

Ispitivanje metalnih kompleksa sa hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline uporabom voltometrijskih tehnika

Tolo, Dajana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:803286>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-11**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Dajana Tolo

**Ispitivanje metalnih kompleksa sa hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline
uporabom voltametrijskih tehnika**

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

Komentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Neposredna voditeljica: Tatjana Šafarik, mag. educ. chem.

Osijek, 2020.

Sažetak

Cilj ovog završnog rada je elektrokemijski karakterizirati dva novosintetizirana kompleksna spoja s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline, Zn_3L_3 i ZnL-MOF u dva različita inertna elektrolita (KCl i KNO_3) koristeći cikličku i diferencijalnu pulsnu voltametriju. Sva mjerenja su provedena u Faradayevom kavezu pomoću PalmSens potenciostata/galvanostata uz računalni program PSTrace koristeći troelektrodni sustav koji se sastojao od radne elektrode od staklastog ugljika, referentne Ag/AgCl elektrode i protuelektrode platinske žice. Sustav je propuhivan argonom visoke čistoće kako bi se izbjegla kontaminacija kisikom tijekom mjerenja, radna elektroda je polirana te su sve elektrode ispirane ultračistom vodom prije svakog mjerenja.

Rezultati cikličke voltametrije oba kompleksna spoja pokazuju po jedan oksidacijski i jedan redukcijski strujni vrh u oba inertna elektrolita. U oba inertna elektrolita dolazi do adsorpcije oksidacijskog produkta kompleksa Zn_3L_3 na površinu elektrode od staklastog ugljika, što nije utvrđeno kod kompleksa ZnL-MOF.

Ključne riječi: voltametrija, metalni kompleksi, hidrazidi dipikolinske kiseline

Abstract

The aim of this final work is to electrochemically characterize two newly synthesized complex compounds with hydrazid derivatives of dipylconic acid, Zn_3L_3 and ZnL-MOF in two different inert electrolytes (KCl and KNO_3) by using cyclic and differential pulse voltametry. All measurements were carried out in Faraday's cage by using PalmSens potentiostat/galvanostat with the PSTrace computer program using a three-electrode system which consisted of a working glassy carbon electrode, reference Ag/AgCl electrode and a counter electrode platinum wire. The system was purged with high purity argon to avoid oxygen contamination before each measurement, working electrode was polished and all electrodes were washed with ultra pure water before each measurement.

The results of the cyclic voltametry of both complex compounds show one oxidation and one reduction peak in both inert electrolytes. In both inert electrolytes, adsorption of the oxidative product of the Zn_3L_3 complex occurred on the surface of the glassy carbon electrode, which was not determined for the ZnL-MOF complex.

Keywords: voltametry, metal complexes, dipylconic acid hydrazides

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Literaturni pregled.....	2
2.1.	Dipikolinska kiselina.....	2
2.1.1.	Hidrazidi dipikolinske kiseline.....	3
2.1.2.	Metalni kompleksi s dipikolinskom kiselinom	3
2.2.	Voltametrijske metode	4
2.2.1.	Ciklička voltametrija	5
2.2.2.	Diferencijalna pulsna voltametrija	6
3.	Eksperimentalni dio.....	7
3.1.	Kemikalije i priprema otopina.....	7
3.2.	Aparatura.....	8
4.	Rezultati i rasprava.....	11
4.1.	Ciklička voltametrija	11
4.1.1.	Kompleks Zn_3L_3 s inertnim elektrolitom KCl.....	11
4.1.2.	Kompleks Zn_3L_3 s inertnim elektrolitom KNO_3	13
4.1.3.	Usporedba rezultata cikličke voltametrije Zn_3L_3 u dva inertna elektrolita.....	15
4.1.4.	Kompleks ZnL -MOF s inertnim elektrolitom KCl.....	16
4.1.5.	Kompleks ZnL -MOF s inertnim elektrolitom KNO_3	18
4.1.6.	Usporedba rezultata cikličke voltametrije ZnL -MOF u dva inertna elektrolita	20
4.2.	Diferencijalna pulsna voltametrija	21
4.2.1.	Kompleks Zn_3L_3 s inertnim elektrolitom KCl.....	21
4.2.2.	Kompleks Zn_3L_3 s inertnim elektrolitom KNO_3	22
4.2.3.	Kompleks ZnL -MOF s inertnim elektrolitom KCl.....	23
4.2.4.	Kompleks ZnL -MOF s inertnim elektrolitom KNO_3	24
5.	Zaključak.....	26
6.	Literatura	27

1. Uvod

Hidrazidi dipikolinske kiseline koriste se za pripremu kompleksa prijelaznih metala zbog velikog broja potencijalnih donorskih atoma koji na različite načine mogu koordinirati centralne ione metala. Nastali kompleksi uglavnom imaju zanimljiva biološka i fizikalna svojstva.

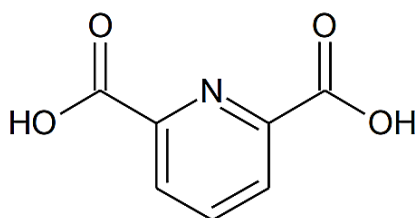
U ovom završnom radu ispitan je utjecaj inertnog elektrolita i brzine polarizacije elektrode na oksidacijska i reduksijska svojstva dva novosintetizirana kompleksna spoja, Zn_3L_3 i ZnL-MOF. Korištene su dvije elektrokemijske metode: ciklička voltometrija i diferencijalna pulsna voltometrija.

U literaturnom pregledu opisana su svojstva dipikolinske kiseline, njezini hidrazidi te kompleksni spojevi. Zatim su objašnjene korištene voltometrijske metode. U eksperimentalnom dijelu navedene su korištene kemikalije i potrebna aparatura. Nakon toga slijede dobiveni rezultati odrađenih mjerenja uz kratka objašnjenja.

2. Literaturni pregled

2.1. Dipikolinska kiselina

Dipikolinska kiselina (DPA) sustavnog naziva piridin-2,6-dikarboksilna kiselina jedan je od derivata pikolinske kiseline. Strukturno se sastoji od piridinskog prstena koji je supstituiran s dvije karboksilne skupine (Slika 1.). Kemijska formula dipikolinske kiseline je $C_7H_5NO_4$, njena molarna masa iznosi $167,119 \text{ g mol}^{-1}$, a temperatura tališta je u temperaturnom intervalu od $248 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$. DPA je jaka organska kiselina, topljiva u metanolu i dimetil-sulfoksidu, a slabo topljiva u vodi [1].



Slika 1. Struktura dipikolinske kiseline

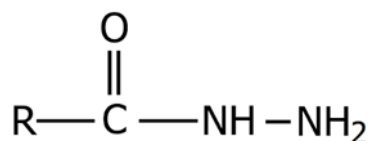
Dipikolinska kiselina je sastavni dio bakterijskih endospora gdje kelira s kalcijevim ionom u omjeru 1:1 te nastaje kompleks kalcij-dipikolinske kiseline koji na sebe veže vodu i dehidrira spore te na taj način uzrokuje otpornost spora na visoke temperature i UV zračenje. Također, štiti bakterijsku DNA od toplinske denaturacije ugrađujući se između nukleobaza [2,3].

DPA je biorazgradiva u aerobnim i anaerobnim uvjetima te je zbog toga vrlo rasprostranjena u prirodi [4]. Produkt je oksidativne razgradnje vitamina, koenzima i alkaloida [5]. Služi za sterilizaciju biljaka, odstranjivanje bakterija iz voda i inhibiciju enzima kao antioksidans askorbinske kiseline. Koristi se i kao multifunkcionalno sredstvo za kozmetiku, deterdžente, antimikrobne proizvode i funkcionalne polimere, budući da ima antimikrobno i antioksidacijsko djelovanje [6].

Jednostavni supstituirani piridini pokazuju vrlo raznovrsna svojstva kao što su hlapljivost, apsorpcija i biodegradacija. DPA se pokazala kao najmanje hlapljiva, najmanje apsorbirajuća u tlu te najbrže razgradiva od jednostavnih piridina [7].

