

Elektrokemijska karakterizacija cinkovih kompleksa sa hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline

Iličić, Klara

Master's thesis / Diplomski 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:182:398229>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Klara Iličić

**Elektrokemijska karakterizacija cinkovih kompleksa s
hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline**

Diplomski rad

Osijek, 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Klara Iličić

**Elektrokemijska karakterizacija cinkovih kompleksa s
hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline**

Diplomski rad

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

Komentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Neposredna voditeljica: Tatjana Šafarik

Osijek, 2020.

*Ovaj rad prezentiran je na međunarodnom znanstveno-stručnom skupu „18th Ružička
Days TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY“.*

Zahvale

Veliko hvala mentorici doc. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović na pristanku za mentorstvo, prelijepoj suradnji, ugodnoj i radnoj atmosferi, uslužnosti, podršci, motivaciji, organiziranosti i stručnosti! Veliki je blagoslov imati mentoricu kao što ste Vi! Hvala Vam na svakoj kavi, toploj riječi, pozitivni i poklonjenom osmijehu! Moj ste uzor!

Od srca zahvaljujem komentoru doc. dr. sc. Tomislavu Baliću i neposrednoj voditeljici Tatjani Šafarik, asistentici, na susretljivosti, svim materijalima, korisnim savjetima i bezuvjetnoj pomoći prilikom izrade diplomskog rada!

Veliko hvala i doc. dr. sc. Elviri Kovač-Andrić na prenesenom znanju, ohrabrenju, motivaciji i zalaganju za studente s nastavničkog smjera. Hvala Vam što ste probudili nastavnike u nama! Iskreno se nadam da ćemo opravdati svoj nastavnički poziv i buduće naraštaje zaljubiti u kemiju kao što ste i Vi nas još na 1. godini preddiplomskog studija!

Posebnu zahvalnost iskazujem svojim roditeljima, mami Ljerki i tati Anti, sestrama Gabrijeli i Martini te bratu Lucijanu bez kojih danas ne bih bila ovo što jesam! Mama i tata, hvala vam što ste se odrekli svojih snova i želja kako bi mi omogućili sve potrebno tijekom cijeloga života, a posebno tijekom studija!

Najveće hvala upućujem mom suprugu Mati, mom osloncu, najboljem prijatelju, ramenu za plakanje i smijanje, mojoj ljubavi! Hvala ti, Mato, što si vjerovao u mene, što si me uvijek poticao na više i bolje, motivirao me, tješio, nasmijavao, što si molio za mene posebno u trenucima slabosti i obeshrabrenja! Lijepo je što postojiš i lijepo je postojati pored tebe!

I na kraju, zahvaljujem dragom Bogu na daru života i svim darovima kojima me svakodnevno obasipa, na svim dobrim ljudima i prijateljima koje mi je stavlja na put, svim usponima i padovima kojima me oblikuje i svim uslišanim molitvama! Svaki moj uspjeh Tvoj je! Hvala Ti što si učio sa mnom, otklanjao moje strahove, ohrabrivao me i razumio kada nitko nije! Želim Te i dalje proslavljati u svom životu i sve sposobnosti i stečeno znanje koristiti za širenje Tvoje ljubavi! Tako neka bude!

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA CINKOVIH KOMPLEKSA S HIDRAZIDNIM DERIVATIMA DIPIKOLINSKE KISELINE

Klara Iličić

Rad je izrađen na: Odjelu za kemiju

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

Sažetak

Glavni cilj ovog rada bio je provesti elektrokemijsku karakterizaciju dva cinkova kompleksa s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline (Zn_1L_1 i Zn_2L_2) u tri različita inertna elektrolita (KCl, KNO_3 i LiCl) s cikličkom i diferencijalnom pulsnom voltametrijom. Mjerenja su provedena pomoću potencioštata/galvanostata (PalmSens) pod nadzorom PStace 1.2. programskog paketa. Troelektrodni sustav sastojao se od radne elektrode od staklastog ugljika, referentne Ag/AgCl elektrode i protuelektrode od platinske žice. Prije svakog mjerenja, površina radne elektrode polirana je suspenzijom $\alpha-Al_2O_3$. Elektrokemijski sustav propuhivan je argonom visoke čistoće kako bi se izbjegla kontaminacija kisikom tijekom mjerenja. Ciklički voltamogrami ispitivanog cinkovog kompleksa Zn_1L_1 pokazali su jedan oksidacijski vrh i jedan redukcijski vrh u sva tri ispitivana elektrolita dok su za drugi cinkov kompleks Zn_2L_2 ciklički voltamogrami pokazali samo jedan oksidacijski vrh u sva tri ispitivana elektrolita. Strujni vrh povećavao se kod oba kompleksa s porastom brzine polarizacije. Vrijednost ΔE_p bila je mnogo veća od $57/z$ mV, što bi moglo ukazivati na ireverzibilni oksidacijski proces. Diferencijalni pulsni voltamogrami također su pokazivali jedan oksidacijski vrh za oba ispitivana cinkova kompleksa u sva tri inertna elektrolita. Oksidacijski vrh smanjivao se uzastopnim skeniranjima što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta oba ispitivana cinkova kompleksa na površinu elektrode od staklastog ugljika. Ovaj rad također sadrži dio s nastavnim metodama na srednjoškolskoj razini koji uključuje pripremu za nastavnu jedinicu "Elektrodni potencijal i galvanski članci", odgovarajuće radne listiće i njihova rješenja.

Diplomski rad obuhvaća: 64 stranice, 56 slika, 1 tablicu, 64 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: hidrazid dipikolinske kiseline / metalni kompleksi / voltometrija

Rad je prihvaćen:

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. Doc. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić
2. Doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović
3. Doc. dr. sc. Tomislav Balić

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

**ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ZINC COMPLEXES WITH DIPICOLINIC ACID
HYDRAZIDE DERIVATIVES**

Klara Iličić

Thesis completed at: Department of Chemistry
Supervisor: Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović

Abstract

The main goal of this thesis was to perform electrochemical characterization of two zinc complexes (Zn_1L_1 and Zn_2L_2) with dipicolinic acid hydrazide derivatives in three different inert electrolytes (KCl, KNO_3 and LiCl) with cyclic and differential pulse voltammetry. The measurements were performed using potentiostat/galvanostat (PalmSens) controlled by PSTrace 1.2. software package. The three electrode system consisted of a glassy carbon working electrode, Ag/AgCl reference electrode and a platinum wire counter electrode. Before each measurement, the working electrode surface was polished with $\alpha-Al_2O_3$ suspension. The electrochemical system was purged with purified argon to avoid oxygen contamination during measurements. Cyclic voltammograms of studied zinc complex Zn_1L_1 showed one oxidation and one reduction peak in all three investigated electrolytes while for the second zinc complex Zn_2L_2 cyclic voltammograms showed only one oxidation peak in all three investigated electrolytes. Peak current increased for both complex with the increase of scan rate. ΔE_p value was much higher than $57/z$ mV, which could indicate an irreversible oxidation process. Differential pulse voltammograms also revealed one oxidation peak for both investigated zinc complexes in all three inert electrolytes. The oxidation peak decreased with successive scans which confirmed adsorption of the oxidation product of both investigated zinc complexes on the surface of the glassy carbon electrode. This thesis also contains a part with teaching methods on high school level which includes preparation for lesson " Electrode potential and galvanic cells ", corresponding working papers and their solutions.

Thesis includes: 64 pages, 56 figures, 1 table, 64 references

Original in: Croatian

Keywords: dipicolinic acid hydrazide / metal complexes / voltammetry

Thesis accepted:

Reviewers:

1. Assist. Prof. Elvira Kovač-Andrić
2. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović
3. Assist. Prof. Tomislav Balić

Thesis deposited: Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, Osijek

Sadržaj

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Općenito o cinku	2
2.1.1. Primjena	2
2.1.2. Biološka važnost cinka	3
2.2. Svojstva dipikolinske kiseline	4
2.2.1. Derivati dipikolinske kiseline	7
2.2.2. Koordinacijska kemija DPA	8
2.3. Kompleksi metala s dipikolinskom kiselinom	9
2.3.1. Kompleks kobalta i DPA	9
2.3.2. Kompleks vanadija i DPA	10
2.3.3. Kompleks mangana i DPA	10
2.3.4. Kompleks titanija i DPA.....	11
2.3.5. Kompleks platine i DPA	11
2.3.6. Kompleks bizmuta i DPA.....	11
2.3.7. Kompleks cinka i DPA.....	12
2.4. Hidrazidi	13
2.4.1. Hidrazidni derivati dipikolinske kiseline.....	14
2.5. Cinkovi kompleksi s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline	15
2.5.1. Kompleksni spoj Zn_1L_1	15
2.5.2. Kompleksni spoj Zn_2L_2	16
2.6. Teorijska osnova korištenih elektrokemijskih metoda	17
2.6.1. Voltometrija.....	17
2.6.1.1. Ciklička voltometrija (CV).....	20
2.6.1.2. Diferencijalna pulsna voltometrija (DPV)	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Materijali	23
3.1.1. Korištene kemikalije i priprema otopina.....	23
3.1.2. Elektrokemijski sustav	24
3.2. Metode i optimalni uvjeti mjerenja	26
3.2.1. Ciklička voltometrija	26
3.2.2. Diferencijalna pulsna voltometrija	27
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Ciklička voltometrija	28

4.1.1. Kompleks Zn_1L_1	28
4.1.1.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl	28
4.1.1.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3	30
4.1.1.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl	32
4.1.1.4. Usporedba rezultata cikličke voltametrije Zn_1L_1 kompleksa u sva tri inertna elektrolita	35
4.1.2. Kompleks Zn_2L_2	36
4.1.2.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl	36
4.1.2.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3	38
4.1.2.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl	40
4.1.2.4. Usporedba rezultata cikličke voltametrije Zn_2L_2 kompleksa u sva tri inertna elektrolita	42
4.2. Diferencijalna pulsna voltametrija	43
4.2.1. Kompleks Zn_1L_1	43
4.2.1.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl	43
4.2.1.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3	44
4.2.1.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl	45
4.2.1.4. Usporedba rezultata diferencijalne pulsne voltametrije Zn_1L_1 kompleksa u sva tri inertna elektrolita	46
4.2.2. Kompleks Zn_2L_2	47
4.2.2.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl	47
4.2.2.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3	48
4.2.2.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl	49
4.2.2.4. Usporedba rezultata diferencijalne pulsne voltametrije Zn_2L_2 kompleksa u sva tri inertna elektrolita	50
5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE	
„Elektrodni potencijal i galvanski članci“	51
6. ZAKLJUČAK	60
7. LITERATURA	61

1. UVOD

Poznato je da se hidrazidi dipikolinske kiseline koriste kao farmakološki aktivni spojevi s obzirom da posjeduju zanimljiva biološka djelovanja kao što su protuupalno, antibakterijsko, antivirusno i antitumorsko djelovanje [1]. Zahvaljujući velikom broju potencijalnih donorskih atoma koji na različite načine mogu koordinirati centralne ione metala, hidrazidi dipikolinske kiseline pogodni su za pripremu kompleksa prijelaznih metala sa zanimljivim biološkim svojstvima. Prethodna istraživanja pokazala su da cinkovi kompleksi s dipikolinskom kiselinom pokazuju učinkovitu inzulin-mimetičku aktivnost [2].

Cilj ovog diplomskog rada bio je dvjema elektrokemijskim metodama (cikličkom voltametrijom i diferencijalnom pulsnom voltametrijom) ispitati utjecaj brzine polarizacije elektrode i vrste inertnog elektrolita na oksido-redukcijska svojstva dvaju cinkovih kompleksnih spojeva s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline te istražiti moguću adsorpciju navedenih spojeva.

U literaturnom pregledu diplomskog rada opisana su svojstva cinka te je objašnjena njegova biološka važnost, opisana su svojstva dipikolinske kiseline i njezinih derivata, iz istraživačkih radova izdvojeno je nekoliko kompleksa metala s dipikolinskom kiselinom koji posjeduju zanimljiva farmakološka djelovanja, opisana su svojstva hidrazida i hidrazidnih derivata dipikolinske kiseline, navedena je priprava dvaju cinkovih kompleksa s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline te su teorijski objašnjene elektrokemijske metode kojima su se ispitivali spojevi od interesa. U eksperimentalnom dijelu opisani su materijali i metode korišteni za provedbu mjerenja te su također navedeni i uvjeti mjerenja. Nakon eksperimentalnog dijela slijede dobiveni rezultati mjerenja s pojašnjenjima dok se metodički dio diplomskog rada odnosi na obradu nastavne jedinice „*Elektrodni potencijal i galvanski članci*“ koja je tematski povezana s diplomskim radom.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Općenito o cinku

Cink, kemijski simbol Zn, je element 12. skupine periodnog sustava elemenata atomskog broja 30 i relativne atomske mase 65,39 koji se u prirodi ne može pronaći u elementarnom stanju, nego se najčešće dobiva iz sulfidnih i karbonatnih ruda kao što su sfalerit (ZnS) i smitsonit ($ZnCO_3$) te iz industrijski cinčanih otpadaka. Prijelazni je metal sjajne, plavkastobijele boje, krhak i lomljiv pri sobnoj temperaturi. Na temperaturi između $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ omekša i postane rastezljiv što mu omogućava široku primjenu u industriji jer se lako kuje i valja u tanke ploče te izvlači u žice. Iznad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ postaje ponovo krhak i mrvlji se u prah. Prilično je stabilan na zraku zbog prevlačenja zaštitnim slojem oksida ili karbonata čime se štiti od daljnje oksidacije te biva otporniji na vlagu, neutralne i slabo lužnate otopine. Dobar je vodič električne struje, kemijski djeluje kao kiselina ili baza ovisno o mediju u kojem se nalazi te stvara soli s obzirom da je topljiv u kiselinama i lužinama. Nije toksičan, zapaljiv je i djeluje nadražujuće u doticaju s kožom. Spojevi s cinkom uglavnom nisu toksični, no poznato je nekoliko cinkovih soli s kancerogenim učinkom. Pojavljuje se u dva uobičajena oksidacijska stanja, Zn (0) i Zn (+2).

2.1.1. Primjena

Cink (Slika 1), zahvaljujući izvanrednim svojstvima, ima široku primjenu u različitim granama industrije - od metalurške pa sve do farmaceutske industrije. Po raznovrsnosti upotrebe stoji na prvom mjestu među obojenim metalima, a po proizvedenim količinama na svijetu zastupa treće mjesto odmah iza aluminija i bakra [3]. Najviše se primjenjuje za izradu limova, cijevi, žica, dijelova motornih vozila, strojeva, kućanskih aparata, baterija, za zaštitu metala od korozije, izlučivanje drugih metala iz otopina, legiranje bakra i aluminija, proizvodnju pigmenata, izradu krovniha cijevi i ploča za pokrivanje zgrada, izradu ambalaže i igračaka, u pirotehnici, itd.



Slika 1. Granule cinka.

2.1.2. Biološka važnost cinka

Cink je esencijalan mikroelement ljudi, životinja, biljaka i mikroorganizama te je uključen u brojne aspekte staničnog metabolizma. Tijelo odraslih sadrži oko 2 - 3 g cinka koji je rasprostranjen po organima, tkivima, kostima, tjelesnim tekućinama i stanicama. Bitan je za mnoge fiziološke funkcije te ima značajnu ulogu u velikom broju enzimskih djelovanja u živim sustavima. Procjene bioinformatike govore da 10% ljudskog proteoma sadrži mjesta koja vežu cink što ga čini jednim od važnijih elemenata u tragovima u ljudskoj prehrani i načinu života, a njegov nedostatak može ozbiljno utjecati na homeostazu biološkog sustava [4]. Poznato je da je hrana s visokim udjelom bjelanjčevina također bogata cinkom, dok je udio cinka znatno niži kod hrane koja uglavnom sadrži ugljikohidrate [5]. Zbog svega navedenog, cink se već dugo koristi kao terapijsko sredstvo protiv raznih bolesti. Terapija cinkom pokazala je korisne učinke kod gastrointestinalnih tegoba, bolesti jetre, bakterijskih i mikrobnih bolesti pa čak i dijabetesa.

Nowak i suradnici proučavali su učinak cinka na prikladnom modelu glodavaca te su uočili da ima djelovanje poput antidepresiva jer pojačava gensku ekspresiju moždanog neurotrofičnog čimbenika (BDNF) u hipokampusu koji je, između ostalog, odgovoran za cirkulaciju signalnih „molekula sreće“ (dopamina i serotonina) [6].

Smanjena razina cinka u krvi primijećena je kod oboljelih od Alzheimerove i Parkinsonove bolesti [7]. Kod Alzheimerove bolesti tijelo ne može učinkovito metabolizirati cink što dovodi do patološkog katabolizma prekursora amiloidnog proteina uzrokujući cerebralnu β -A4 amiloidozu [4]. Interakcije bakra i cinka s neokortikalnim β -amiloidom pokazale su terapijski učinak za prevenciju i liječenje Alzheimerove bolesti [8].

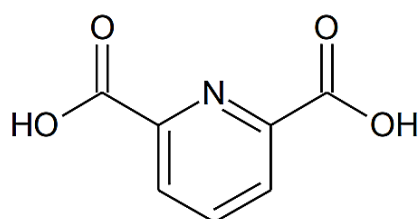
Nedostatak cinka, bakra i magnezija tijekom trudnoće povezan je s različitim reproduktivnim stanjima poput neplodnosti, gubitka trudnoće, urođenih anomalija, hipertenzije uzrokovane trudnoćom, abrupcije posteljice, preranog puknuća membrane i male težine novorođenčeta [9]. Provedeno je istraživanje o oralnoj primjeni cinkovog aspartata u trudnoći te su dobiveni potvrdni rezultati o preventivnoj učinkovitosti tog suplementa u smanjenju komplikacija kod majki i novorođenčeta [10]. Nedostatak cinka također je povezan i s otežanim i usporenim zacjeljivanjem rana te se pokazao od presudne važnosti kod cijeljenja čira na želucu, naročito u ranoj fazi [11].

Cink je, između ostalog, vrlo važan u sintezi, skladištenju i izlučivanju inzulina, kao i za održavanje konformacijske strukture inzulina u heksamernom obliku. Svako smanjenje

razine cinka može utjecati na sposobnost lučenja inzulina u gušterači što je karakteristično za dijabetes tipa 2 [4].

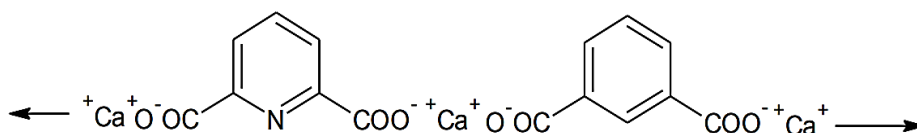
2.2. Svojstva dipikolinske kiseline

Dipikolinska kiselina, u nastavku DPA, piridinski je derivat, odnosno derivat pikolinske kiseline što objašnjava njezin trivijalni naziv. Sastoji se od piridinskog prstena supstituiranog s dvije karboksilne skupine u pozicijama 2 i 6 zbog čega sustavni naziv spoja glasi piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (Slika 2), a njezina molarna masa iznosi $167,119 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ubraja se među jake organske kiseline, topljiva je u metanolu i dimetil-sulfoksidu, a slabo topljiva u vodi [12]. Pri sobnoj temperaturi je krutina bijele boje s temperaturom tališta između $248 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$. U odnosu na jednostavnije piridinske derivate, DPA spada među najmanje hlapljive, najbrže razgradive te najmanje adsorbirajuće u tlu [13].



Slika 2. Struktura DPA kemijske formule $C_7H_5NO_4$.

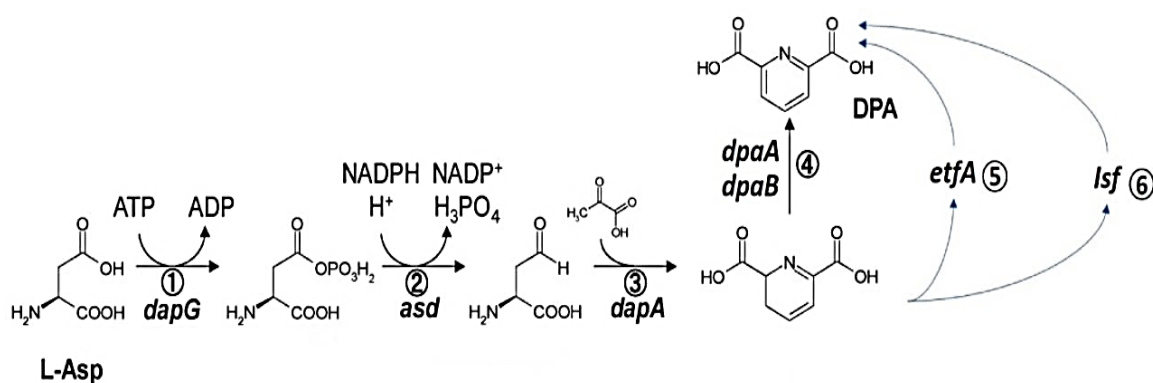
Dipikolinska kiselina kao sastavni dio žive materije nije bila poznata sve do 1936. godine kada je prvi put otkrivena u biološkom sustavu, a 1953. izolirana je iz spora aerobnih bakterija [14,15]. Daljnjim istraživanjima ustanovljeno je da je DPA amfoterni polarni metabolit kojeg proizvode mnoge bakterijske i gljivične vrste među kojima se ističu rodovi *Bacillales* i *Clostridiales* gdje DPA tvori kompleks s kalcijevim ionima (Slika 3) unutar jezgre njihovih endospora i sačinjava približno 5 - 14% suhe mase endospora [16,17].



Slika 3. Vežanjem kalcija na DPA nastaje kompleks kalcijev dipikolinat [18].

