

# Priprava i elektrokemijska karakterizacija kompleksa kobalta, nikla i bakra s 2 i 6 hidrosinikotinskom kiselinom

---

Ramljak, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:737741>

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

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

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUCILISTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIPRAVA I ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSNIH  
SPOJEVA KOBALTA, NIKLA I BAKRA S 2- I 6-HIDROKSINIKOTINSKOM  
KISELINOM**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUKA RAMLJAK**

**Matični broj: 113**

**Split, listopad 2021.**



**SVEUCILISTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**  
**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**PRIPRAVA I ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSNIH  
SPOJEVA KOBALTA, NIKLA I BAKRA S 2- I 6-HIDROKSINIKOTINSKOM  
KISELINOM**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUKA RAMLJAK**

**Matični broj: 113**

**Split, listopad 2021.**



**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**  
**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF COBALT,  
NICKEL AND COPPER COMPLEXES COMPOUNDS WITH 2- AND 6-  
HYDROXYNICOTINIC ACID**

**DIPLOMA THESIS**

**LUKA RAMLJAK**

**Parent number: 113**

Split, October 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijско–tehnološki fakultet  
Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско–tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

Priprava i elektrokemijсka karakterizacija kompleksa kobalta, nikla i bakra s 2 i 6 hidroksinikotinskom kiselinom

Luka Ramljak, 113

Sažetak:

Metalno–organski koordinacijski spojevi privlače sve veći interes zbog svojih intrigantnih strukturnih karakteristika kao i željenih performansi, uključujući senzorsku tehnologiju, luminescenciju, ionsku izmjenu, katalitička svojstva itd. Pažljivo odabrani organski ligandi s određenim značajkama, kao što su multidentatni i kruti ligandi s multiprotonskim akceptorskim ili donorskim mjestima, mogu se koristiti kao premošćujući ligandi, korisni u konstrukciji i krojenju koordinacijskih spojeva željenih svojstva. Metalni koordinacijski spojevi odgovarajućih organskih liganda mogu omogućiti mjenjanje i kontrolu redoks svojstava. U ovom radu predstavljena je hidrotermalna sinteza (130 °C, 72 sata) kompleksnih spojeva dvovalentnih kationa prijelaznih metala (Co, Ni i Cu) i odabranih derivata nikotinske kiseline (2–hidroksinikotinska i 6–hidroksinikotinska kiselina). Dobiveni kompleksni spojevi karakterizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijom (TG), diferencijalnom termičkom analizom (DTA) i elektrokemijски. Elektrokemijсka karakterizacija provedena je u 0,1 M KNO<sub>3</sub> korištenjem elektode od staklastog ugljika (GC) modificirane suspenzijom jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i dobivenih kompleksnih spojeva. Na temelju TGA/DTA krivulja i IR spektra, kao i poznatih kristalnih struktura za: [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6–OHnic)<sub>2</sub>, Co(2–OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> i [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6–OHnic)<sub>2</sub> pretpostavljeno je da je koordinacija 6–hidroksinikotinske kiseline (6–OHnic) kod kompleksa Cu(II) *O,O*–asimetrično kelatirajuća (preko kisikovih atoma karboksilne skupine) dok je koordinacija 2–hidroksinikotinske kiseline (2–OHnic) *O,O*–kelatirajuća (preko atoma kisika karboksilne skupine i atoma kisika amidne skupine).

**Ključne riječi:** prijelazni metal, koordinacijski spojevi, hidroksinikotinska kiselina, sp svojstva, elektrokemijсka karakterizacija

**Rad sadrži:** 56 stranica, 76 slika, 3 tablice, 38 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Nives Vladislavić, predsjednik
2. Doc. dr. sc. Boris–Marko Kukovec, član
3. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević, član – mentor

**Datum obrane:** 27. listopada 2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijско–tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

**BASIC DOCUMENTATION CARD****DIPLOMA THESIS**

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology  
Graduate study of chemistry

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, electronic session no. 6

**Mentor:** Ivana Škugor Rončević

**Preparation and electrochemical characterization of cobalt, nickel and copper complexes with 2 and 6 hydroxynicotinic acid**

