Sinteza i karakterizacija kampleksnih spojeva kroma(III) s dvije vrste liganda

Mršo, Tomislav

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:182:629524

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Tomislav Mršo

Sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva kroma(III) s dvije vrste liganda

Završni rad

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

Osijek, 2017

Sadržaj:

Sažetak 1

Abstract.....1

1. Uvod.....2

2. Literaturni pregled.....3

2.1. Pikolinska kiselina.....3

2.2. Dipikolinska kiselina.....4

2.3. Instrumentalne metode.....4

2.3.1. Infracrvena spektroskopija (IR).....4

2.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....6

2.4. Krom.....6

2.4.1. Kromov(III) klorid.....6

3. Eksperimentalni dio.....7

3.1 Postupak pripreme kompleksinh spojeva.....7

3.1.1. Sinteza kompleksnog spoja L1CrNO$_3$L2-3.....9

3.1.2. Sinteza kompleksnog spoja L1CrNO$_3$L2-4.....9

3.1.3. Sinteza kompleksnog spoja L1CrNO$_3$L2-5.....9

3.1.4. Sinteza kompleksnog spoja L1CrCl$_3$L2-5.....10

3.2. Instrumentalne metode.....10

3.2.1. IR spektroskopija.....10

3.2.2. Termogravimetrijska analiza.....10

4. Rezultati i rasprava.....11

4.1. Analiza IR spektra liganda L1 i kompleksinh spojeva.....11

4.1.1. Analiza IR spektra liganda L1.....11

4.1.2. Analiza IR spektra spoja L1CrNO$_3$L2-3.....12

4.1.3. Analiza IR spektra spoja L1CrNO$_3$L2-4.....13

4.1.4. Analiza IR spektra spoja L1CrNO$_3$L2-5.....15

4.1.5. Analiza IR spektra spoja L1CrCl$_3$L2-5.....16

4.2. Termogravimetrijska analiza spoja L1CrCl$_3$L2-5.....18

5. Zaključak.....19

6. Literatura.....19

Sažetak:

Predmet ovoga završnoga rada je sinteza i karakterizacija kompleksnih spojeva kroma(III) s dvije vrste liganda. Krom(III) s dvije vrste liganda predstavlja kompleksi spoj prijelaznog metala prvoga reda. U svim sintezama kompleksnog spoja kao konstanti ligand se koristio derivat dipikolinske kiseline, 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil)-pikolinska kiselina, a kao drugi ligand su se koristile različite vrste diamina. Sinteze kompleksnih spojeva su se izvodile pri povišenoj temperaturi od 30 do 40 ^{o}C uz metanol kao otapalo. Od ukupno 6 izvedenih sinteza 4 kompleksna spoja su analizirana IR spektroskopijom i jedan termogravimetrijskom analizom.

Ključne riječi: kompleksni spojevi, dipikolinska kiselina, krom(III) klorid heksahidrat, diamini, IR spektroskopija, termogravimetrijska analiza

Abstract

The subject of this paper work is the synthesis and characterization of complex chromium(III) compounds with two types of ligands. Chromium (III) with two types of ligands represent the complex compounds of first-row transition metals. In all synthesis of complex compounds as a constant ligand was used a dipicolinic acid derivate, 6-(2-benzoylhydrazinecarbonyl)picolinic acid, as a second ligand different types of diamine were used. Synthesis of complex compounds was performed at elevated temperature from 30 to 40 ^{o}C. with methanol as a solvent. Only 4 compounds from performed 6 synthesis were used for IR spectroscopy analysis and one compound for thermogravimetric analysis.

Keywords: complex compounds, dipicolinic acid, chromium(III) chloride hexahydrate, diamine, IR spectroscopy, termogravimetric analysis

1. Uvod

Kompleksni spojevi su građeni od složenih iona ili molekula koje nazivamo kompleksima. Nazivaju se još i koordinacijskim spojevima, jer osnova kemije kompleksnih spojeva postavljenja je teorijom koordinacije.

Prema teoriji koordinacije, atomi metala koji se nalaze u spoju se mogu vezati ili koordinirati atome, ione ili molekule u određenom broju i prostoru te tako napraviti kompleksne spojeve. Tu sposobnost atoma A. Werner nazvao je sporednom valencijom. Atom koji čini kompleks je centralni atom,a atomi koji su vezani za njega se nazivaju sporednom valencijom tj. atomi ligandi.

Kompleksni spoj (ML_n) sadrži centralni atom M i n liganda L. Ligandi mogu biti jednaki ili različiti, broj n ovisi o karakteru središnjega atoma i liganda. Ligandi su najčešće anioni, ali također mogu biti i kationi, kao neutralni ligandi najčešći su voda, amini, ugljikov monoksid, fosfini, piridin te drugi organski spojevi.

Koordinacijska sposobnost središnjega atoma se mjeri brojem atoma koji se neposredno vezani za centralni atom u kompleksu. Taj broj se naziva koordinacijskim brojem te on ovisi o prirodi centralnog atoma, u prvom redu se radi o elektronskoj konfiguraciji, a drugo o njegovoj veličini. Najčešći koordinacijski brojevi su 4 ili 6 ali se mogu pojaviti i 2, 3, 5, 7 ili 8. Isti metal se obično pojavljuje u više koordinacijskih brojeva što većinom ovisi o ligandu vezanom za centralni atom.

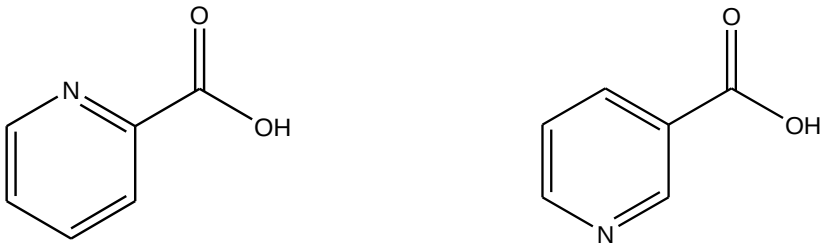
Broj liganada u kompleksnom spoju ovisi također o koordinacijskoj sposobnosti liganada, višeatomni ligandi mogu se vezati za centralni atom sa više svojih atoma.

Više funkcionalni ligandi su poznati pod nazivom kelatni ligandi ili kelati. Kelatni ligandi sa dvije funkcije kao npr. etilendiamin, još se naziva i didentatnim ligandom jer može obavljati dvije funkcije liganda [1].

2. Literaturni pregled

2.1. Pikolinska kiselina

Pikolinska kiselina (piridin-2 karboksilna kiselina) empirijske formule $C_6H_5NO_2$ je izomer nikotinske kiseline. Sadrži 5 ugljikovih atoma, dušik i karboksilnu skupina na poziciji 2.



