

Spektroskopske i termalne značajke kompleksnih spojeva kobalta s derivatima dipikolinske kiseline

Vranješ, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:558687>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Sara Vranješ

**Spektroskopske i termalne značajke kompleksnih spojeva
kobalta s derivatima dipikolinske kiseline**

Završni rad

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

Osijek, 2017.

SAŽETAK

U ovom radu predstavljena je priprava kompleksnih spojeva kobalta uz korištenje dvije vrste liganada. Derivat dipikolinske kiseline upotrijebljen je kao glavni prekursor za sintezu i koordinaciju kompleksnih spojeva s kobaltovim kationom, dok su diaminski ligandi korišteni za povezivanje s centralnim metalom. Priprava se odvijala na temperaturi od 30°C, uz dodavanje metanola kao otapala. Nakon ukupno pet izvedenih sinteza, reakcijskim produktima ispitane su spektroskopske i termalne značajke korištenjem infracrvene spektroskopije i termogravimetrijske analize. Svrha sinteza kobaltovih kompleksnih spojeva jest predvidjeti njihovu koordinaciju i strukturu.

KLJUČNE RIJEČI: kobalt, kompleksni spoj, derivat dipikolinske kiseline, diamini, infracrvena spektroskopija, termogravimetrijska analiza

ABSTRACT

This research paper presents the preparation of cobalt complex compounds using two types of ligands. Dipicolinic acid derivative was used as the main precursor for the synthesis and coordination of complex compounds with cobalt cation, whereas diamine ligands were used for chemical bonding with central metal. The preparation was performed at temperature of 30°C, with the addition of methanol as a solvent. After a total of five syntheses, spectroscopic and thermal features were determined for the reaction products by means of infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The purpose of the synthesis of cobalt complex compounds is to predict their coordination and structure.

KEYWORDS: cobalt, complex compound, dipicolinic acid derivative, diamines, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Svojstva dipikolinske kiseline	2
2.2. Općenito o kobaltu.....	3
2.2.1. Pregled kemije kobalta.....	3
2.2.2. Zastupljenost kobalta	4
2.2.3. Primjena kobalta	5
2.2.3.1. Elektronska tehnologija.....	5
2.2.3.2. Katalizator	5
2.2.3.3. Metalurgija	6
2.2.3.4. Tinte i pigmenti	6
2.2.3.5. Zdravstvena zaštita.....	6
2.3. Kompleksni spojevi kobalta	7
3. SPEKTROSKOPSKE ZNAČAJKE.....	9
3.1. Infracrvena (IR) spektroskopija.....	9
3.1.1. Molekulske vibracije.....	9
3.1.2. Interpretacija infracrvenog (IR) spektra.....	9
4. TERMALNE ZNAČAJKE	11
4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)	11
5. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
5.1. Postupak pripreme metalne soli.....	12
5.2. Postupak pripreme kompleksnih spojeva kobalta.....	13
5.2.1. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-1	15
5.2.2. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-2	16
5.2.3. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-3	17
5.2.4. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-4	18
5.2.5. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-5	19
5.3. Instrumentalne metode	20
5.3.1. FTIR spektroskopija.....	20
5.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	20
6. REZULTATI I RASPRAVA	21
6.1. Analiza FTIR spektra derivata dipikolinske kiseline (ligand L1)	21
6.2. Analiza FTIR spektara kobaltovih kompleksnih spojeva.....	23
6.2.1. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-1	23

6.2.2. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-2	25
6.2.3. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-3	27
6.2.4. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-4	29
6.2.5. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-5	31
6.3. Termogravimetrijska analiza kobaltovog kompleksnog spoja L2-3	33
6.4. Termogravimetrijska analiza kobaltovog kompleksnog spoja L2-5	34
6.5. Pretpostavljena formula kobaltovih kompleksnih spojeva L2-3 i L2-5	34
7. ZAKLJUČAK	35
8. LITERATURA	36

1. UVOD

U ljudskom tijelu nalazi se oko 60 kemijskih elemenata, od kojih četiri elementa (kisik, ugljik, vodik i dušik) čine 96% mase tijela. Preostalih 4%, u vrlo malim količinama, čine ostali atomi iz periodnog sustava elemenata. Tu se mogu pronaći i prijelazni metali poput kobalta. Kobalt i njegovi kompleksni spojevi igraju važnu ulogu u velikom broju bioloških procesa. Tako je kobalt esencijalan element za ljude jer se nalazi u središtu vitamina B12 koji pomaže u proizvodnji crvenih krvnih stanica, održavanju živčanog tkiva te je potreban za otpuštanje energije iz masti i ugljikovodika. Također, kobalt se može istovremeno povezati s nekoliko drugih atoma i molekula pri čemu stvara takozvane kompleksne spojeve. Zanimljiv primjer kobaltovih kompleksnih spojeva su oni povezani s dipikolinskom kiselinom. Brojna istraživanja ustanovila su da su takvi spojevi ključni za kontroliranje visoke razine šećera u krvi kod pacijenata oboljelih od dijabetesa tipa 2.

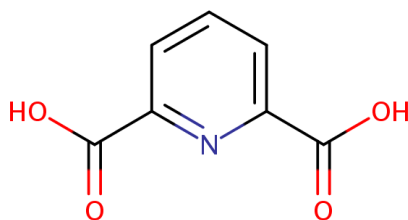
Cilj završnog rada je odrediti spektroskopske i termalne značajke pripremljenih kompleksnih spojeva kobalta uz upotrebu dvije vrste liganada. Kao konstantni ligand koristi se 6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinska kiselina, dok se različiti diamini koriste kao drugi, varijabilni ligand. Rad obuhvaća ukupno 7 poglavlja. Poglavlje 2 prikazuje općenita svojstva dipikolinske kiseline, fizikalno - kemijska svojstva kobalta, zastupljenost kobalta te primjenu istog. Posebna pažnja posvećena je značajkama kompleksnih spojeva kobalta. U poglavljima 3 i 4 predstavljene su dvije metode koje određuju spektroskopske i termalne značajke spojeva - infracrvena spektroskopija i termogravimetrijska analiza. Poglavlje 5 obuhvaća cjelokupan proces pripreme metalne soli i kompleksnih spojeva kobalta s derivatom dipikolinske kiseline kao konstantnim ligandom te različitim vrstama diaminskog liganda. Također, navedene su i instrumentalne metode koje su se koristile. Slikama se prikazuju dobiveni kristali karakteristični za pojedini kompleksni spoj kobalta. U 6. poglavlju grafički su prikazani i objašnjeni dobiveni rezultati snimanja FTIR spektra i termogravimetrijske analize (TGA) sa svrhom predviđanja struktura dobivenih spojeva.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Svojstva dipikolinske kiseline

Tijekom proteklih nekoliko godina velik broj istraživanja usmjeren je na proučavanje kompleksa derivata piridina. Važnost derivata piridina, poput piridinkarboksilnih kiselina, proizlazi iz njihove prisutnosti u mnogim prirodnim proizvodima, kao što su alkaloidi, vitamini i koenzimi. Ovi spojevi su od posebnog značaja zbog izražene biološke aktivnosti i fizioloških svojstava. Štoviše, mnoge su vrste piridinkarboksilata poznate kao svestrani ligandi, a njihovi kompleksi s nekim metalnim ionima upotrebljavaju se u medicini i kvantitativnoj analizi [1].

Jedan od poznatijih piridinskih derivata je dipikolinska kiselina, karakteristična po kemijskoj formuli $C_7H_5NO_4$. Pri sobnoj je temperaturi krutina bijele boje, topljiva u vodi. Ovaj organski spoj u središtu sadrži piridinski prsten na koji su vezane dvije karboksilne kiseline u položajima 2 i 6 zbog čega je poznata pod nazivom piridin-2,6-dikarboksilna kiselina ili skraćeno DPA (Slika 2.1.).



Slika 2.1. Kemijska struktura dipikolinske kiseline [web: izvor 1]

Dipikolinska kiselina u prirodi se pojavljuje kao produkt oksidativne razgradnje vitamina, koenzima i alkaloida te kao komponenta fulvinske kiseline. U literaturama se često navodi kao sredstvo za sterilizaciju i antioksidans za askorbinske kiseline u hrani [2]. Amfoterni je, polarni metabolit koji proizvodi mnoge bakterijske i gljivične vrste. Jedinstven je i glavni sastojak bakterijskih spora, odgovoran za njihovu stabilnost, otpornost na visoke temperature, kao i zaštitu bakterijske DNA od oštećenja. Prije njezina otkrića kao mikrobnog metabolita, dipikolinska kiselina odavno je prepoznata kao poželjno kelatno sredstvo za mnoge metalne ione. Kelatna svojstva javljaju se zbog djelovanja kisikovih i dušikovih atoma kao potencijalnih donora te niske toksičnosti same kiseline. Tako ona može djelovati kao djelomično ili potpuno deprotonirana kiselina pri čemu ostvaruje koordinaciju na različite načine [3]. Dipikolinati se obično koordiniraju prijelaznim metalima s karboksilatnim mostovima između metalnih centara ili tridentatnim keliranjem na jedan metalni ion [4].

Ova specifična svojstva omogućuju dipikolinskoj kiselini potencijalnu primjenu u koordinacijskoj kemiji. Ostale zanimljive karakteristike dipikolinske kiseline i njezinih derivata su različite biološke aktivnosti, uključujući značajna antimikrobna i antioksidativna svojstva, sposobnost stabilizacije neuobičajenih oksidacijskih stanja te njihova korisnost u analitičkoj kemiji [5].

2.2. Općenito o kobaltu

Interakcija prijelaznih metalnih iona s prirodnim ligandima u živim organizmima, poput piridin-2,6-dikarboksilne kiseline, važna je za procjenu potencijalnih korisnih i štetnih učinaka [2]. Tako su spojevi na bazi kobalta privukli mnoge istraživače zbog raznolikih primjena, zanimljivih činjenica i dinamičkih svojstava.

2.2.1. Pregled kemije kobalta

Elementarni kobalt dobro je poznat prijelazni metal kojeg karakterizira čeličnosiva boja, sjaj i tvrdoća (Slika 2.2.). Član je 9. skupine u periodnom sustavu elemenata sa simbolom Co. Njegov atomski broj je 27, a elektronska konfiguracija $[Ar]4s^23d^7$ (Tablica 2.1.). Jedan je od tri metala koja posjeduju jedinstveno magnetsko svojstvo na sobnoj temperaturi – feromagnetizam. Stabilan je na zraku, provodi elektricitet i topljiv je u razblaženim kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje (nagrizaju ga). Ne ulazi u reakcije s vodom i lužinama, ali reagira s ugljikom. Njegov jedini prirodni izotop je neradioaktivni ^{59}Co .