2.1.1. Hidrazidi dipikolinske kiseline

Hidrazidi su organski spojevi koji sadrže N-N kovalentnu vezu s četiri supstituenta od kojih je najmanje jedan acilna skupina, a ostali su najčešće vodici. Karakteristična funkcionalna skupina hidrazida je C(=O)NRNR₂ (Slika 2.). Nastaju reakcijom hidrazina s derivatima karboksilnih kiselina. Vrlo su reaktivni te su važni polazni materijali i međuprodukti u sintezama određenih amina, aldehida i heterocikličkih spojeva koje je inače teško sintetizirati [8].



Slika 2. Opća strukturna formula hidrazida

Hidrazidi DPA imaju velik broj potencijalnih donorskih atoma koji mogu na različite načine koordinirati centralne ione metala [9]. Mogu biti mono- ili bis- supstituirani. Služe za pripremu kompleksa prijelaznih metala koji imaju zanimljiva biološka i fizikalna svojstva.

2.1.2. Metalni kompleksi s dipikolinskom kiselinom

DPA je jak, dušik-kisik multimodalni donorski ligand, koji tvori stabilne komplekse s različitim metalnim ionima te zbog toga često služi kao građevni blok u koordinacijskoj i supramolekularnoj kemiji [10]. Dobar je ligand zbog svoje amfofilne prirode i niske toksičnosti. Zajedno sa svojim analogima formira mnoge komplekse s ionima glavne skupine i većinom teških metala.

DPA se u neutralnim otopinama nalazi u potpuno deprotoniranom anionskom obliku (dipic²⁻) te kao takva tvori relativno stabilne komplekse. Međutim, anionski oblik s jednom deprotoniranom karboksilnom skupinom (Hdipic⁻) i neutralni (H₂dipic) oblici DPA također mogu služiti kao ligandi [11]. DPA najčešće koordinira centralni atom s dušikom iz piridinskog prstena i dva karboksilatna kisika, odnosno najčešće je tridentatni ligand [12].

Metalni kompleksi s DPA i njezinim derivatima pokazuju široku primjenu kao anorganski lijekovi zbog čega se sve više provode farmakološka ispitivanja navedenih spojeva [10].

Na primjer, kompleks vanadija i DPA pokazuje svojstva slična inzulinu. Oralna primjena $[\text{VO}_2(\text{dipic-OH})]^-$ kompleksa učinkovita je u snižavanju dijabetične hiperglikemije i hiperlipidemije kod štakora [13].

Kompleks titanija i DPA stabiliziran s dipic^{2-} anionom pokazuje poboljšanu antitumorsku učinkovitost kod karcinoma grlića maternice [14].

Kompleks mangana i DPA, $[\text{Mn}(\text{dipic})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, je vrlo učinkovit protiv gram-pozitivnih bakterija i gljivica, a neefikasan protiv gram-negativnih bakterija [15].

Metalni kompleksi s DPA veliku primjenu nalaze i u biokemiji, proizvodnji magnetskih materijala, katalizi, izbjeljivanju i sl. [16].

2.2. Voltametrijske metode

Voltametrijske metode pripadaju skupini elektroanalitičkih metoda kod kojih se podaci o analitu dobivaju iz mjerenja jakosti struje u ovisnosti o primijenjenom potencijalu pri uvjetima koji izazivaju polarizaciju indikatorske ili radne elektorde [17,18].

Te su metode prikladne za određivanje mehanizma elektrokemijskih reakcija i reakcija koje prate elektrokemijsku reakciju. Voltametrijom se temeljno proučavaju procesi oksidacije i redukcije u različitim sustavima.

U voltametriji se promjenjivi potencijal koji se zove pobudni ili ekscitacijski signal, dovodi na elektrokemijski članak koji sadrži mikroelektrodu. Taj pobudni signal stvara tipičan strujni odziv na kojem se i temelji ova metoda. Grafički prikaz signala odziva u voltametriji naziva se voltamogram i prikazuje ovisnost struje o potencijalu.

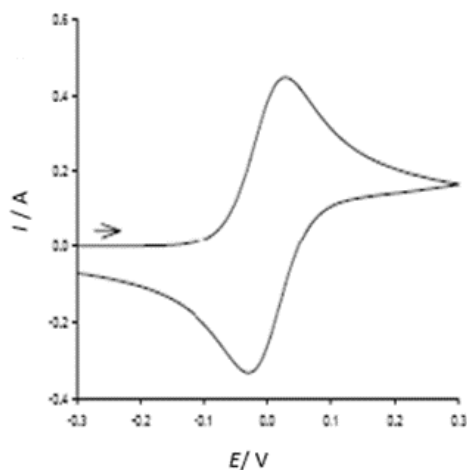
Prema vrsti pobudnog signala postoje različite vrste voltametrije. Najčešće primjenjivane su ciklička, diferencijalna pulsna, pravokutnovalna i „stripping“ voltametrija.

2.2.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) se koristi kada se želi proučavati kinetika i mehanizmi elektrodnih reakcija. Potencijal radne elektrode se linearno mijenja u naprednom i povratnom smjeru i pritom se mjeri struja koja protječe kroz ćeliju.

Princip CV je takav da signal pobude (napon) neprestano mijenja smjer, odnosno napon kroz određeno vrijeme najprije raste, kada dosegne određenu vrijednost promijeni se smjer posmika potencijala. Odnosno, potencijal radne elektrode se s vremenom linearno mijenja od početnog potencijala do konačnog te natrag do početnog potencijala.

Signal odziva ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. U povratnom posmiku potencijala razvija se oksidacija produkta elektrodne reakcije redukcije. U signalu odziva nastaje anodni vrh (Slika 3.) [17].

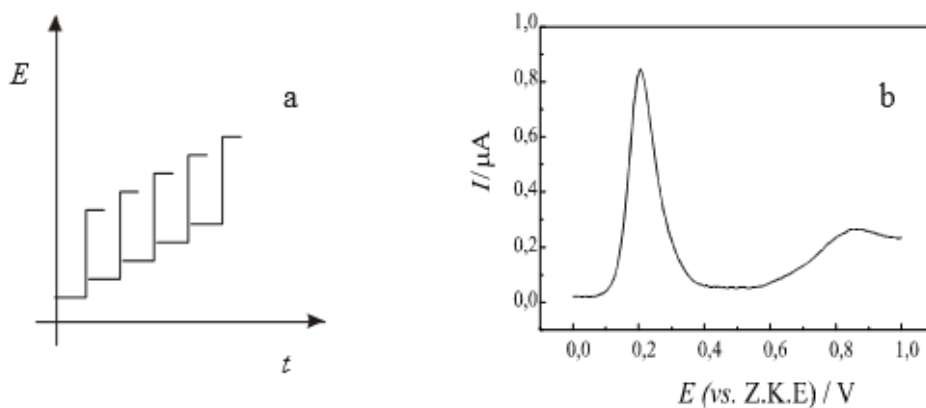


Slika 3. Signal odziva kod cikličke voltametrije [19].

2.2.2. Diferencijalna pulsna voltimetrija

Diferencijalna pulsna voltimetrija (DPV) se koristi za određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih komponenti u farmaceutskim uzorcima, tkivima i biološkim tekućinama te za karakterizaciju molekularne građe elektroaktivne tvari u otopini.

Zasniva se na tome da se na radnu elektrodu primjenjuju pulsevi određene veličine, a koji su dodani na linearno rastući potencijal. Radi se o stupnjevitom promjeni potencijala u ovisnosti o vremenu (Slika 4.). Funkcija potencijala pokazuje razliku između izmjerene struje prije primjene pulsa i na kraju pulsa u obliku diferencijalno pulsno voltamograma (Slika 5.) [17].



Slika 4. a) Signal pobude i b) signal odziva za diferencijalnu pulsnu voltimetriju [20].