(a) (b)

Slika 1. Izomeri (a) pikolinska kiselina i (b) nikotinska kiselina

Pikolinska kiselina uglavnom postoji u zwitter ionskom obliku, te pokazuje relativno visok intenzitet viskoznosti, gdje 48% otopina kiseline prikazuje jednaku viskoznost kao i 38% otopina saharoze pri istoj temperaturi.

Kao čisti kristal, točka tališta kiseline je pri temperaturi približnoj 137 ^oC te joj je topljivost u vodi do 887 g/l [2].

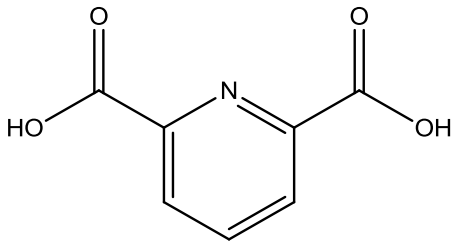
Najistraženije fizikalno svojstvo pikolinske kiseline je svojstvo kelatora, tj. bidedatni ligand koji najčešće veže katione prijelaznih metala tvoreći neutralne komplekse [3].

Pikolinska kiselina u ljudskom organizmu je metabolit katabolizma triptofana, može biti metaboliziran putem oksidativne degradacije pomoću kinureninskog puta koji je jedan od 3 produkta toga metabolizma: kinurenska kiselina, pikolinska kiselina i NAD [4,5].

2.2. Dipikolinska kiselina

Dipikolinska kiselina (piridin-2,6-dikarboksilna kiselina) kemijske formule $C_7H_5NO_4$ je derivat pikolinske kiseline. Spoj koji je čini od 5% do 15% težine bakterijskih spora te se smatra da je odgovorna za toplinsku otpornost endospora.

S kalcijevim ionima stvara kompleks unutar jezgre endospora, te taj kompleks veže molekule vode uzrokujući dehidrataciju spore. Kompleks također ima funkciju zaštite DNA od denaturacije toplinom tako što kompleks ulazi između baza i na taj način stabilizira DNA [6].



Slika 2. Dipikolinska kiselina.

2.3. Instrumentalne metode

2.3.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

U infracrvenoj spektroskopiji (IR) istoimeno zračenje dolazi u interakciju s molekulama, može se analizirati na 3 načina: mjerenje apsorpcije, emisije i refleksije. Koristi se u anorganskoj i organskoj kemiji za određivanje funkcionalnih skupina u molekuli [7].

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama većim od valne duljine vidljive crvene svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova u rasponu od približno 0.7 μm do oko 500 μm. Energije infracrvenog zračenja su manje od energija vidljivog dijela spektra na koji se i nastavljaju, te je prema tome IR zračenje dobilo i ime.

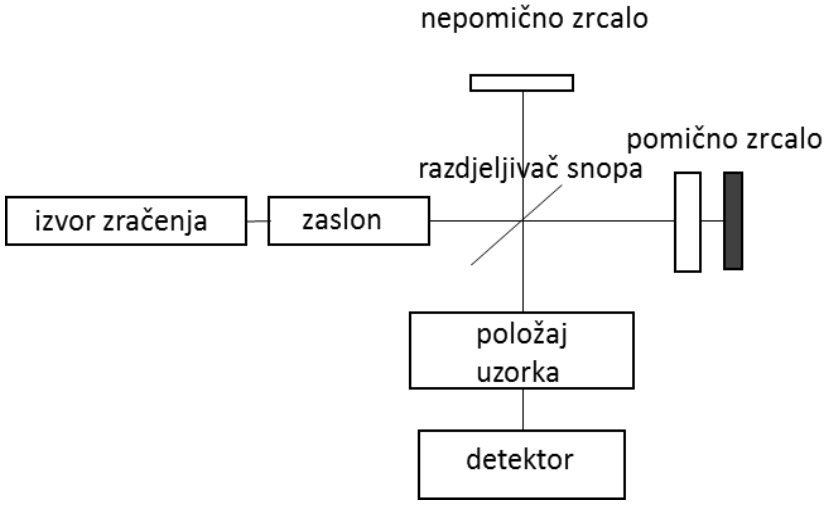
Apsorpcije u infracrvenom području općenito odgovaraju promjenama u vibracijskom i rotacijskim razinama molekula, do toga dolazi kada frekvencija električnoga polja dostigne moguću promjenu frekvencije vibracije ili rotacije molekule [8].

Molekule mogu vibrirati na dva načina: vibracije istezanja i vibracije deformacije.

Vibracije istezanja odgovaraju oscilacijama uzduž međunuklearne osi te se mogu istezati antisimetrično i simetrično. Antisimetrično istezanje je vibracija koja nastaje kada se jedna jezgra približava centru mase, a druga jezgra se udaljava od istog centra. Simetrično istezanje je vibracija pri kojoj se dvije jezgre istovremeno udaljavaju od centra mase.

Vibracije deformacije su gibanja jezgara u kojima dolazi do promjene u kutu između dvije veze koje vibriraju. Vibracije deformacije su: njihanje, deformacija u ravnini, uvijanje i mahanje.

FT-IR (*eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) je uređaj koji se koristi za očitavanje uzoraka pomoću infracrvenog zračenja, jednostavni FT-IR se sastoji od izvora, interferometra, odjeljka za uzorke, A/D pretvornika te detektora. Izvor generira zračenje koje prolazi kroz uzorak kroz interferometar i dolazi do detektora. Zatim se signal pojačava i pretvara u digitalni signal pomoću pojačala i analogno-digitalnog pretvornika, na kraju signal dolazi do računala, gdje se pomoću Fourierove transformacije može očitati spektar uzorka [9].



Slika 3. Shema FT-IR spektrofotometra.

Priprema uzoraka za snimanje IR spektra, priprema KBr pastile je jedna od najjednostavnije pripreme krutog uzorka za snimanje. U korištenom FT-IR spektru izrađuje se smjesa: oko 100 mg kalijevog bromida se usitni u ahatnom tarioniku, te se pomiješa s 1 mg uzorka koji se ispituje. Smjesa se u tarioniku usitni do praha. Prah se smjesti u predviđeni nosač za uzorke i stavi na mjesto snimanja uzorka [10].

2.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda koja mjeri promjenu mase tvari, bilo kao funkciju povećanja temperature ili stalne temperature u jedinici vremena. analiza se provodi u atmosferi inetrnog plina (kisika ili dušika), te se može provoditi i u vakuumu.