Tablica 2.1. Karakteristična fizikalna svojstva kobalta



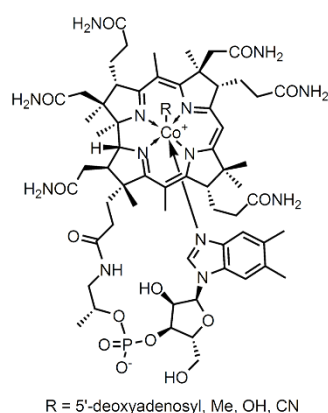
Slika 2.2. Kobalt [web: izvor 2]

Kemijski simbol	Co
Atomski broj	27
Atomska težina	58,933200
Točka taljenja	1495 °C
Točka vrelišta	2870 °C
Gustoća	8,9 g/cm ³

2.2.2. Zastupljenost kobalta

Male količine kobalta prirodno se nalaze u stijenama, morima, biljkama, životinjama i u tlu. Tipično se ne pojavljuje kao elementarna tvar, već se poput većine metala pojavljuje kao niz različitih minerala ili legura. Iako je u prirodi veoma rasprostranjen, čini samo 0.001% Zemljine kore u obliku arsenida i sulfida. Također, nalazi se u meteoritima koji predstavljaju jedan od njegovih najkoncentriranijih prirodnih izvora. Zanimljivo je da meteoriti u prosjeku sadrže 200 000 atoma kobalta, što je dvadeset puta veća zastupljenost kobalta od one u stijenama na Zemlji [6].

Kobalt se smatra esencijalnim, biogenim mikroelementom i u organizmu se nalazi kao sastavni dio vitamina B12. Taj je vitamin nužan za održavanje zdravlja sisavaca jer stimulira proizvodnju eritrocita. Kobalt kao centralni atom vezan za metilnu skupinu u vitaminu B12 (Slika 2.3.), može postojati u tri oksidacijska stanja - Co^{3+} , Co^{2+} i Co^{+} , koja su od ključne važnosti u kemiji tog vitamina. Ukratko, Co^{3+} djeluje kao elektrofil, Co^{2+} kao radikal, a Co^{+} kao nukleofil. Ovaj je vitamin jedan od rijetkih primjera u kojemu je metal prirodno vezan s ugljikom [7].



Slika 2.3. Kobalt u strukturi vitamina B12 [web: izvor 3]

Osim svoje aktivne uloge u vitaminu B12, kobalt je aktivator brojnih enzima koji su ključni za biosintezu DNA i metabolizam aminokiselina [8]. Isto tako je prijeko potreban za organizme koji sudjeluju u procesima simbiotske dušične fiksacije, kao što su modrozelenne alge u morima i drugi organizmi koji vežu dušik. Ovi organizmi zahtijevaju kobalt kao element u tragovima za opskrbliivanje makronutrijentima potrebnim za rast i razvoj.

2.2.3. Primjena kobalta

Zbog mnogobrojnih i jedinstvenih svojstava koje posjeduje, kobalt značajno doprinosi općoj kvaliteti života i održivoj budućnosti. Upotrebljava se kao katalizator u kemijskoj i naftnoj industriji, za izradu elektronike, legura, boja i lakova te u zdravstvenoj zaštiti [9].

2.2.3.1. Elektronska tehnologija

Oko 50% globalno proizvedenog kobalta koristi se u punjivim baterijama. Litij - ionska baterija najčešći je tip baterije s kobaltom koji se nalazi u katodi. Takav tip baterije sastavni je dio mnogih elektronskih naprava koje koristimo u svakodnevici, poput pametnih telefona, tableta i električnih automobila. Od ostatka elektronike, kobalt i kobaltni spojevi nalaze se u integriranim krugovima (npr. metalnim vodovima) i poluvodičima. Jedna od najčešćih primjena kobalta u prošlosti bili su svakako magnetski uređaji za snimanje podataka poput tvrdih diskova.

2.2.3.2. Katalizator

Kobaltni katalizatori koriste se za poboljšanje brzina raznih procesa u kemijskoj i naftnoj industriji gdje sudjeluju u reakcijama odsumporavanja. Preciznije, uklanjaju sumpor iz prirodnog plina i naftnih derivata, kao što su naftna goriva korištena u automobilskim vozilima, zrakoplovima, brodovima, plinskim ili naftnim elektranama te stambenim i industrijskim pećima. Svaka tona kobalta koja se primjenjuje kao smjesa katalizatora, pridonosi smanjenju emisije sumpornih (SO_x) i dušikovih oksida (NO_x), stakleničkih plinova u koje se sumpor pretvara uslijed sagorijevanja fosilnih goriva. Druga glavna upotreba kobalta kao katalizatora je sintetiziranje raznih kiselina koje se koriste kao prekursori u stvaranju poliestera (PET). PET se koristi u poliesterskim vlaknima i poliesterskoj smoli za izradu plastičnih boca koje se mogu reciklirati. Kobaltni katalizatori pridonose očuvanju okoliša snižavanjem energije aktivacije kako bi se ubrzale reakcije poput stvaranja reciklirane plastike. Troši se manje energije kako bi se postigao isti prinos, što smanjuje emisiju ugljika.

2.2.3.3. Metalurgija

Metalni kobalt posjeduje razna praktična fizikalna svojstva, kao što su čvrstoća na povišenim temperaturama, visoka točka taljenja te otpornost na oksidaciju. Zbog toga se često upotrebljava u metalurgiji za izradu raznih legura. Najvažnije su superlegure i legure za permanetne magnete. Superlegure su legure otporne na koroziju pri visokim temperaturama. Od posebnog su značaja za avio industriju jer se koriste pri proizvodnji motora i drugih dijelova zrakoplova. Superlegure na bazi kobalta primjenu su našle u medicini (za izradu implatata i proteza) te u izradi raznih alata, poput spiralnog svrdla [10]. Kobalt je važna komponenta najjačih, trajnih magneta zbog sposobnosti zadržavanja magnetizma na visokim temperaturama. Vitalan je element za obnovljivu energiju vjetra jer velike lopatice u vjetroelektranama sadrže permanentne magnete. U kombinaciji sa željezom, niklom ili nekim drugim metalom, kobalt stvara posebne *Alnico* legure koje karakterizira značajna magnetska snaga što omogućava brojne primjene.

2.2.3.4. Tinte i pigmenti

Kobaltna plava važan je dio umjetničke palete boja koja datira još iz vremena drevnih Egipćana i Perzijanaca (*Slika 2.4.*). Ta bogata modra boja mješavina je kobaltnog oksida i aluminijevog oksida [11]. Osobito je popularna kod proizvođača porculana, keramike, staklenih boca, pločica i nakita od emajla.



Slika 2.4. Kobalt kao moćno sredstvo za bojanje [web: izvor 4]

2.2.3.5. Zdravstvena zaštita

Kobalt prirodno postoji samo kao neradioaktivni izotop ^{59}Co s 27 protona i 32 neutrona u svojoj jezgri. Dodavanjem još jednog neutrona u jezgru proizvodi se radioaktivni ^{60}Co [12]. Umjetno stvoreni izotop ^{60}Co važan je izvor γ – zračenja. Ova se vrsta zračenja koristi u medicinske svrhe kao radioterapijsko sredstvo i za ozračivanje hrane kako bi se uništili organizmi koji uzrokuju njezino kvarenje [13].

2.3. Kompleksni spojevi kobalta

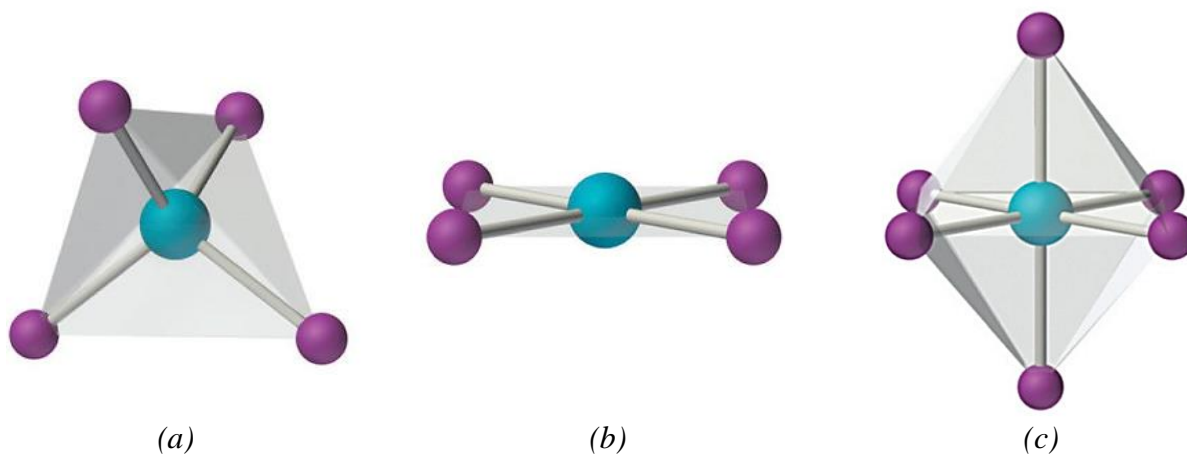
Kobalt stvara raznolike spojeve iako nije posebno reaktivan. Istovremenim povezivanjem s nekoliko drugih atoma i molekula dolazi do stvaranja koordinacijskih spojeva, također poznatih kao kompleksi. Razlog zbog kojeg je kobalt odličan u stvaranju kompleksa je posjedovanje nepopunjenih orbitala čijim popunjavanjem poprima stabilnu elektronsku konfiguraciju atoma plemenitog plina.

Kompleksi nastaju kada atomi ili ioni tvore veze s jednim centralnim atomom ili ionom. Čestice koje okružuju centralni atom ili ion nazivaju se ligandi. Oni su najčešće anioni ili male molekule s jednim ili više nepodijeljenih elektronskih parova, kao što su voda ili amonijak. Koordinacijski spojevi (kompleksi) međusobno se povezuju koordinacijskom vezom. To je veza određenog kovalentnog karaktera u kojoj oba elektrona potječu od liganda koji je pridružen metalnom ionu. U toj se vezi centralni atom i ligand međusobno razlikuju u elektronegativnosti pa se može reći da je veza djelomično ionske prirode [14, str. 306]. Prema Lewisovoj teoriji, stvaranje kompleksa može se smatrati kiselo - baznom reakcijom jer se ligand u toj vezi ponaša kao Lewisova baza, a metalni kation kao Lewisova kiselina. Lewisova baza je tvar s dostupnim, slobodnim elektronskim parom kojeg donira metalnom ionu, dok je Lewisova kiselina elektrofil u nedostatku elektrona; sposoban je primiti elektronski par kako bi se stvorila veza.

Prijelazni metali pokazuju široki raspon oksidacijskih brojeva. Tako kobalt gradi spojeve s oksidacijskim brojevima od 0 do +4, a najrašireniji su spojevi u oksidacijskim stupnjevima +2 i +3. Što je oksidacijski broj centralnog, kobaltovog kationa veći, veza s ligandima je čvršća [14, str. 333].

Broj koordiniranih liganada u kompleksu naziva se koordinacijskim brojem i može varirati od 1 do 12. Kompleksni spojevi kobalta najčešći su u koordinacijskim brojevima 4 i 6. Kobalt (III) sastoji se od 6 pričvršćenih liganada, tako da ti spojevi imaju koordinacijski broj 6. Kobalt (II) ima koordinacijski broj 4, stoga koordinira 4 liganda u kompleksu. Pojam geometrijska koordinacija odnosi se na strukturni raspored liganada, kao donorskih atoma, oko centralnog metala u kompleksu.

