

# Kompleksi kobalta s1-H-Benziazol-2-metanolom kao potencijalna bojila za tekstil

---

Labazan, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:227151>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-21**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD  
KOMPLEKSI KOBALTA S 2-HIDROKSIMETIL BENZOTIAZOLOM KAO  
POTENCIJALNA BOJILA

Petra Labazan

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
ZAVOD ZA PRIMIJENJENU KEMIJU

ZAVRŠNI RAD

KOMPLEKSI KOBALTA S 2-HIDROKSIMETIL BENZOTIAZOLOM KAO  
POTENCIJALNA BOJILA

Mentorica: prof.dr.sc. Gordana Pavlović

Petra Labazan 9612/TKME

Zagreb, rujan 2017.

## **DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**Institucija:** Tekstilno- tehnološki fakultet,

Zavod za primijenjenu kemiju

**Broj stranica:** 36

**Broj tablica:** 5

**Broj slika:** 22

**Broj shema:** 5

### **Članovi povjerenstva:**

- Izv. prof. dr. sc. Livio Racané, predsjednik Povjerenstva
- Prof. dr. sc. Gordana Pavlović, mentorica
- Izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović, članica

### **Zamjena:**

- Doc. dr. dr. sc. mag. dipl. ing. Iva Rezić

**Datum predaje rada:**

**Datum obrane rada:** 13.9.2017.

*Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu, Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za primijenjenu kemiju pod mentorstvom prof.dr.sc.Gordane Pavlović i neposrednim voditeljstvom asistenta Roberta Katave, mag.chem.*

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem svojoj mentorici prof.dr.sc. Gordani Pavlović na vodstvu, pomoći i strpljenju pri izradi ovog završnog rada. Također bih se htjela zahvaliti asistentu Robertu Katavi na susretljivosti i uloženom vremenu u laboratoriju tijekom izvođenja eksperimenata koji su opisani u ovom radu.

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	2
<b>2. PREGLED LITERATURE</b> .....	3
<b>2.1. Općenito o kobaltu</b> .....	3
<b>2.2. Koordinacijska kemija</b> .....	4
<b>2.3. Oksidacijska stanja kobalta</b> .....	6
<b>2.4. Oksidacijsko stanje(III)</b> .....	6
<b>2.5. Oksidacijsko stanje(II)</b> .....	7
<b>2.6. Bojila</b> .....	9
<b>2.7. Kobaltovi spojevi kao bojila</b> .....	16
<b>2.8. Pigmenti</b> .....	17
<b>2.9. Kobaltovi spojevi kao pigmenti</b> .....	18
<b>2.10. Općenito o benzotiazolu</b> .....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	22
<b>3.1. Opće napomene</b> .....	22
<b>3.1.1. Instrumentacija</b> .....	22
<b>3.2. Solvotermalne sinteze</b> .....	23
3.2.1. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i liganda u molarnom omjeru 2:1.....	23
3.2.2. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL u molarnom omjeru 1:2.....	24

3.2.3. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL	
u molarnom omjeru 2:1.....	24
<b>3.3. Zagrijavanje reakcijske smjese uz povratno hladilo.....</b>	<b>25</b>
3.3.1. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL	
u molarnom omjeru 1:2.....	25
3.3.2. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL	
u molarnom omjeru 1:2.....	26
3.3.3. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL	
u molarnom omjeru 2:1.....	26
3.3.4. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_3$ i HL	
u molarnom omjeru 2:1.....	27
3.3.5. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_3$ i HL	
u molarnom omjeru 1:2.....	27
<b>4. REZULTATI RADA I RASPRAVA.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Osvrt na sinteze.....</b>	<b>28</b>
<b>5. Kristalna i molekulska struktura kompleksa <math>[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{HL})_2]</math>.....</b>	<b>30</b>
<b>6. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>32</b>
<b>7. LITERATURA.....</b>	<b>33</b>
<b>7.1. Literatura za slike.....</b>	<b>35</b>
<b>8. Životopis.....</b>	<b>36</b>



## SAŽETAK

Svrha rada bila je karakterizacija i priprava novih, i do sada nepoznatih koordinacijskih spojeva kobalta s 2-(hidroksimetil)benzotiazolom kao ligandom.

U radu je opisana priprava kompleksa kobalta(II) i kobalta(III) uz različite pristupe sintezama i uz različite sintetske uvjete.

Za identifikaciju i karakterizaciju dobivenih produkata korištena je rendgenska strukturna analiza i termogravimetrija.

Ključne riječi: *solvotermalna sinteza, povratno hladilo, kompleksi kobalta(II) i kobalta(III), rendgenska strukturna analiza, termogravimetrija*

## 1. UVOD

Cilj ovog rada bila je priprava i karakterizacija novih i do sada nepoznatih koordinacijskih spojeva kobalta s 2-(hidroksimetil)benzotiazolom kao ligandom. Primjena koordinacijskih spojeva u obliku bojila i pigmenata poznata je još od davnina. U današnje se vrijeme oni proučavaju i s gledišta njihove štetnosti i toksičnosti za okoliš pa se iz tih razloga nastoje upotrebljavati ekološki povoljni metali poput kobalta koji su sastavni dijelovi bojila i pigmenata.

U radu je opisana priprava kompleksa kobalta(II) i kobalta (III) zagrijavanjem uz povratno hladilo i solvotermalnom sintezom uz različite soli i uz različite sintetske uvjete. Za identifikaciju i karakterizaciju produkata korištena je rendgenska strukturna analiza i termogravimetrija. Uz ovakve sintetske uvjete dobiven je jedinični kristal kompleksa  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{HL})_2]$  koji je detaljno opisan.

## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Općenito o kobaltu

Kobalt je metal srebrno-bijele boje koji se u slobodnom stanju nalazi u meteoritima. Dobiva se kao nusprodukt tijekom dobivanja bakra i nikla. Može biti dvovalentan i trovalentan, a njegovi najvažniji spojevi su  $\text{Co}_2\text{O}_3$  i  $\text{CoCl}_2$ . Kompaktni oblik kobalta stabilan je do temperature od  $300^\circ\text{C}$ , a pri višim temperaturama oksidira.[1] Kobalt je jedan od sastavnih dijelova vitamina B12 koji je neophodan za ljudsko zdravlje. Potiče proizvodnju crvenih krvnih stanica pa se primjenjuje kod liječenja anemije kod trudnica.[2] S druge strane, kobaltova prašina je štetna za čovjeka jer dugotrajnim udisanjem može nadražiti dišne puteve i uzrokovati kronični bronhitis. Rijetko se koristi u elementarnom stanju, a manje količine kobalta primjenjuju se za dobivanje njegovih spojeva te za bojenje stakla i porculanskih glazura. Najčešće se upotrebljava za proizvodnju legura.[1]



Sl.1.Kobalt kao metal[1]

Tab. 1: Svojstva kobalta [3]

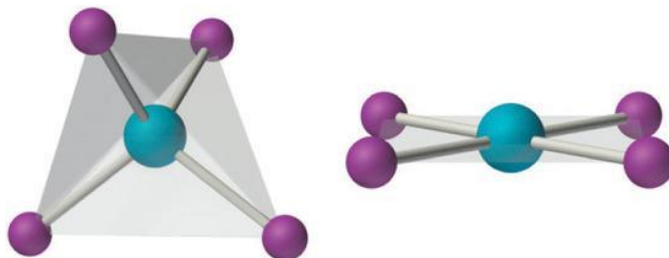
Atomski broj	27
Skupina	9
Perioda	4
Relativna atomska masa	58.933195 g/mol
Elektronska konfiguracija	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>
Kristalna struktura	Šesterokut
Oksidacijska stanja	-I, 0, I, II, III, IV, V

Prirodni izotop kobalta je kobalt 59, dok se kobalt 60 često koristi u medicini. Može se upotrebljavati u liječenju nekih bolesti, ali i za liječenje raka jer njegovo zračenje ubija stanice raka.[3]

## 2.2. Koordinacijska kemija

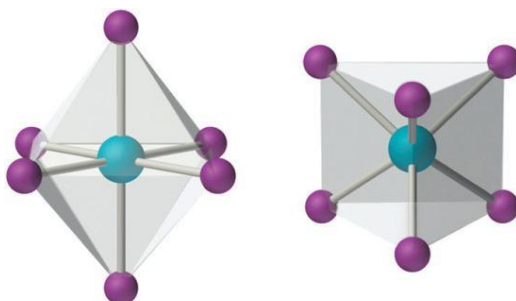
Koordinacijski spojevi su spojevi koji su nastali međudjelovanjem molekula koje imaju praznu orbitalu s molekulama koje sadrže popunjene orbitale. Koordinacijski spoj još zovemo i kompleks ili donorsko-akceptorski spoj. Donor je ona molekula ili ion s popunjenom orbitalom, a molekula s praznom orbitalom naziva se akceptor.[4] Kompleksni spoj sastoji se od središnjeg iona okruženog određenim brojem atomskih skupina koji se nazivaju ligandi. Radi svog pravilnog rasporeda, ligandi sa središnjim ionom tvore koordinacijsku vezu koja je kovalentna ili donorsko-akceptorska. Ligandi koji mogu dati jedan par elektrona u nepopunjenu ljusku metalnog iona i koji mogu zauzeti samo jedan vrh koordinacijskog poliedra nazivaju se monodentatni ligandi, a ligandi koji mogu zauzeti više vrhova koordinacijskog poliedra i koji mogu dati više parova elektrona su kelati ili polidentatni ligandi.[5] Koordinacijski brojevi liganada su u rasponu od 2 do 9, dok se najčešće javljaju ligandi s koordinacijskim brojevima 4 i 6.