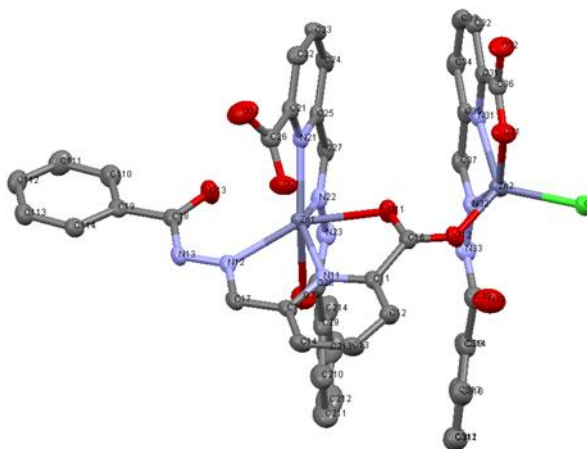
3. Eksperimentalni dio

3.1. Kemikalije i priprema otopina

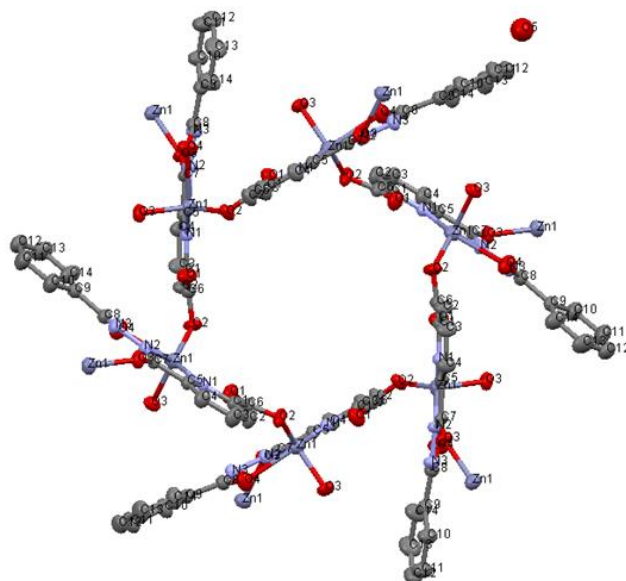
Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela korištene su sljedeće kemikalije:

- etanol, C₂H₅OH
- acetonitril, C₂H₃N
- dimetilformamid, C₃H₇NO
- dimetilsulfoksid, C₂H₆OS
- kalijev klorid, KCl
- kalijev nitrat, KNO₃

Prije elektrokemijskih mjerenja ispitana je topljivost spojeva Zn₃L₃ (Slika 5.) i ZnL-MOF (Slika 6.) u različitim otapalima radi pripravljanja otopina pogodnih za provedbu mjerenja. Za otapanje su korištena sljedeća otapala: etanol, acetonitril, dimetilformamid (DMF) i dimetilsulfoksid (DMSO). Najbolja topljivost sintetiziranih spojeva primijećena je u DMSO-u te su otopine ispitivanih kompleksih spojeva priređene otapanjem odgovarajućih masa ispitivanih spojeva u DMSO. Tako pripremljene otopine uzoraka čuvane su u odmjernim tikvicama omotanim aluminijskom folijom kako bi se zaštitile od svjetla s obzirom da se radi o novosintetiziranim uzorcima za koje još nije poznato kako reagiraju na svjetlost.



Slika 5. Struktura kompleksnog spoja Zn₃L₃, C₄₂H₃₀ClN₉O₉Zn₂, $M_r = 970,94$.



Slika 6. Struktura ZnL-MOF, $C_{84}H_{54}N_{18}O_{25}Zn_6$, $M_r = 2107,79$.

3.2. Aparatura

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode postavljene na čep koji zatvara staklenu posudu (elektrokemijsku ćeliju) radi postizanja inertne atmosfere. Otopine su prije svakog mjerenja propuhivane inertnim plinom argonom u vremenskom intervalu od 5 do 10 min radi uklanjanja otopljenog kisika.

Ukupan volumen otopine u elektrokemijskoj ćeliji iznosio je 15 mL, a priprema otopina opisana je u tablici 1.

Tablica 1. Priprema otopina za elektrokemijska mjerenja

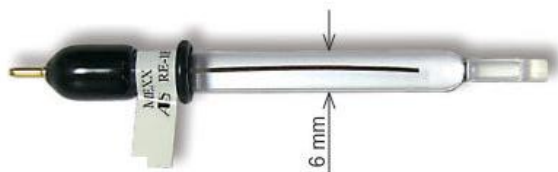
ISPITIVANA OTOPINA	SASTAV OTOPINE ($V_{uk}=15$ mL)
blank otopina	1,5 mL inertnog elektrolita (KCl, KNO_3)
	13,5 mL ultračiste vode
otopina s uzorkom	1,5 mL inertnog elektrolita (KCl, KNO_3)
	12 mL ultračiste vode
	1,5 mL uzorka

Kao radna elektroda služila je elektroda od staklastog ugljika (glassy carbon, GC) (Slika 7.). Površina GC elektrode je, prije svakog mjerenja, polirana suspenzijom α - Al_2O_3 , veličine čestica $0,05 \mu m$ te je nakon toga isprana ultračistom vodom.



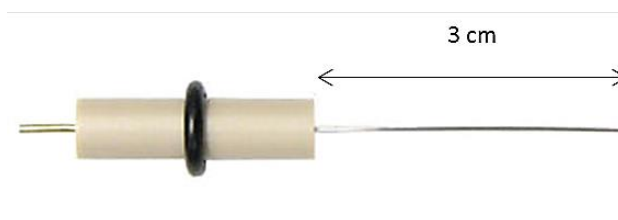
Slika 7. Radna elektroda od staklastog ugljika.

Kao referentna elektroda služila je Ag/AgCl elektroda (Slika 8.) čiji standardni potencijal iznosi $0,210$ V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. S obzirom da Ag/AgCl elektroda zbog svog unutarnjeg elektrolita ne smije ostati na suhom, prilikom promjene uzoraka i ispiranja elektroda, potrebno ju je odlagati u otopinu 3 M NaCl odnosno otopinu elektrolita koji ispunjava njezinu unutrašnjost.



Slika 8. Referentna elektroda Ag/AgCl.

Kao pomoćna elektroda, odnosno protuelektroda u troelektrodnom sustavu služila je tri centimetara duga platinska žica (Slika 9.). Protuelektrodu je također bilo potrebno ispirati ultračistom vodom prije svakog mjerenja kako ne bi došlo do kontaminacije otopina uzoraka što bi utjecalo na rezultate mjerenja.



Slika 9. Protuelektroda platinska žica.

Sva mjerenja provedena su u Faradayevom kavezu (Slika 10.) pomoću PalmSens potencioštata/galvanostata uz računalni program PSTrace, na sobnoj temperaturi od $\theta = 25 \pm 1$ °C.



Slika 10. Aparatura za voltametrijska mjerenja.

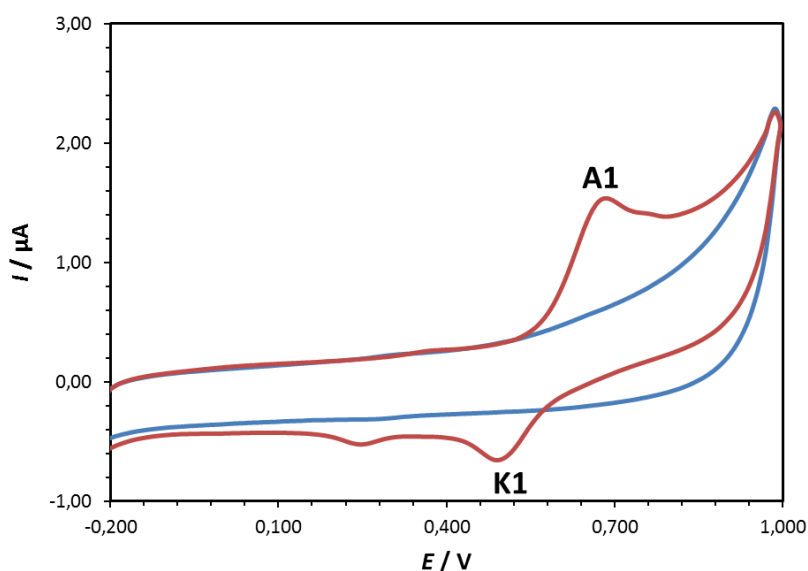
4. Rezultati i rasprava

4.1. Ciklička voltametrija

Ispitivanja cikličkom voltametrijom provedena su u inernim elektrolitima kalijevom kloridu i kalijevom nitratu s GC radnom elektrodom kako bi se pratio njihov utjecaj na oksido-redukcijska svojstva ispitivanih kompleksa. Također se pratio i utjecaj brzine polarizacije elektrode na visinu oksidacijskog strujnog vrha.

