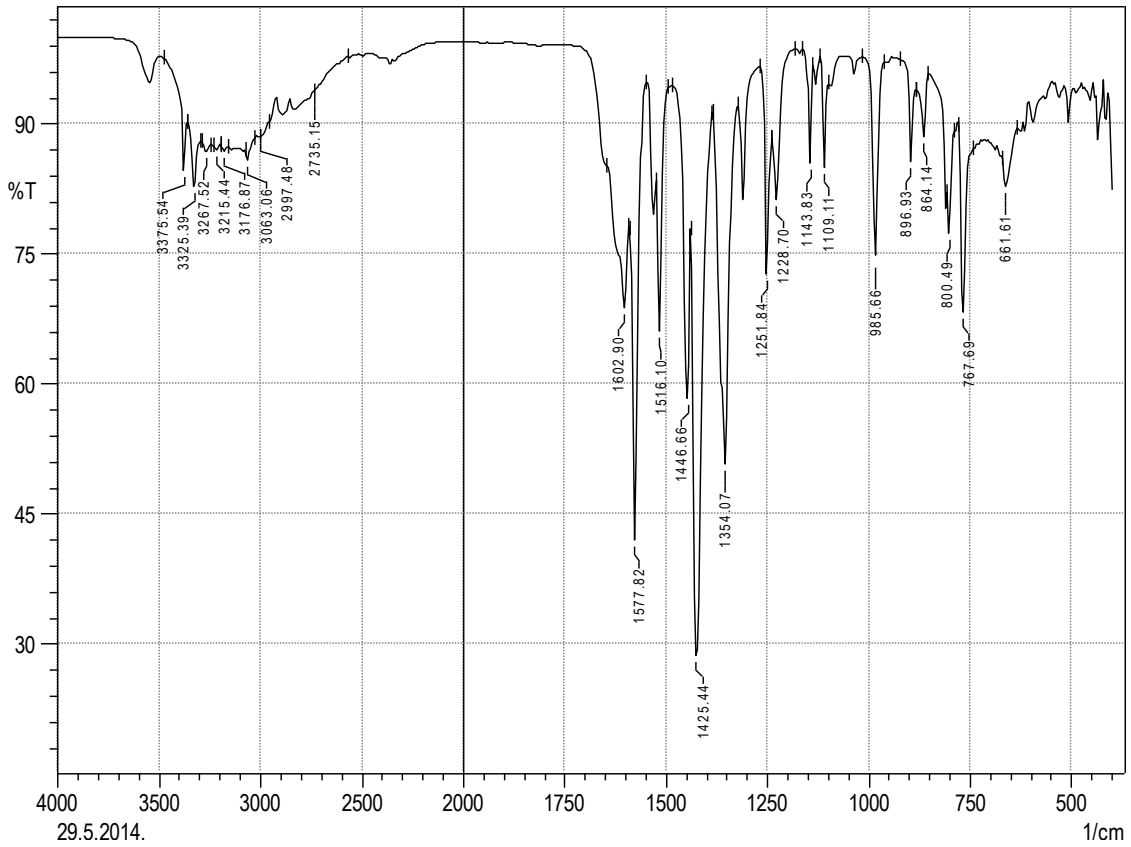


Graf 9. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s bakrom (sinteza iz bakrovog klorida)*

Tablica 6. *Rezultati TGA analize kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s bakrom (sinteza iz bakrovog klorida)*

	w(Cu) / %	*w* (H_2O) /%
Teorijski računato za $[Cu_2(C_{10}H_7NO_3)_2]\cdot 2H_2O$	23,56	6,68
Eksperimentalno nađeno	26,9	8,39

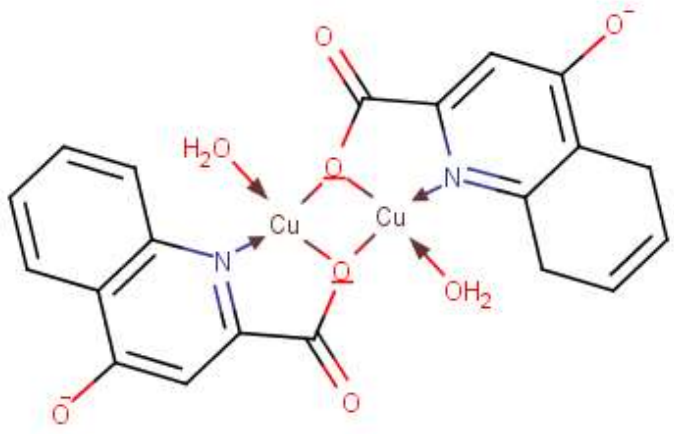
Iz TGA grafa vidljiva su 2 veća gubitka mase, jedan u rasponu 63 - 194 °C što odgovara gubitku 2 molekule kristalno vezane vode i jedan pri 285 °C što odgovara nastanku bakrova(II) oksida (CuO).