Luka Ramljak, 113

**Abstract:**

Metal-organic coordination compounds attract increasing interest due to their intriguing structural characteristics as well as desired performances, including sensor technology, luminescence, ion exchange, catalytic properties, etc. Carefully selected organic ligands with certain features, such as multidentate and rigid ligands with multi-proton acceptor or donor sites, might be utilized as versatile linkers, being useful in constructing and tailoring coordination compound with desirable properties. Metal coordination compound of suitable organic ligands potentially allow the variation and control of redox properties. Herein, we present the hydrothermal synthesis (130 °C, three days) of coordination compounds of divalent transition metal cations (Co, Ni and Cu) and selected nicotinic acid derivatives (2-hydroxynicotinic and 6-hydroxynicotinic acid). The obtained complexes are characterized by IR spectroscopy, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and electrochemically. Electrochemical characterization was performed in 0.1 M KNO<sub>3</sub> using a glassy carbon (GC) electrode modified with a suspension of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and the obtained complex compounds. Based on TGA/DTA curves and IR spectra, as well as known crystal structures for: [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6-OHnic)<sub>2</sub>, Co(2-OHnic)<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> and [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6-OHnic)<sub>2</sub> it is proposed that the coordination of 6-hydroxynicotinic acid (6-OHnic) in the Cu (II) complex is *O,O*-asymmetrically chelating (via oxygen atoms of the carboxyl group) while the coordination of 2-hydroxynicotinic acid (2-OHnic) is *O,O*-chelating (via the oxygen atom of the carboxyl group and the oxygen atom of the amide group).

**Keywords:** Transition metal, Coordination compounds, Hydroxynicotinic acid, Spectroscopic properties, Electrochemical behavior

**Thesis contains:** 56 pages, 76 figures, 3 tables, 38 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Assist Prof Nives Vladislavić, chair person
2. Assist Prof Boris-Marko Kukovec, member
3. Assist Prof Ivana Škugor Rončević, advisor

**Defence date:** October 27, 2021.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in the** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, Split.



*Diplomski rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević u razdoblju od travnja do srpnja 2021. godine.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima i sestri koji su uvijek bili uz mene, te me financirali cijelo moje školovanje.*

*Zahvaljujem svojoj curi Antoniji na bezuvjetnu podršku tijekom školovanja.*

*Zahvaljujem se svim svojim prijateljima koji su me pratili sve ove godine školovanja i pružali mi potporu.*

*Iskreno se zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Ivani Škugor Rončević na strpljenju, susretljivosti i uloženom velikom trudu oko pomoći pisanja diplomskog rada.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Sintetizirati koordinacijske spojeve kobalta(II), nikla(II) i bakra(II) s derivatima nikotinske kiseline (2–hidroksinikotinska kiselina i 6–hidroksinikotinska kiselina).
- Pripravljene koordinacijske spojeve karakterizirati IR spektroskopijom, termogravimetrijski (TGA) te diferencijalnom termičkom analizom (DTA).
- Prirediti radnu elektrodu – staklasti ugljik (GC) modificirati suspenzijom jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i pripremljenih kompleksa
- Elektrokemijski karakterizirati pripravljene metalne komplekse snimanjem cikličkih voltamogramana pripremljenim radnim elektrodama.
- Pomoću dobivenih rezultata potvrditi molekulske strukture poznatih kompleksnih spojeva  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$ ,  $[\text{Co}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$  i pretpostaviti molekulske strukture pripravljenih bakrovih koordinacijskih spojeva.

## SAŽETAK

Metalno–organski koordinacijski spojevi, privlače sve veći interes zbog svojih intrigantnih strukturnih karakteristika kao i željenih performansi, uključujući senzorsku tehnologiju, luminescenciju, ionsku izmjenu, katalitička svojstva itd. Pažljivo odabrani organski ligandi s određenim značajkama, kao što su multidentatni i kruti ligandi s multiprotonskim akceptorskim ili donorskim mjestima, mogu se koristiti kao premošćujući ligandi, korisni u konstrukciji i krojenju koordinacijskih spojeva željenih svojstva. Metalni koordinacijski spojevi odgovarajućih organskih liganda mogu omogućiti mjenjanje i kontrolu redoks svojstava. U ovom radu predstavljena je hidrotermalna sinteza (130 °C, 72 sata) kompleksnih spojeva dvovalentnih kationa prijelaznih metala (Co, Ni i Cu) i odabranih derivata nikotinske kiseline (2–hidroksinikotinska i 6–hidroksinikotinska kiselina). Dobiveni kompleksni spojevi karakterizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijom (TG), diferencijalnom termičkom analizom (DTA) i elektrokemijski. Elektrokemijska karakterizacija provedena je u 0,1 M KNO<sub>3</sub> korištenjem elektode od staklastog ugljika (GC) modificirane suspenzijom jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i dobivenih kompleksnih spojeva. Na temelju TGA/DTA krivulja i IR spektra, kao i poznatih kristalnih struktura za: [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6–OHnic)<sub>2</sub>, Co(2–OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> i [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6–OHnic)<sub>2</sub> pretpostavljeno je da je koordinacija 6–hidroksinikotinske kiseline (6–OHnic) kod kompleksa Cu(II) *O,O*–asimetrično kelatirajuća (preko kisikovih atoma karboksilne skupine) dok je koordinacija 2–hidroksinikotinske kiseline (2–OHnic) *O,O*–kelatirajuća (preko atoma kisika karboksilne skupine i atoma kisika amidne skupine).