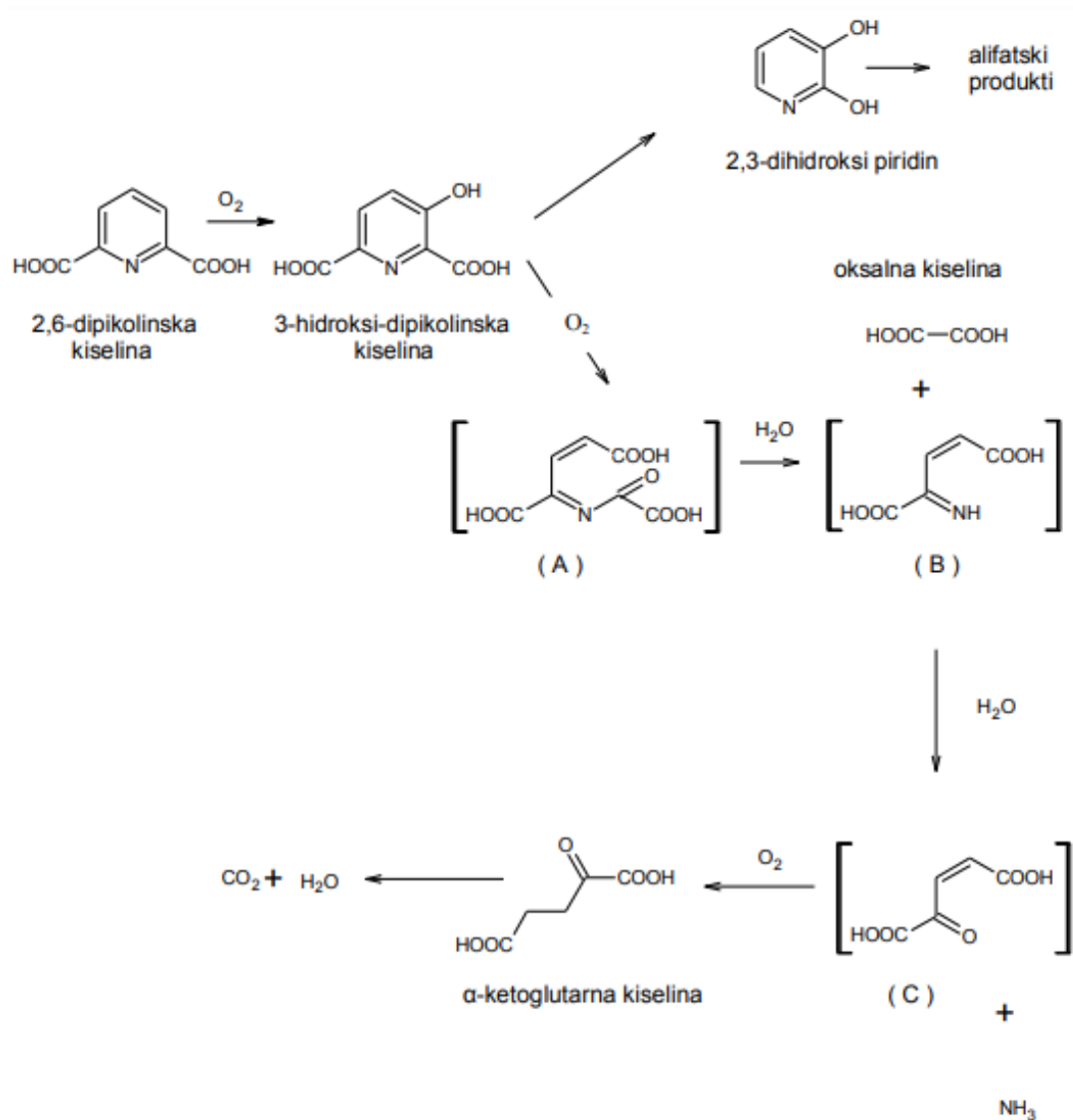
Upravo je kompleks kalcij-dipikolinske kiseline, prikazan na slici 3, zaslužan za otpornost spomenutih bakterijskih vrsta na UV zračenje i toplinu s obzirom da na sebe veže slobodne molekule vode uzrokujući tako dehidraciju spora čime se povećava toplinska otpornost makromolekula unutar jezgre [17,19]. Kompleks također štiti bakterijsku DNA od toplinske denaturacije umetanjem između nukleobaza čime se povećava stabilnost DNA [17,19].

Na slici 4 prikazan je biosintetski put DPA u bakteriji *Bacillus subtilis* kodiran s četiri operona: *dapG*, *asd*, *dapA* i *dpaAB*, gdje *dapG* kodira aspartat kinazu stvarajući L-4-aspartil fosfat iz L-aspartata što je ujedno i prvi korak biosintetske kaskade [20]. U drugom koraku *asd* kodira aspartat-semialdehid dehidrogenazu stvarajući L-aspartat 4-semialdehid. Za treći korak odgovorna je dihidrodipikolinat sintaza koja je kodirana s *dapA* stvarajući L-2,3-dihidrodipikolinat. Dipikolinat sintazu, odgovornu za proizvodnju DPA, u zadnjem koraku kodira *dpaAB*. Biosinteza dipikolinske kiseline preuzeta je od B. L. Gordona i suradnika.



Slika 4. Biosinteza dipikolinske kiseline u bakteriji *Bacillus subtilis* [17].

Poznato je da je DPA produkt oksidativne razgradnje vitamina, koenzima i alkaloida [21]. S obzirom da može stvarati jake vodikove veze, sudjeluje u prijenosu protona u kiselobaznim reakcijama u organizmu. DPA je vrlo rasprostranjena u prirodi zahvaljujući svojoj biorazgradivosti u aerobnom i anaerobnom okruženju. Istraživanja su pokazala da se DPA može brzo razgraditi čistim mikrobnim kulturama te da se također može razgraditi izlaganjem na sunčevoj svjetlosti [22]. Na slici 5 prikazana je razgradnja piridin-2,6-dikarboksilne kiseline u aerobnim i anaerobnim uvjetima. Označeni spojevi A, B i C su najvjerojatnije nestabilni te se zbog toga nisu mogli pronaći u istraživanom mediju [23].

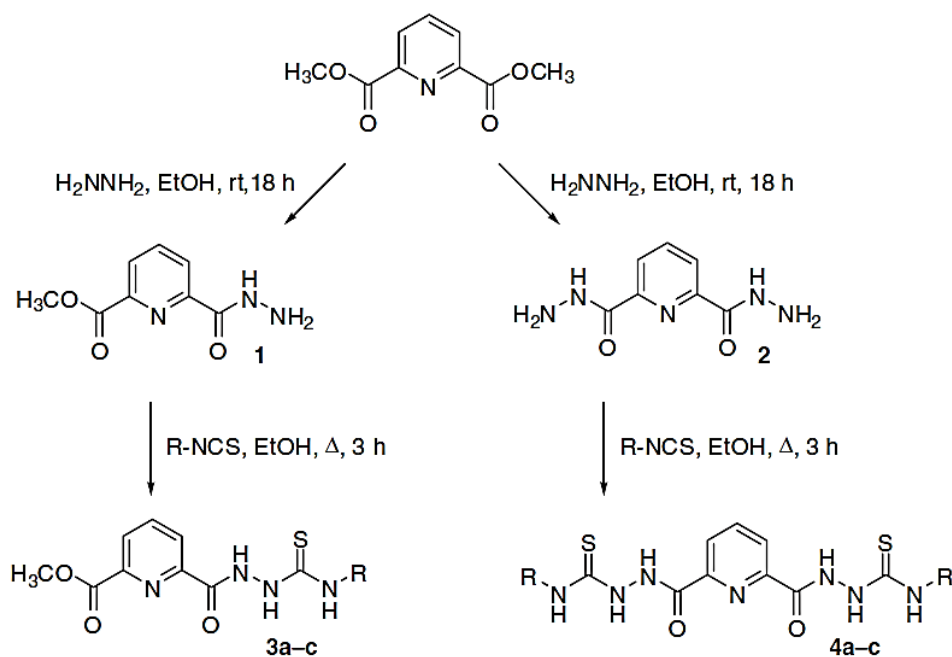


Slika 5. Razgradnja dipikolinske kiseline u aerobnim i anaerobnim uvjetima.

DPA se ističe vrlo zanimljivim svojstvima kao što su antimikrobno i antioksidacijsko djelovanje te ima sposobnost stabilizacije neobičnih oksidacijskih stanja pa se samim time koristi kao multifunkcionalno sredstvo za kozmetiku, antimikrobne proizvode, deterdžente i funkcionalne polimere [24]. Također je i antioksidans askorbinske kiseline, služi za sterilizaciju biljaka, inhibiciju enzima i odstranjivanje bakterija iz voda, a posebno je zanimljiva zbog formiranja stabilnih kelata s metalnim ionima koji pokazuju mnoštvo različitih bioloških aktivnosti poput antimikrobne, antifungalne, antikancerogene i antioksidativne aktivnosti [25,26]. U nastavku je opisana koordinacijska kemija dipikolinske kiseline budući da je ligand cinkovih kompleksa, koji su se elektrokemijski ispitivali u ovom diplomskom radu, sintetiziran iz dipikolinske kiseline.

2.2.1. Derivati dipikolinske kiseline

Strukturna kombinacija DPA s drugim heterocikličkim spojevima pokazala se kao izvrsno sredstvo za postizanje antimikrobne i antioksidacijske aktivnosti. Samo mala promjena u strukturi može imati veliki utjecaj na biološka djelovanja. Molnar i suradnici sintetizirali su derivate dipikolinske kiseline kombinirajući strukturu DPA s tiadiazolima, triazolima, tiazolidinonima i oksadiazolima te su ispitali njihova antimikrobna i antioksidacijska djelovanja [27]. Shema sinteze DPA derivata prikazana je na slici 6. Izvrsne rezultate antioksidacijskog djelovanja pokazali su tiosemikarbazidi **3b** (metil 6-(4-etiltiosemikarbazid-1-il-karbonil)piridin-2-karboksilat) i **3c** (metil 6-(4-feniltiosemikarbazid-1-il-karbonil)piridin-2-karboksilat), a tiosemikarbazid **3b** također je izvrsno antifungalno sredstvo [27]. Podaci prikupljeni tim istraživanjem upućuju na to da bi se tiosemikarbazidi u kombinaciji s DPA mogli koristiti kao jedinstvena antifungalna i antioksidacijska sredstva.



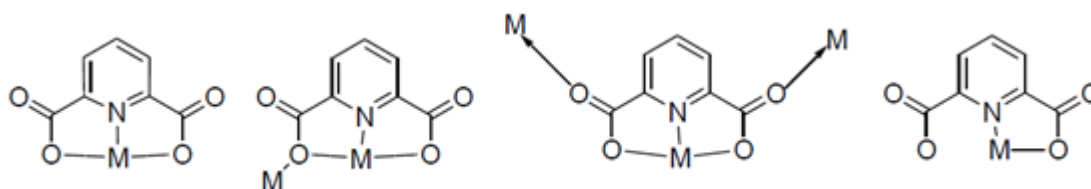
Slika 6. Sinteza derivata dipikolinske kiseline; **a:** $\text{R}=\text{Me}$, **b:** $\text{R}=\text{Et}$, **c:** $\text{R}=\text{Ph}$ [27].

2.2.2. Koordinacijska kemija DPA

Dipikolinska kiselina često se može pronaći kao građevni blok u koordinacijskoj i supramolekularnoj kemiji upravo iz razloga što je svestran, jak, dušik-kisik multimodalni donorski ligand, koji tvori stabilne komplekse s različitim metalnim ionima, ponekad u neobičnim oksidacijskim stanjima [28]. Takusagawa i suradnici su prvi definirali kristalnu strukturu dipikolinske kiseline 1973. g. Time su potvrdili molekulsku formulu DPA, njezinu molarnu masu kao i sastav atoma (C – 50,31%; H – 3,02%; N – 8,38%; i O – 38,29%) [29].

Dipikolinska kiselina zajedno sa svojim analogima formira mnoge intrigantne komplekse s ionima glavne skupine i većinom teških metala, a poželjan je ligand upravo zbog svoje amfofilne prirode i niske toksičnosti. Otkako je kao $dipic^{2-}$ ligand otkrivena u biološkom sustavu, koordinacijska kemija DPA počela se intenzivno istraživati. Poznato je da se DPA u neutralnim otopinama nalazi u potpuno deprotoniranom anionskom obliku ($dipic^{2-}$) te da kao takva tvori relativno stabilne komplekse. Međutim, anionski oblik s jednom deprotoniranom karboksilnom skupinom ($Hdipic^{-}$) i neutralni (H_2dipic) oblici DPA također mogu služiti kao ligandi [25]. DPA najčešće koordinira centralni atom s dušikom iz piridinskog prstena i dva karboksilatna kisika, odnosno najčešće je tridentatni ligand [30]. Nekoliko načina koordinacije DPA prikazani su na slici 7:

1. *O*-monodentantna H_2dipic
2. *O,N*-bidentantna $Hdipic^{-}$
3. *O,N,O*-tridentantna $H_2dipicH$, $Hdipic^{-}$, i $dipic^{2-}$
4. (*O,N*)*O*-bidentantna $dipic^{2-}$ premošćivanje;
5. (*O,N,O*)*O* i *O,N,i-O*-tridentantna $dipic^{2-}$ premošćivanje.



Slika 7. Različiti načini koordinacije dipikolinatnog aniona [31].

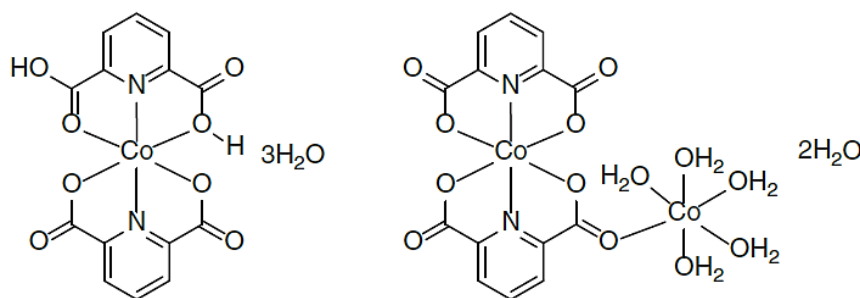
Velik interes za komplekse s DPA kao ligandom opravdan je iz nekoliko razloga uključujući primjenu u biokemiji, katalizi, izbjeljivanju, proizvodnji magnetskih materijala i tako dalje [32]. U posljednje vrijeme se sve više provode farmakološka ispitivanja metalnih

kompleksa s dipikolinskom kiselinom i njezinim derivatima s obzirom da pokazuju široku primjenu kao anorganski lijekovi [28]. U nastavku je iz istraživačkih radova izdvojeno nekoliko metalnih kompleksa s DPA koji pokazuju zanimljiva biološka svojstva i primjene.

2.3. Kompleksi metala s dipikolinskom kiselinom

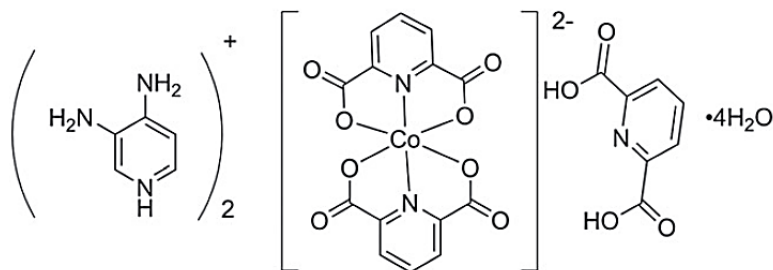
2.3.1. Kompleks kobalta i DPA

Yang i suradnici sintetizirali su kobaltove dipikolinatne komplekse s dva nova načina koordinacije: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dipic})(\text{dipic})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **I** i $[\text{Co}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **II**. Istraživanje je pokazalo visoku stabilnost Co(III) kompleksa, dok Co(II) kompleksi podilaze pH ovisnoj razmjeni liganda u prisutnosti viška liganda. Također je otkriveno da je $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^{2-}$ anion djelotvoran u smanjenju dijabetične hiperlipidemije primjenom oralnih vodenih otopina na štakorima sa STZ (intraperitonealnom injekcijom streptozotocina) induciranim dijabetesom [33].



Slika 8. Kobaltovi dipikolinatni kompleksi I i II [28].

U istraživanju Azadbakhta i suradnika ispitana su antimikrobna djelovanja kompleksnog spoja (H_2dap) $[\text{Co}(\text{dipic})_2] \cdot \text{H}_2\text{dipic} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ protiv sljedećih bakterijskih vrsta: *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginos*. Screening podaci pokazali su da kobaltov kompleks s DPA pokazuje inhibitorne rezultate samo protiv bakterija *S. aureus*. To je otkriće bilo od velikog interesa jer je oprečno činjenici da DPA ligand pokazuje antimikrobna svojstva prema širokom spektru bakterija. Međutim, daljnja istraživanja potvrdila su da kompleksi koji sadrže DPA ipak pokazuju raznoliku otpornost na rast bakterija iz čega se može zaključiti da antimikrobno djelovanje ovisi o cjelokupnoj strukturi ispitivanih spojeva, a ne toliko o samom ligandu s karakterističnim antimikrobnim djelovanjem [28].



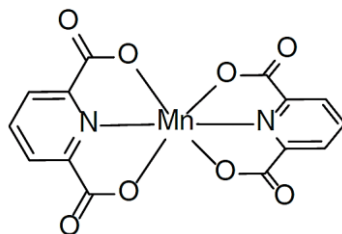
Slika 9. (H_2dap) $[Co(dipic)_2] \cdot H_2dapic \cdot 4H_2O$ kompleks gdje je **dap** 3,4-diaminopiridin [28].

2.3.2. Kompleks vanadija i DPA

Poznato je da oralna primjena vanadijevih spojeva, kao i kompleksa drugih metala poput kobalta ili cinka, pokazuje fiziološko djelovanje slično inzulinu, odnosno da ublažava simptome dijabetesa. No, brojni čimbenici ograničavaju potencijalnu primjenu vanadijevih spojeva kao lijekova. Zbog slabe apsorpcije vanadija, potrebne su veće doze kako bi se dostigla terapijski korisna razina, a djelotvorne doze često dosežu gotovo toksične razine [34]. Crans i suradnici su 2003. godine objavili novosintetizirane vanadijeve komplekse sa svojstvima sličnim inzulinu koji su bili povezani s (dipikolat)dioksovanadijevim(V) kompleksom. Otkriveno je da je oralna primjena $[VO_2(dipic-OH)]^-$ kompleksa učinkovita u snižavanju dijabetične hiperglikemije i hiperlipidemije kod štakora sa STZ-induciranim dijabetesom [35].

2.3.3. Kompleks mangana i DPA

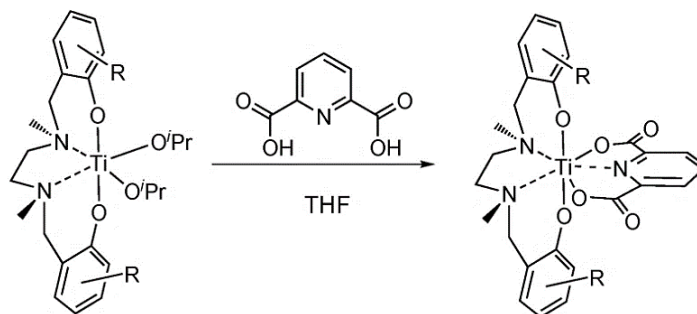
Manganov kompleks, $[Mn(dipic)_2] \cdot 6H_2O$, testiran je na antimikrobno djelovanje. Kompleks je *in vitro* ispitan primjenom agar dilucijske metode te je zaključeno da je vrlo učinkovit protiv gram-pozitivnih bakterija i gljivica, a neefikasan protiv gram-negativnih bakterija [36].



Slika 10. Manganov kompleks s DPA, $[Mn(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ [28].

2.3.4. Kompleks titanija i DPA

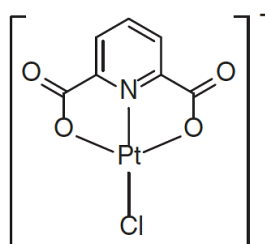
Immel i suradnici su u svom istraživanju provedenom na miševima ustanovili da titanijev kompleks stabiliziran s dipic²⁻ anionom pokazuje poboljšanu antitumorsku učinkovitost kod karcinoma grlića maternice [37]. Slika 11 pokazuje kelatnu stabilizaciju titanijevog(IV)-salan alkoksida s DPA.



Slika 11. Stabilizacija titanijevog(IV)-salan alkoksida s DPA [37].

2.3.5. Kompleks platine i DPA

Zbog velikog uspjeha cisplatina kao kemoterapijskog lijeka, provedena su brojna istraživanja na njegovim derivatima kako bi se pospješilo liječenje karcinoma uz minimalna oštećenja zdravih stanica. Kompleks $[Pt(dipic)Cl]^-$ testiran je na stanicama karcinoma dojke, pluća i centralnog živčanog sustava te je zabilježena inhibicija rasta svih triju staničnih kultura. Međutim, pokazalo se da je učinkovitost kompleksa ipak manja od učinkovitosti cisplatina [38].



Slika 12. $[Pt(dipic)Cl]^-$ kompleks [28].

2.3.6. Kompleks bizmuta i DPA

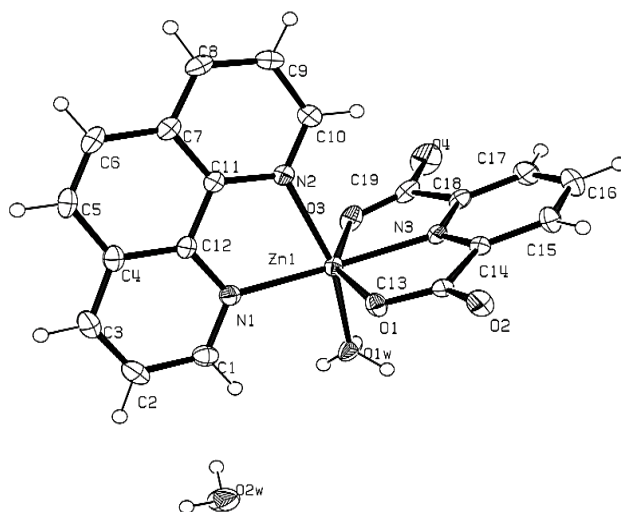
Vežanje kiselog Bi(III) iona s ligandima koji imaju N-O donorske atome dovelo je do širokog izbora farmaceutski aktivnih kompleksa za liječenje raznih gastrointestinalnih poremećaja, a derivati dipikolinske kiseline pokazali su se pogodnima budući da su relativno stabilni u vodenom okruženju i topljivi u blago kiselim uvjetima [28].