U četverokoordiniranom kompleksu kobalta, ligandi mogu biti raspoređeni na vrhovima tetraedra, dajući komplekse tetraedarske koordinacije ili mogu ležati u istoj ravnini kako bi se dobila ravna, kvadratna geometrijska koordinacija (Slika 2.5. pod (a) i (b)). Šesterokoordinirani kompleksi karakteristični su oktaedarskom koordinacijom (Slika 2.5. pod (c)) [16].



Slika 2.5. Tetraedarska (a) i ravna kvadratna (b) geometrijska koordinacija četverokoordiniranog kompleksa kobalta te oktaedarska (c) geometrijska koordinacija šesterokoordiniranog kompleksa kobalta. Centralni kobaltni kation označen je tirkiznom bojom, dok su ligandi označeni ljubičastim bojama [web: izvor 5]

3. SPEKTROSKOPSKE ZNAČAJKE

3.1. Infracrvena (IR) spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija klasična je instrumentalna metoda koja se koristi za određivanje funkcionalnih skupina zbog osjetljivosti na kemijski sastav molekula s kojima se eksperimentira. Identifikaciju prisutnih funkcionalnih skupina u nekoj molekuli omogućava infracrveno zračenje. To je elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama u rasponu od približno 0,7 do 500 μm te to zračenje emitiraju molekule zahvaljujući svojim vibracijama.

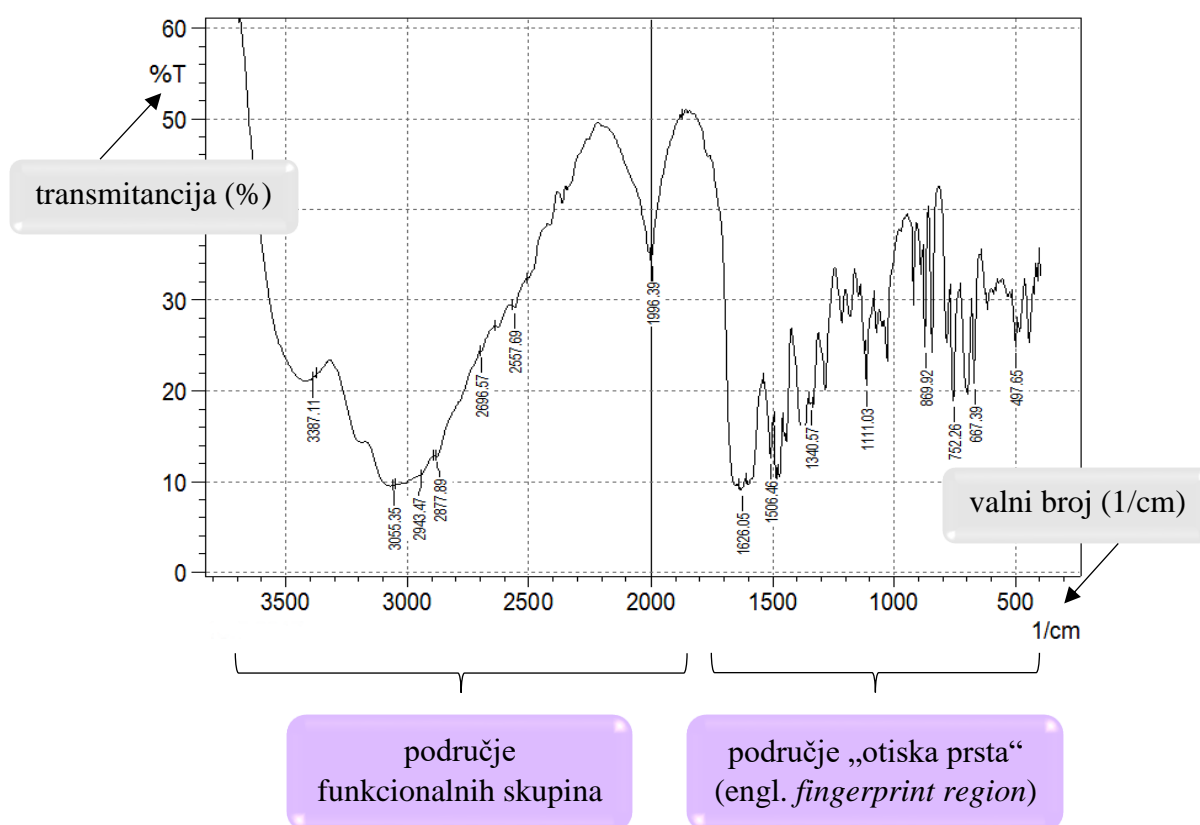
3.1.1. Molekulske vibracije

Vibracijski prijelazi pojavljuju se kada dođe do interakcije molekule s infracrvenim zračenjem. Na taj se način pobuđuju atomi unutar molekule te počinju vibrirati na različite načine oko ravnotežnog položaja. Priroda vibracijskih stanja može se lakše shvatiti ako kemijsku vezu unutar molekule zamislimo kao vibrirajuću oprugu koja na svakom kraju povezuje atome koji su poput utega. Molekulske vibracije mogu se pojavljivati kod diatomske molekule gdje se veza između dva atoma proteže naprijed - nazad, odnosno vibracijski se isteže i tako mijenja duljinu veze. Također, mijenja se dipolni moment molekule jer on ovisi o varijaciji raspodjele elektrona duž veze i njezine duljine. Kod složenijih molekula veze vibracijski titraju tako da se savijaju unutar ili izvan ravnine, mijenjajući kut veze. Vibracije istezanja i savijanja dvije su osnovne vrste molekulske vibracije [16, str. 495]. Svaka veza unutar molekule ima vlastitu frekvenciju vibracije koja je ovisna o atomskoj masi, kao i jačini prisutne kemijske veze. Jače veze vibriraju brže, a tako i lakši atomi [17, str. 64]. Kada se frekvencija IR svjetla podudara s frekvencijom pri kojoj neka molekula vibrira, veze unutar molekula apsorbiraju IR svjetlo. Apsorbirana energija infracrvenog zračenja izaziva različite promjene u vibracijskim pokretima molekula tako što povećava njihovu energiju [18, str. 476, 477]. Iz tih vibracija dobivamo informacije o razinama energije i jačinama kemijskih veza. Određene vibracijske frekvencije karakteristične su za određene kemijske veze i služe za otkrivanje njihove prisutnosti u složenim molekulama.

3.1.2. Interpretacija infracrvenog (IR) spektra

Infracrveni spektrometar, uređaj za IR spektroskopiju, koristi infracrvene zrake kao izvor zračenja koje prolaze kroz uzorak. Uzorak apsorbira samo one frekvencije IR svjetla koje odgovaraju vibracijskim frekvencijama molekule, dok se ostatak svjetla transmitira do detektora. Rezultirajući grafički prikaz predstavlja transmitiranu svjetlost (y - os) u ovisnosti o valnom broju (x - os).

Taj se graf naziva infracrveni (IR) spektar (*Slika 3.1.*). Infracrveni spektar nekog spoja daje važne informacije o njegovoj kemijskoj prirodi i molekulskoj strukturi. Sastoji se od dva dijela. Prvi dio pokriva područje od 4000 cm^{-1} do oko 1500 cm^{-1} i daje informacije o funkcionalnim skupinama sadržanim u molekuli koje apsorbiraju IR zračenje u nekom uskom području valnih brojeva. Od dva dijela, ovaj je obično lakše interpretirati. Drugi dio, nazvan područjem „otiska prsta“ (engl. *fingerprint region*), pokriva područje od približno 1500 cm^{-1} do 625 cm^{-1} [19, str. 396]. U toj je regiji oblik pikova složeniji, ponekad se preklapaju i puno je teže odabrati pojedinačne veze. Područje „otiska prsta“ svojstven je za pojedinu molekulu i daje informacije o njezinoj strukturi.



Slika 3.1. Karakteristični dijelovi infracrvenog spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-3

4. TERMALNE ZNAČAJKE

4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika u kojoj se precizno mjeri količina i brzina promjene mase uzorka, do koje dolazi uslijed djelovanja temperature u kontroliranom, plinovitom okruženju. Ova se analitička metoda prvenstveno koristi za analiziranje sastava materijala te za određivanje oksidacijske i toplinske stabilnosti uzorka na temperaturama do 1600°C.

Proučavani uzorci pomoću TGA su krutine ili tekućine niske hlapljivosti, obično vrlo male veličine. Dok se zagrijavaju ili hlade, materijali su podvrgnuti mnogobrojnim promjenama, među koje su uključeni dobitak ili gubitak mase. Masene promjene mogu biti uzrokovane različitim procesima. Primjeri procesa koji uzrokuju gubitak mase su: razgradnja, isparavanje, sublimacija, desorpcija i redukcija. Dok se dobitak mase može promatrati u procesima adsorpcije i u reakcijama krutih tvari s reaktivnim plinovima.

Rezultati TGA mjerenja prikazuju se u grafičkom obliku, takozvanom termogravimetrijskom (TG) krivuljom koja se može prikazati u integralnom ili diferencijalnom obliku. U integralnom obliku prikazana je promjena mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, što predstavlja TG krivulja. Deriviranjem takve krivulje dobiva se diferencijalna termogravimetrijska (DTG) krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom. Glavna razlika je što DTG krivulja omogućuje bolji prikaz pojedinačnih koraka u razgradnji uzorka [20]. Primjeri TG i DTG krivulja mogu se vidjeti u potpoglavlju 6.3.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom su radu pripremljeni kompleksni spojevi kobalta s ligandom L1 (derivat dipikolinske kiseline) i ligandom L2 (različite diaminske vrste), sa svrhom identificiranja njihovih struktura. Infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom rješavaju se strukturna pitanja i olakšava se identifikacija izoliranih kompleksnih spojeva kobalta.