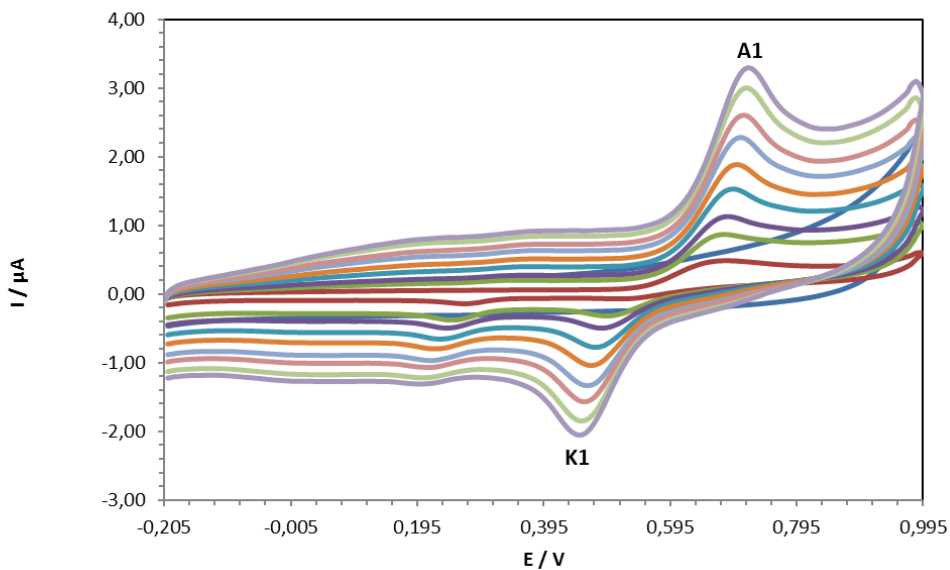
4.1.1. Kompleks Zn_3L_3 s inernim elektrolitom KCl

Na slici 11. prikazan je ciklički voltamogram Zn_3L_3 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M kalijevom kloridu kao inernom elektrolitu, pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Ciklički voltamogram u anodnom dijelu pokazuje jedan oksidacijski strujni vrh (A1) na potencijalu $E_{p,a} = 0,685$ V, dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (K1) na potencijalu $E_{p,k} = 0,495$ V.



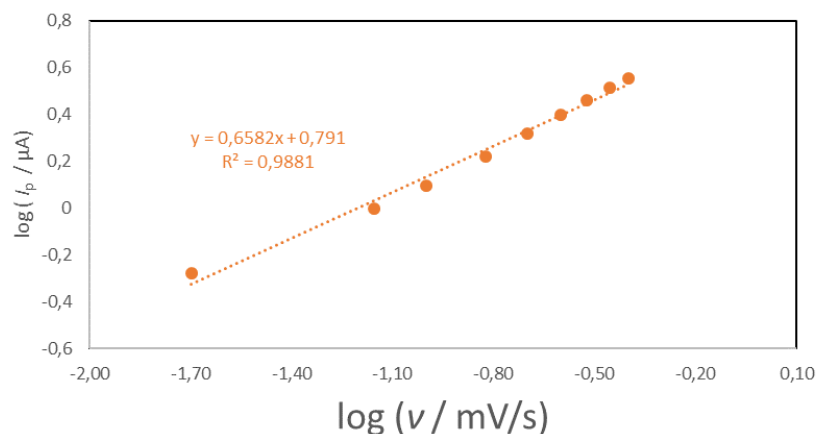
Slika 11. Ciklički voltamogram Zn_3L_3 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inernom elektrolitu ($c = 0,1$ M). Brzina polarizacije, $\nu = 100$ mV/s

Na slici 12. prikazani su ciklički voltamogrami kompleksa Zn_3L_3 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu kao inertnom elektrolitu pri različitim brzinama polarizacije elektrode. Iz slike je vidljivo da visina anodnog strujnog vrha (A1) raste s povećanjem brzine polarizacije elektrode i pomiče se prema pozitivnijim potencijalima. S povećanjem brzine polarizacije također je vidljiv i rast katodnog strujnog vrha (K1) koji se pomiče prema nižim potencijalima.



Slika 12. Ciklički voltamogrami Zn_3L_3 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($c = 0,1 \text{ M}$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode, $\nu = 20\text{-}400 \text{ mV/s}$.

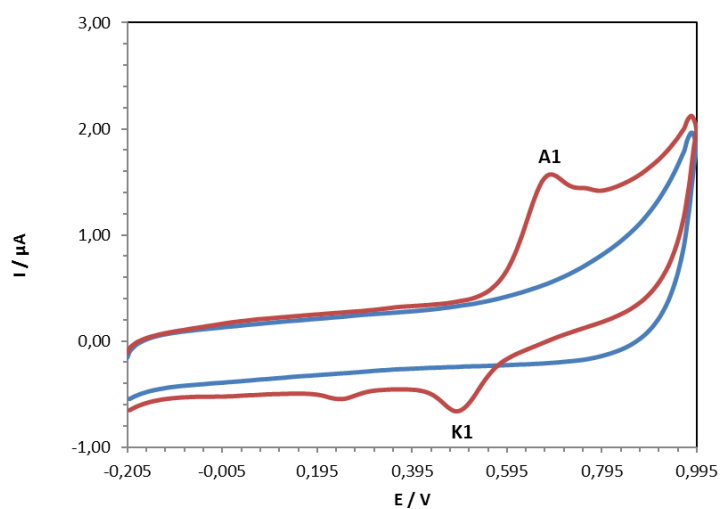
Na slici 13. vidljivo je da nagib pravca logaritama struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) vs logaritama brzine polarizacije elektrode $\log \nu$ iznosi 0,658 (između 0,5 i 1) što znači da je proces oksidacije kompleksa Zn_3L_3 pod difuzijskom i adsorpcijskom kontrolom.



Slika 13. Prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

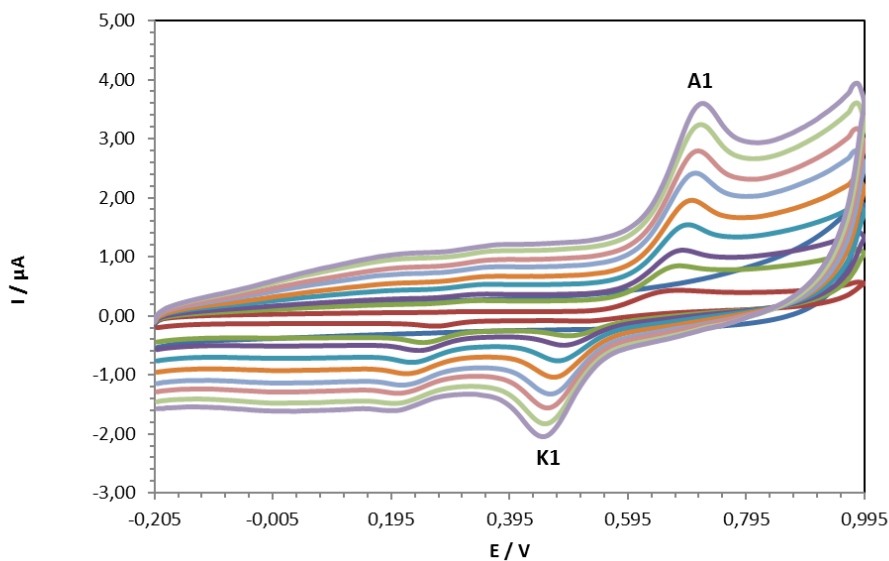
4.1.2. Kompleks Zn_3L_3 s inernim elektrolitom KNO_3

Na slici 14. prikazan je ciklički voltamogram Zn_3L_3 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M kalijevom nitratu kao inernom elektrolitu, pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Ciklički voltamogram u anodnom dijelu pokazuje jedan oksidacijski strujni vrh (A1) na potencijalu $E_{p,a} = 0,685$ V, dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (K1) na potencijalu $E_{p,k} = 0,495$ V.