Središnji metalni ion koji je koordiniran s četiri liganda može biti tetraedarske ili kvadratno planarne strukture.



Sl. 2. Primjer tetraedarske i kvadratno planarne strukture [2]

Središnji metalni ion koji je koordiniran sa šest liganadamože biti oktaedarske strukture ili strukture u obliku prizme.



Sl. 3. Primjer oktaedarske strukture i strukture u obliku prizme [2]

Koordinacijski spojevi od velike su važnosti. Mnogi metalni kompleksi su industrijski katalizatori. Nadalje, kompleksi prijelaznih metala neophodni su u biokemiji, primjerice željezov kompleks (hemoglobin), citokromi te kompleksi željeza, cinka, bakra i molibdena koji su najvažniji sastojci nekih enzima.[6] Švicarski kemičar, Alfred Werner istraživao je stereokemiju oktaedarskih kompleksa kobalta te na taj način postavio temelje modernoj koordinacijskoj kemiji.[4]

### 2.3. Oksidacijska stanja kobalta

Kobalt se najčešće nalazi u +II i +III oksidacijskim stanjima. Najpoznatiji spojevi su  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  i  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Spoj kobalta koji ima oksidacijski broj +III jači je oksidans i u vodenim otopinama. Pritom ako nije u pitanju kisela vodena otopina, brzo dolazi do njegovog raspada. Razlog tome je što  $\text{Co}^{3+}$  ion oksidira vodu uz razvoj kisika. Nadalje, za razliku od  $\text{Co}^{2+}$  iona,  $\text{Co}^{3+}$  ion može proizvesti nekoliko jednostavnih soli koje su nestabilne.[7]

Tab. 2 : Oksidacijska stanja i stereokemija kobalta[7]

Oksidacijsko stanje	Koordinacijski broj	Stereokemija
-I ( $d^{10}$ )	4	tetraedar $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
I ( $d^8$ )	2	linearna $[\text{CoO}_2]^{3-}$
II ( $d^7$ )	4	tetraedar $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
II ( $d^7$ )	6	oktaedar $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

### 2.4. Oksidacijsko stanje(III)

Kobaltovi spojevi koji su u +II oksidacijskom stanju su oktaedri s niskim spinom. Važno je naglasiti da je čak i  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  niskog spina, ali je on veoma jako oksidacijsko sredstvo te je nestabilan u vodenim otopinama, što rezultira time da samo određene soli koje sadrže hidrate mogu biti izolirane. Međutim, ovaj nedostatak je u snažnom kontrastu s velikim brojem kompleksa koje daje kobalt s navedenim oksidacijskim stanjem, posebice s N-donor ligandima. Isto tako, važno je napomenuti da energija stabilizacije kristalnog polja (CFSE) nije jedini faktor koji utječe na stabilnost ovog kobaltovog oksidacijskog stanja. Kobaltovi kompleksi su kinetički inertni pa su pogodnije indirektno metode pripreme. U pravilu se ligand dodaje u vodenu otopinu prigodne kobaltove(II) soli, a nastali kobalt(II) je oksidiran odgovarajućim oksidacijskim sredstvom, najčešće u prisutnosti aktivnog ugljena kao katalizatora. Reakcije pripreme mogu biti sljedeće :

- oksidacijom PbO<sub>2</sub> u vodenoj otopini Co<sup>2+</sup> uz prisutnost suviška oksalata što rezultira produktom kao što je [Co(ox)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>
- djelovanjem suviška NO<sub>2</sub><sup>-</sup> na vodenu otopinu Co<sup>2+</sup> što daje [Co(NO<sub>2</sub>-N)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>
- reakcijom između Co(CN)<sub>2</sub> i suviška KCN u vodenim otopinama
- reakcijom vodene otopine CoCl<sub>2</sub> i Br<sub>2</sub>
- zračnom oksidacijom vodene otopine CoCl<sub>2</sub> uz prisutnost NH<sub>3</sub> te se dobija ljubičasti [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>[8]

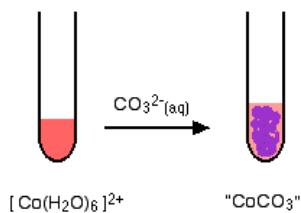
Amini kobalta bili su među prvim koordinatnim spojevima koji su se sustavno proučavali i može se reći da su oni najznačajnija vrsta kobaltovih(III) kompleksa. Oksidacijom vodenih smjesa CoX<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>X i NH<sub>3</sub> (X=Cl, Br, NO<sub>3</sub>, i slično) pri promjeni uvjeta i relativnih omjera reaktanata može služiti za proizvodnju nekih kobaltovih kompleksa, uključujući i [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> ion, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>X]<sup>2+</sup> ion i [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ion. Broj ovih spojeva može se povećati ukoliko se X zamijeni s drugim anionskim ili neutralnim ligandom. Kompleksi kobalta koji imaju O-donor ligande u pravilu su manje stabilni od onih s N-donor ligandima. Međutim, tamno-zeleni [Co(acac)<sub>3</sub>] dobiven iz keliranog liganda acetilacetonata i oksalata je stabilan.[7]

## 2.5. Oksidacijsko stanje(II)

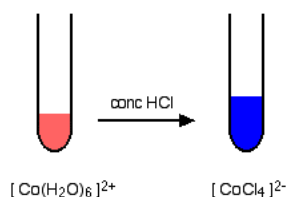
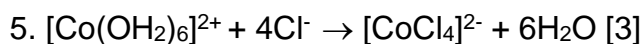
Za razliku od Co(III), Co(II) tvori jednostavne spojeve. Primjerice, reakcijom bezvodnog CoCl<sub>2</sub> s HF pri temperaturi od 570 K dobiva se slabo topljivi CoF<sub>2</sub>. Plavi CoCl<sub>2</sub> nastao je kombinacijom elemenata. U vodenim otopinama svih oblika CoCl<sub>2</sub>, najznačajniji su [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> ion, [CoCl(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] i [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ion. [8]

Neke od reakcija [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>:

1. [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + 2OH<sup>-</sup> → [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] + 2H<sub>2</sub>O
2. [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + 2NH<sub>3</sub> → [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] + 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
3. [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + 6NH<sub>3</sub> → [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> + 6H<sub>2</sub>O
4. Co<sup>2+</sup> (aq) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (aq) → CoCO<sub>3</sub> (s)



Sl.4. reakcija  $\text{Co}^{2+}$  iona i  $\text{CO}_3^{2-}$  iona[3]



Sl.5. reakcija  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  iona uz koncentriranu HCl[3]

Većina vodenih otopina Co(II) soli sadrži  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  koji je oktaedarske strukture. Pritom treba naglasiti da je  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  oktaedarske strukture, a  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$  tetraedarske strukture. Zagrijavajući vodenu otopinu  $\text{CoCl}_2$  s tetrahidrofuranom uz povratno hladilo nastaje tamno plavi  $[\text{Co}_4\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_6(\text{THF})_6]$ . Klorid je samo jedan od primjera liganada koji se mogu vezati na metalni centar. Još jedan primjer je i  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  koji je dobiven iz  $\text{CoCl}_2$ , Hacac i  $\text{Na}[\text{O}_2\text{CMe}]$  u otopini metanola.[8] Acac daje narančasti  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  koji se može dehidrirati do  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  koji svoju oktaedarsku strukturu postiže oblikovanjem tetramernih vrsta. Razlika između oktaedarske i tetraedarske strukture najviše se može vidjeti u boji. Naime, oktaedarski spojevi su uglavnom ružičaste do ljubičaste boje, dok su, s druge strane, tetraedarski spojevi najčešće plave boje. [7]





## Sl.6. Spoj $\text{CoCl}_2[4]$

### 2.6. Bojila

Bojila su organske tvari koje mogu obojiti tekstil ili neku drugu vrstu materijala, na primjer kožu, drvo ili papir. Djeluju na način da ulaskom u materijal tvore kemijske veze, povezuju se međumolekulnim silama ili tvore netopljive spojeve unutar njega. Tvari koje uzrokuju obojenje nazivaju se kromofori, pa su oni samim time i nositelji obojenja. Kromofori su nezasićene atomske skupine (nitro, azo, karbonilna skupina) koje se najčešće povezuju aromatskim prstenovima. Bojila mogu biti prirodna i sintetska. Prirodna bojila stoljećima su bila prevladavajuća skupina bojila, dok su se sintetska bojila počela pojavljivati i razvijati u drugoj polovici 20.stoljeća. Prema kemijskoj strukturi kromofora razlikujemo azo-bojila, nitro-bojila, indigoidna, sumporna te antrakinonska bojila [9]. Uz kromofornu skupinu, svako bojilo sadrži i auksokromnu skupinu koja može biti kiselog i baznog karaktera. S obzirom na auksokromnu skupinu, bojila mogu biti kisela, bazna, direktna ili supstantivna, redukcijska, disperzijska, močilna i reakcijska [10].