2.3.7. Kompleks cinka i DPA

Nakon prve potvrde inzulini-mimetičkog učinka cinkovog klorida kod dijabetičnih štakora, u posljednjih nekoliko godina sve se više razvijaju i proučavaju antidijabetički Zn(II) kompleksi zbog male toksičnosti i velike biorasploživosti cinka kao esencijalnog metalnog iona iako je učinkovitost Zn(II) kompleksa manja u odnosu na oksovanadijeve(IV) komplekse [39]. Glavna prednost Zn(II) kompleksa u odnosu na inzulini je ta što se mogu uzimati oralno. Kompleksne strukture pružaju odgovarajuću lipofilnost što je preduvjet za učinkovito prodiranje kroz biomembrane te je na taj način poboljšana gastrointestinalna apsorpcija u odnosu na cinkove anorganske soli [40].

E. A. Enyedy i suradnici su pH potenciometrijskim i spektroskopskim metodama proučavali inzulini-mimetičke Zn(II) komplekse s bidentatnim ligandima i s tridentatnom DPA u prisutnosti reduciranog L-glutaciona (GSH) i adozin 5'-trifosfata (ATP). Rezultati su pokazali da cinkov kompleks s DPA pokazuje pojačanu aktivnost mitohondrijske dehidrogenaze s povećanjem koncentracije u odnosu na druge Zn(II) komplekse zahvaljujući manje toksičnom učinku na proučavanim Mono Mac staničnim kulturama [39].

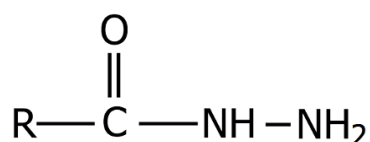
Chin i suradnici sintetizirali su i okarakterizirali nove Zn(II) komplekse s 1,10-fenantrolinom kao glavnim ligandom i s DPA ili L-treoninom kao pomoćnim ligandom. Otkriveno je da oba kompleksa inhibiraju topoizomerazu I i imaju bolju antikancerogenu aktivnost od cisplatina kod staničnih kultura nazofaringealnog karcinoma HK1 i HONE-1 s koncentracijama koje uzrokuju 50%-tnu inhibiciju stanične proliferacije u niskom mikromolarnom rasponu [41]. Također je otkriveno da oba kompleksa mogu izazvati apoptozu [41].



Slika 13. Koordinacijsko okruženje kompleksa $[Zn(phen)(dipico)(H_2O)] \cdot H_2O$ [31].

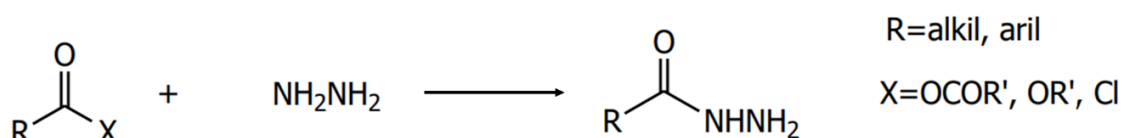
2.4. Hidrazidi

Hidrazidi su vrsta organskih spojeva koje karakterizira N-N kovalentna veza s četiri supstituenta od kojih je najmanje jedan acilna skupina dok su ostali najčešće vodici. Zbog svoje specifične strukture pripadaju derivatima karboksilnih kiselina jednako kao i derivatima hidrazina (NH_2NH_2). Karakteristična funkcionalna skupina hidrazida je $\text{C}(=\text{O})\text{NRNR}_2$, a opća struktura prikazana je na slici 14.



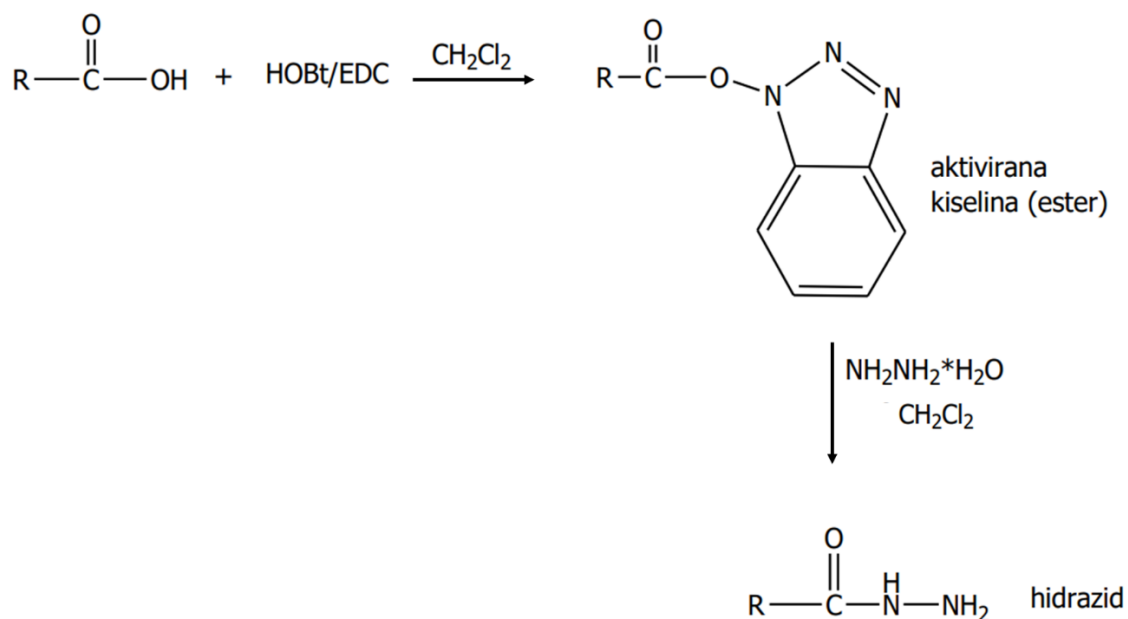
Slika 14. Opća struktura hidrazida; R predstavlja neki organski supstituent.

Hidrazidi nastaju reakcijom hidrazina s derivatima karboksilnih kiselina od kojih se najčešće koriste esteri, anhidridi i kiselinski halogenidi. Mogu se pripremiti aktivacijom karboksilne kiseline s 1-hidroksibenzotriazolom (HOBt) i 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimid hidrokloridom (EDC) gdje dobiveni ester reagira s hidrazin hidratom pri čemu nastaje hidrazidni produkt. Reakcije dobivanja hidrazida prikazane su na slikama 15 i 16. Mogu biti alifatski i aromatski, mono- i diacil- hidrazidi ovisno o strukturi derivata karboksilne kiseline. Nadalje, klasificiraju se još prema atomu vezanom na kisik pa se dijele na karbohidrazide ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{NH}_2$), sulfonhidrazide ($\text{R}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-\text{NH}_2$) i fosfonik dihidrazide ($\text{R}-\text{P}(=\text{O})(-\text{NH}-\text{NH}_2)_2$) [42].



Slika 15. Reakcija dobivanja hidrazida iz derivata karboksilnih kiselina i hidrazina [43].

Budući da su vrlo reaktivni, hidrazidi su važni polazni materijali i međuproducti u sintezama određenih amina, aldehida i heterocikličkih spojeva koje je inače teško sintetizirati [44]. Mnogi hidrazidi, posebno modificirani hidrazidi aromatskih karboksilnih kiselina, zainteresirali su mnoge znanstvenike jer posjeduju zanimljiva biološka djelovanja kao što su antikonvulzivno, antidepresivno, protuupalno, antimalarijsko, antimikobakterijsko, antitumorsko, antivirusno i antimikrobno djelovanje [43,44].



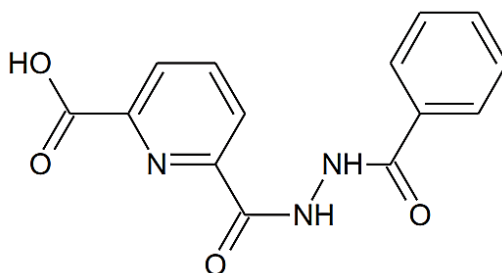
Slika 16. Dobivanje hidrazida aktivacijom karboksilne kiseline [43].

Upravo su iznimna biološka djelovanja zaslužna za široku primjenu hidrazida i njegovih derivata, primjerice hidrazona. Koriste se u proizvodnji polimera, ljepila, kao herbicidi, antibakterijski agensi, bojila, lijekovi, itd. [43]. Hidrazid izonikotinske kiseline, izoniazid, poznat je antituberkulotik s obzirom da pri niskim koncentracijama djeluje bakteriostatski i baktericidno. U organskoj kemiji i prehrambenoj industriji hidrazidi se koriste za identificiranje karboksilnih kiselina i otkrivanje karbonilnih spojeva koji tvore acilhidraksone [44,45].

2.4.1. Hidrazidni derivati dipikolinske kiseline

Hidrazidni derivati DPA imaju velik broj potencijalnih donorskih atoma koji na različite načine mogu koordinirati centralne ione metala [46]. Ovisno o pripravi i uvjetima kristalizacije, mogu biti mono- ili bis- supstituirani. Cinkovi kompleksni spojevi, čija je elektrokemijska karakterizacija opisana u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada, koordinirani su ligandom koji pripada monosupstituiranim hidrazidnim derivatima DPA. Ligand **H₂L**, 6-*{[2-(fenilkarbonil)hidrazino]karbonil}piridin-2-karboksilna kiselina*, je pripremljen sintezom u više koraka iz dipikolinske kiseline i metil- ili beznil-hidrazida [46], a njegova struktura prikazana je na slici 17. Iako je spoj potencijalni pentadentantni ligand, ovisno o konformaciji i donorskim mjestima, *N, N*- bidentantni način koordiniranja hidrazida je najčešći te tridentantni dikarboksilatpiridin *O, N, O*- ili *O, N, N*- [46].

Hidrazidni derivati DPA su odlični kandidati za pripremu kompleksa prijelaznih metala sa zanimljivim biološkim i fizikalnim svojstvima, no samo je nekoliko primjera strukturno okarakterizirano i pronađeno pretraživanjem Cambridgeove baze podataka: 14 kompleksa prijelaznih metala s hidrazidnim derivatima DPA gdje ligandi djeluju kao *N, N, N*- ili *O, N, N*- kelatori [46]. U CSD bazi podataka nisu pronađene strukture s ligandom **H₂L** ili bliskim analogima [46].



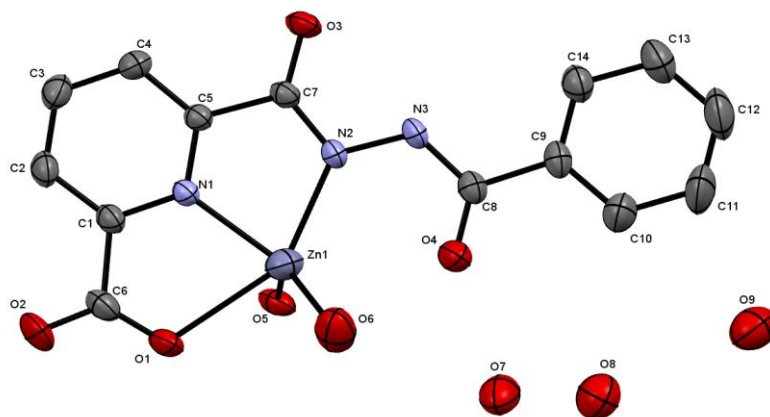
Slika 17. H₂L ligand, hidrazidni derivat dipikolinske kiseline [46].

2.5. Cinkovi kompleksi s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline

Cinkovi kompleksi **Zn₁L₁** i **Zn₂L₂** su novosintetizirani spojevi čija se svojstva tek ispituju, a eksperimentalni dio ovog rada usmjeren je na njihova elektrokemijska ispitivanja. U nastavku su navedene pripreme novosintetiziranih spojeva, objašnjene su i prikazane njihove strukture te su navedene njihove empirijske formule.

2.5.1. Kompleksni spoj **Zn₁L₁**

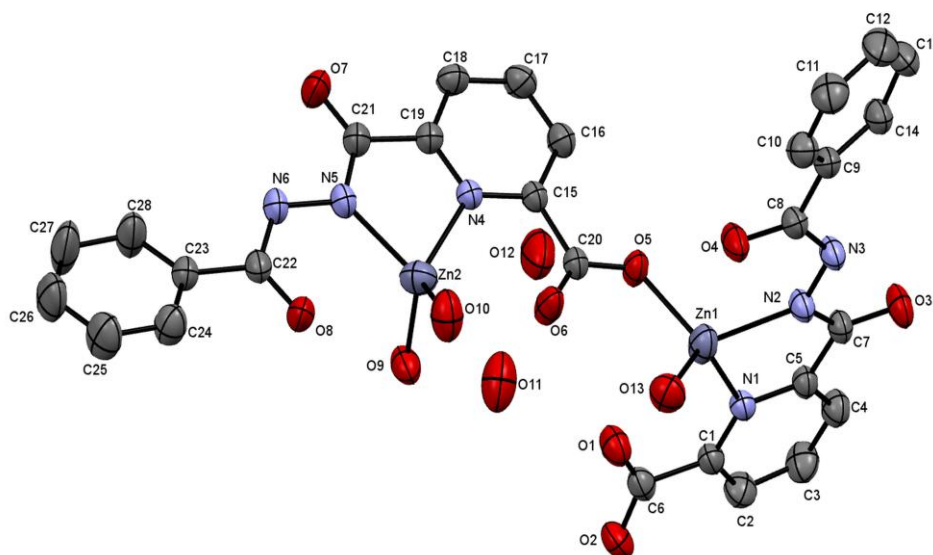
Spoj **Zn₁L₁** pripremljen je otapanjem 0,043 g prethodno pripremljenog liganda **H₂L** i 0,03 g Zn(CH₃COO)₂ x 2H₂O u 5 mL etanola. Nastaje žuta suspenzija koja se izbistri dodatkom 8 kapi 3M otopine amonijaka i miješanjem 30 min na magnetskoj miješalici. Stajanjem u digestoru nastaju žuti kristalići, a masa kristala je iznosila je 31,3 mg. Molekularna struktura kompleksa **Zn₁L₁** prikazana je na slici 18, a empirijska formula spoja je C₁₄H₁₉N₃O₉Zn. Spoj **Zn₁L₁** je monosupstituiran s obzirom da je na jedan centralni atom cinka vezan samo jedan ligand.



Slika 18. Cinkov kompleks Zn_1L_1 s hidrazidnim derivatom DPA.

2.5.2. Kompleksni spoj Zn_2L_2

Spoj Zn_2L_2 , empirijske formule $C_{28}H_{28}N_6O_{13}Zn_2$, pripremljen je otapanjem 0,029 g liganda H_2L i 0,044 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ u 5 mL etanola. Nastaje žuta suspenzija dodatkom 7 kapi 1 M otopine amonijaka i 2 kapi DMSO. Nakon miješanja na magnetskoj miješalici i stajanja u digestoru nastaju žuti kristalići, a masa kristala iznosila je 33,3 mg. Molekularna struktura kompleksa Zn_2L_2 prikazana je na slici 19. Spoj Zn_2L_2 je disupstituiran jer sadrži dva atoma cinka i dva liganda.



Slika 19. Cinkov kompleks Zn_2L_2 s hidrazidnim derivatom DPA.

2.6. Teorijska osnova korištenih elektrokemijskih metoda

Elektrokemija je grana fizikalne kemije koja proučava odnos između električnih parametara i prepoznatljivih kemijskih promjena pri čemu se električna energija smatra rezultatom određene kemijske promjene. Kao zasebna znanstvena disciplina, elektrokemija proučava procese u ionskim sustavima kao i elektrokemijske reakcije, odnosno reakcije koje se odvijaju na račun utroška električne energije ili služe kao izvor električne energije [47]. Elektrokemija također proučava zakonitosti po kojima kemijski i električni oblici energije prelaze jedan u drugi. Posljednjih godina s razvojem nanotehnologije, elektrokemija se sve više istražuje s obzirom da se pokazala interdisciplinarnom granom znanosti [48].

Osnovne pojave kojima se elektrokemija bavi su: elektrolitska disocijacija, promjene stanja na faznoj granici elektrode i otopine, elektrodni potencijal, struktura električnog dvostrukog sloja, električna provodnost otopina, elektrokapilarnost, polarizacija elektroda, elektrokinetičke pojave te elektrokemijski procesi na elektrodama koji obuhvaćaju elektrolizu, elektrokemijske izvore struje i koroziju metala [49].

Elektrokemija se naširoko primjenjuje u industriji jer se, primjerice, elektrolizom dobivaju ili pročišćuju mnogi metali, elektrokemijskim postupcima metali se zaštićuju od korozije ili se prevlače drugim metalima, a električni članci služe kao izvor električne energije [49]. U novije vrijeme elektrokemijska istraživanja usmjerena su na područje organske elektrokemijske sinteze, na utjecaj svjetlosti na elektrodne procese, a posebno na elektrokemijske pojave u biološkim sustavima [49].

Elektrokemija obuhvaća mnogobrojne elektroanalitičke metode kao što su potenciometrija, polarografija, voltometrija, elektrogravimetrija, kulometrija, konduktometrija i amperometrija. U ovom dijelu diplomskog rada obuhvaćena je teorijska osnova voltometrijskih metoda budući da su cinkovi kompleksi s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline Zn_1L_1 i Zn_2L_2 ispitani dvjema voltometrijskim tehnikama.

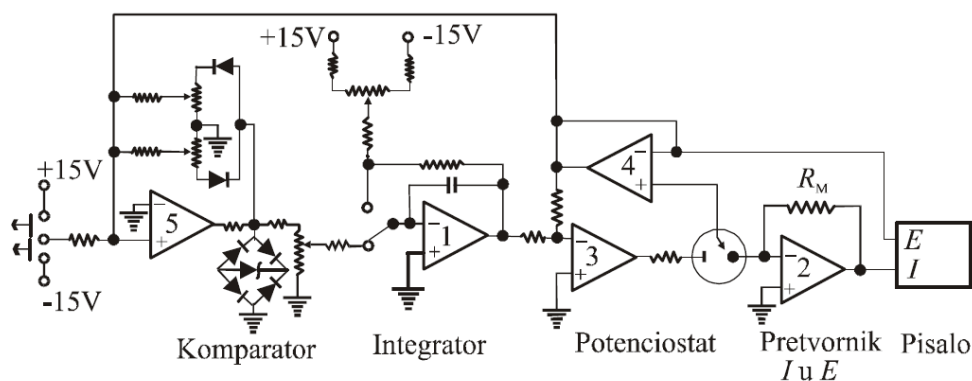
2.6.1. Voltometrija

Voltometrija je naziv za skup elektroanalitičkih metoda kod kojih se informacija o analitu dobiva mjerenjem jakosti struje (I) kao funkcije primijenjenog potencijala (E) pri uvjetima koji izazivaju polarizaciju radne elektrode. Mjerenje se obično izvodi potenciostatom, instrumentom koji može primijeniti promjenjive potencijale na radnu elektrodu u odnosu na referentnu elektrodu dok se mjeri struja koja teče kao rezultat elektrodne reakcije [50]. Ovisno o određenoj metodi, moguće je primijeniti redukcijske i/ili

oksidacijske potencijale. Također, različite voltametrijske metode uključuju i različite naponske profile [50]. Kod voltametrijskih metoda signal pobude je električni napon, a signal odziva je struja ćelije koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Signal pobude je funkcija vremena koja može biti linearna, stupnjevita, pravokutnovalna ili pulsna, a neke voltametrijske vrste koriste i superponirani izmjenični signal (AC-voltametrija). Potencijal se može mijenjati u jednom smjeru ili ciklički, te u jednom ili više ciklusa [51]. Voltamogram je grafički prikaz signala odziva u voltametriji koji je za svaku pojedinu voltametrijsku tehniku uvjetovan oblikom naponske pobude i brzinom promjene potencijala.

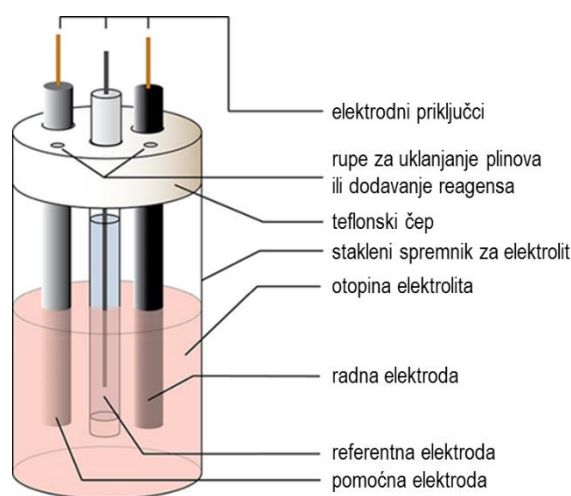
Povijesno, voltametrija se razvila iz polarografije koju je početkom 1920-ih godina otkrio čehoslovački kemičar Jaroslav Heyrovsky koji je 1959. godine nagrađen Nobelovom nagradom za otkriće i razvoj polarografije [52]. Voltametrijske metode pripadaju najčešće korištenim elektrokemijskim metodama jer omogućavaju mjerenje koncentracije analita od 10^{-9} mol/dm³ do 10^{-12} mol/dm³, a upotrebom mikroelektroda omogućeno je praćenje elektrodnih reakcija unutar vremenskih razdoblja reda veličine nanosekunda [51]. Voltametrijskim metodama proučavaju se procesi oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, adsorpcijski procesi na površinama te mehanizmi prijenosa elektrona na kemijski modificiranim površinama elektroda [53]. Upotreba voltametrijskih tehnika osnova je razumijevanja zakona koji se tiču nekoliko elektrokemijskih pojava te ima veliku važnost u nekoliko tehnoloških polja kao što su istraživanje materijala otpornih na koroziju (korozija je posljedica niza elektrokemijskih reakcija), istraživanje novih elektrodnih procesa u kemijskoj industriji (primjerice, milijun tona aluminija, klora i sode se proizvodi elektrokemijskim reakcijama) te proizvodnja novih vrsta baterija koje mogu brzo pohraniti velike količine energije [54].