Prilikom TGA uzorak i posudica se izvažu na vagi koja mora biti izrazite preciznosti. Posudica s uzorkom se postavlja na nosač instrumenta. Programabilna peć unutar instrumenta se može programirati na konstantnu temperaturu ili da se temperatura povećava tijekom vremena analize uzorka. Masa uzorka se mjeri tijekom analize.

Analiza određuje temperaturu i promjenu mase reakcije dekompozicije uzorka, što omogućuje kvantitativnu analizu sastava uzorka [11].

2.4. Krom

Elementarni krom je krutina srebrnaste boje, pripada skupini prijelaznih metala u periodnom sustavu elemenata, visoke gustoće i tvrdoće te visoke temperature tališta i vrelišta. Naziv elementa dolazi od grčke riječi "χρωμα" što znači "boja" jer krom može tvoriti mnoge raznobojne spojeve. Može tvoriti spojeve sa oksidacijskim brojem +2, +3 ili +6. Cr^{+3}(trovalentni krom) stvara broje komplekse sa vodom, a također može tvoriti i brojne komplekse i sa anionima halogenih elemenata.

U dodiru sa kisikom, zrakom ili vodenom parom se prevlači vrlo tankim slojem oksida otpornih na koroziju. Vrlo sporo se otapa u hladnoj sumpornoj i klorovodičnoj kiselini, a ne otapa u dušičnoj kiselini. Elementarni krom se dobiva najčešće iz kromita ($FeCr_2O_4$) aluminotermijskim postupkom, a krom visoke čistoće se može dobiti elektrolitskim postupkom [12].

2.4.1. Kromov(III) klorid

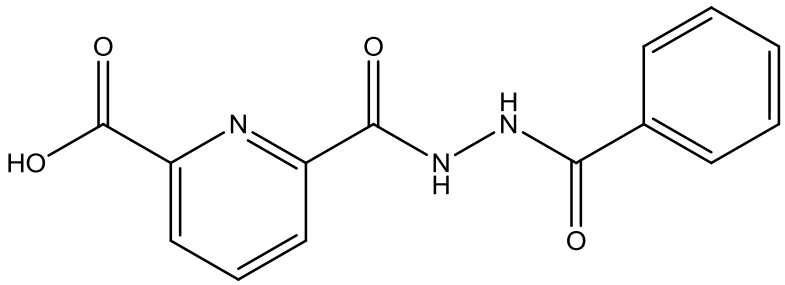
Kromov(III) klorid je bezvodni ljubičasti kristal, sublimira pri temperaturi od 950 ^oC. Bezvodni kromov(III) klorid se upotrebljava za dobivanje kroma, kromiranje predmeta od čelika i u sintezi organskih spojeva.

Najpoznatiji spoj kromova(III) klorida sa vodom je kromov(III) klorid heksahidrat, kristal zelene boje formule $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, gustoće 1.76 g/ml pri temperaturi od 25°C, točka tališta 83 °C [13].

Spojevi klorida mogu provoditi električni struju kada se otope u vodi. Elektrolizom se mogu razložiti u plinoviti klor i u metal. Spojevi klora se formiraju kroz razne procese kloriranja gdje se najmanje jedan ion klora kovalentno veže na metal ili kation. Ion klorida u metaboličkom sustavu kontrolira ravnotežu tekućina u metabolizmu i održava razinu pH [14].

3. Eksperimentalni dio

Za sintezu kompleksnih spojeva kroma(III) koristio se derivat dipikolinske kiseline: 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil) pikolinska kiselina, u daljnjem tekstu ligand 1, L1. Derivat dipikolinske kiseline je pri sobnoj temperaturi krutina u obliku praška žućkastobijele boje, dobro topljiv u većini organskih otapala (metanol).



Slika 4. 6-(2-benzoilhidrazinkarbonil) pikolinska kiselina

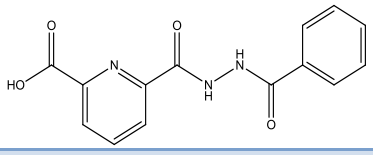
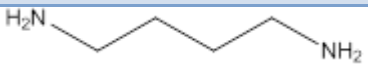
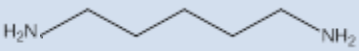
3.1. Postupak priprave kompleksnih spojeva

Pri pripravi kompleksa koristio se jedan postupak priprave kompleksnih spojeva sa jednakim omjerima reaktanata. Prvo se L1 otapa u metanolu uz zagrijavanje i miješanje u okrugloj tikvici, za bolju topljivost liganda L1 dodaje se dvije do tri kapi otopine dimetilformamida (DMF). Metalna sol otopi se u metanolu, a zatim se dobivena otopina dokapava u otopinu liganda L1 uz zagrijavanje i miješanje. Diamniske spojeve, koji se dodaju kao drugi ligand (L2), treba prethodno otopiti u metanolu prije dodavanja u otopinu L1 i metalne soli.

Ukoliko dobivena nije bistra treba dodati par kapi 1M otopine amonijaka, ne više od 5 kapi. Ako se stvorio talog, otopinu treba profiltrirati preko filter papira, bistra otopina ulije se u kristalizirku. Kristalizirku zatvoriti parafinom, izbušiti rupice na parafilmu te ostaviti na mirovanju i hlađenju da dođe do kristalizacije spoja.

U tablicama 1. i 2. prikazan je popis kemikalija koje su se koristile u sintezi.

Tablica 1. Popis liganada za korištenje u sintezi

ŠIFRA SPOJA	NAZIV SPOJA	KEMIJSKA STRUKTURA	M_r	KEMIJSKA FORMULA	T_v/°C	T_t/°C
		LIGAND L1				
L1	6-(2-benzoil hidrazinkarbonil) pikolinska kiselina		285,25	$C_{14}H_{11}N_3O_4$	754	603
		AMINI				
L2-3	1,4-diaminobutan		88,15	$C_4H_{12}N_2$	158,6	27,5
L2-4	1,5-diamnopentan		102,18	$C_5H_{14}N_2$	179,1	11,83
L2-5	1,6-diaminoheksan		116,20	$C_6H_{16}N_2$	204,6	39

Tablica 2. Popis metalnih soli za korištenje u sintezi

NAZIV SPOJA (SOLI)	M_r	KEMIJSKA FORMULA	T_v/°C	T_t/°C
kromov(III) klorid heksahidrat	266,45	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	1300	83
Kromov(III) nitrat nonahidrat	400,15	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$		60

3.1.1 Sinteza kompleksnog spoja L1CrNO$_3$L2-3

Ligand L1 (50 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola uz miješanje i zagrijavanje preko magnetske miješalice i dodatkom par kapi dimetilforamida, nastala je otopina žute boje. Kromov(III) nitrat nonahidrat (80,03 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola te dodan u otopinu liganda L1, nastaje tamnoplava otopina. Dodatkom liganda L2 1,4-diaminobutana (1ml, 0,2 mmol) u otopinu, nastaje tamnosmeđa otopina sa bijelim talogom. Dodatkom par kapi 1M otopine amonijaka nestaje bijeli talog. Nakon hlađenja i mirovanja nastali su kristali tamnosmeđe boje.