Sl.7.Bojila[5]

Bazna bojila su kationska bojila koja su topljiva u vodi. Najčešće se primjenjuju za bojadisanje akrilnih vlakana, ali se mogu upotrebljavati i za bojadisanje vlakana od

vune i svile. U pravilu se u kupelj dodaje octena kiselina jer ona potpomaže u prihvaćanju bojila na vlakno. Bazna bojila imaju primjenu i u bojenju papira.

Kisela bojila su aninonska bojila koja su topljiva u vodi. Upotrebljavaju se za bojadisanje vlakana od vune, svile, najlona te modificiranih akrilnih vlakana. Kemijske veze se ostvaruju stvaranjem organske soli koja nastaje vezivanjem aniona u bojilu i kationa u vlaknu.

Direktna ili supstantivna bojila se u pravilu primjenjuju u neutralnim ili slabo lužnatim kupeljima pri točki vrenja uz dodatak NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Upotrebljavaju se za bojadisanje pamuka, papira, kože, vune, svile i najlona, a također imaju primjenu kao indikatori pH vrijednosti te kao bojila u mikroskopiji.

Moćilska bojila zahtijevaju moćilo jer njihova primjena omogućava bolju postojanost bojila na svjetlost, znoj i vodu. Izbor moćila je vrlo bitan jer ona mogu znatno utjecati na konačnu boju. Većina prirodnih bojila spada u ovu skupinu bojila. Najznačajnija moćilska bojila su sintetska moćilska i kromna bojila koja čine 30% svih bojila za bojadisanje vune. Moćilo kalijev dikromat upotrebljava se u naknadnoj obradi. Važno je naglasiti da mnoga moćila, pogotovo teški metali mogu biti štetni i opasni za zdravlje pa treba biti vrlo pažljiv u upotrebi ove skupine bojila.

Reaktivna bojila su bojila koja koriste kromofor koji je vezan na supstituent. Taj supstituent ima sposobnost izravno reagirati sa supstratom vlakna. Kovalentne veze koje se stvaraju između bojila i vlakna čine ovu skupinu bojila najstabilnijima. Odabir ovih bojila je najpovoljniji za bojadisanje pamuka i drugih celuloznih vlakana.

Disperzna bojila su netopljiva u vodi i ona se najčešće koriste za bojadisanje poliestera, ali mogu se primijeniti i pri bojenju najlona, celuloznog triacetata te akrilnih vlakana.[11]

Azo bojila su sintetska organska bojila koja u sebi sadrže najmanje jednu azo skupinu vezanu na aromatsku jezgru i jednu aoksokromnu skupinu. Dobivaju se procesima diazotacije nekog aromatskog amina i vezanjem nastalog diazonijevog spoja na aktivnu koplacijsku komponentu. U pravilu se dijele prema broju azo-skupina u molekuli, a o broju skupina će ovisiti i boja. Najširu primjenu i najveći broj

ima skupina sintetskih organskih bojila za bojadisanje vune, pamuka, svile i kemijskih vlakana. [12]

Prema primjeni, azo bojila možemo podijeliti na:

- ona bojila koja se otapaju u vodi (bazična, kisela, supstantivna, kiselomočilska, reaktivna, metal-kompleksna i na leukoestere)
- ona bojila koja se ne otapaju u vodi (redukcijska, disperzna, pigmentna, topljiva u masti i ulju te na obojene lakove)
- ona bojila koja se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji)

Azo bojila imaju široku primjenu, posebice u tekstilnoj industriji te u industriji papira, kože te plastičnih masa. Azo bojila proizvode se s ciljem da zadrže postojanost tijekom procesa pranja, kako na kemijsko i mikrobiološko djelovanje, tako i na djelovanje svjetlosti. Zbog tih svojstava nisu sklona biorazgradivosti kao ni nakupljanju u prirodi. Zabrinjavajuća je činjenica da više od 10% tih bojila ne dospjeva na vlakno tijekom procesa bojadisanja pa goleme količine dospiju u okoliš što uzrokuje veliki ekološki problem. [13]

Veliki broj azo bojila je kancerogen, mutagen i intenzivnog obojenja te uzrokuju alergijske reakcije kod čovjeka. Što je veći broj benzenskih prstenova u strukturi, veća je i toksičnost. Važno je također naglasiti da će kancerogenost azo bojila direktno ovisiti o njihovoj molekularnoj strukturi te o mehanizmu razgradnje. Zbog svog umjetnog podrijetla gube obojenje te se teško razgrađuju pa se moraju ukloniti iz vode prije njihovog ispuštanja u okoliš. Spojevi koji su nastali razgradnjom ove skupine bojila pridonose mutagenosti tla te podzemnih i površinskih voda. Većina toksičnih azo bojila sadrže kancerogeni benzen i naftalen, dok su se najtoksičnijima pokazali neki od temeljnih azo i diazo bojila. Iz tih razloga danas postoji niz zakona i pravila koji od proizvođača zahtijevaju definiranje štetnosti i toksičnosti svakog proizvoda, kao što su iritacija kože i očiju, toksičnost nakon višekratne primjene, mutagenost i kancerogenost. Isto tako, u razvijenijim zemljama su postavljena stroga pravila u vezi ekološkog zbrinjavanja otpadnih voda.

Industrije koje proizvode bojila, odnosno industrije koje tijekom određenih tehnoloških procesa koriste bojila smatraju se najvažnijim uzročnicima nastajanja onečišćenih

otpadnih voda. To su tekstilna, kožarska, prehrambena, farmaceutska i kozmetička industrija, kao i industrija papira, proizvodnja plastike te kemijske čistionice. Poseban naglasak se mora staviti na tekstilnu industriju i industriju proizvodnje papira jer u njima nastaju obojene otpadne vode. Proces bojadisanja tkanina nije dovoljno učinkovit, a razlog tome je nepotpuno vezivanje bojila na vlakno, pa je većina otpadnih voda u tekstilnoj industriji obojena. Otpadne vode koje su obojene i koje su porijeklom iz tekstilne industrije mogu se opisati visokom biološkom i kemijskom potrošnjom kisika i visokom koncentracijom suspendiranih tvari. Najveći problem koji se tiče ovakvih otpadnih voda su bojila koja su sadržana u njima i njihov utjecaj na okoliš, to jest njihovo ugrožavanje i štetnost na okolinu.[13]

Isto tako treba spomenuti i drugu vrstu štetnih tvari, a to su metalni ioni. S obzirom na to da je dokazano njihovo štetno djelovanje, a s druge strane da je važno zaštititi okoliš, zahtijeva se praćenje sadržaja teških metala, kako u otpadnim vodama tako i u pomoćnim sredstvima te na tekstilnim materijalima i gotovim proizvodima. U tekstilnoj i kožarskoj industriji vrlo je važno na adekvatan način pročistiti otpadne vode koje su opterećene metalima zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš. Najveću pažnju treba obratiti na olovo, živu, kadmij, arsen, krom, cink i bakar koji imaju široku primjenu u industriji, pogotovo u obradi ili pozlaćivanju zlata, ali i u proizvodnji baterija ili elektronike. Također imaju primjenu i u izradi pigmenata za boje, glazura za keramiku, bojila, tinta, guma, plastike, pesticida i proizvodnji nakita. [14]

Toksičnost metalnih iona pripisujemo njihovom obliku. Naime ionskog su oblika, ili u obliku spojeva koji su topljivi u vodi pa se vrlo lako mogu apsorbirati u živim organizmima nakon čega se mogu vezati na vitalne stanične komponente i ometati njihov rad. Osim toga, toksičnost im se povećava postupcima keliranja i stvaranja sulfida s biološko aktivnim tvarima, a posebna štetnost se pojavljuje kod metaloorganskih spojeva žive, olova, kroma i selena. Isto tako, gledajući s aspekta tekstila, ioni metala mogu imati negativne učinke na procese obrade i dorade te na kvalitetu konačnog proizvoda. Primjerice, željezo i bakar kataliziraju raspad vodikovog peroksida u procesima bijeljenja, što rezultira oštećenjem tekstilnog materijala, a samim tim dolazi do velikih gubitaka u industriji tekstila. Iz tih razloga su strogo definirane dozvoljene granice koncentracija teških metala na tekstilnim materijalima. Najčešće se na materijalima mogu naći kobalt, željezo, mangan, bakar,

krom, cink, olovo, nikal, kadmij i arsen jer su oni popratne tvari u svim procesima tekstilnog oplemenjivanja. Na materijal mogu dospjeti preko bojila, sirovina, tehničkih kemikalija, vode, oštećenih uređaja te na razne druge načine. Nakon završetka procesa oplemenjivanja, štetne tvari koje se i dalje nalaze na tekstilnom materijalu unose se u organizam kroz kožu procesom apsorpcije. Djelovanje je uglavnom vidljivo na koži, u obliku alergena ili iritansa, ali je važnije i značajnije djelovanje na druge organe do kojih je dospjela toksična tvar.[14]