Elektronički uređaj za izvođenje voltametrijskog mjerenja sastoji se od generatora linearno rastućeg napona (integratora), potencioštata i pretvornika struje u napon [55]. Za automatsku promjenu smjera posmika potencijala pobude u cikličkoj voltametriji potreban je sklop koji omogućuje promjenu polariteta ulaznog napona integratora kad potencijal radne elektrode dosegne unaprijed izabranu vrijednost, a to se može ostvariti sklopom komparatora kako je pokazano na slici 20 [55]. Detaljan princip rada voltametrijskog uređaja opisan je u knjizi I. Piljca „*Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*“ na 421. stranici.



Slika 20. Elektronički uređaj za voltametriju [55].

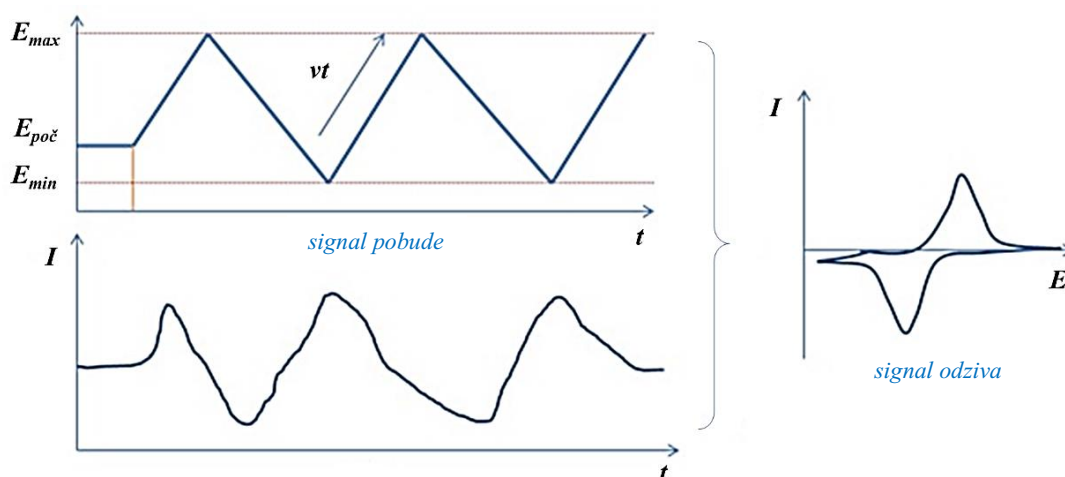
Voltametrijski članak sastoji se od radne, referentne i pomoćne elektrode (protuelektrode). Na radnoj elektrodi događaju se promatrani elektrokemijski procesi budući da je radna elektroda sklona polarizaciji. Referentna se elektroda koristi kao referentna točka jer ima stalan potencijal te se pomoću nje računaju potencijali ostalih elektroda, a protuelektroda zatvara strujni krug, odnosno omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu, skroz do radne elektrode, a struja se očitava dok elektroni putuju između radne elektrode i protuelektrode [56]. Na slici 21 prikazani su još neki dijelovi kao što su teflonski čep koji u stvari pomaže da ništa izvana ne utječe na elektrokemijska mjerenja. Iz istog razloga, u troelektrodni sustav pomoću rupica na teflonskom čepu može se putem cjevčice upuhivati neki inertni plin kako bi se postigla inertna atmosfera.



Slika 21. Shematski prikaz voltametrijskog članka [56].

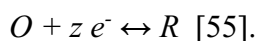
2.6.1.1. Ciklička voltimetrija (CV)

Ciklička voltimetrija se općenito koristi za proučavanje širokog raspona elektrokemijskih svojstava analita, za proučavanje oksidacije i redukcije elektrodnog procesa, prirode intermedijera i stabilnosti produkata reakcije. Ciklička voltimetrija karakteristična je zbog signala pobude koji mijenja smjer. Potencijal radne elektrode se u ovisnosti s vremenom linearno mijenja od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , odnosno dok se ne postigne vrijednost izabranog potencijala, a potom dolazi do promjene posmika potencijala. Rezultat toga je elektrokemijska reakcija na elektrodi koju računalo registrira kao $I - E$ krivulju, a taj grafički prikaz odziva cikličke voltetrije naziva se ciklički voltamogram. Veličine koje karakteriziraju ciklički voltamogram su omjer visina oksidacijskog i redukcijskog vrha ($I_{p,a} / I_{p,k}$) te razlika potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha ($\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k}$) [57]. Signal pobude i signal odziva prikazani su na slici 22.



Slika 22. Signal pobude (linearno rastući potencijal) i signal odziva (struja) u cikličkoj voltetriji [58].

Princip cikličke voltetrije funkcionira na način da se potencijal radne elektrode kontinuirano mijenja određenom brzinom tijekom polarizacije. Kada otopina sadrži neku elektroaktivnu tvar čiji se oksidirajući oblik (O) može reducirati u reducirajući oblik (R) i obratno, tijekom polarizacije odvija se sljedeća pojednostavljena redoks reakcija gdje je z broj izmijenjenih elektrona u elektrodnoj reakciji:

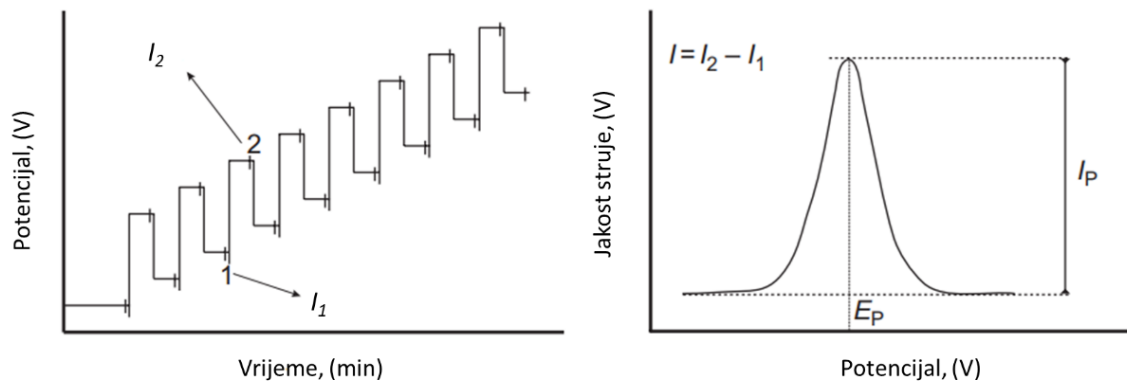


Pri potencijalu radne elektrode, znatno pozitivnijem od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava ispitivane elektroaktivne tvari u otopini, ćelijom prolazi vrlo mala struja te je također vrlo mala brzina elektrokemijske redukcije O u R . Katodnom polarizacijom radne elektrode raste brzina elektrokemijske redukcije tvari O u R i počinje teći mjerljiva struja što je na cikličkom voltamogramu vidljivo kao uzlazni dio strujne krivulje odziva. Pik strujne krivulje izravno je proporcionalan koncentraciji elektroaktivne tvari u otopini i brzini polarizacije. Kada potencijal radne elektrode postigne dovoljno negativnu vrijednost, dolazi do trenutačne i potpune redukcije elektroaktivne tvari O , pristigle na površinu radne elektrode procesom difuzije iz otopine. Nakon postignute granice polarizacije, signal pobude mijenja smjer te dolazi do anodne polarizacije, odnosno oksidacije tvari R u tvar O [55,59].

Ciklička voltometrija se primjenjuje za istraživanje mehanizama reverzibilnih, ireverzibilnih i kvazireverzibilnih elektrokemijskih procesa. Također se primjenjuje za kvalitativnu i kvantitativnu analizu u različitim sustavima, te, između ostalog, u analizi namirnica (za određivanje različitih elektroaktivnih sastojaka namirnica kao što su npr. polifenolni antioksidansi, vitamini, organske kiseline i sl) [60]. Ciklička voltometrija ima širok raspon primjene zahvaljujući svojoj jednostavnosti, osjetljivosti, brzini i niskim troškovima [61].

2.6.1.2. Diferencijalna pulsna voltometrija (DPV)

Diferencijalna pulsna voltometrija ima karakterističan signal pobude koji je ustvari linearno rastući potencijal na koji se priružuju mali kvadratični naponski impulsi od 10 mV do 100 mV u vrlo kratkom vremenskom trajanju od 5 do 100 ms [60]. Dakle, radi se o stupnjevitom promjeni potencijala u ovisnosti o vremenu. Struja ćelije mjeri se neposredno prije nego što se primijeni slijedeći puls i na kraju pulsa u svakom ciklusu dok se razlika izmjerenih vrijednosti struja prikazuje kao funkcija potencijala u obliku diferencijalno pulsno voltamograma prikazanog na slici 23. Niz kratkotrajnih pulseva predstavlja signal pobude, a pojava jednog ili više strujnih pikova predstavlja signal odziva [60].



Slika 23. Pomicanje potencijala i tipični voltammogram DPV analize za reverzibilnu reakciju (I_p , maksimum jakosti struje; E_p , potencijal pri kojem je zabilježen I_p) [62].

Diferencijalna pulsna voltometrija ima izvrsnu točnost, preciznost, osjetljivost, te niske vrijednosti granice detekcije (LOD, *Limit of detection*) i granice kvantifikacije (LOQ, *Limit of quantitation*). Zbog toga je vrlo raširena u elektroanalitičkoj praksi i prikladna za primjenu u raznim područjima istraživanja [60].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

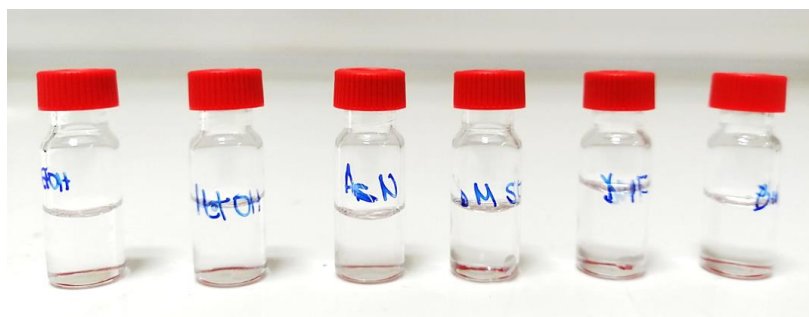
3.1. Materijali

3.1.1. Korištene kemikalije i priprema otopina

Prilikom provedbe eksperimentalnog dijela rada korištene su sljedeće kemikalije:

- kalijev klorid, KCl
- kalijev nitrat, KNO₃
- litijev klorid, LiCl
- metanol, CH₃OH (HPLC čistoća)
- etanol, C₂H₅OH
- aceton, C₃H₆O
- acetonitril, C₂H₃N
- butilacetat, C₆H₁₂O₂
- dimetilformamid, C₃H₇NO
- dimetil sulfoksid, C₂H₆OS
- prah α -aluminijeva oksida, α -Al₂O₃ (0,05 μ m)

Prije elektrokemijskih mjerenja ispitana je topljivost spojeva Zn_1L_1 i Zn_2L_2 u različitim otapalima radi pripravljanja otopina pogodnih za provedbu mjerenja. Između metanola, etanola, acetona, acetonitrila, butilacetata, dimetilformamida (DMF) i dimetil sulfoksida (DMSO), najbolje otapanje sintetiziranih spojeva primijetilo se u DMSO-u koji se odlično miješa s vodom, te je kao takav odabran za otapalo u kojem su pripravljene izvorne otopine spojeva Zn_1L_1 i Zn_2L_2 otapanjem njihovih odgovarajućih masa u volumenu od 10 mL DMSO-a. Tako pripremljene otopine uzoraka čuvale su se u odmjernim tikvicama ($V = 10$ mL) 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 24. Ispitivanje topljivosti spoja Zn_1L_1 u etanolu, metanolu, acetonitratu, DMSO-u, DMF-u i butilacetatu s lijeva nadesno.

3.1.2. Elektrokemijski sustav

U nastavku su navedeni svi materijali potrebni za provedbu elektrokemijskih (voltametrijskih) mjerenja. Radi se o troelektrodnom sustavu, koji se sastoji od radne, referentne i pomoćne elektrode, postavljenom na teflonski čep koji zatvara staklenu posudu elektrokemijskog članka (elektrokemijsku ćeliju) radi postizanja inertne atmosfere (slika 24). U svrhu uklanjanja otopljenog kisika u ispitivanim otopinama, otopine su, prije svakog mjerenja, u vremenskom intervalu od 5 do 10 minuta, propuhivane inertnim plinom argonom visoke čistoće, Ar 5 ($\phi_{Ar} = 99,999\%$), dovedenim pomoću cjevčice u ispitivanu otopinu. 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.

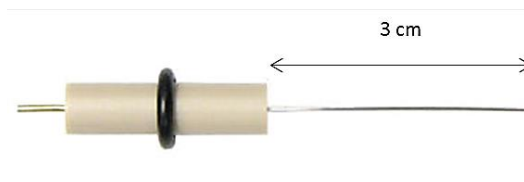
ISPITIVANA OTOPINA	SASTAV OTOPINE ($V_{uk} = 15\text{ mL}$)
blank otopina	1,5 mL inertnog elektrolita (KCl, KNO ₃ ili LiCl)
	13,5 mL ultračiste vode
otopina s uzorkom	1,5 mL inertnog elektrolita (KCl, KNO ₃ ili LiCl)
	12 mL ultračiste vode
	1,5 mL uzorka (Zn ₁ L ₁ ili Zn ₂ L ₂)

Voltametrijska mjerenja provedena su uporabom radne elektrode od staklastog ugljika (*glassy carbon*, GC) (Slika 26), Bioanalytical System (BAS; $A = 0,071\text{ cm}^2$) u tri različita inertna elektrolita. Površina GC elektrode je, prije svakog mjerenja, polirana suspenzijom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, veličine čestica $0,05\text{ }\mu\text{m}$, te isprana ultračistom vodom.



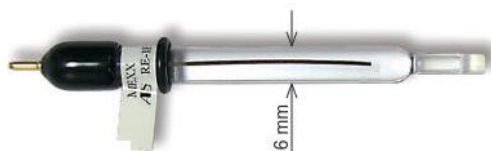
Slika 26. Radna elektroda od staklastog ugljika (GC-elektroda).

Tri centimetara duga platinska žica (Slika 27) korištena je kao pomoćna elektroda, odnosno protuelektroda u troelektrodnom sustavu. 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.



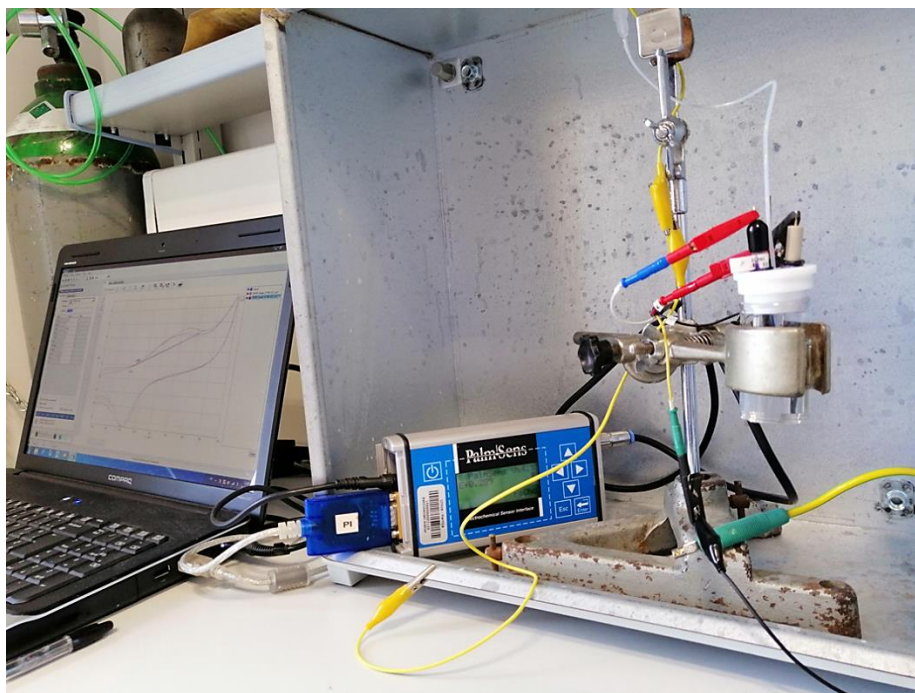
Slika 27. Protuelektroda platinska žica.

Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda čiji standardni potencijal iznosi 0,210 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu ($E^{\circ}_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,210 \text{ V vs. SVE}$) na temelju kojeg su izraženi potencijali radnih elektroda u ovom diplomskom radu. S obzirom da Ag/AgCl elektroda zbog svog unutarnjeg elektrolita (u ovom slučaju 3 M NaCl) nikako ne smije ostati na suhom, prilikom promjene uzoraka i ispiranja elektroda, tu elektrodu potrebno je odlagati u elektrolitsku otopinu onog elektrolita koji ispunjava njezinu unutrašnjost odnosno 3 M NaCl.



Slika 28. Referentna Ag/AgCl elektroda s 3M NaCl-om kao unutarnjim elektrolitom.

Sva mjerenja provedena su pomoću PalmSens potenciostata/galvanostata (PalmSens BV, Utrecht, Nizozemska), računalom kontroliranog elektrokemijskog sustava putem PSTrace računalnog programa, na sobnoj temperaturi od $\theta = 25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Aparatura za voltometrijska mjerenja prikazana je na slici 28.



Slika 28. PalmSens potenciostat/galvanostat s troelektrodnom voltametrijskom ćelijom koji su korišteni za voltametrijska mjerenja.

3.2. Metode i optimalni uvjeti mjerenja

Elektrokemijska karakterizacija novosintetiziranih kompleksnih spojeva uključivala je dvije voltametrijske tehnike: cikličku voltametriju i diferencijalnu pulsnu voltametriju čiji su principi detaljnije objašnjeni u teorijskom dijelu diplomskog rada, a u nastavku su navedeni optimalni uvjeti mjerenja za svaku metodu korišteni u ovom radu.

3.2.1. Ciklička voltametrija

Cikličkom voltametrijom istaživao se utjecaj brzine polarizacije elektrode i vrste inertnog elektrolita na oksido-redukcijska svojstva spojeva od interesa (Zn_1L_1 i Zn_2L_2). Budući da kompleksni spojevi Zn_1L_1 i Zn_2L_2 u svojim strukturama imaju identičan ligand, $L = 6\text{-}\{[2\text{-}(\text{fenilkarbonil})\text{hidrazino}]\text{karbonil}\}\text{piridin-2-karboksilna kiselina}$, prilikom određivanja optimalnih uvjeta mjerenja, polazilo se od pretpostavke da će za oba spoja odgovarati slični uvjeti mjerenja što su dobiveni rezultati potvrdili. Elektroda od staklastog ugljika je za oba spoja, u sva tri inertna elektrolita, najbolje rezultate pokazivala u užem području potencijala od $-0,2\text{ V}$ do $1,0\text{ V}$ te uz brzinu polarizacije elektrode u intervalu od 20 mV s^{-1} do 400 mV s^{-1} .

3.2.2. Diferencijalna pulsna voltametrija

Diferencijalnom pulsnom voltametrijom pratio se mehanizam oksidacije kao i proces adsorpcije oksidacijskih produkata ispitivanih spojeva na površini GC-elektrode u navedenim inertnim elektrolitima. Što se tiče optimalnih uvjeta mjerenja, optimalno područje potencijala je isto kao kod cikličke voltametrije od -0,2 V do 1,0 V, s brzinom promjene potencijala 5 mV s^{-1} , visinom pulsa 25 mV, širinom pulsa 70 ms i „scan incrementom“ 5 mV za oba spoja u sva tri inertna elektrolita.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Elektrokemijska karakterizacija cinkovih kompleksa Zn_1L_1 i Zn_2L_2 s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline podrazumijeva poznavanje njihovih redoks-potencijala, stoga su cikličkom i diferencijalnom pulsnom voltametrijom provedena mjerenja kako bi se prikupili podaci o elektrokemijskim svojstvima navedenih spojeva.