5.1. Postupak pripreme metalne soli

Prvi korak u sintezi kompleksnih spojeva kobalta, računanje je mase metalne soli – kobaltovog(II) heksahidrata. Masa te metalne soli računa se kao produkt zadane množine tvari i molarne mase. Zadana množina tvari kobaltovog(II) heksahidrata iznosi $2 \cdot 10^{-4}$ mol, dok molarna masa iznosi 237,93 g/mol. Prema tome, za masu kobaltovog(II) heksahidrata dobije se 47,586 mg. Njegove su značajne karakteristike prikazane u *Tablici 5.1.*

Tablica 5.1. Karakteristike metalne soli korištene u sintezi kompleksnih spojeva kobalta

ŠIFRA SPOJA	NAZIV SPOJA (SOLI)	M_r	KEMIJSKA FORMULA	$T_v/^\circ\text{C}$	$T_t/^\circ\text{C}$
M1	kobaltov(II) klorid heksahidrat	237,93	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1049	86

5.2. Postupak pripreme kompleksnih spojeva kobalta

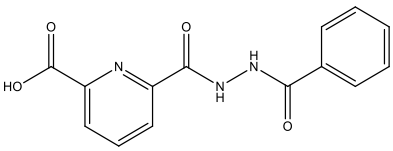
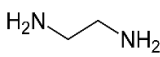
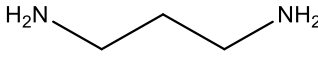
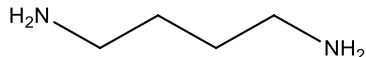
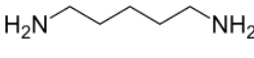
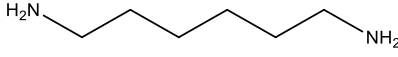
Prije samog eksperimenta, posuđe koje se koristi tijekom pripreme spojeva mora biti izrazito čisto kako bi reakcije sinteze kompleksnih spojeva kobalta bile uspješne. Iz tog se razloga posuđe pažljivo pere i ispiru s etanolom - dezinfekcijskim sredstvom koje učinkovito čisti i suši posuđe. Priprava kompleksnih spojeva kobalta provodi se u digestoru i odvija se uz korištenje raznih kemikalija i ligandnih vrsta čiji se popis nalazi u *Tablicama 5.2. i 5.3.*

U tikvicu s okruglim dnom od 50 mL stavi se 50 mg derivata dipikolinske kiseline (ligand L1), 4 mL metanola i magnet za miješanje. Pažljivo, uz stijenke tikvice dodaje se kapalicom vrlo malo dimetilformamida kako bi otapanje liganda L1 bilo što učinkovitije. Dobivena otopina zagrijava se direktno preko magnetske miješalice s miješajućim tijelom (magnetom) 30 minuta na temperaturi od 30°C. Nakon toga, izvaže se 47,586 mg kobaltov(II) klorid heksahidrata te otopi u 2 mL metanola. Dobivena otopina polagano se dodaje u prethodno priređenu otopinu dipikolinskog liganda i metalne soli. Smjesa otopina ponovno se miješa i zagrijava na istoj temperaturi. Na kraju se diaminski ligand (ligand L2) direktno dodaje u priređenu otopinu. Ukoliko je ligand L2 u čvrstom agregacijskom stanju, prethodno se otapa u metanolu radi lakše upotrebe. Također, ako se dobije otopina s talogom, dodaje se nekoliko kapi otopine amonijaka i nakon toga se filtrira kako bi se talog uklonio. Nastala bistra otopina ulije se u dobro ispranu kristalizirku. Kristalizirka se zatvara parafilmom s izbušenim rupicama za dotok zraka te se na njoj označava šifra (naziv) spoja. Nakon 12 tjedana mirovanja i hlađenja na sobnoj temperaturi, iz otopine su se izlučili kristali. Po završetku procesa sinteze, radi se analiziranje sastava dobivenih kristala infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom.

Tablica 5.2. Popis kemikalija korištenih u sintezi kompleksnih spojeva kobalta

NAZIV KEMIKALIJE	KRATICA ZA KEMIKALIJU	KEMIJSKA FORMULA	Mr
etanol	EtOH	C ₂ H ₅ OH	46,068
metanol	MeOH	CH ₃ OH	32,042
N,N-dimetilformamid	DMF	(CH ₃) ₂ NCHO	73,096
amonijak	/	NH ₃	17,034

Tablica 5.3. Popis korištenih liganada u sintezi kompleksnih spojeva kobalta

ŠIFRA SPOJA	NAZIV SPOJA	KEMIJSKA STRUKTURA	M_r	KEMIJSKA FORMULA	$T_v/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
LIGAND L1 – derivat dipikolinske kiseline						
L1	6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinska kiselina		285,25	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$	754	603
LIGAND L2 – različite diaminske vrste						
L2-1	1,2- diaminoetan		60,10	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	117,1	11,1
L2-2	1,3- diaminopropan		74,12	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$	140,1	-12
L2-3	1,4-diaminobutan		88,15	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$	158,6	27,5
L2-4	1,5- diaminopentan		102,18	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$	179,1	11,83
L2-5	1,6- diaminoheksan		116,20	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	204,6	39

5.2.1. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-1

Žućkastobijeli, praškasti derivat dipikolinske kiseline (ligand L1), otapa se u metanolu uz dodatak kapi dimetilformamida. Dobivena otopina zagrijava se na 30°C i miješa na magnetskoj miješalici oko pola sata. Tim postupkom nastaje bistra, blijedo žuta otopina. Zatim se kobaltov(II) klorid heksahidrat, u potpunosti otapa dodatkom metanola. Dobivena bistra, ljubičasta otopina polagano se dodaje u otopinu liganda L1 uz konstantno miješanje i zagrijavanje sve dok ne poprimi blijedo ružičastu boju (*Slika 5.1. pod (a)*). 1,6-diaminoheksan, ljepljivo, žućkasta krutina (23,24 mg, 0,2 mmol), karakteristična oporim mirisom, otopi se u 1 mL metanola. Nastala, prozirna otopina polagano se dokapava u smjesu liganda L1 i metalne soli, pri čemu nastaje bistra, žutosmeđa otopina (*Slika 5.1. pod (b)*). Nakon dužeg hlađenja i mirovanja, u matičnici se izlučuju tamnosmeđi kristalići (*Slika 5.1. pod (c)*).



(a)



(b)

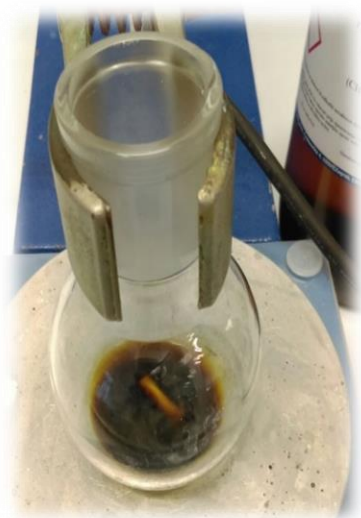


(c)

Slika 5.1. (a) Otopina dobivena miješanjem kobaltov(II) klorida heksahidrata, metanola i liganda L1; (b) Otopina dobivena miješanjem 1,6-diaminoheksana i metanola sa smjesom liganda L1 i metalne soli; (c) Tamnosmeđi kristalići kompleksnog spoja L2-1

5.2.2. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-2

U prvom koraku otopljen je ligand L1 u metanolu. Tomu se dodaje kapljica dimetilformamida, nakon čega se nastala otopina polagano miješa uz zagrijavanje na temperaturi od 30°C. Ubrzo nastaje bistra otopina blijedo žute boje. Zatim se ružičasti kobaltovog(II) klorid heksahidrata dodaje u metanol. Metalna se sol odmah otapa pri čemu nastaje bistra, ljubičasta otopina koja se dokapava u otopinu liganda L1. Uz ponovno miješanje i zagrijavanje od pola sata, dobiva se bistra otopina, blijedo ružičaste boje. Direktnim dodavanjem 0,0234 mL otopine 1,5-diaminopentana (ligand L2-4) u priređenu otopinu, uočava se postepeno pojavljivanje pare i nastajanje tamnosmeđe otopine sa žutim obojenjem na površini (*Slika 5.2. pod (a)*). Budući da je nastala otopina vrlo tamna, dodaju se 3 kapi amonijaka (1 mol/dm³) zbog provjeravanja bistroće otopine. Hlađenjem i duljim stajanjem otopine na sobnoj temperaturi, izlučuje se tamnosmeđi, smolasti talog (*Slika 5.2. pod (b)*).



(a)



(b)

Slika 5.2. (a) Otopina dobivena direktnim miješanjem 1,5-diaminopentana sa smjesom liganda L1 i metalne soli; (b) Tamnosmeđi, smolasti talog kompleksnog spoja L2-2

5.2.3. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-3

Bijeli prah liganda L1 otapa se metanolu te se dodaje kap DMF-a kako bi se poboljšalo otapanje. Nastala otopina miješana je i zagrijavana na temperaturi od 30°C sve dok se nije pojavilo bistro, žućkasto obojenje. Nakon što je pripremljen jedan od prekursora reakcije, metalna se sol ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) otapa u metanolu pri čemu nastaje ružičasta otopina. Zatim se nastala ružičasta otopina dodaje u žućkastu otopinu liganda L1. Smjesa se ponovno miješa na magnetskoj miješalici i zagrijava na 30°C. Ligand L2-3 (1,4-diaminobutan) smješten je u tamnoj boci u kojoj se nalazi u prozirnom, gelastom obliku. Njegovim dodiranjem sa zrakom sobne temperature, prelazi u tekuće agregacijsko stanje. Također je karakterističan po oporom mirisu. Direktnim dodavanjem 0,0201 mL otopine 1,4-diaminobutana u prethodno priređenu otopinu, dolazi do nastanka smeđe otopine. Hlađenjem dobivene otopine dolazi do taloženja, a dodavanjem 4 kapi amonijaka (1 mol/dm^3) talog se ne otapa (*Slika 5.3. pod (a)*). Talog se odfiltrira, a matičnica se stavlja na hlađenje i mirovanje. Nakon dužeg mirovanja dolazi do stvaranja tamnosmeđih kristala (*Slika 5.3. pod (b)*).



(a)

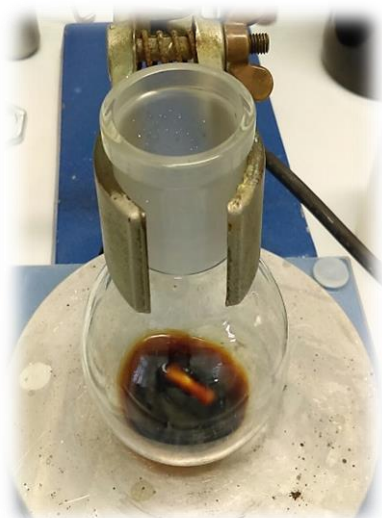


(b)

Slika 5.3. (a) Otopina dobivena direktnim miješanjem 1,4-diaminobutana sa smjesom liganda L1 i metalne soli; (b) Tamnosmeđi kristali kompleksnog spoja L2-3

5.2.4. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-4

U prvom koraku, miješanjem 6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinske kiseline (ligand L1), metanola i kapi dimetilformamida, nastaje otopina koja zagrijavanjem i miješanjem postaje bistre, žute boje. Nakon toga, u drugom se koraku kobaltov(II) klorid heksahidrat u potpunosti otapa u metanolu. Dobivena bistra, ljubičasta otopina polagano se dodaje u prethodno priređenu otopinu dipikolinskog liganda. Smjesa otopina ponovno se miješa i zagrijava na temperaturi od 30°C sve dok ne poprimi blijedo ružičastu boju. Na kraju se 0,0168 mL diaminskog liganda (1,3-diaminopropan) dodaje direktno u priređenu otopinu. Uočava se nastanak bistre crvenosmeđe otopine vrlo tamne nijanse (*Slika 5.4. pod (a)*). Tekući ligand L2-2 u dodiru sa zrakom sobne temperature, mijenja svoju boju iz prozirne u žutonarančastu. Nakon hlađenja i mirovanja pojavljuje se tamnosmeđi, smolasti talog (*Slika 5.4. pod (b)*).