3.1.2. Sinteza kompleksnog spoja L1CrNO$_3$L2-4

Ligand L1 (50 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola uz miješanje i zagrijavanje preko magnetske miješalice i dodatkom par kapi dimetilforamida, nastala je otopina žute boje. Kromov(III) nitrat nonahidrat (80,03 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola te dodan u otopinu liganda L1, nastaje tamnoplava otopina. Dodatkom liganda L2 1,5-diaminopentana (20,44 mg, 0,2 mmol) prethodno otopljenog u 3 ml metanola, nastaje otopina tamnosmeđe boje sa bijelim talogom, dodatkom par kapi 1M otopine amonijaka nestaje bijeli talog. Nakon hlađenja i mirovanja nastali su kristali tamnosmeđe boje.

3.1.3. Sinteza kompleksnog spoja L1CrNO$_3$L2-5

Ligand L1 (50 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola uz miješanje i zagrijavanje preko magnetske miješalice i dodatkom par kapi dimetilforamida, nastala je otopina žute boje. Kromov(III) nitrat nonahidrat (80,03 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola te dodan u otopinu liganda L1, nastaje tamnoplava otopina. Dodatkom liganda L2 1,5-diaminoheksana (23,24 mg, 0,2 mmol) otopljenog u 3 ml metanola u otopinu nastaje otopina tamnosmeđe boje bez pojave taloga. Nakon hlađenja nastaju kristali tamnosmeđe boje.

3.1.4. Sinteza kompleksong spoja L1CrCl$_3$L2-5

Ligand L1 (50 mg, 0,2 mmol) otopljen je u 3 ml metanola uz miješanje i zagrijavanje preko magnetske miješalice i dodatkom par kapi dimetilforamida, nastala je otopina žute boje. Kromov(III) klorid heksahidrat (53,29 mg, 0,2 mmol) otopljen u 3 ml metanola doda se otopini liganda, nastaje bistra otopina tamnozelene boje. Dodatkom 1,6-diaminoheksana (23,24 mg, 0,2 mmol) nastaje zamućena otopina zelene boje. Nakon hlađenja i mirovanja nastaju svijetlo smeđi kristali.

3.2. Instrumentalne metode

3.2.1. IR spektroskopija

Priređenim kompleksnim spojevima snimljeni su IR spektri na Odjelu za kemiju u Osijeku, koristeći Shimadzu FTIR 8400S spektrofotometar u valnom području od 450 do 4000 cm^{-1} uz razlučenje od 4 cm^{-1}. Svi IR spektri su snimljeni metodom difuzijske refleksije iz praškastoga uzorka pomiješanog sa suhim kalijevim bromidom. Za prikupljanje i obradu podataka snimljenih uzoraka korišten je program IR Solution 1.30.

3.2.2. Termogravimetrijska analiza

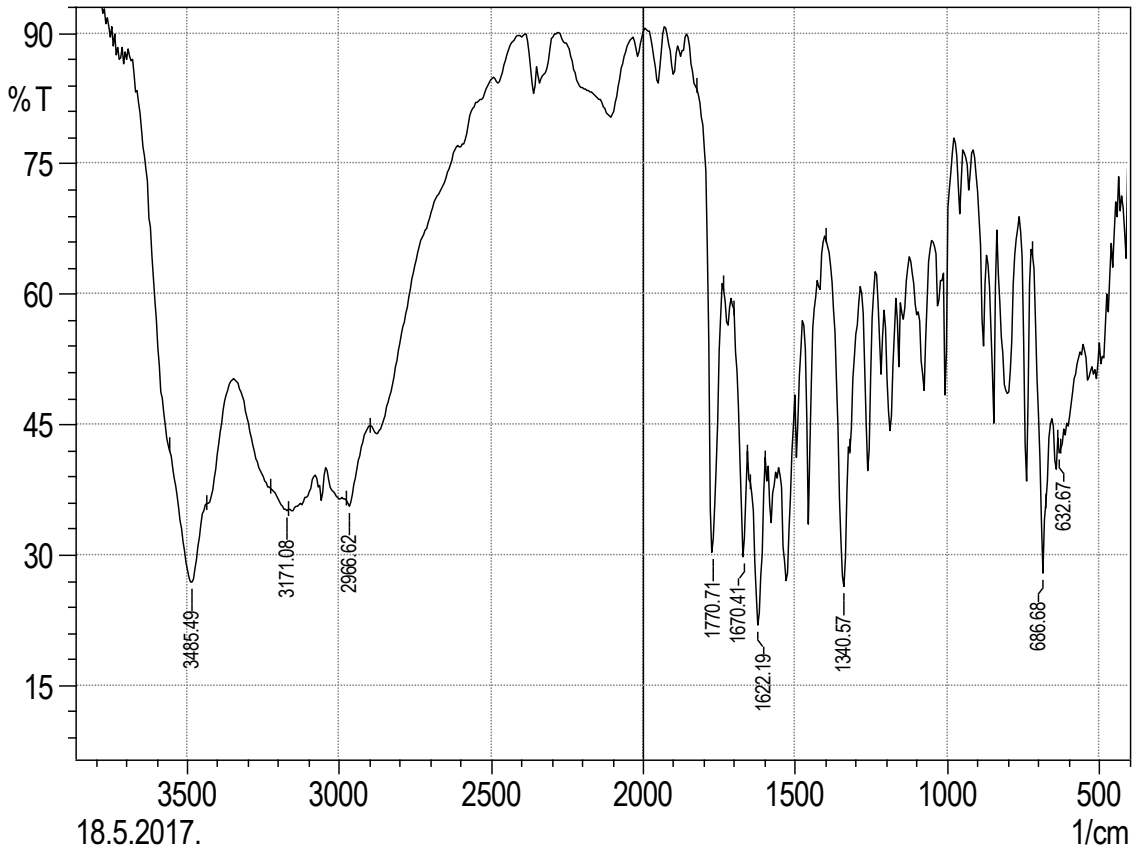
Termogravimetrijsko mjerenje kompleksnog spoja L1CrCl$_3$L2-5 izvedeno je na Odjelu za kemiju u Osijeku, koristeći simultani TGA-DSC uređaj, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo u struji kisika. TG i DSC krivulje snimane su u temperaturnom području 40-520 ^oC s brzinom zagrijavanja uzorka od 10 °C/min i brzinom protoka kisika 200 cm^3 u minuti. Dobiveni rezultati obrađeni su upotrebom programa STAR^e SW 9.30.