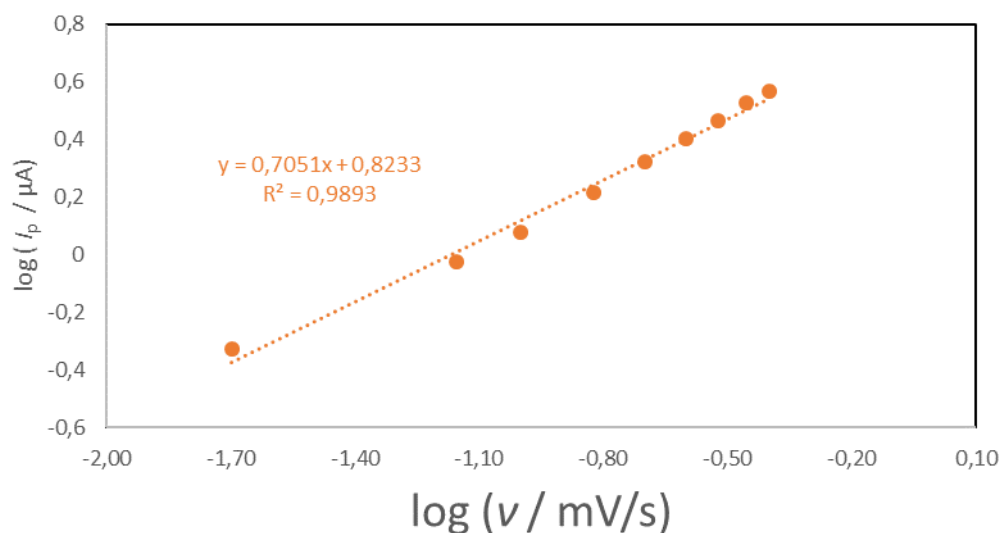
Slika 14. Ciklički voltamogram Zn_3L_3 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inernom elektrolitu ($c = 0,1$ M). Brzina polarizacije, $v = 100$ mV/s.

Na slici 15. prikazani su ciklički voltamogrami kompleksa Zn_3L_3 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu kao inertnom elektrolitu pri različitim brzinama polarizacije elektrode. Iz slike je vidljivo da visina anodnog strujnog vrha (A1) raste s povećanjem brzine polarizacije elektrode i pomiče se prema pozitivnijim potencijalima. S povećanjem brzine polarizacije također je vidljiv i rast katodnog strujnog vrha (K1) koji se pomiče prema nižim potencijalima.



Slika 15. Ciklički voltamogrami Zn_3L_3 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($c = 0,1$ M) pri različitim brzinama polarizacije elektrode, $v = 20-400$ mV/s.

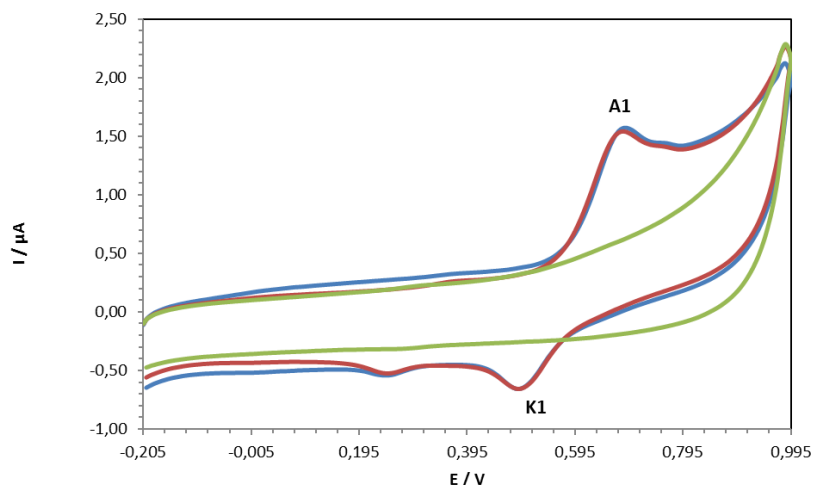
Na slici 16. vidljivo je da nagib pravca logaritam struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) vs logaritam brzine polarizacije elektrode $\log v$ iznosi 0,7051 (između 0,5 i 1,0) što znači da je proces oksidacije kompleksa Zn_3L_3 pod difuzijskom i adsorpcijskom kontrolom.



Slika 16. Prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

4.1.3. Usporedba rezultata cikličke voltametrije kompleksa Zn_3L_3 u dva inertna elektrolita

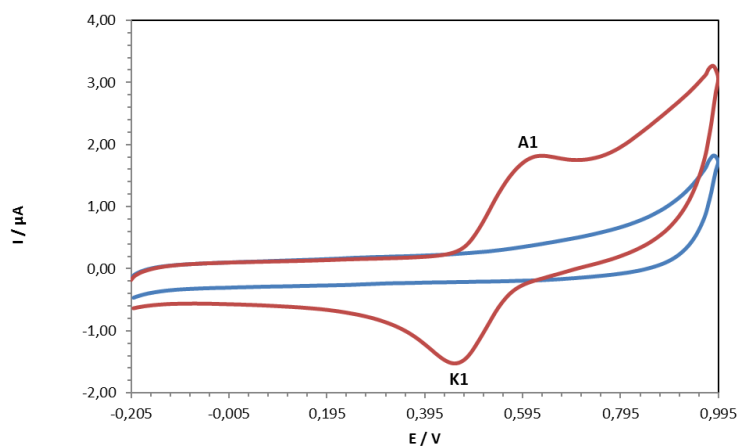
Slika 17. prikazuje usporedbu cikličkih voltamograma kompleksa Zn_3L_3 snimljenih na elektrodi od staklastog ugljika u dva inertna elektrolita (KCl i KNO_3) pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Iz slike je vidljivo da su visine oksidacijskog strujnog vrha (A1) i redukcijskog strujnog vrha (K1) približno jednake u oba inertna elektrolita.



Slika 17. Ciklički voltamogrami blank otopine (—) i Zn_3L_3 kompleksa snimljeni u dva inertna elektrolita, KCl (—) i KNO_3 (—) pri brzini polarizacije, $\nu = 100$ mV/s

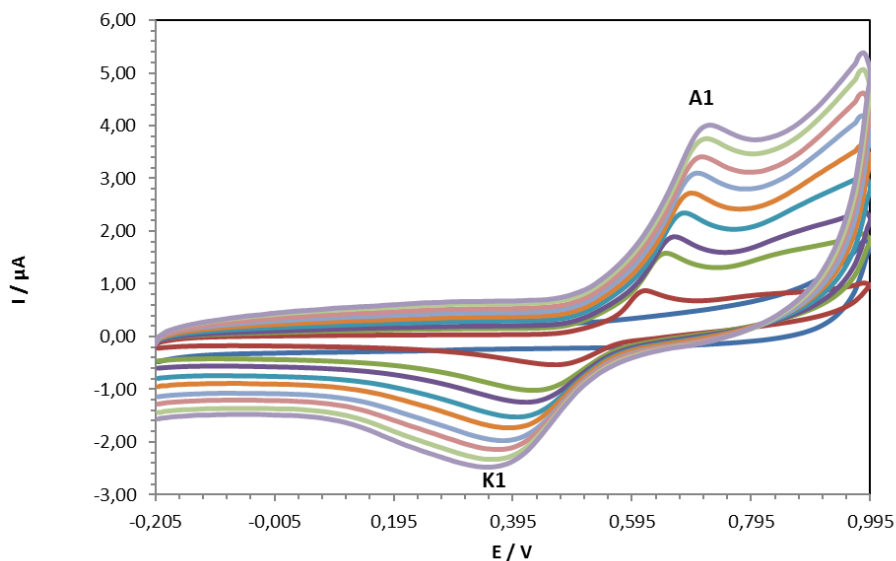
4.1.4. Kompleks ZnL-MOF s inertnim elektrolitom KCl

Na slici 18. prikazan je ciklički voltamogram ZnL-MOF kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M kalijevom kloridu kao inertnom elektrolitu, pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Ciklički voltamogram u anodnom dijelu pokazuje jedan oksidacijski strujni vrh (A1) na potencijalu $E_{p,a} = 0,645$ V, dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (K1) na potencijalu $E_{p,k} = 0,440$ V.