(a)



(b)

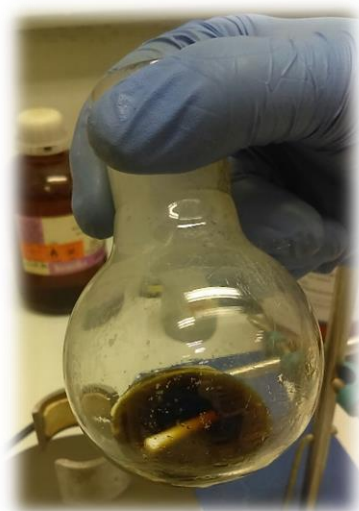
Slika 5.4. (a) Otopina dobivena direktnim miješanjem 1,3-diaminopropan sa smjesom liganda L1 i metalne soli; (b) Tamnosmeđi, smolasti talog kompleksnog spoja L2-4

5.2.5. Sinteza kobaltovog kompleksnog spoja L2-5

U prvom koraku, derivat dipikolinske kiseline (ligand L1), otapa se u metanolu uz dodatak kapi dimetilformamida zbog poboljšanja topljivosti. Dobivena otopina zagrijava se na 30°C i miješa na magnetskoj miješalici pri čemu nastaje bistra, blijedo žuta otopina. U drugom koraku, metalna se sol ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u potpunosti otapa dodatkom metanola. Dodavanjem dobivene ljubičaste otopine u otopinu liganda L1, uz miješanje i zagrijavanje, nastaje tamna nijansa bistre, ružičaste otopine. Također se uočava nastanak kondenziranih para na stijenkama tikvice s okruglim dnom (Slika 5.5. (a)). U posljednjem koraku, prethodno priređena otopina mijenja boju u tamnosmeđu dodatkom 2 kapi (0,0134 mL) 1,2-diaminoetana (Slika 5.5. (b)). Budući da nastaje vrlo tamna otopina, dokapavaju se 2 kapi amonijaka (1 mol/dm^3) kako bi se provjerila bistroća otopine. Nakon toga se filtrira kako bi se uklonio prisutan talog. Nakon hlađenja i mirovanja, izlučuju se tamnozeleni, igličasti kristalići (Slika 5.5. (c)).



(a)



(b)



(c)

Slika 5.5. (a) Otopina dobivena miješanjem kobaltov(II) klorida heksahidrata, metanola i liganda L1; (b) Otopina dobivena miješanjem 1,2-diaminoetana sa smjesom liganda L1 i metalne soli; (c) tamnozeleni, igličasti kristalići kompleksnog spoja L2-5

5.3. Instrumentalne metode

5.3.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektri svih priređenih kompleksnih spojeva kobalta snimaju se na Shimadzu FTIR 8400S spektrometru (Odjel za kemiju, Osijek) u intervalu od 450 do 4000 cm^{-1} s razlučenjem od 4 cm^{-1} . Za prikupljanje i obradu podataka koristi se računalni program IR Solution 1.30. Sam postupak odvija se tako da se prvo snimi pozadinski IR spektar čistog kalijevog bromida koji ne apsorbira u IR području. Prije upotrebe, potrebno je polirati kalijev bromid jer reagira lako s vlagom iz zraka (higroskopan je). Zatim se dobiveni čvrsti uzorak (kristal) melje u ahatnom tarioniku u prah i homogeno pomiješa s kalijevim bromidom u omjeru 3:1. Na taj se način spravlja smjesa koja se stavlja u nosač za uzorak u mjernom uređaju i potom podvrgava analizi. Na kraju se snima FTIR spektar tako da se reflektira na površini smjese (tzv. metodom „difuzne refleksije“).

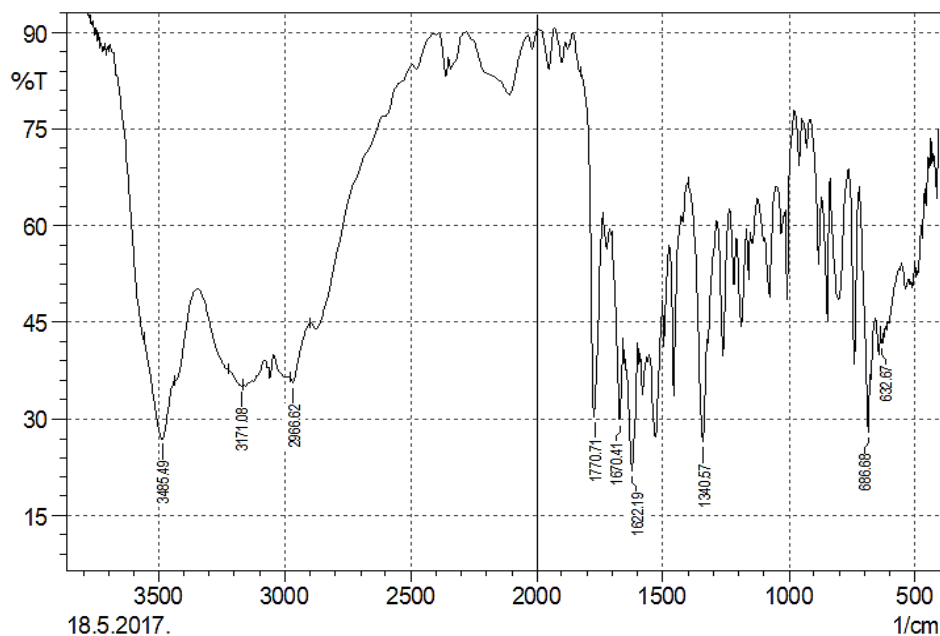
5.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska ispitivanja provode se na „boljim“ uzorcima za analizu, a to su kompleksni spojevi kobalta L2-3 i L2-5. Termička analiza tih priređenih kompleksnih spojeva kobalta određuju se na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Odjel za kemiju, Osijek). Uzorci se ispituju u inertnoj atmosferi kisika. Mjerenja se provode u temperaturnom području od 30 do 550°C s brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C/min i brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti. Dobiveni rezultati obrađuju se upotrebom računalnog programa STAR[®] SW 9.30.

6. REZULTATI I RASPRAVA

Ukupno je izvedeno 5 sinteza kompleksnih spojeva kobalta, od čega su sve sinteze dale rezultat u obliku kristala ili smolastih taloga. Klasičnim metodama kvantitativne kemijske analize, kao što su infracrvena (IR) spektroskopija i termogravimetrijska analiza (TGA), dobivaju se podaci o sadržajima i sastavima kompleksnih spojeva kobalta s derivatima dipikolinske kiseline. Interpretacijom rezultata FTIR spektroskopije i TG analize, pretpostavljaju se molekulske formule za komplekse L2-3 i L2-5.

6.1. Analiza FTIR spektra derivata dipikolinske kiseline (ligand L1)



Slika 6.1. Grafički prikaz FTIR spektra derivata dipikolinske kiseline (ligand L1)

Infracrveni spektar nekoordiniranog liganda (derivata dipikolinske kiseline) prikazan je na *Slici 6.1.*, dok su vrijednosti njegovih apsorpcijskih maksimuma prikazani *Tablicom 6.1.* U FTIR spektru priređenog liganda može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma. Jaki maksimumi mogu se vidjeti u prvom dijelu IR spektra. Oštar vrh apsorpcijske vrpce pri 3485 cm^{-1} ukazuje na prisutnost slobodne O-H skupine. Neposredno iza nje uočavaju se široke apsorpcijske vrpce u području od 3171 do 2966 cm^{-1} koje upućuju na prisutnost istezanja N-H veze. Srednje jaki maksimumi mogu se vidjeti u području „otiska prsta“. Tamo su detektirane tri apsorpcijske vrpce pri 1771 , 1670 i 1622 cm^{-1} koje ukazuju na istezanja C=O skupina.

U vibracijskom području između 1500 i 1350 cm^{-1} prisutne su vrpce istezanja C–N i C–C skupina. Također, u spektru se uočava vibracija pri 1341 cm^{-1} koja je pripisana C–O isteznoj vibraciji. Apsorpcijske vrpce pri 687 i 633 cm^{-1} pokazuju deformacije u vibracijama piridinskog prstena. Položaj tih vibracija ukazuje na disupstituciju piridinskog prstena u *meta* (1,3) položaju [21, str. 25].

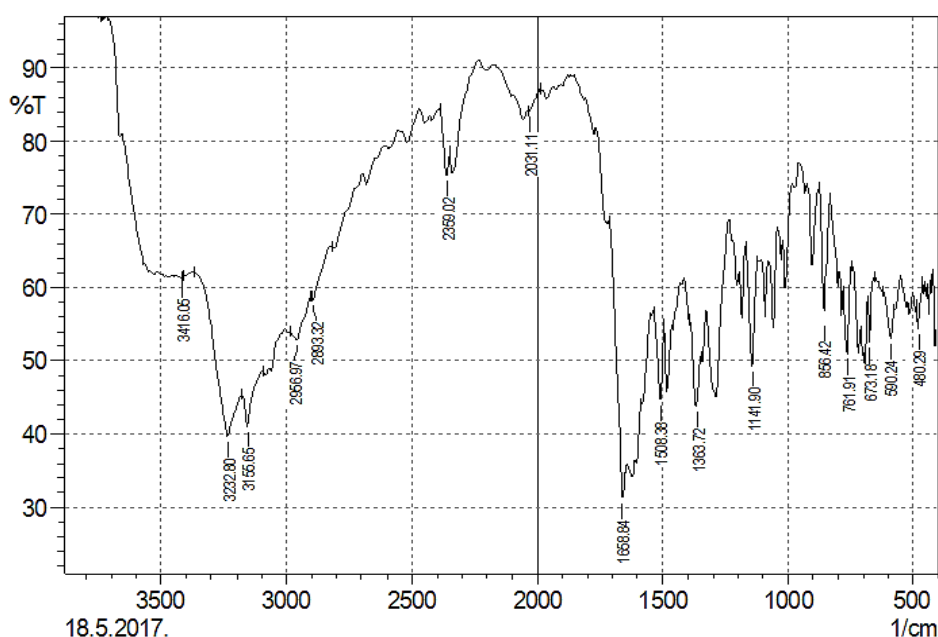
Tablica 6.1. Prikaz karakterističnih vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR spektru derivata dipikolinske kiseline (ligand L1)

VIBRACIJA	PODRUČJE VALNE DULJINE / cm^{-1}
ν (O–H)	3485
ν (O–H) + ν (N–H)	3171-2966
ν (C=O)	1771; 1670; 1622
ν (C–O)	1341
δ_{oop} (C–H) m-disupstitucija	687; 633

6.2. Analiza FTIR spektara kobaltonih kompleksnih spojeva

Uspoređujući FTIR spektre kobaltonih kompleksnih spojeva (L2-1, L2-2, L2-3, L2-4 i L2-5) s FTIR spektrom nekoordiniranog liganda L1 (*Slika 6.1.*), opažaju se vibracije istezanja N–H i C=O veza u nešto nižem valnom području. Značajni pomaci tih apsorpcijskih maksimuma nastaju zbog vezanja kisikovih i dušikovih atoma na kobaltov kation.