4. Rezultati i rasprava

Od izvedenih 6 sinteza, 4 kompleksna spoja bila su pogodna za daljnja ispitivanja IR spektroskopijom, te jedan za termogravimetrijsku analizu u svrhu karakterizacije njihovih svojstava.

4.1. Analiza IR spektara liganda L1 i kompleksnih spojeva

4.1.1. Analiza IR spektra liganda L1

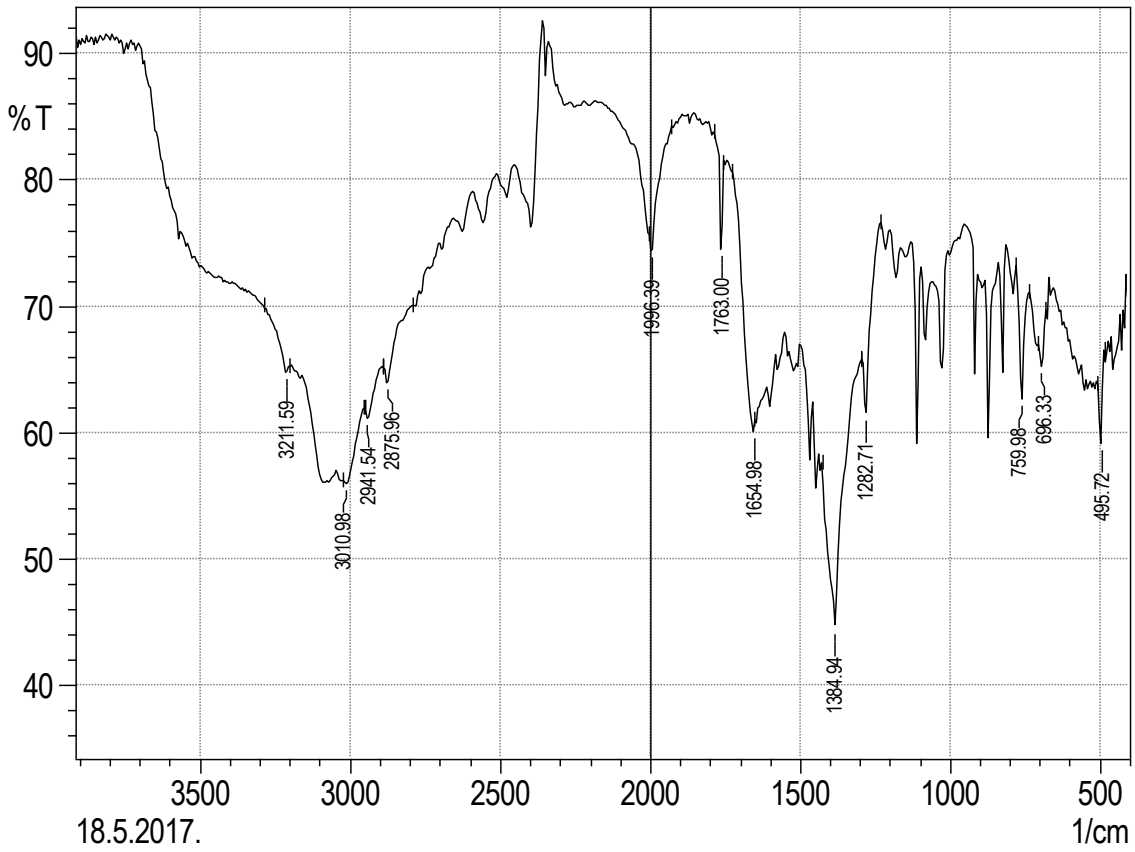


Oštri vrh apsorpcijske vrpce na 3488.49 cm^{-1} upućuje na postojanje slobodne O-H skupine, srednje široka vrpca pri 2966.62-3171.08 cm^{-1} ukazuje na istezanje N-H skupine. 3 vrpce pri 1770.71, 1670.41, 1622.19 cm^{-1} ukazuju na istezanje C=O skupine. Oštar vrh apsorpcijske vrpce pri 1340.57 cm^{-1} opisuje istezanje C-O skupine.

Tablica 3. Vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpci za ligand L1.

Asignacija	Područje / cm^{-1}
ν(O-H)	3488.49
ν(N-H)	2996.62-3171.08
ν(C=O)	1770.71, 1670.41, 1622.19
ν(C-O)	1340.57