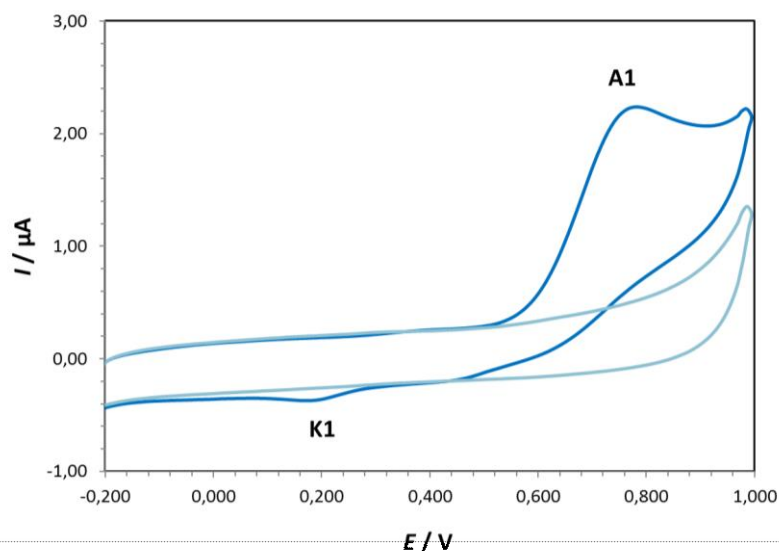
4.1. Ciklička voltametrija

4.1.1. Kompleks Zn_1L_1

Ispitivanja cinkovog kompleksa Zn_1L_1 cikličkom voltametrijom provedena su u inertnim elektrolitima kalijevom kloridu, kalijevom nitratu, i litijevom kloridu s GC radnom elektrodom kako bi se pratio njihov utjecaj na oksido-redukcijska svojstva ispitivanog kompleksa. Također se pratio i utjecaj brzine polarizacije elektrode na visinu oksidacijskog strujnog vrha.

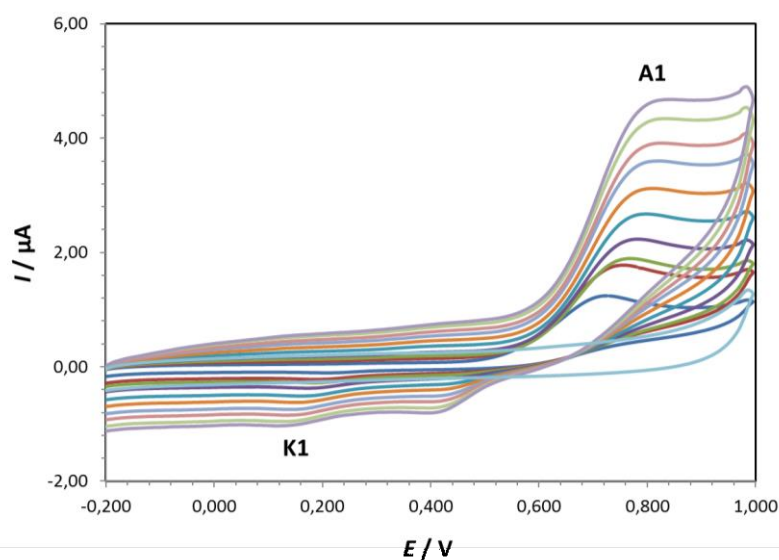
4.1.1.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl

Na slici 29 prikazan je ciklički voltamogram Zn_1L_1 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 $E_{p,a} = 0,73$ V, koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu [63,64], dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (**K1**) na potencijalu $E_{p,k} = 0,18$ V koji se odnosi na redukciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Velika ΔE_p vrijednost, $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,55$ V, upućuje na ireverzibilni proces oksidacije.



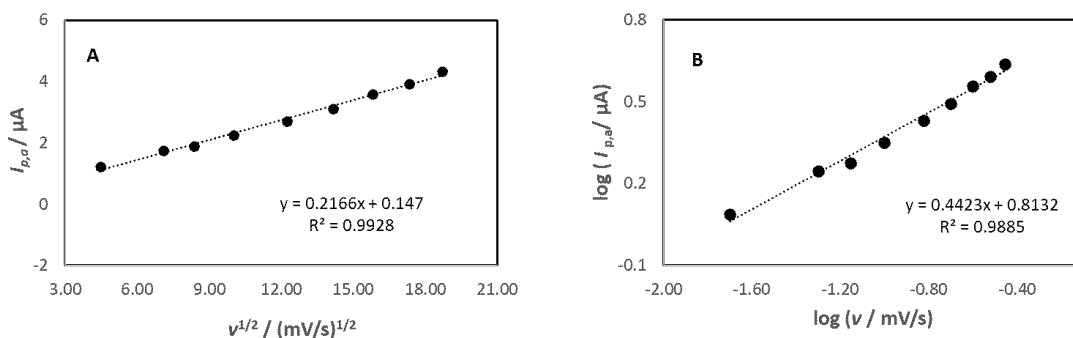
Slika 29. Ciklički voltamogram Zn_1L_1 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$). Brzina polarizacije, $v = 100 mV/s$. (—) blank otopina, (—) otopina Zn_1L_1 u KCl.

Na slici 30 prikazani su ciklički voltamogrami kompleksa Zn_1L_1 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 30. Ciklički voltamogrami Zn_1L_1 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode: (—) 20 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 70 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 150 mV/s, (—) 200 mV/s, (—) 250 mV/s, (—) 300 mV/s, (—) 350 mV/s i (—) 400 mV/s.

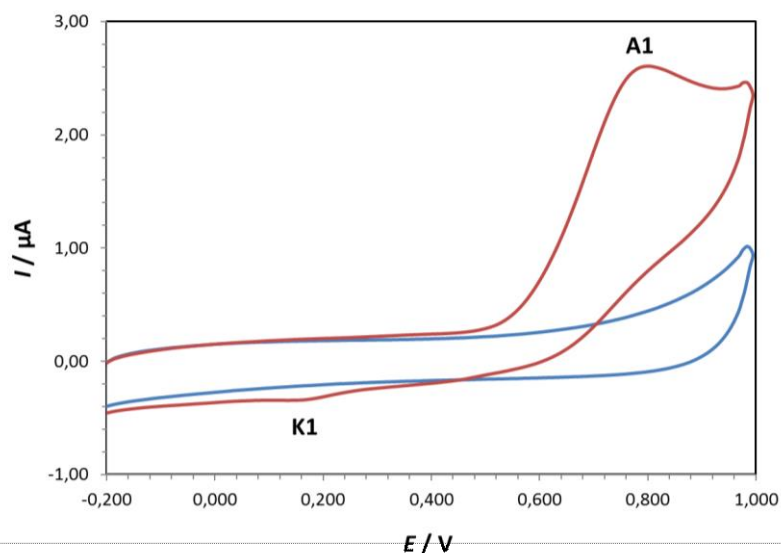
Na slici 31A prikazana je ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o korijenu brzine polarizacije elektrode. Dobivena je linearna ovisnost prikazana jednačom, $I_{p,a} (\mu\text{A}) = 0,2166 v^{1/2} (\text{mV}^{1/2}/\text{s}^{1/2}) + 0,147$ ($R^2 = 0,9928$) što upućuje na difuzijski kontroliran proces. To potvrđuje i slika 31B iz koje je vidljivo da nagib pravca $\log I_{p,a}$ vs $\log v$ iznosi 0,4423 (oko 0,5) što također upućuje na difuzijski kontroliran proces.



Slika 31. A) Ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,a}$) o korijenu brzine polarizacije elektrode ($v^{1/2}$), te **B)** prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

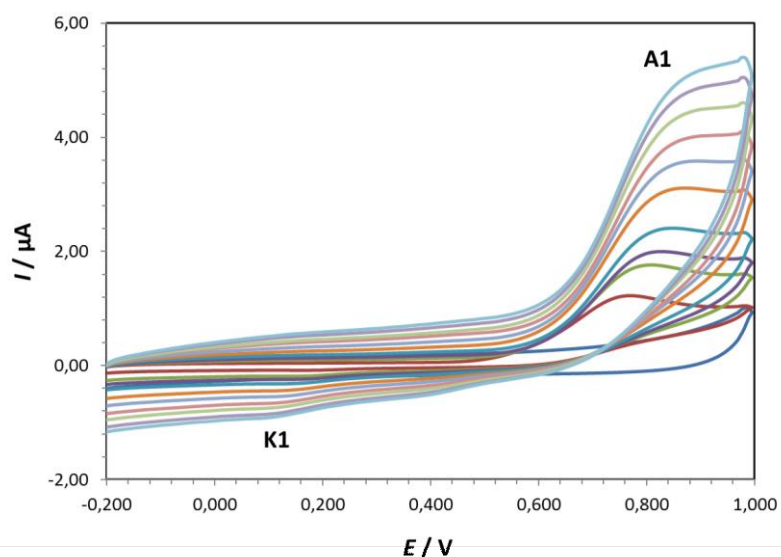
4.1.1.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inernim elektrolitom KNO_3

Slika 32 prikazuje ciklički voltamogram Zn_1L_1 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 $E_{p,a} = 0,81$ V, koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (**K1**) na potencijalu $E_{p,k} = 0,18$ V, koji se odnosi na redukciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Velika ΔE_p vrijednost, $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,63$ V, upućuje na ireverzibilni proces oksidacije.



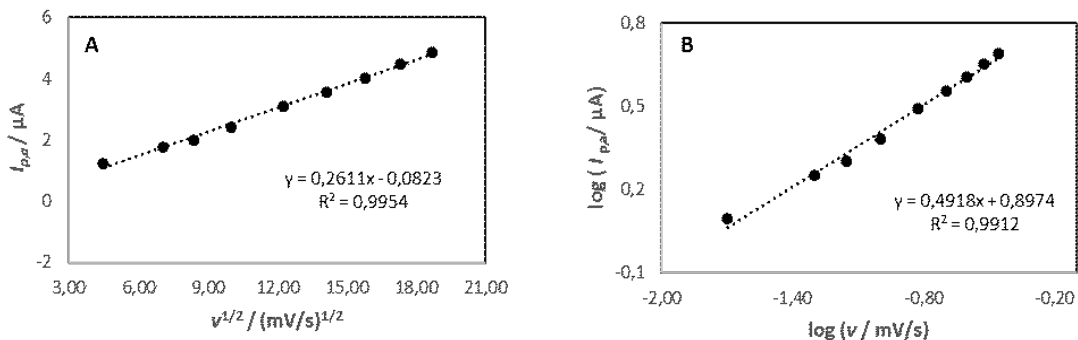
Slika 32. Ciklički voltamogram Zn_1L_1 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$). Brzina polarizacije, $v = 100 mV/s$. (—) blank otopina, (—) otopina Zn_1L_1 u KNO_3 .

Slika 33 prikazuje cikličke voltamograme kompleksa Zn_1L_1 snimljene 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 33. Ciklički voltamogrami Zn_1L_1 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode: (—) 20 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 70 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 150 mV/s, (—) 200 mV/s, (—) 250 mV/s, (—) 300 mV/s, (—) 350 mV/s i (—) 400 mV/s.

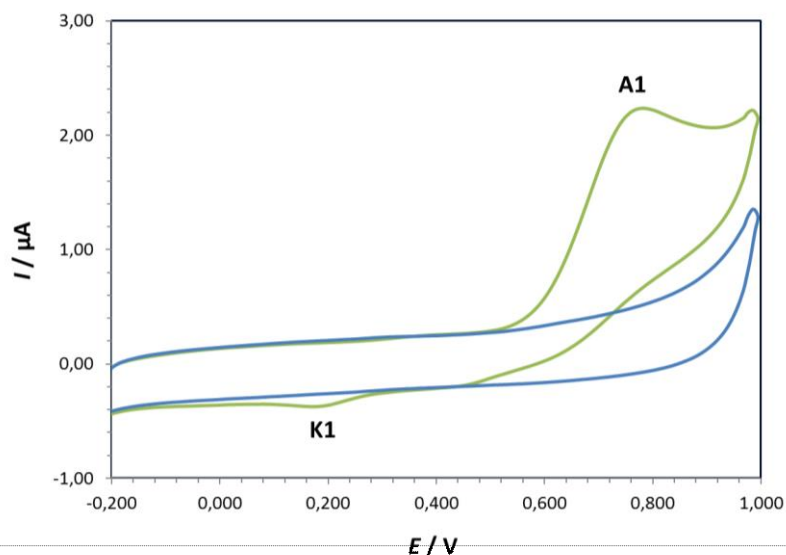
Na slici 34A prikazana je ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o korijenu brzine polarizacije elektrode. Dobivena je linearna ovisnost prikazana jednadžbom, $I_{p,a} (\mu A) = 0,2611 v^{1/2} (mV^{1/2}/s^{1/2}) - 0,0823$ ($R^2 = 0,9954$) što upućuje na difuzijski kontroliran proces. To potvrđuje i slika 34B iz koje je vidljivo da nagib pravca $\log I_{p,a}$ vs $\log v$ iznosi 0,4918 (oko 0,5) što također upućuje na difuzijski kontroliran proces.



Slika 34. A) Ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,a}$) o korijenu brzine polarizacije elektrode ($v^{1/2}$), **te B)** prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

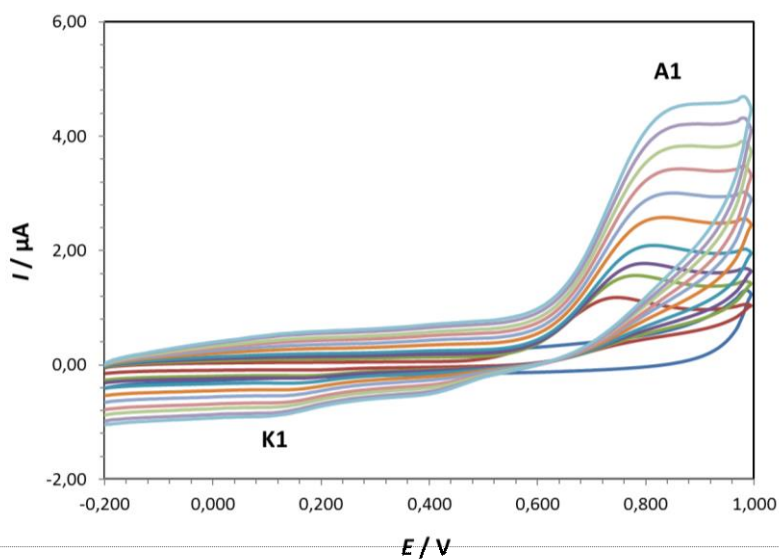
4.1.1.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl

Na slici 35 prikazan je ciklički voltamogram Zn_1L_1 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika s 0,1 M litijevim kloridom kao inertnim elektrolitom, pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. U anodnom dijelu cikličkog voltamograma vidljiv je jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,79$ V, koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu, dok se u katodnom dijelu pojavljuje jedan redukcijski strujni vrh (**K1**) na potencijalu $E_{p,k} = 0,19$ V koji se odnosi na redukciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Velika ΔE_p vrijednost, $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,60$ V, upućuje na ireverzibilni proces oksidacije.



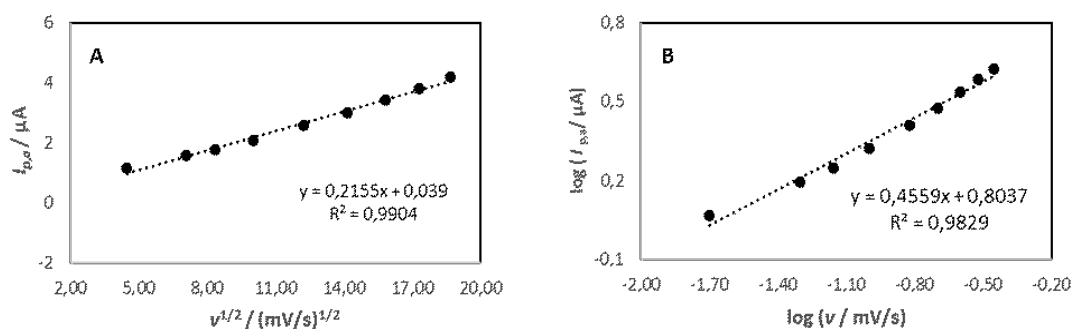
Slika 35. Ciklički voltamogram Zn_1L_1 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u LiCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$). Brzina polarizacije, $v = 100 mV/s$. (—) blank otopina, (—) otopina Zn_1L_1 u LiCl.

Slika 36 prikazuje cikličke voltamogramme kompleksa Zn_1L_1 snimljene na elektrodi od staklastog ugljika u litijevom 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 36. Ciklički voltamogrami Zn_1L_1 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u LiCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode: (—) 20 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 70 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 150 mV/s, (—) 200 mV/s, (—) 250 mV/s, (—) 300 mV/s, (—) 350 mV/s i (—) 400 mV/s.

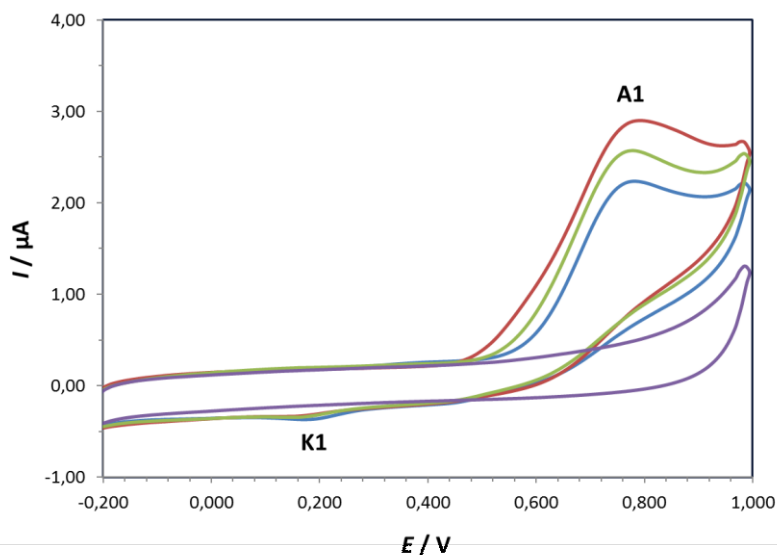
Na slici 37A prikazana je ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o korijenu brzine polarizacije elektrode. Dobivena je linearna ovisnost prikazana jednačom, $I_{p,a} (\mu\text{A}) = 0,2155 v^{1/2} (\text{mV}^{1/2}/\text{s}^{1/2}) + 0,039$ ($R^2 = 0,9904$) što upućuje na difuzijski kontroliran proces. To potvrđuje i slika 37B iz koje je vidljivo da nagib pravca $\log I_{p,a}$ vs $\log v$ iznosi 0,4559 (oko 0,5) što također upućuje na difuzijski kontroliran proces.



Slika 37. A) Ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,a}$) o korijenu brzine polarizacije elektrode ($v^{1/2}$), **te B)** prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

4.1.1.4. Usporedba rezultata cikličke voltametrije Zn_1L_1 kompleksa u sva tri inertna elektrolita

Slika 38 prikazuje usporedbu cikličkih voltamograma kompleksa Zn_1L_1 snimljenih na elektrodi od staklastog ugljika u tri inertna elektrolita (KCl, KNO_3 i LiCl) pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Iz slike je vidljivo da je najviši oksidacijski strujni vrh (**A1**) detektiran u kalijevom nitratu dok je struja oksidacijskog strujnog vrha najniža u kalijevom kloridu. Visine redukcijskog strujnog vrha (**K1**) su približno jednake u sva tri inertna elektrolita.

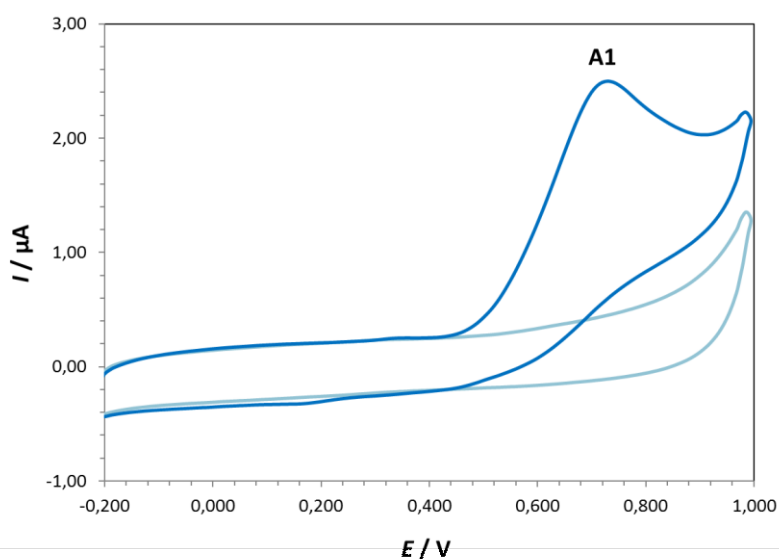


Slika 38. Ciklički voltamogrami (—) blank otopine i otopine Zn_1L_1 kompleksa snimljeni u tri inertna elektrolita: (—) KCl, (—) LiCl i (—) KNO_3 ($I_c = 0,1 M$) pri brzini polarizacije, $v = 100 mV/s$.

4.1.2. Kompleks Zn_2L_2

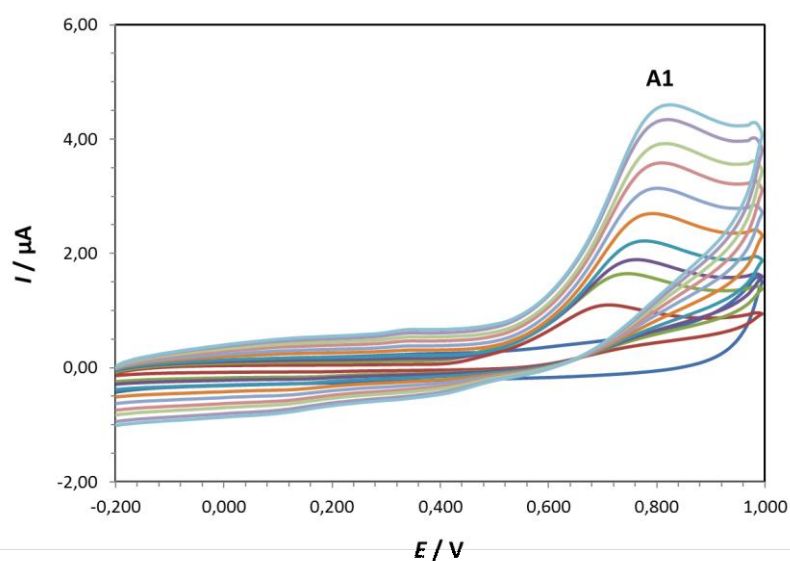
4.1.2.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl

Na slici 39 prikazan je ciklički voltamogram Zn_2L_2 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M kalijevom kloridu kao inertnom elektrolitu pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. U cikličkom voltamogramu vidljiv je jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,73$ V, koji se odnosi na ireverzibilnu oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu [63,64].