6.2.1. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-1



Slika 6.2. Grafički prikaz FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-1

U infracrvenom spektru priređenog kompleksa kobalta L2-1 (*Slika 6.2.*) mogu se uočiti apsorpcijski maksimumi različitih intenziteta. Točne vrijednosti njegovih apsorpcijskih maksimuma mogu se vidjeti u *Tablici 6.2.*

Široka vrpca srednjeg intenziteta javlja se pri apsorpcijskom maksimumu od 3416 cm^{-1} te ukazuje na prisutnost kristalne vode koja nastaje različitim vibracijskim istezanjima O–H veze te uobičajeno apsorbira u području od 3550 cm^{-1} do 3200 cm^{-1} [21]. S tom vrpcom prekrivena je vrlo oštra i srednje intenzivna vrpca pri 3233 cm^{-1} koja odgovara vibracijama istezanja N–H veze. Također se može uočiti da se taj apsorpcijski maksimum N–H istezanja nalazi u području većeg valnog broja u odnosu na iste vrpce kod nekoordiniranog liganda L1. Vrpce koja odgovaraju istezanjima C–H veza alkana javljaju se pri 2957 i 2893 cm^{-1} .

Prisutnost istezanja C=O skupina pri 1659 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹ i 1603 cm⁻¹ znatno se razlikuju od FTIR spektra liganda L1 jer se nalaze pri nižim valnim brojevima. Izostanak vrpce pri 1700 cm⁻¹ ukazuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu (COO⁻). Antisimetrično istezanje karboksilne skupine opaža se u spektru kao jaka apsorpcijska vrpca pri 1620 cm⁻¹, dok se slabija apsorpcijska vrpca simetričnog istezanja javlja pri 1508 cm⁻¹.

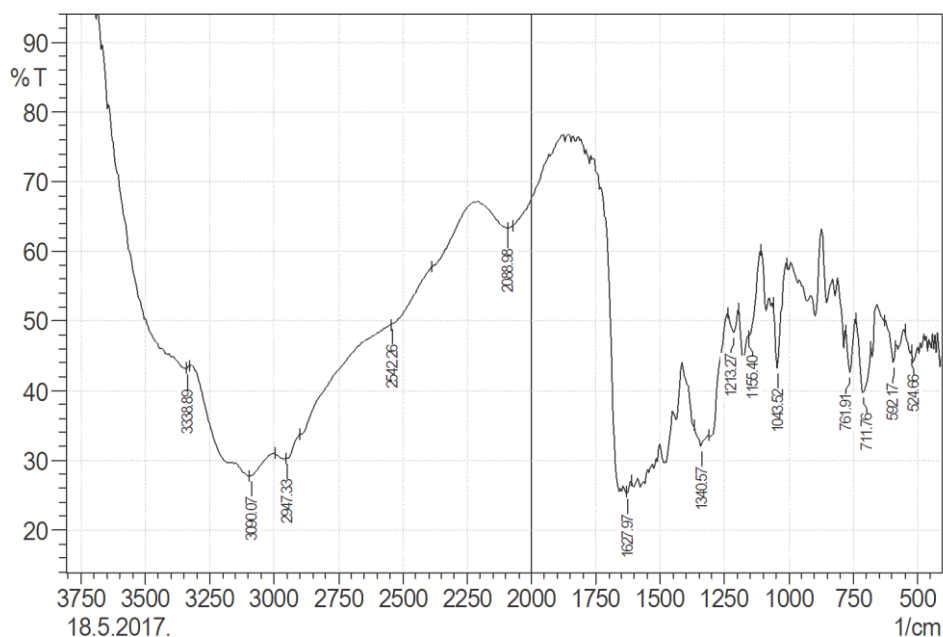
Između antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine prisutna je razlikovna vrijednost od 112 cm⁻¹ koja upućuje na bidentatni način vezanja dipikolinskog iona preko dva donorska atoma na kobaltov ion. Donorski atomi su karboksilni kisikov atom i piridinski dušikovog atoma [21].

Deformacije u vibracijama piridinskog prstena pokazuje apsorpcijski maksimum pri 762 cm⁻¹. Uspoređujući ga s deformacijskim vibracijama kod nekoordiniranog liganda L1, uočava se da se taj apsorpcijski maksimum nalazi u području većeg valnog broja, ali i dalje ukazuje na disupstituciju piridinskog prstena u *meta* (1,3) položaju. Također je od velike važnosti jer dodatno potvrđuje bidentatno koordiniranje dipikolinskog liganda na kobaltov ion preko dušikovog i kisikovog atoma. Na kraju spektra uočavaju se slabe vibracije pri 590 cm⁻¹ i 480 cm⁻¹ koje su pripisane Co-N i Co-O vibracijama.

Tablica 6.2. Prikaz karakterističnih vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR spektru kobaltovog kompleksnog spoja L2-1

VIBRACIJA	PODRUČJE VALNE DULJINE / cm ⁻¹
ν (O–H) + ν (N–H)	3416 - 3233
ν (C–H)	2957; 2893
ν (C=O)	1659; 1620; 1603
ν (C–O)	1508
δ_{oop} (C–H) _m - disupstitucija	762
ν (Co–N)	590
ν (Co–O)	480

6.2.2. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-2



Slika 6.3. Grafički prikaz FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-2

Infracrveni spektar kobaltovog kompleksnog spoja L2-2 prikazan je na *Slici 6.3.*, dok se pregled svih njegovih karakterističnih vrpca za pojedine vrste veza može vidjeti u *Tablici 6.3.*

Široko vibracijsko istezanje s maksimumom pri 3090 cm^{-1} ukazuje na prisutnost kristalne vode koja prekriva široku i srednje intenzivnu vrpcu istezanja hidroksilne skupine (O-H) s apsorpcijskim maksimumom pri 3339 cm^{-1} . Također je s tom vrpcom prekriveno istezanje N-H veze od 3180 do 3090 cm^{-1} . U ovom slučaju se apsorpcijski maksimum N-H istezanja pri 3090 cm^{-1} nalazi u području nižeg valnog broja u odnosu na N-H vrpce kod slobodnog liganda L1 i kompleksa L2-1. U području od 2947 - 2889 cm^{-1} opažaju se vibracije istezanja C-H veza na sp^3 hibridiziranim centrima.

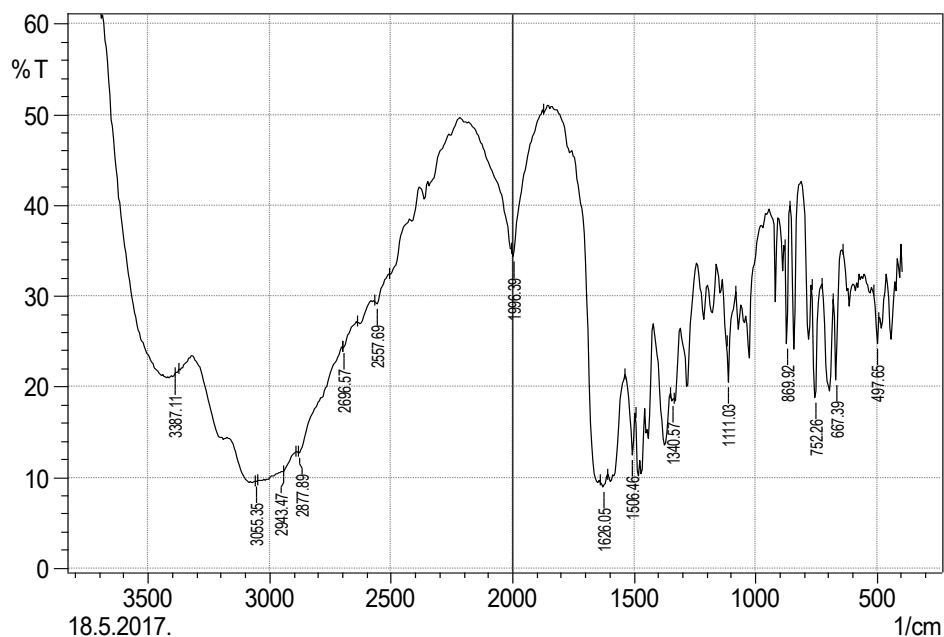
Istezanja oko izražene apsorpcijske vrpce pri 1623 cm^{-1} ukazuju na prisutnost C=O skupine. C=O istezanja, s obzirom na slobodni ligand L1, pomaknuta su prema manjim valnim brojevima. Ponovni izostanak vrpce pri 1700 cm^{-1} ukazuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu (COO^-). Antisimetrično istezanje karboksilne skupine opaža se pri približno 1499 cm^{-1} , dok se slabija apsorpcijska vrpca simetričnog istezanja javlja pri 1341 cm^{-1} . Razlika u vrijednostima antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine iznosi 158 cm^{-1} .

Apsorpcijski maksimumi na 762 cm^{-1} i 712 cm^{-1} pokazuju deformacije u vibracijama piridinskog prstena. Ova dva apsorpcijska maksimuma pomaknuta su prema većim valnim brojevima u odnosu na deformacijske vibracije liganda L1. Vibracije veza Co-N i Co-O uočavaju se na kraju spektra pri slabim apsorpcijskim maksimumima od 592 cm^{-1} i 525 cm^{-1} .

Tablica 6.3. Prikaz karakterističnih vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR spektru kobaltovog kompleksnog spoja L2-2

VIBRACIJA	PODRUČJE VALNE DULJINE / cm^{-1}
$\nu(\text{O-H}) + \nu(\text{N-H})$	3450 - 3000
$\nu(\text{C-H})$	2947 - 2889
$\nu(\text{C=O})$	1623; 1601; 1522
$\nu(\text{C-O})$	1341
$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})_m$ - disupstitucija	762; 712
$\nu(\text{Co-N})$	592
$\nu(\text{Co-O})$	525

6.2.3. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-3



Slika 6.4. Grafički prikaz FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-3

Široka, intenzivna vrpca s apsorpcijskim maksimumom pri 3055 cm^{-1} ukazuje na prisutnost kristalne vode (*Slika 6.4.*). S tom vrpcom prekrivena su N–H istežanja na 3387 i 3358 cm^{-1} . U odnosu na istežanja N–H veza u spektru nekoordiniranog dipikolinskog liganda, ovi apsorpcijski maksimumi nalaze na većim valnim brojevima. Istežanja pri 2943 cm^{-1} i 2878 cm^{-1} ukazuju na prisutnost C–H veza koje su karakteristične za alkane.