4.1.2. Analiza IR spektra spoja L1CrNO$_3$L2-3

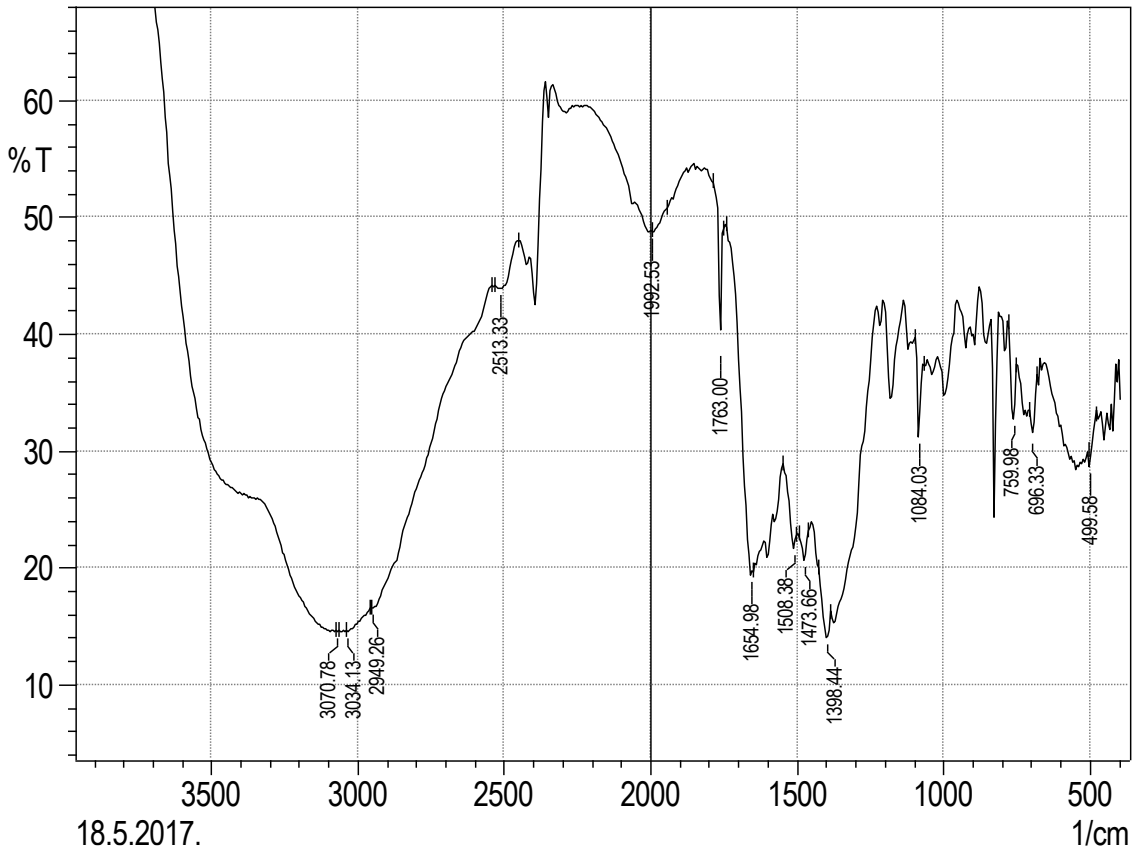


Raspon apsorpcijske vrpce 2875.96-3010.98 cm^{-1} ukazuje na prisustvo C-H skupine, slaba apsorpcijska vrpca pri 3211.59 cm^{-1} predstavlja istezanje N–H veze. Antisimetrično istezanje pri vrpci maksimuma od 1654.98 cm^{-1} ukazuje na postojanje C=O skupine, a oštar vrh pri rasponu od 1282.71-1384.94 cm^{-1} prikazuje postojanje C-N. Slaba istezanja pri duljinama 759.98 cm^{-1}, 696.33 cm^{-1} prikazuju na karakterističnu deformacijsku vibraciju(δ_{oop}) piridinskog prstena.

Tablica 4. Vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpci za L1CrNO$_3$L2-3

Asignacija	Područje / cm^{-1}
ν(C-H)	3010.98-2875.96
ν(N-H)	3211.59
ν(C=O)	1654.98
ν(C-N)	1384.94-1282.71
δ_{oop}(C-H)	759.98, 696.33

4.1.3. Analiza IR spektra L1CrNO$_3$L2-4



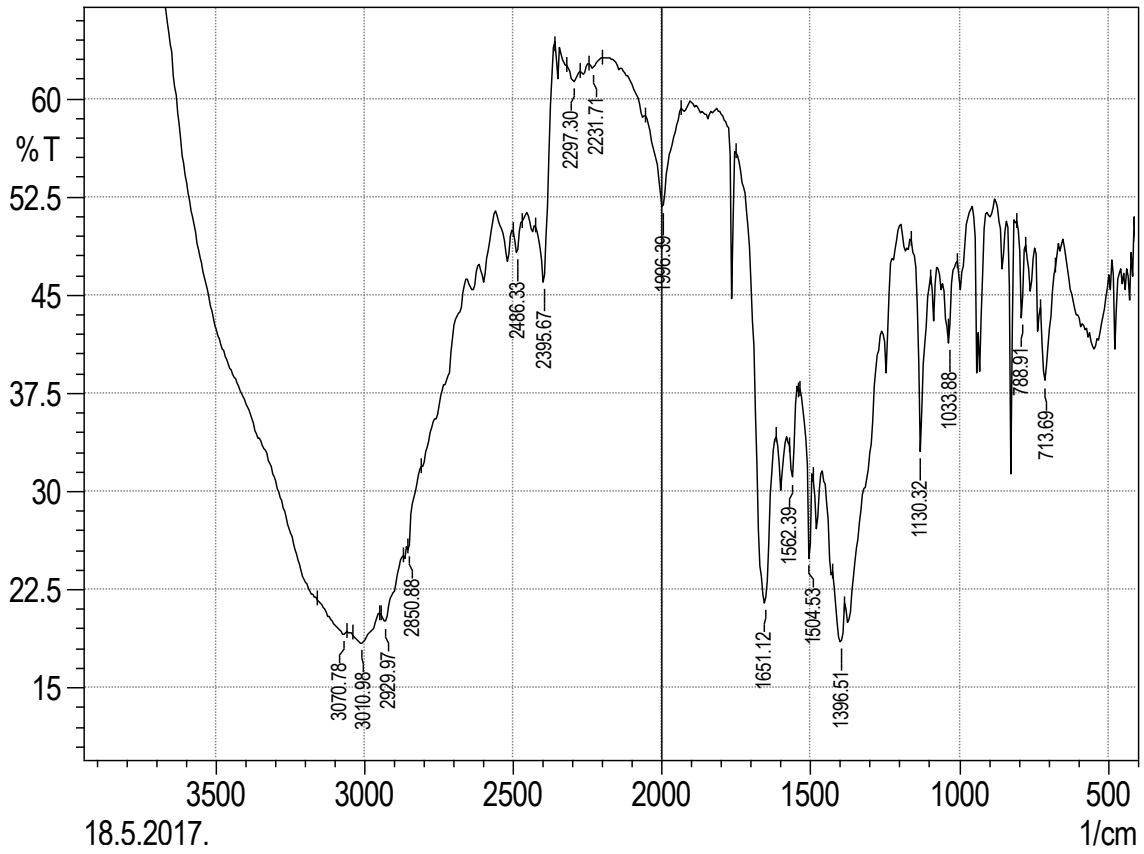
Široka vrpca pri rasponu u području 3070.78-2949.26 cm^{-1} prikazuje na prisustvo kristalne vode (antisimetrična i simetrična istezanja O-H skupine), s tom vrpcom je prikriveno antisimetrično i simetrično istezanje N-H skupine pri maksimumu 3070.78 i 3034.13 cm^{-1}. Vrpca pri maksimumu od 2949.26cm^{-1} ukazuje na prisustvo C-H skupina.

Srednje široka vrpca na području 1654.98 cm^{-1} i oštra vrpca pri 1763 cm^{-1} upućuje na postojanje C=O. Apsorpcijska vrpca pri 1398.44 cm^{-1} ukazuje na postojanje C-N skupine. Slaba istezanja pri 759.98 cm^{-1} i 696.33 cm^{-1} ukazuju na deformacijsku vibraciju (δ_{oop}) piridinskog prstena. Apsorpcijski vrhovi pri maksimumu 1508.38 cm^{-1} i 1473.66 cm^{-1} ukazuju na postojanje N-O skupine.