Česta je upotreba metalnih iona u tekstilnoj industriji, a najviše u bojadisanju s ciljem poboljšanja mokre postojanosti, kao i u oplemenjivanju i njezi tekstila, što će rezultirati poboljšanim svojstvima gotovog tekstilnog proizvoda. Izvor teških metala u bojadisanju su metalo-kompleksna bojila koji su ujedno i izvori toksičnih metalnih iona. Sastavni dio molekule bojila su ioni metala koji se mogu upotrebljavati kao oksidacijska sredstva za sumporna ili močilska bojila te nakon procesa bojadisanja direktnim bojilima. Njihova je primjena vidljiva i u obliku organometalnih spojeva s ciljem što većeg efektnog učinka higijenske obrade tekstila, za otežavanje prirodne svile i na kraju za poboljšavanje određenih svojstava, primjerice čvrstoće. Vuna na primjer ima veći afinitet prema metalnim ionima nego pamuk. To se može pripisati njezinoj morfološkoj strukturi i kemijskom sastavu jer ima visoki stupanj voluminoznosti, a samim tim i veliku sposobnost apsorpcije. Čak i niske koncentracije metalnih iona mogu dovesti do oštećenja materijala jer se većinski dio iona metala ionski izmjenjuje na slobodnim hidroksilnim i karboksilnim skupinama.[14]

Tab 3. Štetni učinci metala s tekstilnih materijala na biološke sustave[14]

<b>Metali</b>	Co	Cr	Cu	Pb
Nervni sustav	+		+	+
Kardiovaskularni	+			+
Probavni	+	+	+	+
Endokrini	+			+
Imunosni	+	+		+
Bubreg		+		+
Jetra				
Pluća	+	+		

Krv			+	+
Koža	+	+		+

Teške metale moguće je odrediti tek nakon otapanja procesom ekstrakcije, a spektrometrijskim metodama određuje se njihov sadržaj u ekstraktima.[14]

Od teških metala valja spomenuti krom jer je on vrlo toksičan. Njegova zastupljenost u Zemljinoj kori je 0,03% a dolazi kao kromit, točnije kao željezo-krom-oksidna ruda i kao olovna ruda. Upotrebljava se za proizvodnju legura, za antikorozivnu boju te za pripremanje boje i kromata. Javlja se u više oksidacijskih stanja i to od dvovalentnog do šesterovalentnog oksidacijskog stanja. Zbog visokog stupnja oksidacije šesterovalentni krom izrazito je toksičan te lako ulazi u biološke membrane. On može oštetiti jetru, uzrokovati upalu pluća, iritaciju kože te može dovesti do stvaranja čira. Primjerice, krom koji ima oksidacijski broj (III) je 300 puta manje toksičan od onog s oksidacijskim brojem (VI), iako i on može biti kancerogen. Zabrinjavajuća je činjenica koja ujedno predstavlja veliki ekološki problem, a to je da trovalentni krom pod različitim okolnim čimbenicima vrlo lako prelazi u šesterovalentni krom. Naime, trovalentni krom nema toksična djelovanja na čovjeka, štoviše, najnovija istraživanja su otkrila da ovaj oblik kroma poboljšava učinak djelovanja inzulina. S druge strane, Cr(VI) je vrlo toksičan, a problem predstavlja što se upravo taj oblik često javlja u tekstilnoj industriji jer je on sastavni dio određenih bojila. Njegova toksičnost je vidljiva u obliku dermatitisa, iritacije sluznice oka, astme, karcinoma bronhija i naposljetku oštećenja bubrega i jetre. Iz tih razloga nastoji se što rjeđe upotrebljavati krom u procesima bojadisanja i oplemenjivanja. S druge strane, kobalt nije toksičan u tolikoj mjeri. Znakovi trovanja kod čovjeka su vidljivi pri koncentracijama od 500 mg. Kobaltne soli u pokusima sa životinjama dovode do epileptičnog napada, ali to još uvijek nije dokazano kod čovjeka. Izvori onečišćenja kobaltom u prirodi su rudnici i različiti oblici prerade.[14].

Tab 4. Maksimalno dozvoljene koncentracije nekih metala u vodi za piće[14]

<b>METAL</b>	<b>MDK(g/L)</b>
Cu	2,000
Cr	0,050
Co	-
Ni	0,020
Cd	0,005
Pb	0,010

U svom ću se radu osvrnuti na metalo- kompleksna bojila. Ona imaju široku primjenu te mogu obojati gotovo sve vrste supstrata i to od zeleno-žute do tamno crne nijanse, ovisno o vrsti liganda. Gledajući s komercijalne strane, najvažniji kelatni metali su krom, kobalt, bakar, željezo i nikal. Tekstilna vlakna koja se obrađuju s bojilima koja sadrže komplekse kobalta, bakra i kroma daju željene rezultate i imaju visoki efektni učinak. Bojadisanje tkanina bojilima koji sadrže komplekse kobalta i kroma rezultira tamnom bojom tkanine ali s druge strane tkanine pokazuju visoki stupanj čvrstoće a posebice visoku otpornost na svjetlost. Zbog tih se svojstava ponajviše upotrebljavaju kad se treba dobiti tamna boja za koju je potrebno nanijeti velike količine bojila na tekstil. Ova skupina bojila može se koristiti samo kod onih vlakana poput vune, najlona i kože koji u sebi sadrže dušik. Razlog tome je što nemaju afinitet prema celuloznim vlaknima. Međutim, pojavom reaktivnih bojila, kromna i kobaltova bojila se također mogu primjenjivati pri bojadisanju celuloznih vlakana. Najvažnija i najčešće korištena bojila su dobivena iz azo spojeva. Iako pružaju širok raspon nijansi, potrebno je samo nekoliko osnovnih komponenti da bi se proizvelo metal-kompleksno azo bojilo. Nedostaci moćilskih bojila rezultirali su nastajanjem

takozvanih metaliziranih bojila od kojih je jedno i 1:2 kobaltov kompleks. Kobaltov kompleks 1:1 je istaložen dodatkom NaCl i izoliran te je pogodan međuprodukt za proizvodnju.[15]

Sintezom asimetričnog kobalnog kompleksa 1:2, kobaltni kompleks 1:1 i azo boja se uvode u vodu i etanol. Nastaloj suspenziji se održava pH vrijednost 12 dodavanjem NaOH sve dok potpuno ne nestane kompleks kobalta 1:1. Smjesa nastalog kobalnog kompleksa se istaloži dodatkom KCl. Kao rezultat se dobije produkt koji pruža brzo bojenje poliamida maslinasto-zelenom bojom. U sintezi simetričnog azometilnog kobaltovog 1:2 kompleksa smjesa 2-amino-6-nitrofenol-4-sulfonske kiseline i salicilaldehida zagrijava se do vrelišta u otopini natrijevog acetata. Suspenzija se ohladi i prvo se pomiješa s  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i zatim s 30%-tnim  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dobivena otopina se soli dodatkom NaCl i KCl i dobiva se bojilo koje daje vuni i poliamidu svijetlo žuto obojenje. S druge strane, na pamuk se mogu vezati samo ako je u osnovu bojila ugrađena reaktivna skupina vlakana. Na ponašanje bojila utječe hidrofilna i hidrofobna ravnoteža i ona zapravo utječe na broj i vrstu hidrofilnih skupina, ali i na masu ili broj azo skupina koje to bojilo posjeduje. Što je veći hidrofilni karakter, veća je i topljivost, prodor bojila i čvrstoća, dok s druge strane, bolja hidrofobnost rezultira većom brzinom fiksiranja. Kobaltovi kompleksi 1:2 koji nemaju hidrofilan supstituent vrlo su topljivi u organskim otapalima, posebno u alkoholima, ketonima i esterima. [15]

## **2.7. Kobaltovi spojevi kao bojila**

Najraniji nalazi kobalta datiraju još od vremena vladavine faraona Tutankamona. Naime, u blagu iz njegovog groba pronađen je stakleni predmet koji je kobaltom bio modro obojen. U Kini je također bilo poznato kobaltovo modrilo jer je on imao primjenu u glazurama lončarskog predmeta. Minerali kobalta su rijetki pa je samim tim i ta boja bila rijetka. Uskoro se shvatilo da je izvor modre boje kobalt te se on zatim počeo upotrebljavati za bojanje stakla i keramike. Materijal koji se upotrebljavao nazivao se smalta, a dobivao se na način da se pekao s različitim količinama pijeska te je nastajao kobaltni silikat koji se usitnjavao do finog praha. Smalta koja je bila manje vrijedna prodavala se kao plavilo za rublje, a u nekim zemljama se i danas koristi za izbjeljivanje bijele odjeće. Kemičar Georg Brandt, koji