Graf 10. *Rezultati FT–IR spektroskopije kompleksa 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline s bakrom (sinteza iz bakrovog klorida)*

Na FT–IR grafu vidljivo je istezanje u području 3088 – 2823 cm^{-1} što odgovara kristalno vezanoj vodi. Razlika između simetričnog i antisimetričnog istezanja iznosi $\Delta\nu = 177$ cm^{-1} što upućuje na monodentatni način vezanja. Također postoji pik oko 1600 cm^{-1} što odgovara vibraciji piridinskog prstena koja je pomaknuta prema nižim valnim duljinama što upućuje da je metalni kation koordiniran na dušikov atom u piridinskom prstenu.

Iz ovih je rezultata vidljivo da ne postoji bitna razlika između spoja koji je dobiven sintezom iz bakrovog acetata u odnosu na spoj koji je dobiven sintezom iz bakrovog klorida. Na temelju ovih rezultata predlaže se struktura spoja koja je prikazana na slici 17.



Slika 17. *Pretpostavljena struktura* $[Cu_2(C_{10}H_7NO_3)_2]\cdot 2H_2O$

4.5. Rasprava

Prema rezultatima karakterizacije dobivenih kompleksa cinka, kobalta i bakra, pretpostavljene su strukture koordinirane na vrlo neuobičajen način, budući da po jedan pozitivni naboj svakog od navedenih metalnih kationa nije neutraliziran. No, također postoji negativan naboj na hidroksilnoj skupini u *para*-položaju koji bi možda mogao činiti protutežu pozitivnom naboju metalnog kationa i tako održavati strukturu stabilnom.

Jedini je izuzetak kompleks s niklom koji je sintetiziran pri niskom pH, za razliku od kompleksa s ostalim metalima, čija se struktura uglavnom poklapa s teoretskim očekivanjima.

Također, kompleksi s kobaltom i bakrom su imali u strukturi kristalno vezanu vodu, a kompleksi s cinkom i niklom nisu.

5. ZAKLJUČAK

Kompleksiranje je složen proces koji ovisi o mnoštvu čimbenika. Po strukturi 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline može se zaključiti kako, da bi se dobio određeni kompleks, kompleksiranje mora biti složeno. Iz dobivenih se rezultata može vidjeti kako se različiti kationi metala vežu na različite načine, da kompleksiranje ovisi o pH sredini, te otapalu. Česta prisutna vrsta u kompleksima je voda. Ponekad to može biti i anion soli prijelaznog metala čiji je kation elektron akceptor pri kompleksiranju.

Isto tako je vidljivo kako se teoretske pretpostavke ne moraju uvijek poklapati s eksperimentalnim podacima i rezultatima što nam upućuje na to da su reakcije kompleksiranja vrlo precizne i složene, te da ovise o mnoštvu čimbenika koje je skoro nemoguće u potpunosti kontrolirati do najsitnijih detalja. Sve to potvrđuje činjenicu koliko je živi organizam precizno i savršeno stvoren da se u njemu ne bi događale pogreške pri različitim metaboličkim reakcijama. Bilo kakva promjena, čak i najmanja, može dovesti do potpuno drukčijeg učinka na organizam.

6. POPIS LITERATURE

1. Atkins P., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman & Co, New York, 2006.
2. Banović, M., *Analitička kemija*, 2.izd., Školska knjiga, Zagreb, 1999.
3. Bolton E., Wang Y., Thiessen P., Bryant S., *Integrated Platform of Small Molecules and Biological Activities*, Annual Reports in Computational Chemistry 4 (12), 2008, 217-241.
4. Braun R. D., *Intoduction to Instrumental Analysis*, McGraw – Hill, New York, 1987.
5. Graham Solomons T. W., Fryhle C.B., *Organic chemistry*, Wiley & Sons, New York, 2009.
6. Grdenić D., *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
7. Grilli M., Raiteri L., Patti L., Parodi M., Robino F., Raiteri M., Marchi M., *Modulation of the function of presynaptic alpha7 and non-alpha7 nicotinic receptors by the tryptophan metabolites, 5-hydroxyindole and kynurenate in mouse brain*, Br. J. Pharmacol. 149 (6), 2006, 724–32.
8. Houghton H.P., *Metal Complexes in Organic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
9. Popović Z., *Infracrvena spektroskopija*, skripta, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Zagreb, 1999.
10. Skoog D., Holler J., Crouch S., *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson/Brooks/Cole, Belmont, 2007.
11. http://chemicalland21.com/lifescience/phar/ISONICOTINIC%20ACID.htm (19.04.2015.)
12. http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf (28.04.2015.)
13. http://www.irb.hr/eng/Research/Divisions-and-Centers/Division-of-Physical-Chemistry/Laboratory-for-chemical-kinetics-and-atmospheric-chemistry/Design-synthesis-and-properties-of-organic-ligands-and-their-metal-complexes (21.07.2015.)