Tablica 5. Vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpci za $L1CrNO_3L2$-4

Asignacija	Područje / cm^{-1}
ν(O-H)	3070.78-2949.26
ν(N-H)	3070.78, 3034.13
ν(C-H)	2949.26
ν(C=O)	1654.98, 1763
ν(C-N)	1398.44
δ_{oop}(C-H)	759.98, 696.33
ν(N-O)	1508.33, 1473.66

4.1.4. Analiza IR spektra L1CrNO$_3$L2-5

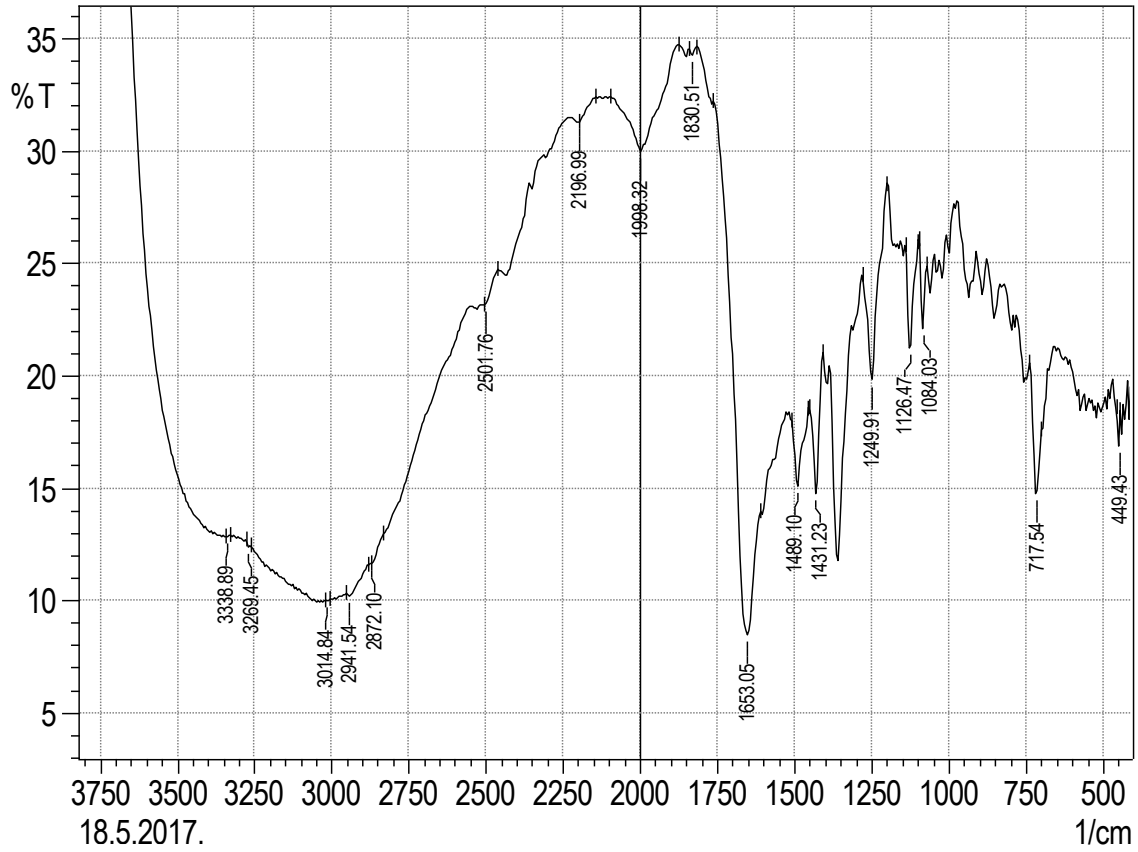


Područje pri rasponu od 3070.78 cm^{-1} do 2929.97 cm^{-1} ukazuje na prisustvo kristalne vode (antisimetrična i simetrična istezanja O-H skupine), tom vrpcom su prikrivena istezanja N-H skupine pri maksimumu od 3070.78 cm^{-1} i 3010.98 cm^{-1},a istezanja na području 2929.97 i 2850.88 cm^{-1} prikazuju prisustvo C-H skupina. Vrh vrpce pri apsorpciji od 1651.12 cm^{-1} ukazuje na prisustvo C=O, a apsorpcijski vrhovi pri 1396.51 cm^{-1} i 1504.53 cm^{-1} odgovaraju istezanju N-O. Dva oštra vrha pri apsorpciji od 1033.88 cm^{-1} i 1130.32 cm^{-1} ukazuju na postojanje C-N skupine. Deformacijska vibracija(δ_{oop}) piridinskog prstena je na području od 789.91 cm^{-1} i 713.69 cm^{-1}.

Tablica 6. Vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpci za $L1CrNO_3L2\text{-}5$

Asignacija	Područje / cm^{-1}
ν(O-H)	3070.78, 2929.97
ν(N-H)	3070.78, 3010.98
ν(C-H)	2929.97, 2850.88
ν(C=O)	1651.12
ν(N-O)	1504.53, 1396.51
ν(C-N)	1130.32, 1033.88
δ_{oop}(C-H)	789.91, 713.69

4.1.5. Analiza IR spektra spoja $L1CrCl_3L2\text{-}5$



Široka vrpca na području od 3338.89 cm^{-1} do 2872.10 cm^{-1} ukazuje na prisutnost kristalne vode (antisimetrična i simetrična vibracija istezanja O-H veze).