je porijeklom iz Stockholma bio je jedan od najcjenjenijih europskih kemičara. On se 1730.godine počeo zanimati za tamno-plavu rudu iz rudnika bakra, ali je otkrio da ruda sadrži do tada nepoznati metal: kobalt. Dobivene rezultate objavio je 1739. godine, ali su kemičari to godinama osporavali tvrdeći da je taj metal zapravo spoj željeza i arsena. Kobalt je u 19. stoljeću bio osobito cijenjen jer su ga upotrebljavali proizvođači staklenih boca. Kobaltovo modro od velike je važnosti u umjetničkim bojama, a primjenjuju ga radnici koji rade s glinom, obojanim staklom, keramikom i emajliranim nakitom. Isto tako, kobalt je bio poznat po tome što se od njega izrađivala „simpatetična tinta“. Kasnije je bila poznatija pod nazivom nevidljiva tinta. Ta bi tinta ostala nevidljiva sve dok se ne bi zagrijala pa se u 19. stoljeću upotrebljavala za slanje tajnih poruka. Sve dok Jean Hellot nije iznio u javnost njena svojstva, nevidljiva tinta koristila se i za špijunske potrebe. Ona se dobivala otapanjem kobaltne rude u carskoj vodici, zlatotopki, te su se iz te otopine taložili kristali kobaltovog klorida. Kristali su se otapali u vodi s glicerinom i nastali produkt je bila svjetlo ružičasta, gotovo bezbojna otopina s kojom se pisalo. Nakon što bi se otopina osušila, preko nje bi se napisalo drugo pismo uobičajenom tintom, te bi se grijanjem otkrivao tekst. Grijanjem bi se molekule vode i glicerina koje okružuju kobalt odvajale, a njihovo mjesto zauzimali su kloridni ioni koji su stvarali modre molekule. U 19. stoljeću pojavljuje se slična igra s umjetnim cvijećem koje je reagiralo na promjenu vremena. Naime, bijele su se latice prekrile otopinom kobalta i na taj način bojale u ružičastu te zadržavale tu boju dok je vrijeme bilo kišno, a zrak vlažan. Pojavom suhog sunčanog dana, latice su postajale ljubičaste, a ako je dan bio vrlo suh boja se mijenjala u modru.[16] Danas se za izradu obojenih stakala, glazura, boja, guma, tinte, keramike i kozmetike koriste različiti kobaltovi spojevi.[17]

## **2.8. Pigmenti**

Pigmenti se mogu definirati kao obojene tvari koje su nosioci obojenja i kao takvi su sastojci prehrambenih i kozmetičkih proizvoda, ali i različitih drugih proizvoda kao što su boje, lakovi, tiskarske boje, keramike. Važno je naglasiti da postoji razlika između bojila i pigmenata, a to je u njihovoj topljivosti. Primjerice, bojila su topiva u vodi a pigmenti su usitnjeni. Njihovo najvažnije svojstvo je boja koja ovisi o apsorpciji, točnije o refleksiji vidljivog dijela spektra. Oni mogu biti prirodni pigmenti od kojih se

danas koristi željeznooksidni pigment i boksit, zatim sintetski anorganski pigmenti koji su velike pokrivenosti i srednje moći obojenja i na kraju sintetski organski pigmenti koji imaju veliku moć obojenja i male su pokrivenosti. Upotrebljavaju se, među ostalima i crveni, žuti i narančasti azo-, diazo-, i kompleksni azo-pigmenti. Pigmentima se može postići između ostalog i poboljšana otpornost na koroziju, električnu provodnost te magnetičnost. Zbog ekološki nepovoljnih karakteristika pigmenata na bazi olova i kroma, potrošnja tih pigmenata se smanjuje.[18]

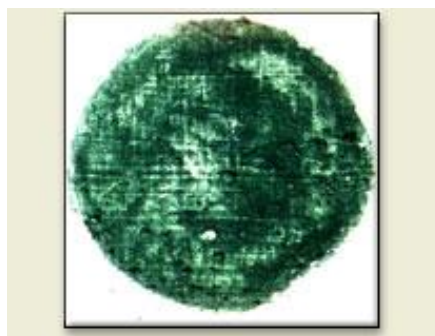


Sl.8.Pigmenti[6]

### 2.9. Kobaltovi spojevi kao pigmenti

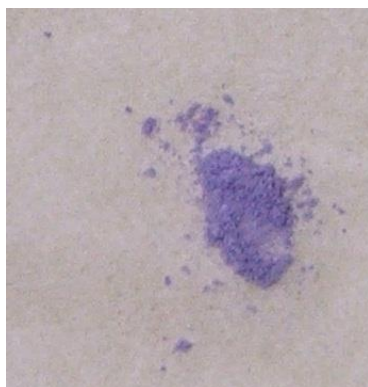
Kobalt se javlja u različitim pigmentima.

Kobaltovo zeleno je otkrio švedski kemičar Rinmann, zagrijavanjem smjese kobalta i cinkovih oksida s alkalnim karbonatom.[19]



Sl 9. Kobaltovo zeleno [7]

Kobaltovo ljubičasto je zapravo anorganski spoj  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  te tanke folije mogu katalizirati raspad vode[20]



Sl.10.Kobaltovo ljubičasto[8]

Kobaltovo plavo je pigment koji je dobiven sintezom kobalt(II) oksida s aluminijem na temperaturi od 1200°C [21]



Sl.11.Kobaltovo plavo[9]

Kobaltovo žuto se češće naziva aureolin i on se rijetko koristi u slikanju uljem i akvarelom, prvi ga je izradio 1848. godine Nikolaus Wolfgang Fischer[22]

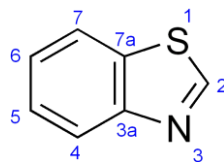


Sl.12.Kobaltovo žuto(aureolin)[10]

## 2.10. Općenito o benzotiazolu

Benzotiazol je bezbojna slabo viskozna tekućina koja je izolirana iz brusnica. To je heterociklički organski spoj koji nema uporabu u kućanstvu, nego se primjenjuje u industriji i u istraživanjima. Isto tako, pokazalo se da može imati anti-tumorske i antibiotske funkcije. Nije topljiv u vodi, nego je vrlo topljiv u eteru i acetonu.

Strukturna formula je:



Sl.13.Strukturna formula benzotiazola[11]

Tab.5.Karakteristike spoja[23]:

Molekulska formula	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS
Molekulska masa	135,184 g/mol
Boja	Žuta
Vrelište	227-228°C
Talište	2°C
Gustoća	1,238 g/mL

Brzo se razgrađuje u aerobnim uvjetima, a izloženost benzotiazolu može se pojaviti u radnom okruženju, točnije kod postrojenja za preradu guma ili putem unosa hrane koja sadrži benzotiazol. [23]

Benzotiazoli i tiazoli rijetko se nalaze kao prirodni produkti, sastavni su dijelovi luciferina, vitamina B i 2-acetiltiazol-4-karboksilne kiseline. Benzotiazoli i njegovi derivati imaju široku primjenu, između ostalog upotrebljavaju se u industriji papira, kao inhibitori korozije u rashladnim vodama i antifrizu za automobile, ali im je glavna upotreba u proizvodnji gume i to na način da ubrzavaju formiranje sulfidnih veza između nezasićenih elastomernih polimera kako bi se dobio fleksibilan i elastičan umreženi materijal. Metabolizam kemijske reakcije uključuje i modifikaciju ili zamjenu supstituiranih skupina, ali i hidrolizu, hidroksilaciju i cijepanje prstenova. Pri istraživanju u kojem se nastojalo otkriti koji su spojevi u gumama osjetljivi na biorazgradivost došlo se do zaključka da akceleratori, posebno MBT (derivat benzotiazola) pokazuju biocidne učinke na mikroorganizme tla pri koncentracijama koje su prisutne u formiranju guma. Slično tome, testirala se toksičnost određenih spojeva prisutnih u otpadnim vodama, a koji služe za proizvodnju lateks pjene. Testiranje se radilo kako bi se odredile sigurne razine razrjeđenja za biološku obradu. Rezultati mjerenja pokazali su da se cinkova sol MBT-a smatra vrlo otrovnom prema mikroorganizmima što objašnjava zašto se sol cinka ne smatra biorazgradivom.[24]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Opće napomene

U reakcijama su korištene komercijalne kemikalije, etanol (96 %, GRAM-MOL d.o.o.), propanol (97 %, Kemika), acetonitril (99 %, Kemika), kobaltov(II) klorid heksahidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), (99 %, Kemika), kobaltov(II) acetilacetonat dihidrat ( $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kobaltov(III) acetilacetonat ( $\text{Co}(\text{acac})_3$ ) iligand 2-(hidroksimetil)benzotiazol (97 %, Across organics).

Ligand 2-(hidroksimetil)benzotiazol označen je u daljnjem tekstu kao HL (drugi naziv za ligand: benzotiazol-2-metanol)



Sl.14.Slika autoklava u kojemu su provedene solvotermalne reakcije

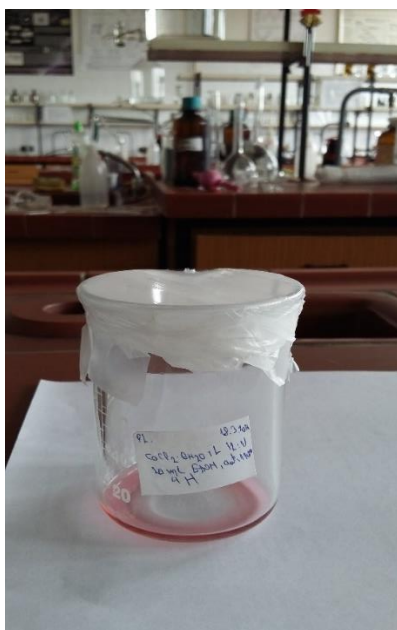
#### 3.1.1. Instrumentacija

**Rendgenska strukturalna analiza** – Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu je provedena difraktometrom Oxford Diffraction Xcalibur 3, opremljenim CCD detektorom, uz monokromatsko  $\text{MoK}_\alpha$  zračenje valne duljine  $0,71073 \text{ \AA}$  pri sobnoj temperaturi. Kristalna struktura je određena direktnim metodama, upotrebom programa SHELX2014[25] te utočnjena metodom najmanjih kvadrata istim programom. Vizualizacija molekulske i kristalne strukture načinjena je u programu MERCURY [26], a programi PLATON[27] i PARST[28] korišteni su za izračun geometrije molekule i interakcija molekula kompleksa u kristalu.