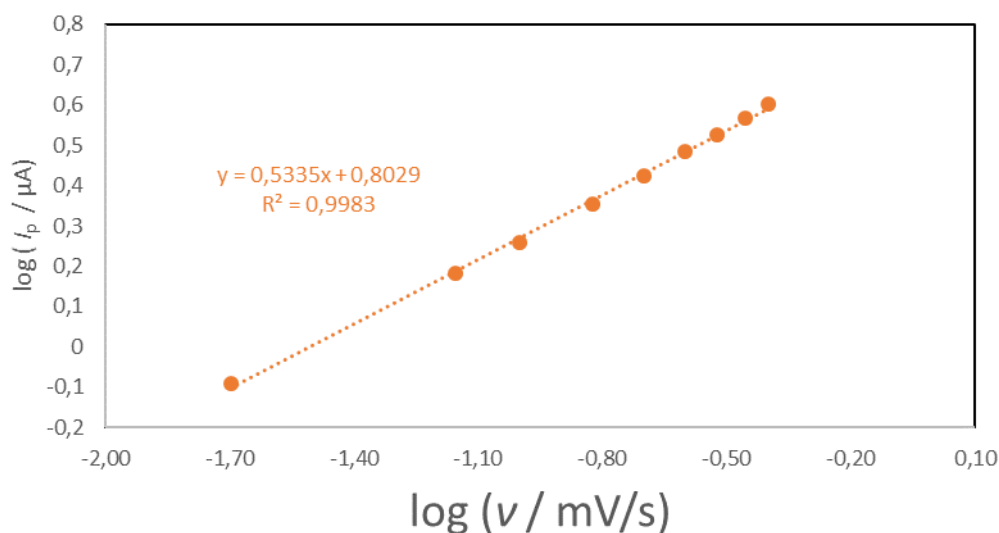
Slika 18. Ciklički voltamogram ZnL-MOF kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($c = 0,1$ M). Brzina polarizacije, $\nu = 100$ mV/s.

Na slici 19. prikazani su ciklički voltamogrami kompleksa ZnL-MOF snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu kao inertnom elektrolitu pri različitim brzinama polarizacije elektrode. Iz slike je vidljivo da visina anodnog strujnog vrha (A1) raste s povećanjem brzine polarizacije elektrode i pomiče se prema pozitivnijim potencijalima. S povećanjem brzine polarizacije također je vidljiv i rast katodnog strujnog vrha (K1) koji se pomiče prema nižim potencijalima.



Slika 19. Ciklički voltamogrami ZnL-MOF kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($c = 0,1 \text{ M}$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode, $v = 20\text{-}400 \text{ mV/s}$.

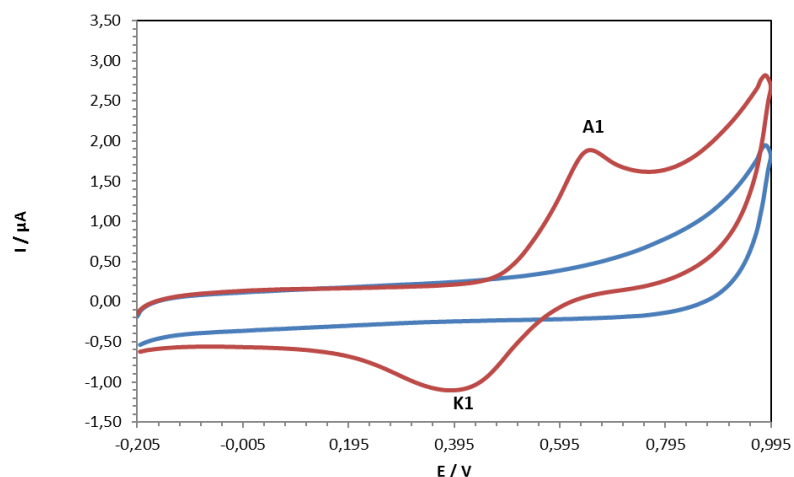
Na slici 20. vidljivo je da nagib pravca logaritama struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) vs logaritama brzine polarizacije elektrode $\log v$ iznosi 0,5335 što znači da je proces oksidacije kompleksa ZnL-MOF pod difuzijskom kontrolom.



Slika 20. Prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log \nu$).

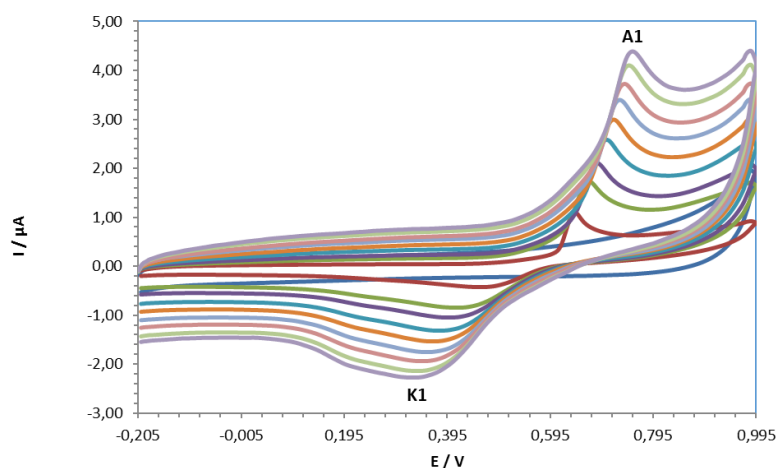
4.1.5. Kompleks ZnL-MOF s inernim elektrolitom KNO_3

Na slici 21. prikazan je ciklički voltamogram ZnL-MOF kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M kalijevom nitratu kao inernom elektrolitu, pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Ciklički voltamogram u anodnom dijelu pokazuje jedan oksidacijski strujni vrh (A1) na potencijalu $E_{p,a} = 0,670 \text{ V}$, dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (K1) na potencijalu $E_{p,k} = 0,410 \text{ V}$.



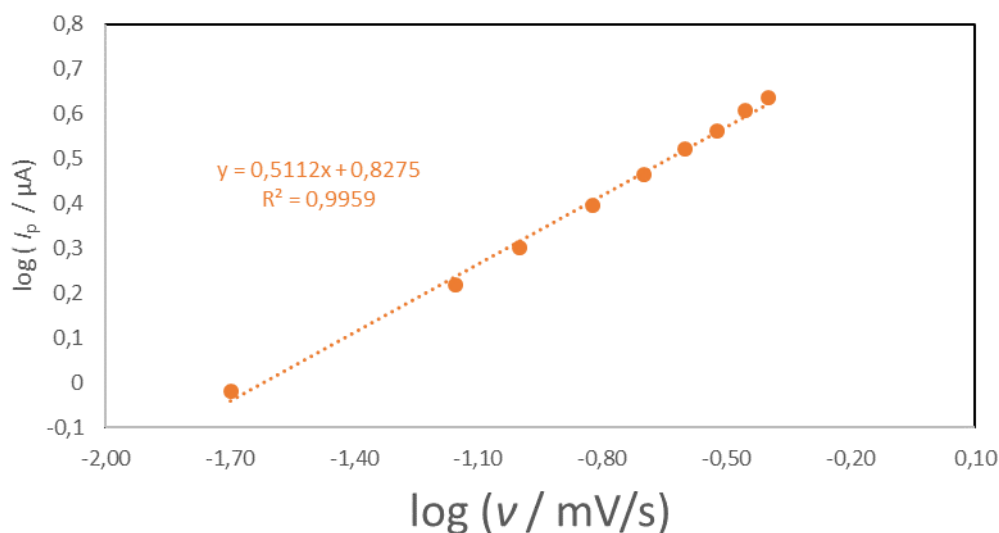
Slika 21. Ciklički voltamogram ZnL-MOF kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($c = 0,1 \text{ M}$). Brzina polarizacije, $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Na slici 22. prikazani su ciklički voltamogrami kompleksa ZnL-MOF snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu kao inertnom elektrolitu pri različitim brzinama polarizacije elektrode. Iz slike je vidljivo da visina anodnog strujnog vrha (A1) raste s povećanjem brzine polarizacije elektrode i pomiče se prema pozitivnijim potencijalima. S povećanjem brzine polarizacije također je vidljiv i rast katodnog strujnog vrha (K1) koji se pomiče prema nižim potencijalima.