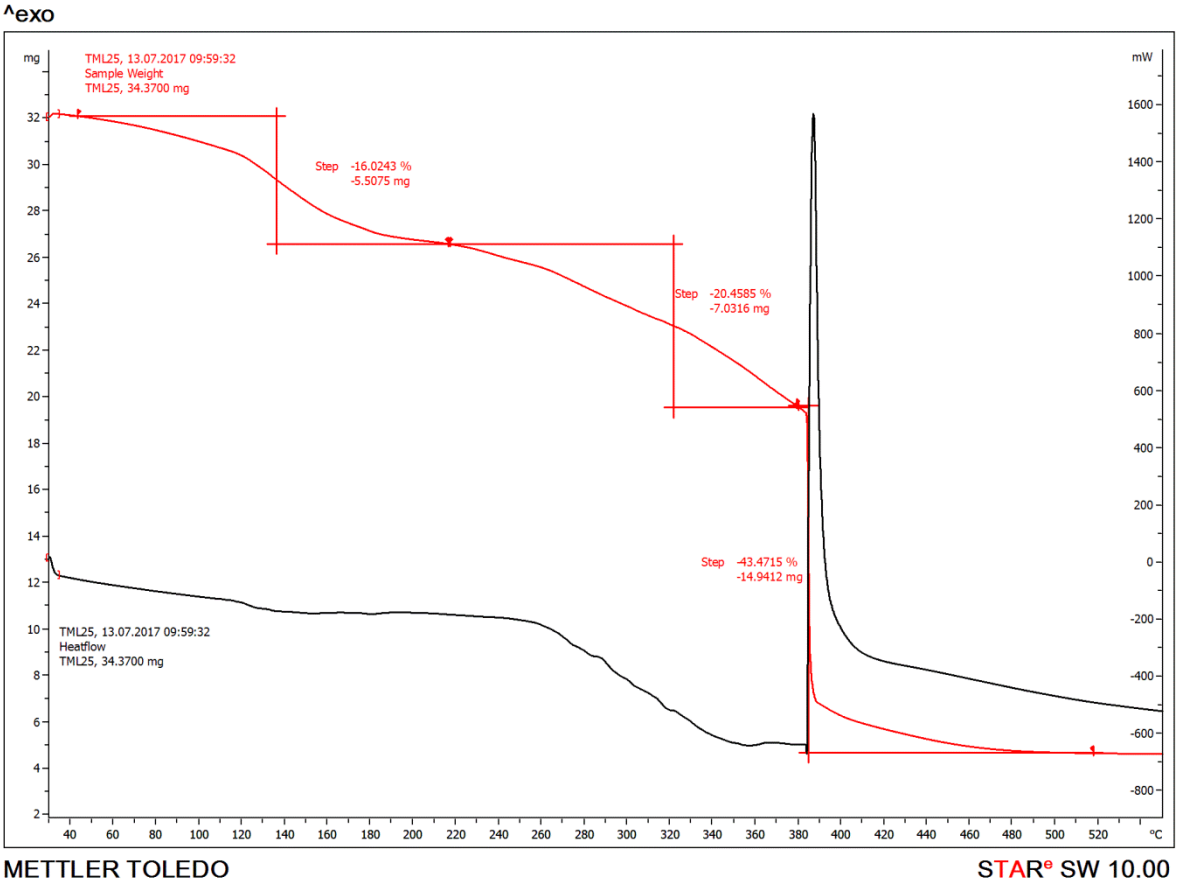
S tom vrpcom prekrivena su dva slaba istezanja N-H skupine sekundarnih amina pri 3269.45 cm^{-1} i 3338.89 cm^{-1}, a istezanje od 3014.84 cm^{-1} do 2872.10 cm^{-1} predstavlja istezanje C-H skupine.

Vrlo slabi pik na 2501.76 cm^{-1} ukazuje na prisustvo O-H skupine. Oštri vrh apsorpcijske vrpce pri 1653.05 cm^{-1} te dva apsorpcijska vrha od 1489.10 cm^{-1} i 1431.23 cm^{-1} opisuju istezanje C=O skupine. 1249.91 cm^{-1}, 1126.47 cm^{-1} i 1084.03 cm^{-1} su apsorpcijski maksimumi koji ukazuju na prisutnost N-H skupine primarnih amina. Pik pri 717.54 cm^{-1} ukazuje na karakterističnu deformacijsku vibraciju (δ_{oop}) piridinskog prstena.

Tablica 7. Vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpci za $L1CrCl_3L2$-5

Asignacija	Područje / cm^{-1}
ν(O-H)	3338.89-2872.10, 2501.76
ν(N-H)	33338.89-3269-45, 1249.91, 1126.47, 1084.03
ν(C-H)	3014.84-2872.10
ν(C=O)	1498.10, 1431.23
δ_{oop}(C-H)	717.54

4.2. Termogravimetrijska analiza spoja L1CrCl$_3$L2-5



Termogravimetrijska krivulja kompleksnog spoja L1CrCl3L25 prikazuje termički raspad u 3 koraka. U prvom koraku termičkog raspada pri temperaturi 140-320 ^oC prikazuje gubitak mase iznosi 5.5075 mg što iznosi 16% gubitka od početne mase uzorka. U drugom koraku pri temperaturi 320-380 ^oC ukazuje na gubitak 7.0316 mg mase, što je 20% od ukupne mase uzorka. U trećem koraku termičkog raspada pri temperaturi 380-520 ^oC je gubitak 14.9412 mg mase, gubitak 43% od ukupne mase uzorka. Pretpostavka je da je u ovim koracima došlo do gubitka liganda L2 i vode. U krajnjem koraku analize zaostaje masa metalnog oksida. Prema rezultatima termogravimetrijske analize izračunat je maseni udio kroma u spoju koji iznosi 13.71%.

5. Zaključak

Od 6 izvedenih sinteza kompleksnog spoja kroma (III) sa dvije vrste liganda, 4 sinteze su uspješnije izvedene tj. dobiveni su kristalni produkti. Za 3 spoja od 4 se kao metalna sol koristio kromov(III) nitrat nonahidrat, a za četvrti kompleksni spoj se koristio, kao metalna sol, kromov(III) klorid heksahidrat. Sva četiri spoja su ispitana IR spektroskopijom te su se analizirali njihovi spektri, moguće funkcionalne skupine u sintetiziranim kompleksnim spojevima. Kompleksni spoj u kojem je drugi ligand bio diaminoheksan ispitan je termogravimetrijskom metodom te je na temelju analize termogravimetrijske metode i računa pretpostavljena formula spoja ($[Cr(C_{14}H_9N_3O_4)_2]^+ \cdot Cl^- \cdot H_2NC_6H_{12}NH_2 \cdot 3H_2O$).

6. Literatura :

1. D. Grdenić, Molekuli i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005.

2. Robinson RA, Green RW. Some Physical Properties of Aqueous Picolinic Acid Solutions. J Phys Chem. 1961;65(6):1084.

3. Suzuki K, Yasuda M, Yamasaki K. Stability constants of picolinic and quinaldic acid chelates of bivalent metals. J Phys Chem. 1957;61:229–31.

4. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/picolinic_acid#section=MeSH-Pharmacological-Classification (21.08.2017.)

5. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3195224/ (21.08.2017.)

6. http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:46837 (24.08.2017.)

7. https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy (26.08.2017.)

8. https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory (26.08.2017.)

9. https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates (27.08.2017.)

10. https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A22/datastream/PDF/view (27.08.2017.)

11. http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/thermogravimetric-analysistga-2/ (01.09.2017.)

12. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

13. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cr/spojevi.html (06.09.2017.)

14. https://www.americanelements.com/chromium-iii-chloride-10025-73-7 (06.09.2017.)