### 3.2. Solvotermalne sinteze

#### 3.2.1. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i liganda u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,714 g, (0,3 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u 20 mL etanola te je nastala otopina plave boje. Otopi se 0,025 g, (0,15 mmol) liganda u 20 mL etanola te nastaje otopina bistre boje. Dodatkom otopine liganda otopini soli, smjesa je poprimila prozirno ljubičasto obojenje. Tako pripremljena smjesa prebaci se u spremnik od teflona, a potom u autoklav koji se stavlja u sušionik u kojem se zagrijava 24 h na  $130^\circ\text{C}$ . Nakon završetka reakcije i nakon hlađenja otopina je svjetlo-ljubičaste boje, otopinu prebacimo u čašu i zatvorimo ju parafilmom. Takvu otopinu ostavimo da evaporira na sobnoj temperaturi i pratimo promjene. Stajanjem je iskristalizirala ishodišna sol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i liganda.



Sl.15. Matičnica nastala reakcijom  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i liganda u molarnom omjeru 2:1 u etanolu

### 3.2.2. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL u molarnom omjeru 1:2

Otopi se 0,036 g (0,15 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,049 g (0,30 mmol) liganda u 20 mL etanola. Sol dodatkom etanola poprimi plavu boju, a ligand prozirnu. Dokapavanjem otopine liganda otopini soli, otopina poprimi ljubičasto-rozo obojenje. Pripremimo autoklav s otopinom te ga prebacujemo u sušionik. U sušioniku se zagrijava na temperaturi od  $130^\circ\text{C}$  24 h. Nakon završetka reakcije, nije precipitirao nikakav produkt te je otopina bež boje. Otopinu prebacimo u čašu, zatvorimo ju parafilmom te ostavljamo da evaporira pri sobnoj temperaturi. Nije izoliran nikakav produkt.



Sl.16. Matičnica nastala reakcijom  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i HL u molarnom omjeru 1:2 u etanolu

### 3.2.3. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,189 g soli (0,645 mmol) i 0,058 g liganda (0,35 mmol) u 15 mL etanola. Otopina je crvene boje te se otopina premješta u spremnik od teflona a zatim u autoklav. Tako pripremljen autoklav stavlja se u sušionik na temperaturu od  $130^\circ\text{C}$  i na 24 h. Prilikom završetka reakcije otopina je tamno-zelene boje. Zbog promjene



boje u zelenu pretpostavlja se da je  $\text{Co}^{2+}$  oksidirao u  $\text{Co}^{3+}$ . Smjesu smo filtrirali vakuum filtracijom te je smjesa imala masu od 0,02315 g.

### 3.3. Zagrijavanje reakcijske smjese uz povratno hladilo

#### 3.3.1. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i HL u molarnom omjeru 1:2

Otopi se 0,048g (0,2 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i 0,066 g(0,4 mmol) liganda u 20 mL etanola. Dokapavanjem otopini soli koja je ružičaste boje, u otopinu liganda, otopina je plavkaste boje. Reakcijska se smjesa zagrijava uz povratno hladilo na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$ . Nakon što je sva otopina soli dokapala u otopinu liganda, nastaje intenzivno plavo obojenje. Nakon što je reakcija završila, nema promjene te je otopina svjetlo-ružičaste boje, što znači da nije došlo do reakcije ili da je produkt iznimno topiv u etanolu. Otopinu prebacimo u čašu, zatvorimo ju parafilmom te ostavimo na sobnoj temperaturi da evaporira. Nije izoliran nikakav produkt.



Sl.17. Matičnica nastala reakcijom  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i HL u molarnom omjeru 1:2 u etanolu

### 3.3.2. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL u molarnom omjeru 1:2

Otopi se 0,103 g soli i 0,116 g liganda u etanolu i takva reakcijska smjesa se zagrijava uz povratno hladilo na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$  4 h. Nastala otopina je smečkaste boje, boje luka. Otopinu filtriramo vakuum filtracijom te su vidljivi kristalići. Postupak je modificiran, ali uz drugo otapalo. Otopi se 0,2 mmol (0,059 g) i 0,4 mmol, (0,066 g) u 15 mL acetonitrila. Reakcijsku smjesu filtriramo vakuum filtracijom te smo nastali produkt vagali. Masa čistog produkta iznosi 0,039 g.



Sl.18. Matičnica nastala reakcijom  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i HL u molarnom omjeru 1:2 u etanolu

### 3.3.3. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i HL u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,118 g soli (0,4 mmol) i 0,033 g liganda (0,2 mmol) u etanolu te se takva reakcijska smjesa zagrijava uz povratno hladilo na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$  4 sata. Miješanjem na magnetnoj mješalici, otopina soli je poprimila intenzivno ljubičasto

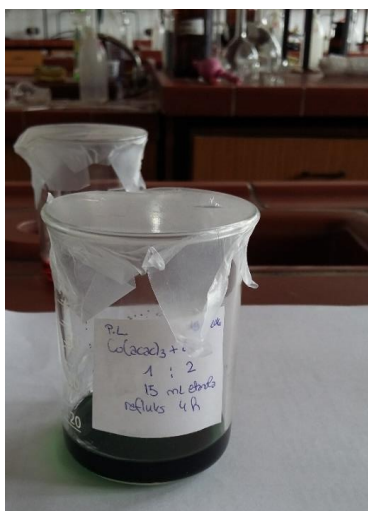
obojenje. Otopinu smo profiltrirali vakuum filtracijom te smo ju premjestili u čašu s parafilmom i pratili promjene. Nakon nekog vremena stajanjem na sobnoj temperaturi otopina postaje zelena, ali ne nastaje nikakav novi produkt.

#### 3.3.4. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_3$ i HL u molarnom omjeru 2:1

Otopi se 0,144 g (0,4 mmol) soli 0,033 g (0,2 mmol) liganda u 15 mL etanola. Otopina soli i liganda je dodatkom etanola intenzivno zelene boje. Reakcijska smjesa se zagrijava uz povratno hladilo na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$  4 sata. Nakon završetka reakcije otopina je zelene boje i vidimo da nije nastao nikakav produkt te je prebacimo u čašu s parafilmom i ostavimo da evaporira pri sobnoj temperaturi. Nije izoliran nikakav produkt.

#### 3.3.5. Sinteza kompleksa kobalta iz $\text{Co}(\text{acac})_3$ i HL u molarnom omjeru 1:2

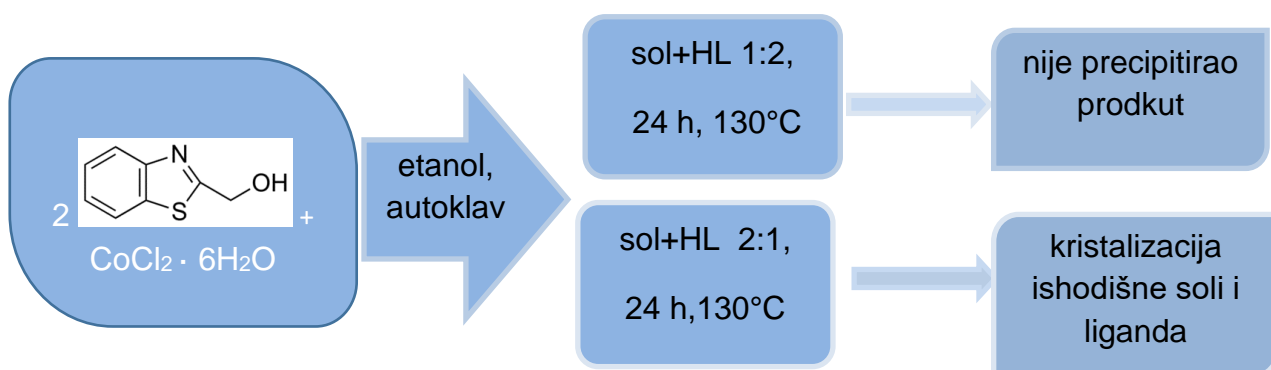
Otopi se 0,072 g (0,2 mmol) soli i 0,066 g (0,4 mmol) liganda u 15 mL etanola. Otopina soli i liganda je zelene boje te se počne zagrijavati na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$  4 sata. Završetkom reakcije nema nikakvih promjena te se otopina prebacuje u čašu s parafilmom da evaporira na sobnoj temperaturi. Nije izoliran nikakav produkt.