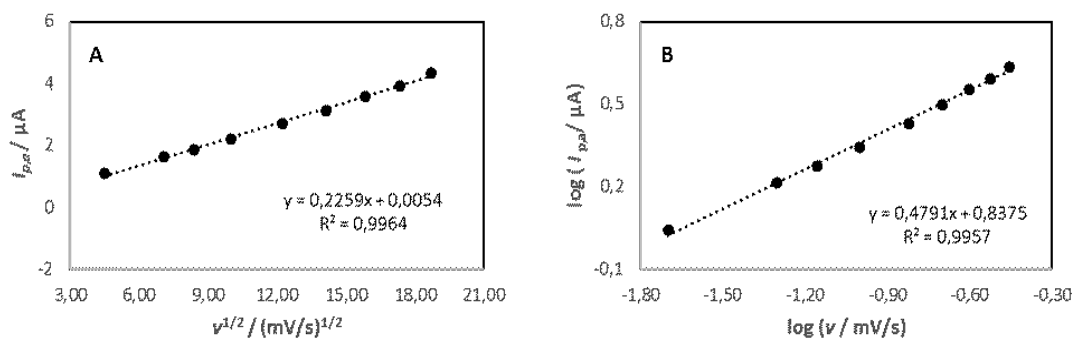
Slika 39. Ciklički voltamogram Zn_2L_2 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1$ M). Brzina polarizacije, $v = 100$ mV/s. (—) blank otopina, (—) otopina Zn_2L_2 u KCl.

Slika 40 prikazuje cikličke voltamograme Zn_2L_2 kompleksa snimljene 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.



Slika 40. Ciklički voltamogrami Zn_2L_2 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode: (—) 20 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 70 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 150 mV/s, (—) 200 mV/s, (—) 250 mV/s, (—) 300 mV/s, (—) 350 mV/s i (—) 400 mV/s.

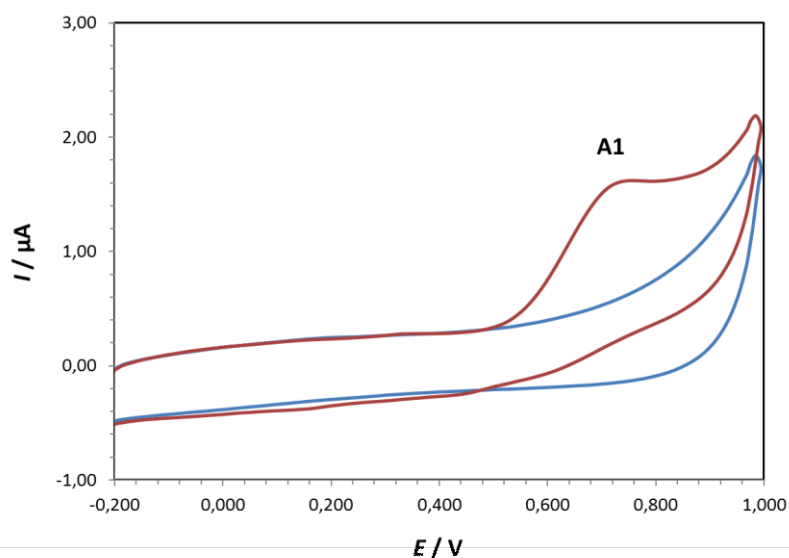
Na slici 41A prikazana je ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o korijenu brzine polarizacije elektrode. Dobivena je linearna ovisnost prikazana jednadžbom, $I_{p,a} (\mu A) = 0,2259 v^{1/2} (mV^{1/2}/s^{1/2}) + 0,0054$ ($R^2 = 0,9964$) što upućuje na difuzijski kontroliran proces. To potvrđuje i slika 41B iz koje je vidljivo da nagib pravca $\log I_{p,a}$ vs $\log v$ iznosi 0,4791 (oko 0,5) što također upućuje na difuzijski kontroliran proces.



Slika 41. A) Ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,a}$) o korijenu brzine polarizacije elektrode ($v^{1/2}$), **te B)** prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

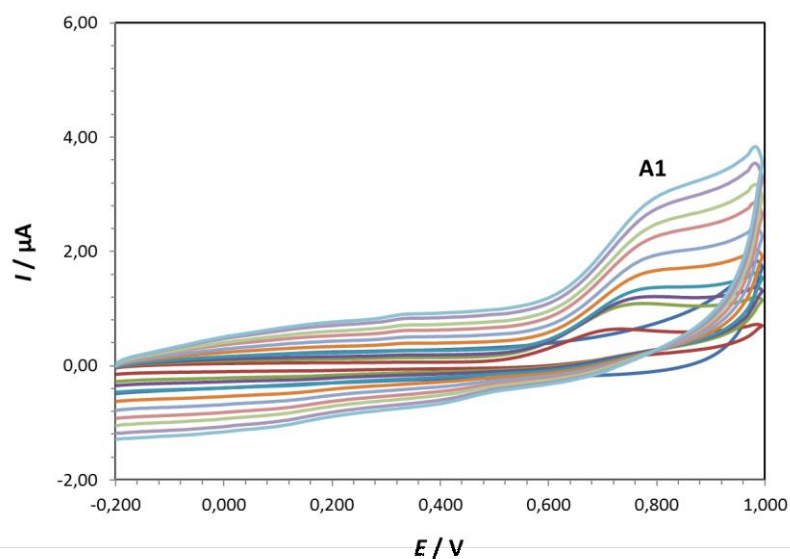
4.1.2.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3

Slika 42 prikazuje ciklički voltamogram kompleksa Zn_2L_2 snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M kalijevom nitratu kao inertnom elektrolitu pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. U cikličkom voltamogramu vidljiv je jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,73$ V, koji se odnosi na ireverzibilnu oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu.



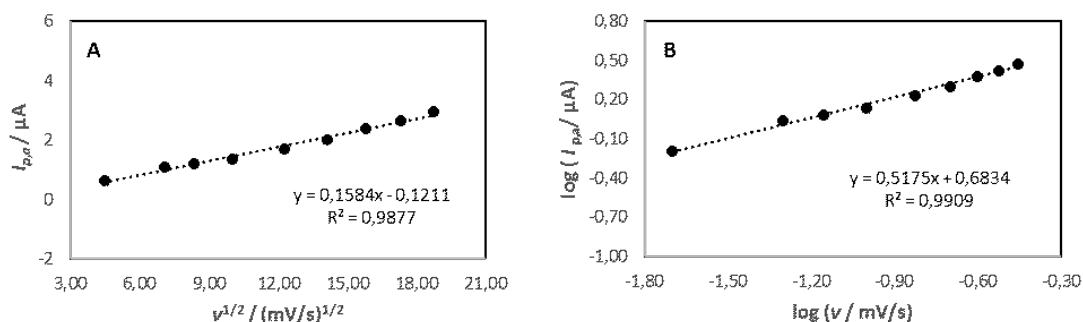
Slika 42. Ciklički voltamogram Zn_2L_2 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1$ M). Brzina polarizacije, $v = 100$ mV/s. (—) blank otopina, (—) otopina Zn_2L_2 u KNO_3 .

Na slici 43 prikazani su ciklički voltamogrami Zn_2L_2 kompleksa 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.



Slika 43. Ciklički voltamogrami Zn_2L_2 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u KNO_3 inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode: (—) 20 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 70 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 150 mV/s, (—) 200 mV/s, (—) 250 mV/s, (—) 300 mV/s, (—) 350 mV/s i (—) 400 mV/s.

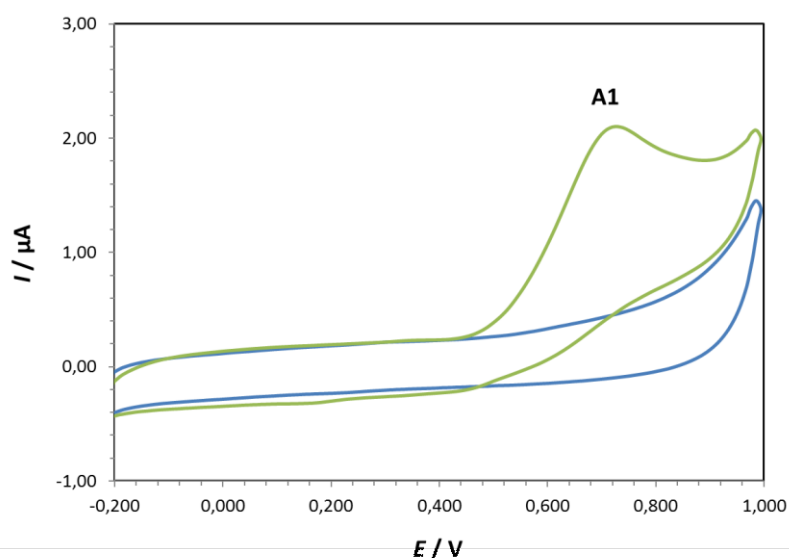
Na slici 44A prikazana je ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o korijenu brzine polarizacije elektrode. Dobivena je linearna ovisnost prikazana jednadžbom, $I_{p,a} (\mu A) = 0,1584 v^{1/2} (mV^{1/2}/s^{1/2}) - 0,1211$ ($R^2 = 0,9877$) što upućuje na difuzijski kontroliran proces. To potvrđuje i slika 44B iz koje je vidljivo da nagib pravca $\log I_{p,a}$ vs $\log v$ iznosi 0,5175 (oko 0,5) što također upućuje na difuzijski kontroliran proces.



Slika 44. A) Ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,a}$) o korijenu brzine polarizacije elektrode ($v^{1/2}$), **te B)** prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

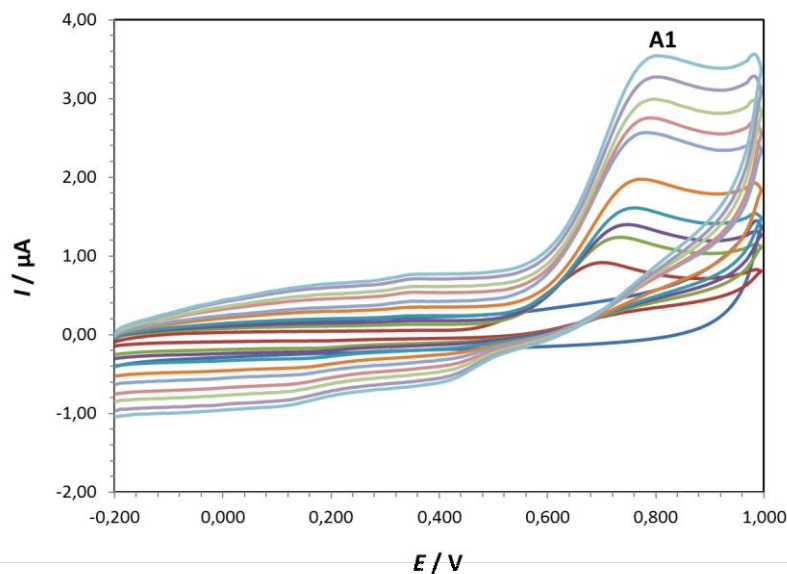
4.1.2.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl

Na slici 45 prikazan je ciklički voltamogram Zn_2L_2 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u 0,1 M litijevom kloridu kao inertnom elektrolitu pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. U anodnom dijelu cikličkog voltamograma vidljiv je jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,73$ V, koji se odnosi na ireverzibilnu oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu.



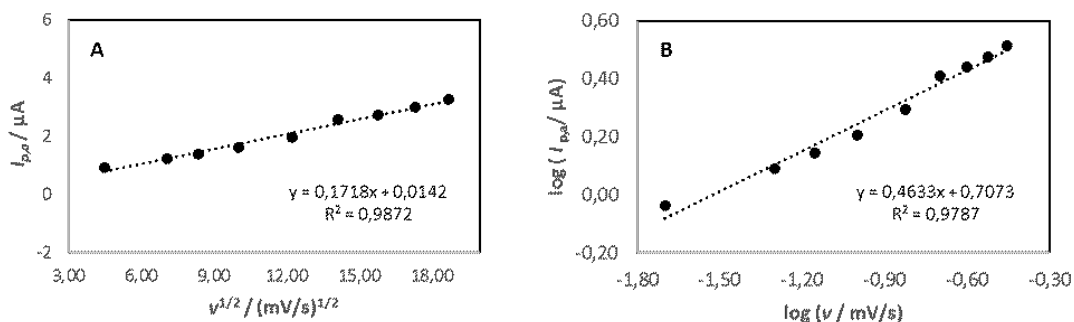
Slika 45. Ciklički voltamogram Zn_2L_2 kompleksa snimljen na elektrodi od staklastog ugljika u LiCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1$ M). Brzina polarizacije, $v = 100$ mV/s. (—) blank otopina, (—) otopina Zn_2L_2 u LiCl.

Slika 46 prikazuje cikličke voltamograme kompleksa Zn_2L_2 snimljene na elektrodi od staklastog ugljika u litijevom kloridu kao inertnom elektrolitu pri različitim brzinama polarizacije elektrode. Visina anodnog strujnog vrha (**A1**) i u ovom inertnom elektrolitu raste s povećanjem brzine polarizacije elektrode i pomiče se prema pozitivnijim potencijalima.



Slika 46. Ciklički voltamogrami Zn_2L_2 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u LiCl inertnom elektrolitu ($I_c = 0,1 M$) pri različitim brzinama polarizacije elektrode: (—) 20 mV/s, (—) 50 mV/s, (—) 70 mV/s, (—) 100 mV/s, (—) 150 mV/s, (—) 200 mV/s, (—) 250 mV/s, (—) 300 mV/s, (—) 350 mV/s i (—) 400 mV/s.

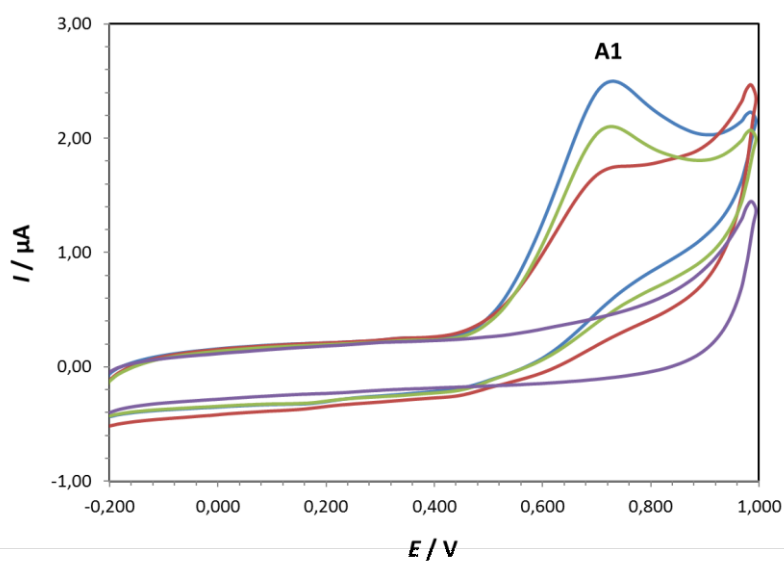
Slika 47A prikazuje ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha o korijenu brzine polarizacije elektrode. Dobivena je linearna ovisnost prikazana jednačbom, $I_{p,a} (\mu A) = 0,1718 v^{1/2} (mV^{1/2}/s^{1/2}) + 0,0142$ ($R^2 = 0,9872$) što upućuje na difuzijski kontroliran proces. To potvrđuje i slika 47B iz koje je vidljivo da nagib pravca $\log I_{p,a}$ vs $\log v$ iznosi 0,4633 (oko 0,5) što također upućuje na difuzijski kontroliran proces.



Slika 47. A) Ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha ($I_{p,a}$) o korijenu brzine polarizacije elektrode ($v^{1/2}$), **te B)** prikaz logaritma struje oksidacijskog strujnog vrha ($\log I_{p,a}$) u ovisnosti o logaritmu brzine polarizacije elektrode ($\log v$).

4.1.2.4. Usporedba rezultata cikličke voltametrije Zn_2L_2 kompleksa u sva tri inertna elektrolita

Slika 48 prikazuje usporedbu rezultata cikličkih voltamograma spoja Zn_2L_2 snimljenih na elektrodi od staklastog ugljika u tri inertna elektrolita (KCl, KNO_3 i LiCl) pri brzini polarizacije elektrode od 100 mV/s. Iz slike je vidljivo da je najviši oksidacijski strujni vrh (**A1**) detektiran u kalijevom kloridu dok je struja oksidacijskog strujnog vrha najniža u kalijevom nitratu.



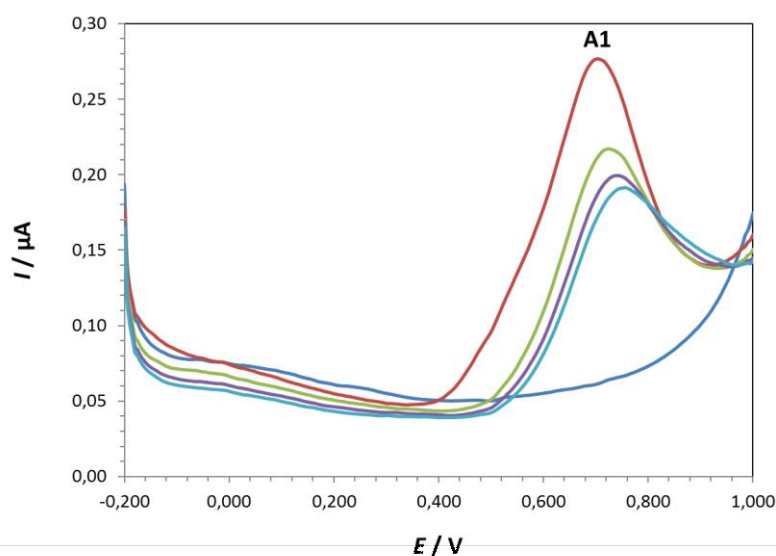
Slika 48. Ciklički voltamogrami (—) blank otopine i otopine Zn_2L_2 kompleksa u tri inertna elektrolita: (—) KCl, (—) LiCl, (—) KNO_3 snimljeni pri brzini polarizacije, $v = 100 \text{ mV/s}$.

4.2. Diferencijalna pulsna voltametrija

4.2.1. Kompleks Zn_1L_1

4.2.1.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KCl

Na slici 49 prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa Zn_1L_1 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu. U voltamogramu je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,73$ V, koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Na slici je također vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_1L_1 na površinu elektrode od staklastog ugljika.

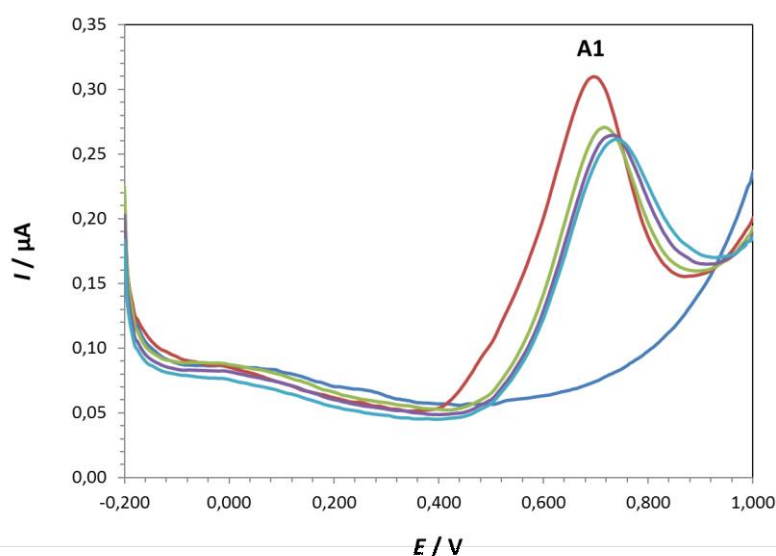


Slika 49. Diferencijalni pulsni voltamogrami (—) blank otopine i otopine kompleksa Zn_1L_1 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu ($I_c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s.

(—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.1.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3

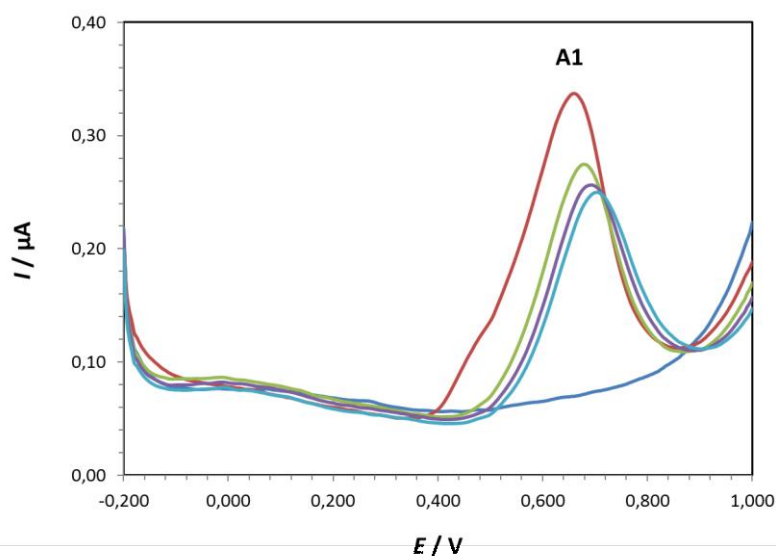
Slika 50 prikazuje diferencijalne pulsne voltamograme otopine kompleksa Zn_1L_1 snimljene na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu. U voltamogramu je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,70$ V koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Iz voltamograma je vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_1L_1 na površinu GC elektrode.