Slika 22. Ciklički voltamogrami ZnL-MOF kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($c = 0,1 \text{ M}$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode, $\nu = 20\text{-}400 \text{ mV/s}$.

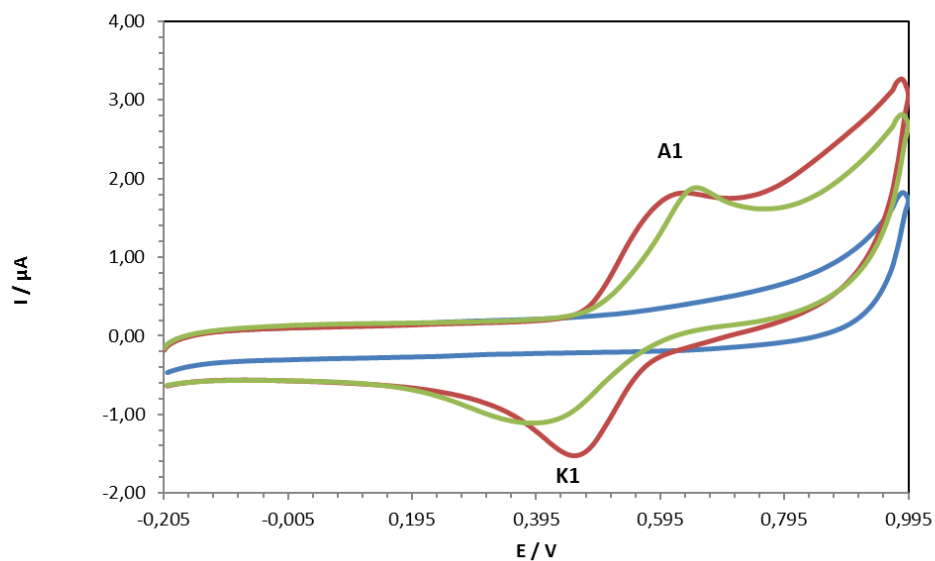
Na slici 23. vidljivo je da nagib pravca logaritama struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) vs logaritama brzine polarizacije elektrode $\log v$ iznosi 0,5112 što znači da je proces oksidacije kompleksa ZnL-MOF pod difuzijskom kontrolom.



Slika 23. Prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

4.1.6. Usporedba rezultata cikličke voltametrije ZnL-MOF kompleksa u dva inertna elektrolita

Slika 24. prikazuje usporedbu cikličkih voltamograma kompleksa ZnL-MOF snimljenih na elektrodi od staklastog ugljika u dva inertna elektrolita (KCl i KNO_3) pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Iz slike je vidljivo da su oksidacijski strujni vrh (A1) i redukcijski strujni vrh (K1) izraženiji u kalijevom kloridu.

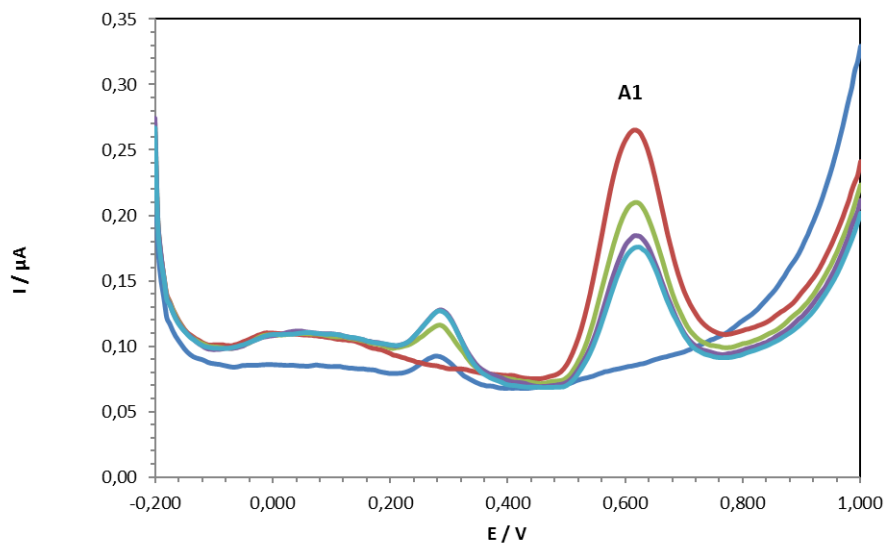


Slika 24. Ciklički voltamogrami blank otopine (—) i ZnL-MOF kompleksa snimljeni u dva inertna elektrolita, KCl (—) i KNO_3 (—) pri brzini polarizacije, $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

4.2. Diferencijalna pulsna voltometrija

4.2.1. Kompleks Zn_3L_3 s inertnim elektrolitom KCl

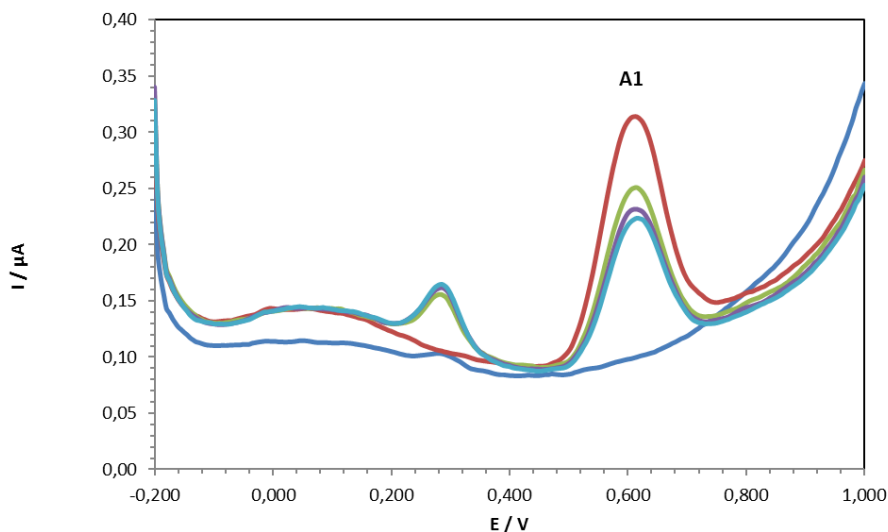
Na slici 25. prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa Zn_3L_3 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu. U voltamogramu je vidljiv oksidacijski strujni vrh (A1). Također je vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_3L_3 na površinu elektrode od staklastog ugljika.



Slika 25. Diferencijalni pulsni voltamogrami blank otopine (—) i otopine kompleksa Zn_3L_3 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu ($c = 0,1 \text{ M}$), pri brzini polarizacije, $\nu = 5 \text{ mV/s}$. (—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.2. Kompleks Zn_3L_3 s inernim elektrolitom KNO_3

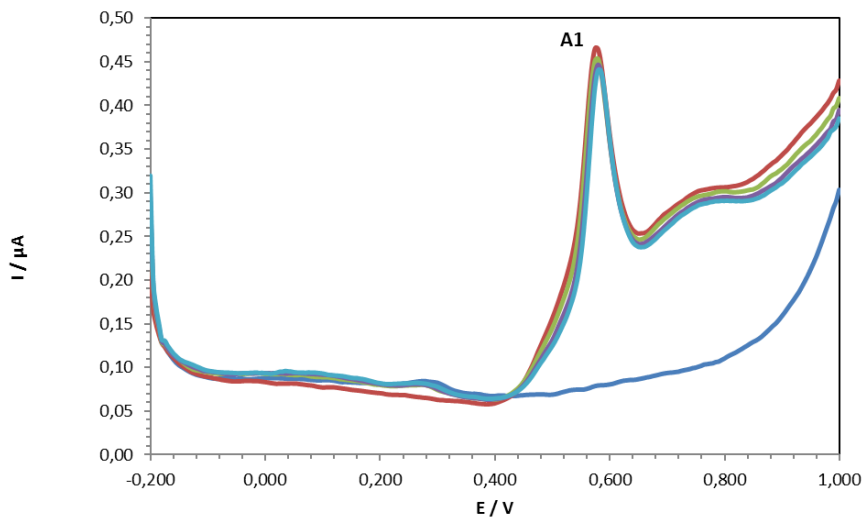
Na slici 26. prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa Zn_3L_3 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu. U voltamogramu je vidljiv oksidacijski strujni vrh (A1). Također je vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_3L_3 na površinu elektrode od staklastog ugljika.