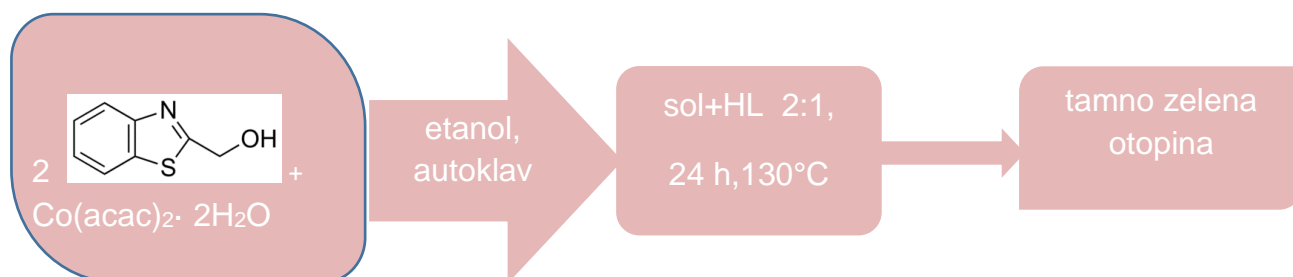
Sl.19. Matičnica nastala reakcijom iz  $\text{Co}(\text{acac})_3$  i HL u molarnom omjeru 1:2

## 4. REZULTATI RADA I RASPRAVA

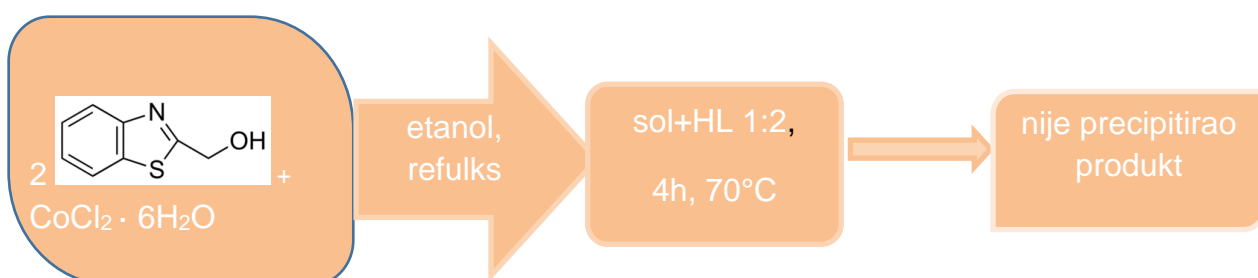
### 4.1. Osvrt na sinteze



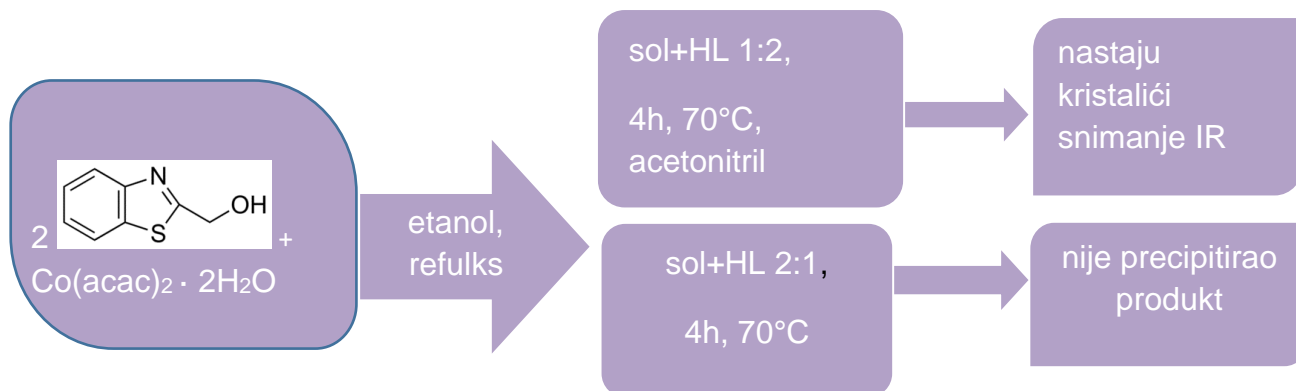
Shema 1. Prikaz sinteza  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i HL u različitim molarnim omjerima



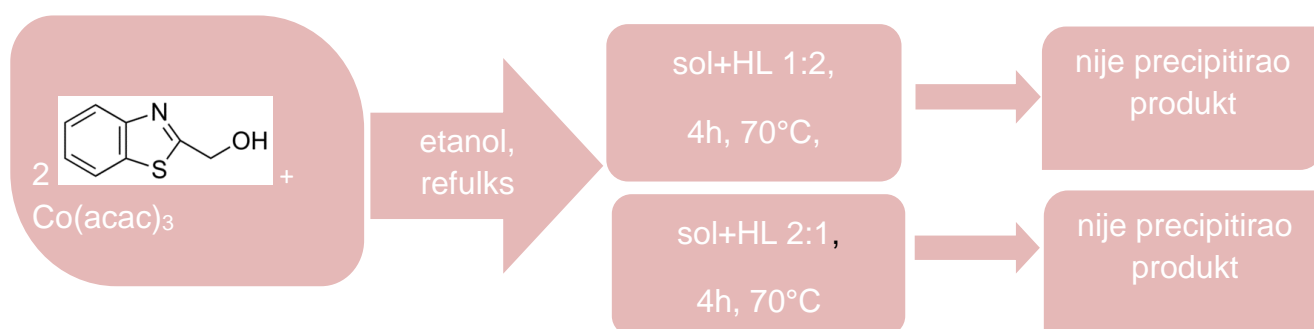
Shema 2. Prikaz sinteze  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i HL u molarnom omjeru 2:1



Shema 3. Prikaz sinteze  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i HL u molarnom omjeru 1:2



Shema 4. Prikaz sinteza  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i HL u različitim molarnim omjerima



Shema 5. Prikaz sinteze  $\text{Co}(\text{acac})_3$  i HL u različitim molarnim omjerima

Ishodišne soli birale su se s obzirom na oksidacijska stanja kobalta, dok su se s druge strane otapala birala na temelju topljivosti reaktanata u njima, njihovog vrelišta te polarosti.

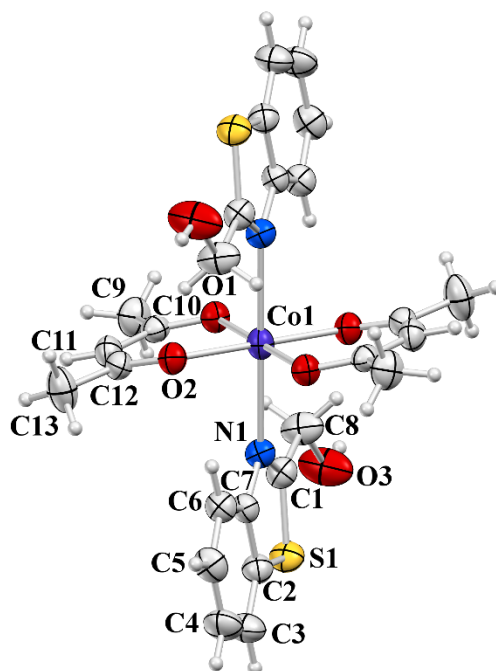
## 5. Kristalna i molekulska struktura kompleksa [Co(acac)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>]

Kobaltov kompleks narančasto-ružičaste boje izoliran je iz reakcije Co(acac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O i HL u molarnom omjeru 1:2 u obliku jediničnih kristala (Sl.21) pogodnih za rentgensku strukturnu analizu odnosno difraktometrijska mjerenja.



Sl. 20. Jedinični kristal kompleksa [Co(acac)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>] podvrgnut difrakcijskom pokusu

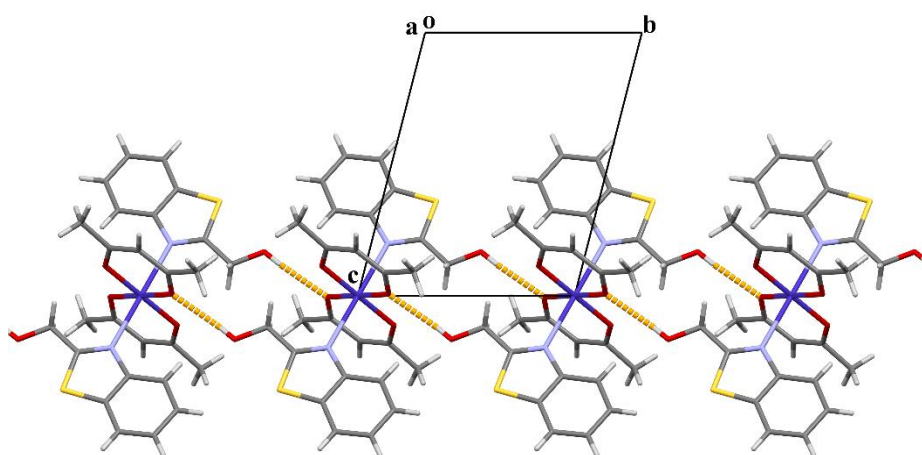
Na temelju određene kristalne i molekulske strukture pripremljenom kompleksu pripisana je formula [Co(acac)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>]. Spoj kristalizira u triklnskom sustavu, prostornoj grupi  $P\bar{1}$ , a asimetrična jedinka sadrži polovicu molekule kompleksa. Kompleks je oktaedarski pri čemu koordinacijsku sferu Co(II) iona oblikuju dva acetilacetonatna aniona i dvije molekule HL liganda u neutralnom obliku (Sl.21).