Slika 50. Diferencijalni pulsni voltamogrami (—) blank otopine i otopine kompleksa Zn_1L_1 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu ($I_c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s.
(—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.1.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_1L_1 kompleksa s inertnim elektrolitom $LiCl$

Diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa Zn_1L_1 , snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u litijevom kloridu, prikazani su na slici 51. Voltamogram prikazuje jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,67$ V, koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Iz slike je vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_1L_1 na površinu elektrode od staklastog ugljika.

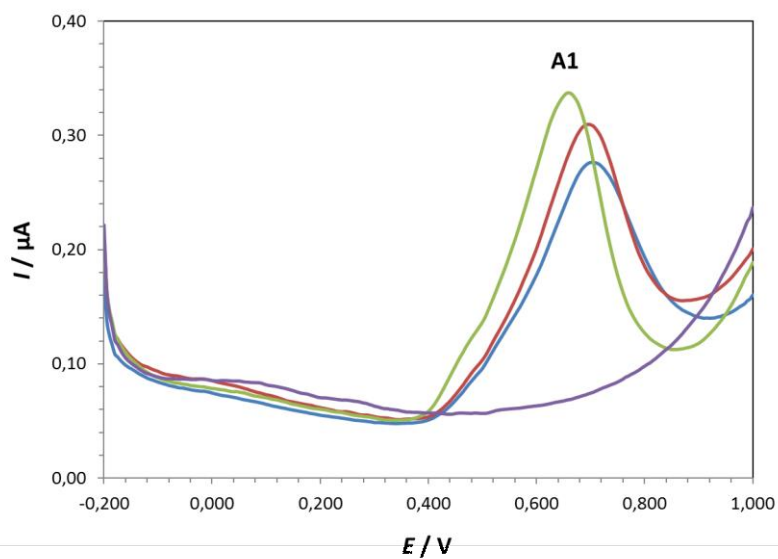


Slika 51. Diferencijalni pulsni voltamogrami (—) blank otopine i otopine kompleksa Zn_1L_1 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u litijevom kloridu ($I_c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s.

(—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.1.4. Usporedba rezultata diferencijalne pulsne voltametrije Zn_1L_1 kompleksa u sva tri inertna elektrolita

Slika 52 prikazuje usporedbu rezultata diferencijalnih pulsnih voltamograma snimljenih na elektrodi od staklastog ugljika u tri inertna elektrolita (KCl, KNO_3 i LiCl) pri brzini polarizacije elektrode, $\nu = 5 \text{ mV/s}$. Iz slike je vidljivo da je najviši oksidacijski strujni vrh (**A1**) detektiran u litijevom kloridu dok je struja oksidacijskog strujnog vrha najniža u kalijevom kloridu.

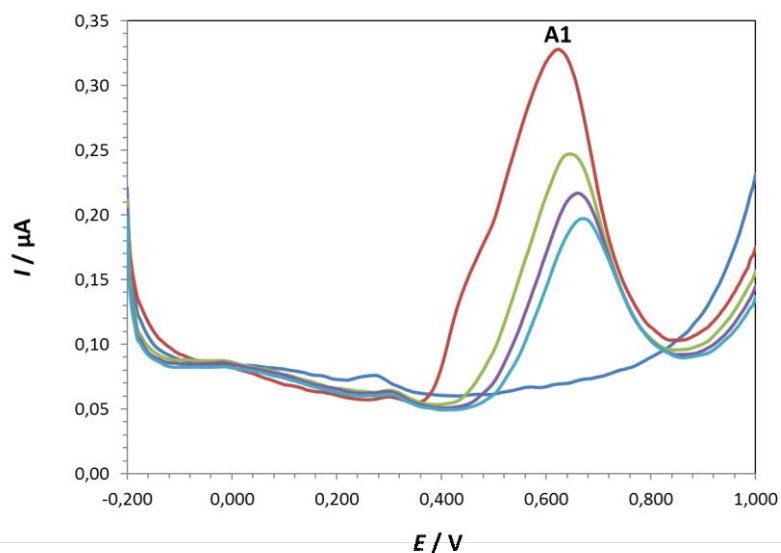


Slika 52. Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni u (—) blank otopini i u otopinama kompleksa Zn_1L_1 u tri inertna elektrolita: KCl (—), KNO_3 (—) i LiCl (—), pri brzini polarizacije, $\nu = 5 \text{ mV/s}$.

4.2.2. Kompleks Zn_2L_2

4.2.2.1. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inernim elektrolitom KCl

Na slici 53 prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami otopine kompleksa Zn_2L_2 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu. U voltamogramu je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,63$ V, koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu. Iz voltamograma je također vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_2L_2 na površinu elektrode od staklastog ugljika.

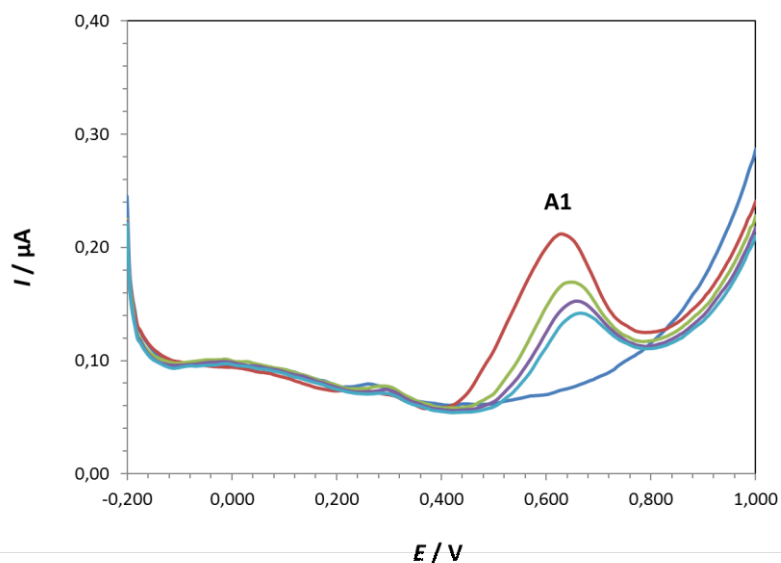


Slika 53. Diferencijalni pulsni voltamogrami (—) blank otopine i otopine kompleksa Zn_2L_2 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom kloridu ($I_c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s.

(—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.2.2. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom KNO_3

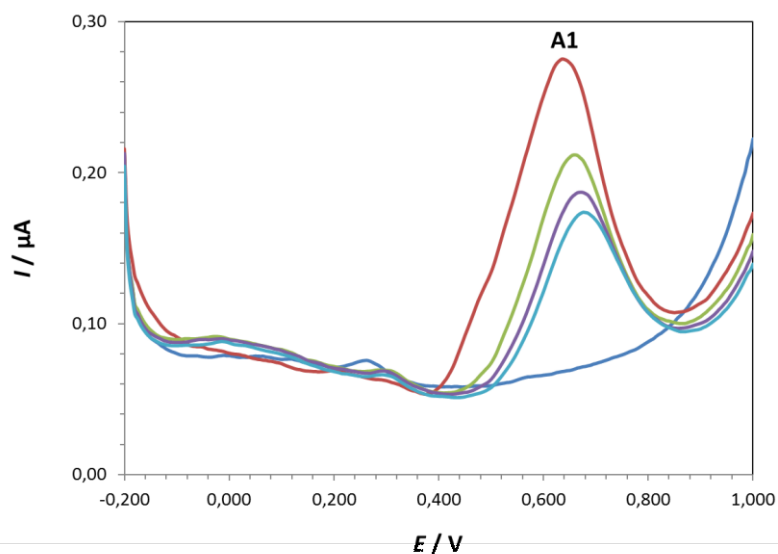
Slika 54 prikazuje diferencijalne pulsne voltamograme otopine kompleksa Zn_2L_2 snimljene na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu. Iz voltamograma je vidljiv jedan oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,64$ V koji se odnosi na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu, te je također vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta kompleksa Zn_2L_2 na površinu elektrode od staklastog ugljika.



Slika 54. Diferencijalni pulsni voltamogrami (—) blank otopine i otopine kompleksa Zn_2L_2 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u kalijevom nitratu ($I_c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s.
(—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.2.3. Elektrokemijska karakterizacija Zn_2L_2 kompleksa s inertnim elektrolitom LiCl

Na slici 55 prikazani su diferencijalni pulsni voltamogrami Zn_2L_2 kompleksa snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u litijevom kloridu. Iz voltamograma je vidljivo da visina oksidacijskog strujnog vrha opada uzastopnim snimanjem voltamograma što upućuje na adsorpciju oksidacijskog produkta Zn_2L_2 kompleksa na površinu elektrode od staklastog ugljika. Oksidacijski strujni vrh (**A1**) na potencijalu $E_{p,a} = 0,63$ V odnosi se na oksidaciju metalnog centra u kompleksnom ionu.

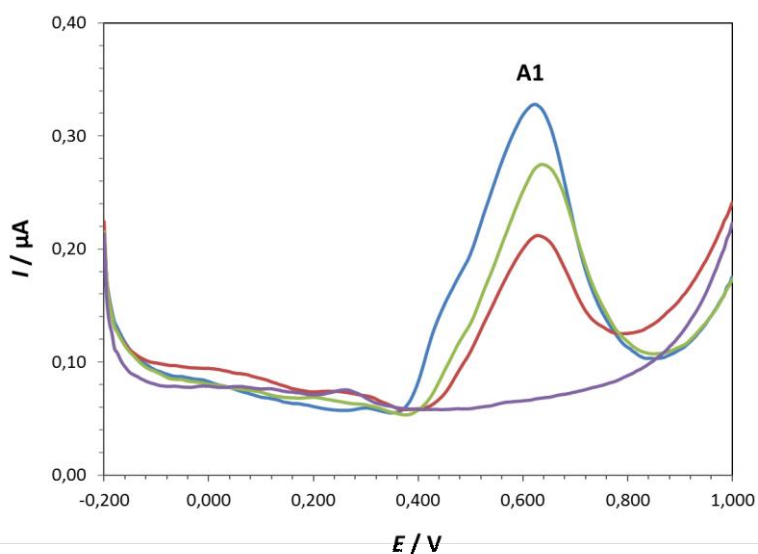


Slika 55. Diferencijalni pulsni voltamogrami (—) blank otopine i otopine kompleksa Zn_2L_2 snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u litijevom kloridu ($I_c = 0,1$ M), pri brzini polarizacije, $v = 5$ mV/s.

(—) 1. scan, (—) 2. scan, (—) 3. scan, (—) 4. scan.

4.2.2.4. Usporedba rezultata diferencijalne pulsne voltametrije Zn_2L_2 kompleksa u sva tri inertna elektrolita

Na slici 56 prikazana je usporedba rezultata diferencijalnih pulsni voltamograma koji su snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u tri inertna elektrolita (KCl , KNO_3 i $LiCl$) pri brzini polarizacije elektrode, $\nu = 5 \text{ mV/s}$. Iz voltamograma je vidljivo da je najviši oksidacijski strujni vrh (**A1**) detektiran u kalijevom kloridu dok je struja oksidacijskog strujnog vrha najniža u kalijevom nitratu.



Slika 56. Diferencijalni pulsni voltamogrami snimljeni u (—) blank otopini i u otopinama kompleksa Zn_2L_2 u tri inertna elektrolita: KCl (—), KNO_3 (—) i $LiCl$ (—), pri brzini polarizacije, $\nu = 5 \text{ mV/s}$.

5. METODIČKA OBRADA NASTAVNE JEDINICE

„Elektrodni potencijal i galvanski članci“

U metodičkom dijelu diplomskog rada prikazana je priprema nastavne jedinice „*Elektrodni potencijal i galvanski članci*“ koja je tematski povezana s diplomskim radom s obzirom da se radi o osnovama elektrokemije. Cilj ove nastavne jedinice je objasniti dijelove galvanskog članka i kemijski opisati sve reakcije koje se u galvanskom članku zbivaju, te učenicima približiti primjenu galvanskih članaka u svakodnevici ukazujući na važnost poznavanja osnova elektrokemije.

Za obradu ove nastavne jedinice predviđena su dva školska sata, a detaljna razrada sata opisana je u priloženoj pripremi. Osim pripreme nastavnog sata iz kemije, u nastavku su priloženi i drugi radni materijali kao i radni listići s riješenim zadacima. Također, za bolje razumijevanje novih sadržaja koji se planiraju obraditi, neophodno je predznanje iz fizike (tematska cjelina: električna struja), stoga se na primjeru ove nastavne jedinice može ostvariti međupredmetna korelacija kako bi se učenicima omogućilo izgrađivanje cjelovite slike novih sadržaja kao i njihovo povezivanje s prethodno stečenim znanjima. Iako međupredmetna korelacija zahtjeva veću angažiranost nastavnika, učenicima uvelike olakšava proces učenja te osigurava trajnost i kvalitetu znanja jer povezanost između rascjepkanih sadržaja nastavnih predmeta što nastavnicima treba biti veliki poticaj za njezino provođenje.

Budući da kemija pripada eksperimentalnoj znanosti, iskustveno učenje ključno je za razumijevanje novih, učenicima apstraktnih sadržaja. Upravo zbog toga suvremena nastava kemije na razini osnovne i srednje škole treba uključiti izvođenje pokusa kao središnju nastavnu aktivnost kad god je to moguće. Nastavna jedinica „*Elektrodni potencijal i galvanski članci*“ vrlo je zahvalna što se pokusa tiče, no za uspješnu realizaciju nastavnog programa temeljenog na pokusu potrebni su određeni materijalni i organizacijski preduvjeti koji se uz samo malo dobre volje mogu ostvariti i u najslabije opremljenim školama.

Obrada ove nove nastavne jedinice uključuje sve sociološke oblike rada kako bi se učenike potaknulo na veću aktivnost i sudjelovanje u nastavi.

Priprema za nastavni sat iz kemije

Datum: ____ . ____ . ____ . g.

Razred: SŠ, 3. razred

Ime i prezime nastavnice: Klara Iličić

Nastavna cjelina/tema: Oksidacijsko-redukcijski procesi

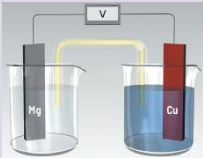
Nastavna jedinica: Elektrodni potencijal i galvanski članci

Cilj: Objasniti dijelove galvanskog članka i kemijski opisati sve reakcije koje se odvijaju u galvanskom članku uzimajući u obzir reaktivnost metala.

Potrebna predznanja i vještine: redoks-reakcije, oksidacijski broj, reaktivnost metala, električni vodiči

Razrada postignuća (ishoda) i zadaci/aktivnosti za provjeru njihove usvojenosti

POSTIGNUĆA IZ GIK-A UČENIK:	ISHODI UČENJA I POUČAVANJA	RAZINA ISHODA (prema Crooksu, 1988):	PLANIRANI ZADACI/AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA	OSTVARENOST PLANIRANIH ZADATAKA/ AKTIVNOSTI ZA PROVJERU USVOJENOSTI ISHODA UČENJA I POUČAVANJA
<i>A.3.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.</i>	A.3.2. Napisati jednadžbe polureakcija za oksidaciju i redukciju te ukupnu jednadžbu redoks-reakcije.	R2	*Napišite jednadžbe kemijskih reakcija koje se odvijaju na anodi i katodi tijekom pražnjenja olovnoga akumulatora.	
<i>A.3.3. Kritički razmatra upotrebu tvari i njihov utjecaj na okoliš.</i>	A.3.3. Objasniti važnost elektrokemije u svakodnevnom životu na primjeru baterija i akumulatora.	R2	a) Kako se naziva pozitivno nabijena elektroda u elektrolizeru, a kako negativno nabijena elektroda u galvanskome članku? b) Koje se reakcije zbivaju na tim elektrodama u odgovarajućim člancima?	
<i>C.3.1. Analizira promjene u elektrokemijskim člancima.</i>	C.3.1. Opisati galvanski članak kao izvor električne energije.	R1	*Navedeni niz prikazuje reaktivnost nekih metala u odnosu na vodik (Voltin niz).	
	C.3.1. Opisati promjene na elektrodama u elektrokemijskim člancima.	R2	Cs < K < Na < Ca < Mg < Al < Mn < Zn < Fe < Cd < Co < Ni < Sn < Pb < H ₂ < Cu < Hg < Ag < Au < Pt	
	C.3.1. Predvidjeti moguće reakcije na elektrodama zadanog elektrokemijskog članka primjenom elektrokemijskog (Voltina) niza.	R3	S kojim sve kovinama možemo izlučiti cink iz otopine cinkova klorida? A. magnezij, bakar, cezij, željezo B. aluminij, kalij, magnezij, kobalt C. aluminij, kalij, kalcij, magnezij D. bakar, živa, srebro, zlato	
<i>D.3.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.</i>	D.3.1. Prilikom izvedbe pokusa s galvanskim člankom uočiti promjene na elektrodama.	R2	*Vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala članaka jesu: $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$. Koja je od navedenih reakcija moguća?	

<p>D.3.2. Primjenjuje matematička znanja i vještine.</p> <p>D.3.3. Uočava zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih tekstem, crtežom, modelima, tablicama i grafovima.</p>	<p>D.3.2. Izračunati razliku standardnih elektrodnih potencijala na temelju zadanih standardnih redukcijskih elektrodnih potencijala polučlanaka.</p> <p>D.3.3. Prikazati elektrokemijski članak crtežom i/ili shematski.</p>	<p>R2</p> <p>A. $Mg(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + Cu(s)$ B. $Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$ C. $Cu(s) + Mg^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Mg(s)$ D. $Zn(s) + Mg^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Mg(s)$</p> <p>*Za reakcije u navedenim polučlancima dane su vrijednosti elektrodnih potencijala:</p> <p>R1</p> <p>$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s) \quad E^0 = -0,74 V$ $Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s) \quad E^0 = -0,13 V$</p> <p>Izračunajte napon članka u kojem napreduje reakcija:</p> <p>$2Cr(s) + 3Pb^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Pb(s)$.</p> <p>Rješenje $E_{cl} = \dots V$.</p> <p>*Izračunajte napon navedenih galvanskih članaka pomoću tablice redukcijskih potencijala (udžbenik, str. 174).</p> <p>a. $Cu \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Ag^+(aq) \mid Ag$ b. $Fe \mid Fe^{2+}(aq) \parallel Ni^{2+}(aq) \mid Ni$ c. $Mg \mid Mg^{2+}(aq) \parallel Zn^{2+}(aq) \mid Zn$</p> <p>*Promotrite sliku galvanskog članka i odgovorite na pitanja.</p>  <p>a. Odredite koja je elektroda u članku anoda, a koja katoda. b. Napišite jednadžbe elektrolitičke disocijacije magnezijeva sulfata i bakrova(II) sulfata. c. Napišite jednadžbe reakcija u polučlancima i redoks-reakciju u članku. d. Shematski prikažite članak. e. Izračunajte napon članka.</p>	
--	---	--	--

Tijek nastavnog sata

ETAPE NASTAVNOG SATA	AKTIVNOSTI UČITELJA/NASTAVNIKA	AKTIVNOSTI UČENIKA	SOCIOLOŠKI OBLICI RADA
<p>Uvodni dio</p>	<ul style="list-style-type: none"> - postavljanjem pitanja i zadavanjem jednostavnijih zadataka ponoviti reakcije oksidacije i redukcije te o čemu ovisi reaktivnost metala - pojasniti tijek nastavnoga sata te učenike potaknuti na praćenje i suradnju tijekom obrade nove nastavne jedinice - zapisati naslov nastavne jedinice na ploču 	<ul style="list-style-type: none"> - aktivno sudjelovati prilikom ponavljanja gradiva - usmeno odgovarati na postavljena pitanja - riješiti zadatke s prezentacije u bilježnicu - zapisati naslov nastavne jedinice u bilježnicu 	<p>frontalno rad u paru</p>

<p>Središnji dio</p>	<ul style="list-style-type: none"> - pojasniti učenicima što je polučlanak i od čega se sastoji - pojasniti što je galvanski članak i od čega se sastoji - prozvati jednog učenika da demonstrira pokus „Daniellov članak“ (str. 102.) - objasniti shematski prikaz Daniellova članka i prikazati ga na ploči - objasniti napon članka te kako ga izračunati - zadati zadatke s računanjem napona članka - pripomoći učenicima u rješavanju zadataka ukoliko je potrebno - objasniti što je standardna vodikova elektroda i njenu primjenu - pojasniti što je elektrokemijski niz elemenata i kako nastaje - podijeliti učenike u tri grupe te svakoj grupi dodijeliti jednu primjenu galvanskog članka u svakodnevnom životu koju treba objasniti i predstaviti drugim učenicima (baterije, akumulatori, gorivni članci) - nadzirati grupni rad - potaknuti učenike da se služe internetom kao pomagalom - prozvati predstavnike grupa da izlože rad svoje grupe 	<ul style="list-style-type: none"> - odgovarati na pitanja - aktivno sudjelovati u razgovoru - pratiti izlaganje nastavnice - aktivno sudjelovati u demonstracijskom pokusu donoseći zaključke - rješavati zadatke - surađivati u grupnom radu - izložiti rad grupe drugim učenicima (predstavnik grupe) - prepisati plan ploče u bilježnicu 	<p>frontalno individualno rad u grupi</p>
<p>Završni dio</p>	<ul style="list-style-type: none"> - zadati učenicima zadatke za ponavljanje - nadzirati rad u paru - pripomoći učenicima u rješavanju zadatka - zadati domaću zadaću ukoliko se zadaci ne dovrše na satu 	<ul style="list-style-type: none"> - rješavati zadatke - surađivati u paru 	<p>frontalno individualno rad u paru</p>

Materijalna priprema: udžbenik, PowerPoint prezentacija, aparatura i kemikalije za provedbu demonstracijskog pokusa, radni listići

Plan učeničkog zapisa:

Galvanski članak

- elektrokemijski članak u kojem se kemijska energija spontano pretvara u električnu
- sastoji se od dva polučlanka i elektrolitnog mosta
- kad se elektrode povežu vodičem preko mjernog instrumenta ili potrošača, elektroni putuju kroz vodič od negativnog pola prema pozitivnom polu;
- negativni pol (anoda) – oksidacija
- pozitivni pol (katoda) – redukcija
- primjer: Daniellov članak



Napon članka

$E_{\text{čl}} = E_{\text{katoda}} - E_{\text{anoda}}$, mjerna jedinica napona (E): volt, V

- pomoću **standarde vodikove elektrode** određuje se standardni redukcijski potencijal

Prilagodba za učenike s posebnim potrebama: *Ukoliko u razredu ima učenika s posebnim potrebama, materijale i oblik rada treba prilagoditi tako da se učenik ni na koji način ne osjeća izdvojeno ili drugačije od ostalih učenika.*

Korištena metodička i stručna literatura za pripremu nastavnog sata:

<https://hr.izzi.digital/DOS/13683/20423.html>

<https://hr.mozaweb.com/mblite.php?cmd=open&bid=HR-SKOL-KEM3F-2395&page=118>

<https://www.e-sfera.hr/dodatni-digitalni-sadrzaji/12b87311-b2bf-4553-ba95-7cc58e1e305a/>

<https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/i02/index.html>

<https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4d903566-3e87-45ae-9299-e35942520b45/elektrodni-potencijal-i-galvanski-clanci.html>

Prilozi: radni listići sa zadacima te riješeni radni listići



RADNI LISTIĆ – ELEKTRODNI POTENCIJAL I GALVANSKI ČLANCI



1. Navedeni niz prikazuje reaktivnost nekih metala u odnosu na vodik (Voltin niz).

$\text{Cs} < \text{K} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Sn} < \text{Pb} < \text{H}_2 < \text{Cu} < \text{Hg} < \text{Ag} < \text{Au} < \text{Pt}$

S kojim sve kovinama možemo izlučiti cink iz otopine cinkova klorida?