Slika 26. Diferencijalni pulsni voltamogrami blank otopine (—) i otopine kompleksa Zn_3L_3 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu ($c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s. (—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.3. Komplex ZnL-MOF s inertnim elektrolitom KCl

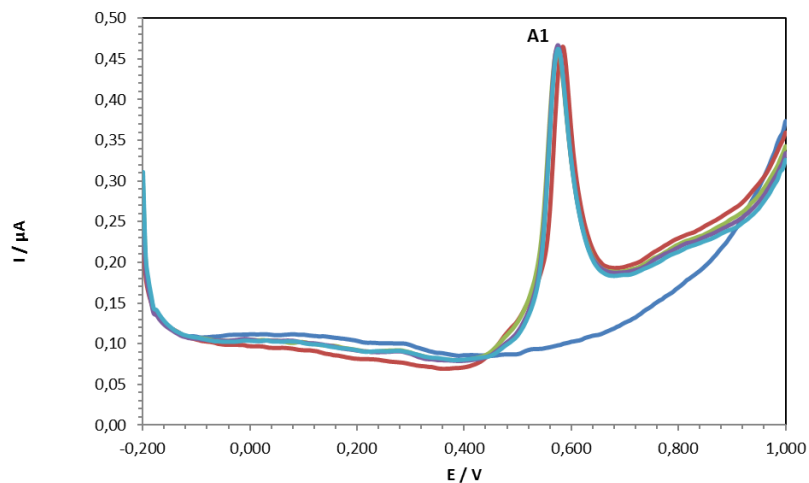
Na slici 27. prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa ZnL-MOF snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu. U voltamogramu je vidljiv oksidacijski strujni vrh (A1). Također je vidljivo da se visina oksidacijskog strujnog vrha značajnije ne mijenja uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na to da ne dolazi do izražene adsorpcije oksidacijskog produkta kompleksa ZnL-MOF na površinu elektrode od staklastog ugljika.



Slika 27. Diferencijalni pulsni voltamogrami blank otopine (—) i otopine kompleksa ZnL-MOF snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu ($c = 0,1 \text{ M}$), pri brzini polarizacije, $v = 5 \text{ mV/s}$. (—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.4. Kompleks ZnL-MOF s inertnim elektrolitom KNO_3

Na slici 28. prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa ZnL-MOF snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu. U voltamogramu je vidljiv oksidacijski strujni vrh (A1). Također je vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha ostaje ista uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na to da ne dolazi do adsorpcije oksidacijskog produkta kompleksa ZnL-MOF na površinu elektrode od staklastog ugljika.



Slika 28. Diferencijalni pulsni voltamogrami blank otopine (—) i otopine kompleksa ZnL-MOF snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu ($c = 0,1 \text{ M}$), pri brzini polarizacije, $v = 5 \text{ mV/s}$. (—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

5. Zaključak

Novosintetizirani kompleksi s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline, Zn_3L_3 i ZnL-MOF su elektroaktivne tvari čija oksido-redukcijska svojstva možemo istraživati elektrokemijskim metodama.

Korištenjem cikličke i diferencijalno pulsne voltametrije utvrđeno je da je proces oksidacije kompleksnog spoja Zn_3L_3 pod difuzijskom i adsorpcijskom kontrolom. Dok je proces oksidacije kompleksnog spoja ZnL-MOF pod difuzijskom kontrolom. Također je utvrđeno da u oba inertna elektrolita dolazi do adsorpcije oksidacijskog produkta kompleksa Zn_3L_3 na površinu elektrode od staklastog ugljika, što kod kompleksa ZnL-MOF nije utvrđeno.

Rezultati cikličke voltametrije oba kompleksna spoja pokazuju po jedan oksidacijski i jedan redukcijski strujni vrh u oba inertna elektrolita. Usporedbom rezultata cikličke voltametrije utvrđeno je da se kompleksi spoj Zn_3L_3 ponaša isto u oba inertna elektrolita, dok je za kompleksni spoj ZnL-MOF jasno je vidljivo da su oksidacijski i redukcijski strujni vrhovi izraženiji u kalijevom kloridu.

6. Literatura

- [1] S. Ferraro, P. Passamonti, V. Bartocci, F. Pucciarelli, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 2 (1997), 289 – 294.
- [2] B. L. Gordon, P. Duellman, A. Salvucci, M. D. Lorme, *bioRxiv* (2019).
- [3] M. Madigan, J. Martinko, K. Bender, D. Buckley, D. Stahl, *Brock Biology of Microorganisms*, 14th Edition Pearson Education Inc., 2014, p. 78.
- [4] T. A. Slieman, W. L. Nicholson, *Applied and environmental microbiology*, 67(3) (2001), 1274 – 1279.
- [5] C. Ratledge (ed), *Biochemistry of microbial degradation*. Springer Science and Business Media Dordrecht, Netherlands, 2012, 467. str.
- [6] Z. Razmara, F. Razmara, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8 (2016), 34 – 37.
- [7] G. K. Sims, L. E Sommers, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5(6) (1986), 503 – 509.
- [8] J. Zabicky, *The chemistry of amides*, London, New York : Interscience, 1970, 515 – 600.
- [9] A. B. Garin, D. Rakarić, E. Kovač-Andrić, M. Mevidović-Kosanović, T. Balić, F. Perdih, *Polyhedron*, 166 (2019), 226 – 232.
- [10] M. J. Celestine, J. L. Bullock, S. Boodram, V. H. Rambaran, A. A. Holder, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 35(2) (2015), 57 – 67.
- [11] E. Norkus, I. Stalnionienė, D. C. Crans, *Chem.(Vilnus)*, 13 (2002), 194 – 202.
- [12] K. Ghasemi, A. R. Rezvani, I. A. Razak, A. Moghimi, F. Ghasemi, M. M. Rosli, *Bull Korean Chem Soc*, 34 (2013), 3095 – 3097.
- [13] D. C. Crans, M. Mahroof-Tahir, M. D. Johnson, P. C. Wilkins, L. Yang, K. Robbins, A. Johnson, J. A. Alfano, M. E. Godzala, L. T. Austin, G. R. Inorg. Chim. Acta, 356 (2003), 365 – 378.
- [14] T. A. Immel, M. Grutzke, A. - K. Spate, U. Groth, P. Ohlschlager, T. Huhn, *Chem. Commun.*, 48 (2012), 5790 – 5792.

- [15] A. Tolga Çolak, F. Çolak, O. Zafer Yesilel, O. Büyükgüngör, J. Coord. Chem., 62 (2009), 1650 – 1660.
- [16] A. T. Çolak, F. Çolak, O. Z. Yeşilel, O. Büyükgüngör, Journal of Coordination Chemistry, 62(10) (2009), 1650 – 1660.
- [17] I. Piljac, Elektroanalitičke metode: Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC, Zagreb, 1995
- [18] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, prvo izdanje (hrvatsko), Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [19] M. Sak-Bosnar, Instrumentalne metode analitičke kemije, ppt prezentacija, Sveučilište J.J.Strossmayera , Odjel za kemiju, 2001-2006.
- [20] M. Medvidović-Kosanović, Elektrokemijska i antioksidacijska svojstva nekih prirodnih polifenola, Doktorska disertacija, PMF, Zagreb, 2011.