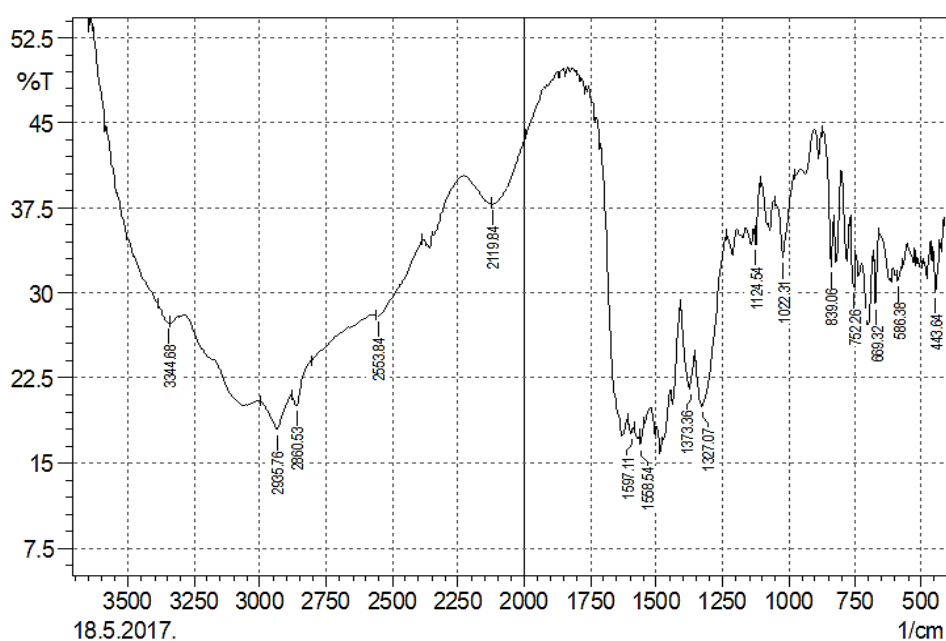
Istežanje C=O skupine prikazuje apsorpcijska vrpca u valnom području od 1626 cm^{-1} do 1506 cm^{-1} , a izostanak vrpce pri 1700 cm^{-1} upućuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu (COO^-). Za ovaj kompleksni spoj, apsorpcijski maksimum C=O istežanja nalazi se u području nižeg valnog broja u odnosu na C=O vrpce kod slobodnog liganda L1. Razlika u vrijednostima antisimetričnog (1506 cm^{-1}) i simetričnog (1341 cm^{-1}) istežanja karboksilne skupine iznosi 165 cm^{-1} .

Deformacije u vibracijama piridinskog prstena (δ_{oop}) pokazuju signale pri 752 cm^{-1} i 667 cm^{-1} , dok signal pri 610 cm^{-1} predstavlja istežnu vibraciju kobalt-dušik (Co–N), odnosno pri 498 cm^{-1} kobalt-kisik (Co–O). Pregled karakterističnih apsorpcijskih vrpca za pojedine vrste veza u ovom koordinacijskom spoju nalazi se u *Tablici 6.4.*

Tablica 6.4. Prikaz karakterističnih vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR spektru kobaltovog kompleksnog spoja L2-3

VIBRACIJA	PODRUČJE VALNE DULJINE / cm^{-1}
$\nu(\text{O-H}) + \nu(\text{N-H})$	3387 - 3055
$\nu(\text{C-H})$	2943 - 2878
$\nu(\text{C=O})$	1626 - 1506
$\nu(\text{C-O})$	1341
$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})_m$ - disupstitucija	752; 667
$\nu(\text{Co-N})$	610
$\nu(\text{Co-O})$	498

6.2.4. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-4



Slika 6.5. Grafički prikaz FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-4

U apsorpcijskom spektru kobaltovog kompleksnog spoja L2-4 uočava se široka vrpca u području od 3400 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} koja upućuje na prisutnost kristalne vode (*Slika 6.5.*). Prisutna voda nastaje uslijed različitih isteznih vibracija O–H skupine.

Takva voda prekriva istezanja N–H skupina pri valnim brojevima 3345 cm^{-1} i 3337 cm^{-1} . Ove su vrpce pomaknute prema nižim valnim brojevima u usporedbi s N–H vrpca nekoordiniranog dipikolinskog liganda. Pojava dvije vrpce pri 2936 cm^{-1} i 2860 cm^{-1} upućuje na vibracije C–H istezanja alkana.

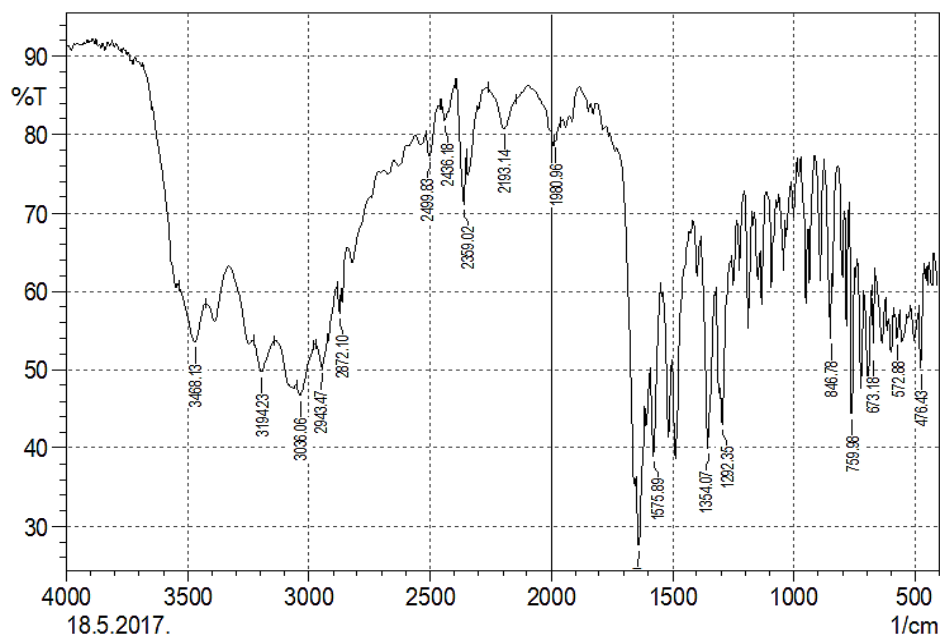
Apsorpcija zračenja C=O skupine opaža se u nižem frekvencijskom području, točnije od 1600 do 1506 cm^{-1} . Također su i ove vrpce pomaknute prema nižim valnim brojevima s obzirom na ligand L1. I u ovom se kompleksu uočava izostanak vrpce pri 1700 cm^{-1} koji upućuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu (COO⁻). Antisimetrično i simetrično istezanje karboksilne skupine opaža se pri 1483 cm^{-1} , odnosno 1346 cm^{-1} . Razlika između tih isteznih vibracija iznosi 99 cm^{-1} .

Vrpce srednjeg intenziteta oko 752 cm^{-1} i 669 cm^{-1} nastaju kao rezultat deformacije u vibracijama piridinskog prstena. U odnosu na ligand L1, te se apsorpcijske vrpce nalaze pri većim valnim brojevima. Pred kraj spektra opažaju se dvije vrlo slabe vrpce pri 586 cm^{-1} i 444 cm^{-1} uzrokovane istezanjima Co–N i Co–O veza. U *Tablici 6.5.* prikazan je pregled svih karakterističnih vrpca za FTIR spektar kobaltovog kompleksnog spoja L2-4.

Tablica 6.5. Prikaz karakterističnih vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR spektru kobaltovog kompleksnog spoja L2-4

VIBRACIJA	PODRUČJE VALNE DULJINE / cm^{-1}
$\nu(\text{O-H}) + \nu(\text{N-H})$	3400 - 3337
$\nu(\text{C-H})$	2936; 2860
$\nu(\text{C=O})$	1600 - 1506
$\nu(\text{C-O})$	1346
$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})_m$ - disupstitucija	752; 669
$\nu(\text{Co-N})$	586
$\nu(\text{Co-O})$	444

6.2.5. Analiza FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-5



Slika 6.6. Grafički prikaz FTIR spektra kobaltovog kompleksnog spoja L2-5

Karakteristični FTIR spektar kobaltovog kompleksnog spoja L2-5 prikazan je na *Slici 6.6.*, a njegove opažene apsorpcijske vrpce nalaze se u *Tablici 6.6.*

U početnom dijelu spektra pojavljuje se vrpca s apsorpcijskim maksimumom pri 3468 cm^{-1} koja nastaje kao posljedica istezanja N-H veze. Vibracije O-H veza opažaju se u području od 3246 do 3145 cm^{-1} s apsorpcijskim maksimumom pri 3194 cm^{-1} . Obje navedene vrpce prekriva kristalna voda koja uglavnom apsorbira zračenje u valnom području od 3550 do 3200 cm^{-1} . Vibracije istezanja C-H veza nešto su slabije jačine i u spektru se javljaju od 2943 cm^{-1} do 2800 cm^{-1} .

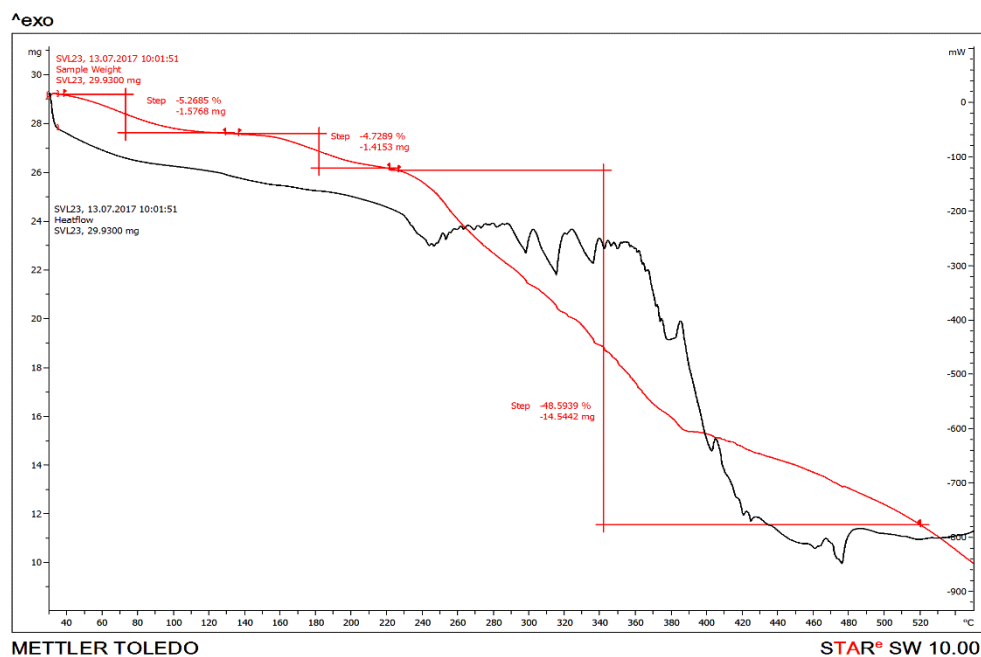
Vrpca koja odgovara istezanju C=O veze jako je intenzivna te se u ovom spektru javlja pri 1576 cm^{-1} . Spomenuta C=O veza apsorbira u nižem valnom području u usporedbi s nekoordiniranim ligandom L1. Uočava se i da u ovom spektru nema apsorpcije u području oko 1700 cm^{-1} što upućuje na deprotoniranu karboksilnu skupinu (COO^-). Antisimetrično i simetrično istezanje karboksilne skupine opaža se pri 1487 cm^{-1} , odnosno 1354 cm^{-1} . Vrijednost od 133 cm^{-1} prikazuje razliku između tih isteznih vibracija.

Istovremeno, vibracije deformacije piridinskog prstena javljaju se pri većim valnim brojevima, tj. na 760 cm^{-1} i 673 cm^{-1} , u odnosu na dipikolinski ligand L1. Široka vrpca u području od 630 do 476 cm^{-1} potječe od vibracija istezanja kobalt-dušik veze i kobalt-kisik veze.