Sl.21. ORTEP prikaz molekulske strukture kompleksa [Co(acac)<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>] s oznakama atoma u asimetričnoj jedinki

Tijekom sinteze došlo je do zamjene dviju ligandnih voda s molekulama neutralnog HL liganda. Acetilacetatni anion djeluje kao didentatni preko O1 i O2 donorskih atoma (Co1-O1 2,064(2) Å i Co1-O2 1,998(2) Å) u ekvatorijalnoj ravnini oktaedra. Molekula HL liganda vezana je monodentatno preko N1 tiazolnog donorskog atoma (Co1-N1 2,381(2) Å) u apikalnom položaju oktaedarske koordinacijske sfere.

Kristalna struktura kompleksa karakterizirana je intermolekulskom jakom vodikovom vezom O3-H13O...O1 (O3-H13O 0,75(4) Å, H13O...O1 2,22(4) Å, O3...O1 2,965(3) Å i  $\angle$ O3-H13O...O1 168(5)°) (SI 22). Ostale vodikove veze su slabije C-H...O tipa intra- i intermolekulske.



SI.22. Kristalna struktura kompleksa  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{HL})_2]$  vizualizirana programom Mercury 3.7. [29]. Isprekidanom žutom crtom označena je vodikova veza O3...O1 koja povezuje molekule kompleksa u *bc* ravnini u beskonačne 2D lance

Pretraživanjem strukturne baze podataka CSD ustanovljeno je da ne postoje kompleksi kobalta s ligandom 2-(hidroksimetil)benzotiazolom. S druge strane poznati su kompleksi kobalta s 1*H*-benzotiazolom, 1,3-benzotiazol-2-aminom, 1,3-benzotiazol-2-piridinom, ali ne u kombinaciji s acetilacetatnim anionom kao ligandom.

## 6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada provedeno je sasvim novo istraživanje. Pri sintezi su se koristili različiti pristupi (solvotermalna sinteza i zagrijavanje uz povratno hladilo) uz različite molarne omjere, otapala i soli. Kompleks  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{HL})_2]$  koji je nastao u reakciji  $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i liganda zagrijavanjem uz povratno hladilo u etanolu, a zatim i u acetonitrilu karakteriziran je difrakcijom na jediničnom kristalu te termogravimetrijskom analizom. Na temelju dobivenih podataka određena mu je molekulska i kristalna struktura.

Kristalna struktura spoja pokazuje da je kompleks oktaedarski te da je karakteriziran intermolekulskom jakom vodikovom vezom. Koordinacijsku sferu  $\text{Co}(\text{II})$  iona oblikuju dva acetilacetatna aniona i dvije molekule liganda u neutralnom obliku.

Molekulska struktura spoja pokazuje da je tijekom sinteze došlo do zamjene dviju ligantnih voda s molekulama neutralnog liganda. Acetilacetatni anion djeluje kao didentatni preko O1 i O2 donorskih atoma u ekvatorijalnoj ravnini oktaedra. Molekula HL liganda vezana je monodentatno preko N1 tiazolnog donorskog atoma u apikalnom položaju oktaedarske koordinacijske sfere.

Također je važno napomenuti da je istraživanjem strukturne baze podataka CSD ustanovljeno da ne postoje kompleksi kobalta s navedenim ligandom, što nam daje mogućnost daljnjeg istraživanja, točnije ispitivanja bojadisarskih i ekoloških svojstava navedenog kompleksa.



## 7. LITERATURA:

- [1]<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/spojevi.html> pristupljeno 8.7.2017
- [2]<http://www.lenntech.com/periodic/elements/co.html> pristupljeno 8.7.2017
- [3][https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3\\_d-Block\\_Elements/Group\\_09%3A\\_Transition\\_Metals/Chemistry\\_of\\_Cobalt](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_09%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cobalt) pristupljeno 9.7.2017.
- [4]Kaitner B. i Cinčić D.: Metali i liganatna reaktivnostUvod u koordinacijsku kemiju  
URL:[ftp://prelog.chem.pmf.hr/pub/kaitner/Metali%20i%20ligantna%20reaktivnost/2\\_In%20terakcija%20metala%20i%20liganda.pdf](ftp://prelog.chem.pmf.hr/pub/kaitner/Metali%20i%20ligantna%20reaktivnost/2_In%20terakcija%20metala%20i%20liganda.pdf) pristupljeno 9.7.2017.
- [5][https://hr.wikipedia.org/wiki/Kompleksni\\_spojevi](https://hr.wikipedia.org/wiki/Kompleksni_spojevi) pristupljeno 9.7.2017.
- [6][https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Coordination\\_Chemistry/Properties\\_of\\_Coordination\\_Compounds/Coordination\\_Compounds](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Coordination_Compounds) pristupljeno 9.7.2017.
- [7]N.N. Greenwood, A.Earnshaw, Chemistry of the elements, 2.izd, Butterworth-Heinemann, Oxford 1997. 1116-1133
- [8]Catherine E.Housecroft i Alan G.Sharpe Inorganic chemistry, Third edition, Pearson, 2008. 722-728
- [9]<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=8466> pristupljeno 10.7.2017.
- [10]<http://proleksis.lzmk.hr/12880/> pristupljeno 10.7.2017.
- [11]<https://en.wikipedia.org/wiki/Dye> pristupljeno 10.7.2017.
- [12] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=4938> pristupljeno 10.7.2017.
- [13]Gudelj, I. i sur: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, URL: [https://bib.irb.hr/datoteka/504757.Article11Archives12011\\_2063\\_.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/504757.Article11Archives12011_2063_.pdf) pristupljeno 11.7.2017.
- [14]Rezić I., Mudrovčić S. : Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, TEDI, (2014) 54-65
- [15]Hunger K.: Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley VCH 302-327
- [16]Emsley J. : Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005., 207-209.

- [17][https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Elements Organized by Block/3 d-Block Elements/Group 09%3A Transition Metals/Chemistry of Cobalt](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_09%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cobalt) pristupljeno 11.7.2017.
- [18]<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48181> pristupljeno 11.7.2017.
- [19]<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/cogreen.html> pristupljeno 17.7.2017.
- [20][https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\\_phosphate](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_phosphate) pristupljeno 17.7.2017.
- [21][https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\\_blue](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_blue) pristupljeno 17.7.2017.
- [22] <https://en.wikipedia.org/wiki/Aureolin> pristupljeno 17.7.2017.
- [23]<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzothiazole> pristupljeno 12.7.2017.
- [24]De Wever H., Verachtert H.:Biodegradation and Toxicity of benzothiazoles, Water Research, 1997. 2673-2684
- [25]G.M.Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect.A. 64 (2008) 112-122.
- [26]C.F.Macrae,P.R.Edgington,P.McCabe,E.Pidcock,G.P.Shields,R.Taylor, M.Towler, J.van de Streek, J.Appl.Crystallogr., 41 (2008) 466-470.
- [27] PLATON
- [28] PARST
- [29]C.F.Macrae,P.R.Edgington,P.McCabe,E.Pidcock,G.P.Shields,R.Taylor, M.Towler, J.van de Streek, J.Appl.Crystallogr., 41 (2008) 466-470.

### 7.1. Literatura za slike:

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt> pristupljeno 17.7.2017.
- [2] [https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Coordination\\_Chemistry/Properties\\_of\\_Coordination\\_Compounds/Coordination\\_Compounds](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Coordination_Compounds) pristupljeno 17.7.2017.
- [3] [https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/3\\_d-Block\\_Elements/Group\\_09%3A\\_Transition\\_Metals/Chemistry\\_of\\_Cobalt](https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_09%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cobalt) pristupljeno 9.7.2017.
- [4] <http://www.experimente.org/ChemikalienBilder.htm> pristupljeno 17.7.2017.
- [5] <https://www.pinterest.com/cherrypie777/kool-aid-dyed-yarn/> pristupljeno 17.7.2017.
- [6] <http://www.reber.it/pigmenti/> pristupljeno 17.7.2017.
- [7] <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/cogreen.html> pristupljeno 17.7.2017.
- [8] [https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\\_phosphate](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_phosphate) pristupljeno 17.7.2017.
- [9] [https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt\\_blue](https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt_blue) pristupljeno 17.7.2017.
- [10] <https://en.wikipedia.org/wiki/Aureolin> pristupljeno 17.7.2017.
- [11] <https://sh.wikipedia.org/wiki/Benzotiazol> pristupljeno 12.7.2017.

## **8. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam u Zagrebu 2. kolovoza 1993.godine. Osnovnu školu završila sam u OŠ Trnsko i pohađala sam Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu.

Tekstilno-tehnološki fakultet upisala sam 2013. godine te sam izabrala smjer Tekstilna kemija, materijali i ekologija. Od stranih jezika govorim engleski, a znam osnove njemačkog jezika. U slobodno vrijeme pohađam tečaj njemačkog jezika i bavim se rekreacijom.