- A. magnezij, bakar, cezij, željezo
- B. aluminij, kalij, magnezij, kobalt
- C. aluminij, kalij, kalcij, magnezij
- D. bakar, živa, srebro, zlato

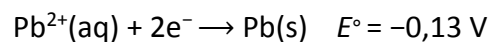


2. Vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala članka jesu: $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$. Koja je od navedenih reakcija moguća?

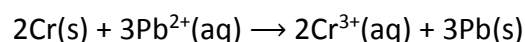
- A. $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$
- B. $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$
- C. $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s})$
- D. $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s})$



3. Za reakcije u navedenim polučlancima dane su vrijednosti elektrodni potencijala:



Izračunajte napon članka u kojem napreduje reakcija:



Rješenje $E_{\text{čl}} =$ _____ V.

4. Izračunajte napon navedenih galvanskih članaka pomoću tablice redukcijskih potencijala (udžbenik, str. 174).

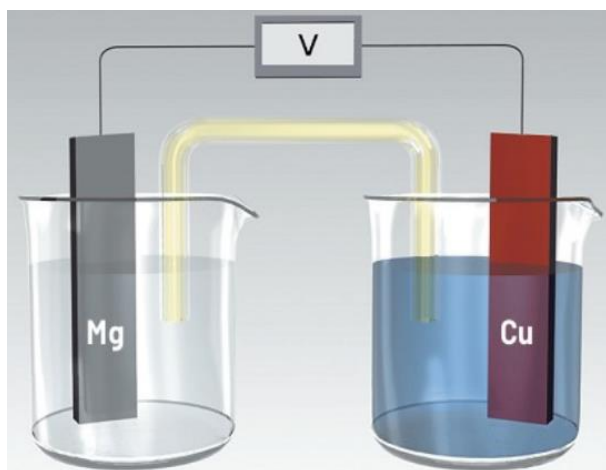
- A. $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \mid \text{Ag}$
- B. $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Ni}$
- C. $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Zn}$

5. Napišite jednadžbe kemijskih reakcija koje se odvijaju na anodi i katodi tijekom pražnjenja olovnoga akumulatora.

a) Kako se naziva pozitivno nabijena elektroda u elektrolizeru, a kako negativno nabijena elektroda u galvanskome članku?

b) Koje se reakcije odvijaju na tim elektrodama u ogovarajućim člancima?

6. Promotrite sliku galvanskog članka i odgovorite na pitanja.



- A. Odredite koja je elektroda u članku anoda, a koja katoda.
- B. Napišite jednadžbe elektrolitičke disocijacije magnezijeva sulfata i bakrova(II) sulfata.
- C. Napišite jednadžbe reakcija u polučlancima i redoks-reakciju u članku.
- D. Shematski prikažite članak.
- E. Izračunajte napon članka; $E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$.



RJEŠENJA RADNOG LISTIĆA – ELEKTRODNI POTENCIJAL I GALVANSKI ČLANCI

1. Navedeni niz prikazuje reaktivnost nekih metala u odnosu na vodik (Voltin niz).

$\text{Cs} < \text{K} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Sn} < \text{Pb} < \text{H}_2 < \text{Cu} < \text{Hg} < \text{Ag} < \text{Au} < \text{Pt}$

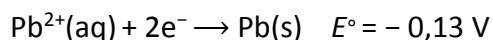
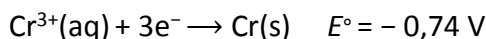
S kojim sve kovinama možemo izlučiti cink iz otopine cinkova klorida?

- A. magnezij, bakar, cezij, željezo
- B. aluminij, kalij, magnezij, kobalt
- C. aluminij, kalij, kalcij, magnezij
- D. bakar, živa, srebro, zlato

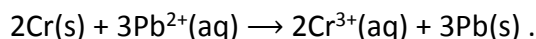
2. Vrijednosti standardnih redukcijskih potencijala članaka jesu: $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$. Koja je od navedenih reakcija moguća?

- A. $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$
- B. $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$
- C. $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s})$
- D. $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s})$

3. Za reakcije u navedenim polučlancima dane su vrijednosti elektrodni potencijala:



Izračunajte napon članka u kojem napreduje reakcija:



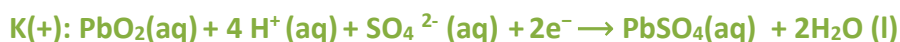
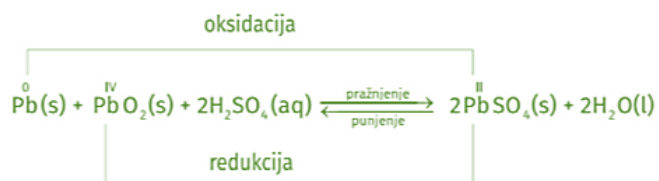
$$\begin{aligned} E_{\text{čl}} &= E_{\text{katoda}} - E_{\text{anoda}} \\ &= -0,13 \text{ V} - (-0,74 \text{ V}) \\ &= 0,61 \text{ V} \end{aligned}$$

Rješenje $E_{\text{čl}} = \underline{0,61 \text{ V}}$.

4. Izračunajte napon navedenih galvanskih članaka pomoću tablice redukcijskih potencijala (udžbenik, str. 174).

- A. $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \mid \text{Ag}$ Rj. 0,46 V
- B. $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Ni}$ Rj. 0,19 V
- C. $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Zn}$ Rj. 1,60 V

5. Napišite jednadžbe kemijskih reakcija koje se odvijaju na anodi i katodi tijekom pražnjenja olovnoga akumulatora.



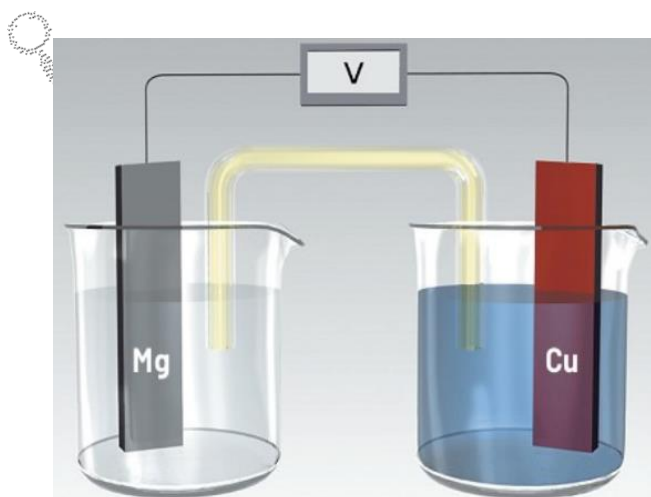
a) Kako se naziva pozitivno nabijena elektroda u elektrolizeru, a kako negativno nabijena elektroda u galvanskome članku?

Pozitivna elektroda u elektrolizeru i negativna elektroda u galvanskom članku jest anoda.

b) Koje se reakcije odvijaju na tim elektrodama u ogovarajućim člancima?

Na anodi se uvijek odvija proces oksidacije.

6. Promotrite sliku galvanskog članka i odgovorite na pitanja.



A. anoda: Mg, katoda: Cu



E. $E_{\text{cl}} = E_{\text{k}} - E_{\text{a}} = 0,34 \text{ V} - (-2,36 \text{ V}) = 2,70 \text{ V}$

- A. Odredite koja je elektroda u članku anoda, a koja katoda.
- B. Napišite jednadžbe elektrolitičke disocijacije magnezijeva sulfata i bakrova(II) sulfata.
- C. Napišite jednadžbe reakcija u polučlancima i redoks-reakciju u članku.
- D. Shematski prikazite članak.
- E. Izračunajte napon članka; $E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$.

6. ZAKLJUČAK

Novosintetizirani cinkovi kompleksi s hidrazidnim derivatima dipikolinske kiseline Zn_1L_1 i Zn_2L_2 su elektroaktivne tvari čija se svojstva mogu odrediti elektrokemijskim metodama. U ovom radu su za ispitivanje elektrokemijskih svojstava cinkovih kompleksa korištene ciklička i diferencijalna pulsna voltametrijia te je utvrđeno da su u sva tri inertna elektrolita (KCl, KNO_3 i LiCl) procesi oksidacije Zn_1L_1 i Zn_2L_2 kompleksa ireverzibilni te da se oksidacijski produkti Zn_1L_1 i Zn_2L_2 kompleksa adsorbiraju na površinu radne elektrode od staklastog ugljika u sva tri inertna elektrolita.

Rezultati cikličke voltametrijie kompleksa Zn_1L_1 pokazuju jedan oksidacijski i jedan redukcijski strujni vrh u sva tri inertna elektrolita dok rezultati cikličke voltametrijie kompleksa Zn_2L_2 u sva tri inertna elektrolita pokazuju samo jedan oksidacijski strujni vrh. Oksidacijski procesi su pod difuzijskom kontrolom jer je dobivena linearna ovisnost strujie oksidacijskog vrha ($I_{p,a}$) o drugom korijenu brzine polarizacije ($v^{1/2}$), dok je nagib pravca log $I_{p,a}$ vs log v iznosio približno 0,5 za oba kompleksna spoja u sva tri elektrolita. Usporedbom rezultata cikličke voltametrijie za ispitivane komplekse uočeno je da se Zn_1L_1 i Zn_2L_2 kompleksi različito ponašaju u inertnim elektrolitima. Oksidacijski strujni vrh Zn_1L_1 bio je najizraženiji u kalijevom nitratu a najniži u kalijevom kloridu. Kod Zn_2L_2 je najviši oksidacijski strujni vrh detektiran u kalijevom kloridu dok je strujia oksidacijskog strujnog vrha bila najniža u kalijevom nitratu.

U metodičkom dijelu diplomskog rada naglasak je na eksperimentalnoj nastavi budući da je kemija eksperimentalna znanost pa se iskustveno učenje provođenjem pokusa smatra najučinkovitijim u svladavanju novih sadržaja. Također, uočena je i međupredmetna povezanost nastavne jedinice s fizikom koja, ukoliko se dodatno pojašni na predviđenom nastavnom satu, učenicima omogućava bolje razumijevanje novih sadržaja kao i stvaranje cjelovite slike nastavnog gradiva.

7. LITERATURA

- [1] R. A. Al-Salahi, M. A. Al-Omar, A. E. - G. E. Amr, *Molecules*, 15 (2010), 6588.
- [2] T. Koleša-Dobravec, K. Maejima, Y. Yoshikawa, A. Meden, H. Yasui, F. Perdih, *New J. Chem.*, 42 (2018), 3619.
- [3] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/cink.pdf> Pristupljeno 7. 7. 2020.
- [4] K. Kaur, R. Gupta, S. A. Saraf, S. K. Saraf, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13(4) (2014), 358 – 376.
- [5] D. Osis, L. Kramer, E. Wiatrowski, H. Spencer, *Am J Clin Nutr*, 25 (1972), 582 – 8.
- [6] G. Nowak, B. Szewczyk, A. Pilc, *Pharmacol Rep*, 57 (2005), 713 – 8.
- [7] G. J. Brewer, V. D. Johnson, R. D. Dick, P. Hedera, J. K. Fink, K. J. Kluin, *Hepatology*, 31 (2000), 364 – 70.
- [8] R. A. Cherny, C. S. Atwood, M. E. Xilinas, D. N. Gray, W. D. Jones, C. A. McLean, K. J. Barnham, I. Volitakis, W. Fraser, Y. S. Kim, X. Huang, L. E. Goldstein, R. D. Moir, J. T. Lim, K. Beyreuther, H. Zheng, R. E. Tanzi, C. L. Masters, A. I. Bush, *Neuron*, 30(3) (2001), 665 – 76.
- [9] P. Pathak, U. Kapil, *Indian J Pediatr*, 71 (2004), 1003 – 5.
- [10] G. Kynast, E. Saling, *Gynecol Obstet Invest*, 21 (1986), 117 – 23.
- [11] T. Watanabe, T. Arakawa, T. Fukuda, K. Higuchi, K. Kobayashi, *Dig Dis Sci*, 40 (1995), 1340 – 4.
- [12] S. Ferraro, P. Passamonti, V. Bartocci, F. Pucciarelli, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 2 (1997), 289 – 294.
- [13] G. K. Sims, L. E. Sommers, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5(6) (1986), 503 – 509.
- [14] S. Udo, *J. Agr. Chem. Soc. Jpn.*, 12 (1936) 386.
- [15] J. F. Powell, *Biochem J.*, 54(2) (1953), 210 – 211.
- [16] T. A. Slieman, W. L. Nicholson, *Applied and environmental microbiology*, 67(3) (2001), 1274 – 1279.
- [17] B. L. Gordon, P. Duellman, A. Salvucci, M. D. Lorme, *bioRxiv* (2019).
- [18] <https://www.biologydiscussion.com/essay/essay-on-bacteria-microbiology/29550> Pristupljeno 15. 7. 2020.
- [19] M. Madigan, J. Martinko, K. Bender, D. Buckley, D. Stahl, *Brock Biology of Microorganisms*, 14th Edition Pearson Education Inc., 2014, p. 78.

- [20] F. Takahashi, N. Sumitomo, H. Hagihara, K. Ozaki, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 79 (2015), 505 – 511.
- [21] C. Ratledge (ed), *Biochemistry of microbial degradation*. Springer Science and Business Media Dordrecht, Netherlands, 2012, 467. str.
- [22] S. K. Banerji, T. P. Regmi, *Waste Management*, 18 (1998), 331 – 338.
- [23] Y. Kobayashi, K. Arima, *Journal of bacteriology*, 84(4) (1962), 765 – 771.
- [24] Z. Razmara, F. Razmara, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8 (2016), 34 – 37.
- [25] E. Norkus, I. Stalnionienė, D. C. Crans, *Chem.(Vilnus)*, 13 (2002), 194 – 202.
- [26] V. Rastija, M. Molnar, T. Silađi, V. H. Masand, *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, 21(3) (2018), 204 – 214.
- [27] M. Molnar, V. Pavić, B. Šarkanj, M. Čačić, D. Vuković, J. Klenkar, *Heterocyclic Communications*, 23(1) (2017), 35 – 42.
- [28] M. J. Celestine, J. L. Bullock, S. Boodram, V. H. Rambaran, A. A. Holder, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 35(2) (2015), 57 – 67.
- [29] F. Takusagawa, K. Hirotsu, A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 46(7) (1973), 2020 – 2027.
- [30] K. Ghasemi, A. R. Rezvani, I. A. Razak, A. Moghimi, F. Ghasemi, M. M. Rosli, *Bull Korean Chem Soc*, 34 (2013), 3095 – 3097.
- [31] A. A. Holder, *Dipicolinic Acid, Its Analogues and Derivatives: Aspects of Their Coordination Chemistry*, Nova Science Publishers, Inc.; UK ed. Edition, 2013.
- [32] A. T. Çolak, F. Çolak, O. Z. Yeşilel, O. Büyükgüngör, *Journal of Coordination Chemistry*, 62(10) (2009), 1650 – 1660.
- [33] L. Yang, D. C. Crans, S. M. Miller, A. la Cour, O. P. Anderson, P. M. Kaszynski, ... G. R. Willsky, *Inorganic Chemistry*, 41(19) (2002), 4859 – 4871.
- [34] P. Buglyo, D. C. Crans, E. M. Nagy, R. L. Lindo, L. Yang, J. J. Smee, W. Jin, L. - H. Chi, I. M. E. Godzala, G. R. Willsky, *Inorg. Chem.*, 44 (2005), 5416 – 5427.
- [35] 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.
- [36] A. Tolga Çolak, F. Çolak, O. Zafer Yesilel, O. Büyükgüngör, *J. Coord. Chem.*, 62 (2009), 1650 – 1660.
- [37] T. A. Immel, M. Grutzke, A. - K. Spate, U. Groth, P. Ohlschlager, T. Huhn, *Chem. Commun.*, 48 (2012), 5790 – 5792.

- [38] D. Chatterjee, A. Mitra, A. Sengupta, S. Basak, *Inorganica Chimica Acta*, 358(10) (2005), 2900 – 2908.
- [39] É. A. Enyedy, A. Lakatos, L. Horváth, T. Kiss, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102(7) (2008), 1473 – 1485.
- [40] É. A. Enyedy, D. Hollender, T. Kiss, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 54(5) (2011), 1073 – 1081.
- [41] L. - F. Chin, S. - M. Kong, H. - L. Seng, Y. - L. Tiong, K. - E. Neo, M. Maah, A. - B. Khoo, M. Ahmad, T. - S. Hor, H. - B. Lee, S. - L. San, S. - M. Chye, C. - H. Ng, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 17 (2012), 1093 – 1105.
- [42] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [43] I. Mandić, *Hidrazidi kao prekursori za sintezu heterocikličkih, biološki aktivnih spojeva, završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2018.*
- [44] J. Zabicky, *The chemistry of amides*, London, New York : Interscience, 1970, 515 – 600.
- [45] M. Kožul, *Priprava Schiff-ovih baza s piridinskom jezgrom i njihova ligandna svojstva za kompleksiranje iona biometala, diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2010.*
- [46] A. B. Garin, D. Rakarić, E. Kovač-Andrić, M. Mevidović-Kosanović, T. Balić, F. Perdih, *Polyhedron*, 166 (2019), 226 – 232.
- [47] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2000.
- [48] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/elektrokemija.pdf> Pristupljeno 3. 8. 2020.
- [49] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17616> Pristupljeno 5. 8. 2020.
- [50] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Active_Learning/In_Class_Activities/Electrochemical_Methods_of_Analysis/02_Text/7%3A_Electrochemical_Analytical_Methods/7.5%3A_Voltammetric_Methods](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Active_Learning/In_Class_Activities/Electrochemical_Methods_of_Analysis/02_Text/7%3A_Electrochemical_Analytical_Methods/7.5%3A_Voltammetric_Methods) Pristupljeno 5. 8. 2020.
- [51] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=65300> Pristupljeno 5. 8. 2020.
- [52] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of analytical chemistry*, New York: Saunders College Pub., 1988.
- [53] I. Kuliš, *Elektrokemijska karakterizacija kompleksa bakra sa Shiffovom bazom, završni rad, Preddiplomski studij kemije, Osijek, 2015.*
- [54] P. Protti, *Introduction to modern voltammetric and polarographic analysis techniques*, AMEL, 2001. p10.

- [55] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Mediaprint-Tiskara Hrašćić d. o. o., Zagreb, 2010. str. 421.
- [56] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education*, 95(2) (2017), 197 – 206.
- [57] M. Medvidović-Kosanović, *Elektrokemijska i antioksidacijska svojstva nekih prirodnih polifenola*, Doktorska disertacija, PMF, Zagreb, 2011.
- [58] <https://pangroup.as.ua.edu/principle-of-electrochemistry/> Pristupljeno 14. 8. 2020.
- [59] I. Tomac, *Karakterizacija klorogenskih kiselina i analiza antioksidacijske aktivnosti u različitim vrstama kave primjenom elektrokemijskih metoda*, Doktorska disertacija, PTF, Osijek, 2016.
- [60] L. Jakobek, P. Krivak, I. Tomac, *Instrumentalne metode analize*, Interna skripta za laboratorijske vježbe, PTF, Osijek.
- [61] N. W. Maxakato, S. S. Gwebu, G. H. Mhlongo, *Voltammetry*, 2019. Ch. 1.
- [62] L. G. Dias, S. G. Meirinho, A. C. A. Veloso, L. R. Rodrigues, A. M. Peres. *Electronic tongues and aptasensors. In Bioinspired Materials for Medical Applications*, Ch. 13, pp. 371 – 402, L. R. Rodrigues, M. Mota (Eds), Elsevier, 2017.
- [63] D. G. Davis, D. Dolphin, *Electrochemistry of Porphyrins, in the Porphyrins*, Vol. 5: Physical Chemistry, Pt. C. vol. 1, Academic Press, New York, 1978, p. 137.
- [64] S. O. Pinheiro, J. R. de Sousa, M. O. Santiago, I. M. M. Carvalho, A. L. R. Silva, A. A. Batista, E. E. Castellano, J. Ellena, I. S. Moreira, I. C. N. Diógenes, *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006), 391 – 400.