Tablica 6.6. Prikaz karakterističnih vrijednosti apsorpcijskih vrpca u FTIR spektru kobaltovog kompleksnog spoja L2-5

VIBRACIJA	PODRUČJE VALNE DULJINE / cm^{-1}
$\nu(\text{O-H}) + \nu(\text{N-H})$	3468 - 3145
$\nu(\text{C-H})$	2943 - 2800
$\nu(\text{C=O})$	1576
$\nu(\text{C-O})$	1354
$\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})_m$ - disupstitucija	760; 673
$\nu(\text{Co-N})$	573
$\nu(\text{Co-O})$	476

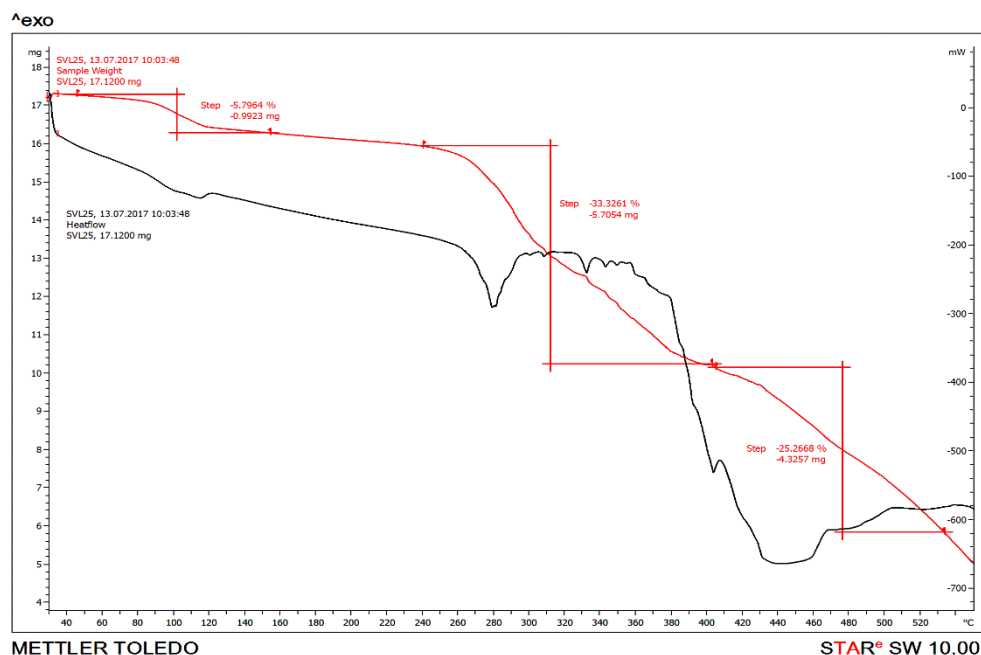
6.3. Termogravimetrijska analiza kobaltovog kompleksnog spoja L2-3



Slika 6.7. TG krivulja (crveno) i DSC krivulja (crno) kobaltovog kompleksnog spoja L2-3 snimljenog u struji kisika

Termička analiza kobaltovog kompleksnog spoja L2-3 proučavana je u struji kisika. Dobiveni snimak spoja L2-3 sadrži TG i DSC krivulje (Slika 6.7.). TG krivulja pokazuje da se masa kompleksnog spoja L2-3 smanjuje povećanjem temperature, odnosno da zagrijavanjem uzorka dolazi do razgradnje. Termički raspad kompleksnog spoja odvija se u tri koraka, uz cjelokupni gubitak mase od 59%. DSC krivulja ne pokazuje egzotermni maksimum pa se talište kompleksnog spoja ne može odrediti. Prema dobivenim termogravimetrijskim rezultatima iz zaostale mase spoja, izračunat je eksperimentalni maseni udio kobalta u kompleksnom spoju i iznosi 29,4%.

6.4. Termogravimetrijska analiza kobaltovog kompleksnog spoja L2-5



Slika 6.8. TG krivulja (crveno) i DSC krivulja (crno) kobaltovog kompleksnog spoja L2-5 snimljenog u struji kisika

TG-DSC analizom u struji kisika proučava se termalna stabilnost kobaltovog kompleksnog spoja L2-5. TG i DSC krivulje prikazane su na *Slici 6.8*. Na TG krivulji uočava se termički raspad spoja u tri koraka, koji započinje pri 46°C, a završava na 532°C. Cjelokupni gubitak mase je 65%. DSC krivulja ne pokazuje egzotermni maksimum pa se talište kompleksnog spoja ne može odrediti. Prema dobivenim termogravimetrijskim rezultatima iz zaostale mase spoja, izračunat je eksperimentalni maseni udio kobalta u sintetiziranom kompleksu i iznosi 25,3%. Dok, teorijski maseni udio kobalta u spoju iznosi 16,4%.

6.5. Pretpostavljena formula kobaltovih kompleksnih spojeva L2-3 i L2-5

Na temelju dobivenih FTIR i TGA rezultata pripremljenih kompleksnih spojeva L2-3 i L2-5, pretpostavljena je zajednička molekulska formula $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ti su kompleksni spojevi sintetizirani tako da se na kobaltov(II) heksahidrat vezao derivat dipikolinske kiseline u omjeru 1:1, dok je koordinacija s diaminskim ligandima prošla neuspješno. U kristalnu strukturu uklopljena je i jedna molekula vode za koju se pretpostavlja da također koordinira s kobaltovim ionom.

7. ZAKLJUČAK

Cilj završnog rada bio je sinteza kompleksnih spojeva kobalta s derivatima dipikolinske kiseline i diaminskim vrstama. Nakon izvedene pripreve tih kompleksnih spojeva, provedene su klasične metode kvantitativne kemijske analize kako bi se dobili podaci o njihovim strukturama. Svih pet kompleksnih spojeva ispitivano je brzom i jednostavnom metodom – FTIR spektroskopijom, čijom se interpretacijom dobivaju podaci o funkcionalnim skupinama. U spektrima svih uzoraka zamjećuje se kristalna voda u valnom području od 3550 cm^{-1} do 3200 cm^{-1} koja se preklapa preko apsorpcijskih vrpca istezanja O–H i N–H veza. Zbog preklapanja kristalne vode preko O–H i N–H veza, otežano je njihovo jednoznačno asigniranje. Također, dobiveni FTIR spektri kompleksnih spojeva pokazuju značajne apsorpcijske pomake u usporedbi s FTIR spektrom čistog benzhidrazidodipikolinatnog liganda. Značajni pomaci u valnom području uglavnom započinju N–H i C=O skupinama. Isto tako, razlike u antisimetričnom i simetričnom istezanju karboksilne skupine, kao i deformacije u vibracijama piridinskog prstena upućuju na bidentatnu, kelatnu koordinaciju atoma kobalta s dipikolinskom i to preko karboksilnog kisikovog atoma, dušika iz piridinske skupine te deprotoniranog hidrazidnog dušika. Ustanovljeno je da su pokušaji vezanja kobaltovog iona s ligandom L2, odnosno različitim diaminskim vrstama, prošli neuspješno. Termogravimetrijska ispitivanja provedena su na dva sintetizirana kompleksa u inertnoj atmosferi kisika. Interpretacijom TG krivulja dobiveni su podaci o eksperimentalnom udjelu kobalta u određenom sintetiziranom kompleksnom spoju. Također, TGA otkriva da je omjer sinteze kobaltovog kationa i dipikolinskog liganda 1:1.

Metali i njihovi kompleksni spojevi transformirali su svijet pružajući resurse potrebne za stvaranje tehnološkog napretka. Kao takvi, smatraju se neophodnim za održavanje i poboljšanje kvalitete života. Održivoj budućnosti značajno doprinosi kobalt. Upotrebljava se kao katalizator u kemijskoj i naftnoj industriji, za izradu elektronike, legura, boja i lakova te u zdravstvenoj zaštiti. Ključnu biološku ulogu čine njegovi kompleksni spojevi s dipikolinskim ligandom jer svojim svojstvima pomažu u potrazi za antidijabetskim lijekom.

8. LITERATURA

- [1] M. Khalil, A. E. Attia, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **45** (2000), 1108-1111.
- [2] E. Norkus, I. Stalnionienė, D. C. Crans, *Chemija (Vilnius)*, **13** (2002), 194-202.
- [3] Chauhan Jayprakash S, Pandya Ajit V, *International Journal of Engineering Science Invention*, **2** (2013), 36-43.
- [4] N. Büyükkıdana, C. Yenikayaa, H. İlkimena, C. Karahana, C. Darcanb, E. Şahinc, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **39** (2013), 96-103.
- [5] Z. Razmara, F. Razmara, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **8** (2016), 34-37.
- [6] S. Watt, *The Elements (Cobalt)*, Marshall Cavendish Benchmark, New York, 2007.
- [7] S. Cheng, *Recycling of vitamin B12 and NAD+ within the Pdu microcompartment of Salmonella enterica*, diplomski rad i disertacija, Iowa State University, 2010.
- [8] K. O. Soetan, C. O. Olaiya, O. E. Oyewole, *African Journal of Food Science*, **4** (2010), 200-222.
- [9] <https://www.cobaltinstitute.org/about-cobalt.html>, datum pristupa: 13.8.2017.
- [10] N. Haračić, *Savremeni materijali za mašinogradnju*, Univerzitet u Zenici, Zenica, 2012.
- [11] M. Boucharda, A. Gambardella, *Journal of Raman spectroscopy*, **41** (2010), 1477–1485.
- [12] P. R. Almond, *Cobalt Blues*, Springer-Verlag, New York, 2013.
- [13] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [14] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [15] <http://vigoschools.org/~mmc3/AP%20Lab/ap%20lab%20documents/Coord.pdf>, datum pristupa: 15.8.2017.
- [16] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [17] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry, Second Edition*, Oxford University Press Inc., New York, 2012.

- [18] J. Gorzynski Smith, *Organic Chemistry, Third Edition*, McGraw-Hill, New York, 2011.
- [19] R. F. Daley, S. J. Daley, *Organic Chemistry*, Daley Press, 2013.
- [20] S. Vyazovkin, *Characterization of Materials*, **1** (2002), 344–362.
- [21] D. Rakić, *Priprava i identifikacija kompleksnih spojeva prijelaznih metala prvog reda s miješanim ligandima*, diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2016.
- [22] Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija (Umnoženo za internu uporabu)*, Zagreb, 1999.
- [web: izvor 1]: https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/show_image?source=22043, datum preuzimanja: 8.8.2017.
- [web: izvor 2]: <http://images-of-elements.com/cobalt-3.jpg>, datum preuzimanja: 14.8.2017.
- [web: izvor 3]:
https://en.wikipedia.org/wiki/Evolution_of_metal_ions_in_biological_systems#/media/File:Cobalamin.png, datum preuzimanja: 12.8.2017.
- [web: izvor 4]: https://scontent.cdninstagram.com/t51.2885-15/e35/14498967_150733552053024_4911424574765137920_n.jpg?ig_cache_key=MTM1NzQ0ODkzNDI0NzM4Njc2OA%3D%3D.2, datum preuzimanja: 13.8.2017.
- [web: izvor 5]:
https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Coordination_Compounds, datum preuzimanja: 15.8.2017.