**Ključne riječi:** prijelazni metal, koordinacijski spojevi, hidroksinikotinska kiselina, spektroskopska svojstva, elektrokemijska karakterizacija

## SUMMARY

Metal–organic coordination compounds attract increasing interest due to their intriguing structural characteristics as well as desired performances, including sensor technology, luminescence, ion exchange, catalytic properties, etc. Carefully selected organic ligands with certain features, such as multidentate and rigid ligands with multi–proton acceptor or donor sites, might be utilized as versatile linkers, being useful in constructing and tailoring coordination compound with desirable properties. Metal coordination compound of suitable organic ligands potentially allow the variation and control of redox properties. Herein, we present the hydrothermal synthesis (130 °C, three days) of coordination compounds of divalent transition metal cations (Co, Ni and Cu) and selected nicotinic acid derivatives (2–hydroxynicotinic and 6–hydroxynicotinic acid). The obtained complexes are characterized by IR spectroscopy, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and electrochemically. Electrochemical characterization was performed in 0.1 M KNO<sub>3</sub> using a glassy carbon (GC) electrode modified with a suspension of single–walled carbon nanotubes (SWCNT) and the obtained complex compounds. Based on TGA/DTA curves and IR spectra, as well as known crystal structures for; [Co (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6–OHnic)<sub>2</sub>, Co(2–OHnic)<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> and [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6–OHnic)<sub>2</sub> it is proposed that the coordination of 6–hydroxynicotinic acid (6–OHnic) in the Cu (II) complex is *O,O*–asymmetrically chelating (via oxygen atoms of the carboxyl group) while the coordination of 2–hydroxynicotinic acid (2–OHnic) is *O,O*–chelating (via the oxygen atom of the carboxyl group and the oxygen atom of the amide group).

**Keywords:** Transition metal, Coordination compounds, Hydroxynicotinic acid, Spectroscopic properties, Electrochemical behavior

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Prijelazni Metali.....	2
1.2. Kobalt(II) .....	5
1.2.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II) .....	6
1.2.2. Koordinacijski spojevi kobalta(II) i derivata nikotinske kiseline.....	8
1.3. Nikal(II) .....	10
1.3.1. Koordinacijski spojevi nikla(II).....	11
1.3.2. Koordinacijski spojevi nikla(II) s derivatima nikotinske kiseline .....	14
1.4. Bakar(II).....	15
1.4.1. Koordinacijski spojevi bakra(II).....	16
1.4.2. Koordinacijski spojevi bakra(II) s derivatima nikotinske kiseline .....	18
1.5. Elektroda od staklastog ugljika .....	19
1.6. Modifikacije na elektrodi od staklastog ugljika .....	20
1.6.1. Jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT) .....	20
1.7. Elektrokemijske metode .....	21
1.7.1. Voltometrija.....	21
1.7.2. Ciklička voltometrija .....	22
1.8. IR spektroskopija .....	23
1.9. Termička analiza .....	24
1.9.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG).....	25
1.9.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) .....	25
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
2.1. Materijali i metode .....	27
2.2. Reakcije kobalta(II) s 2–hidroksinikotinskom i 6–hidroksinikotinskom kiselinom .....	27
2.2.1. Reakcije kobalta(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom.....	27
2.2.2. Reakcije kobalta(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom.....	28
2.3. Reakcije nikla(II) s 2–hidroksinikotinskom i 6–hidroksinikotinskom kiselinom.....	29
2.3.2. Reakcije nikla(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom .....	29
2.4. Reakcije bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom i 6–hidroksinikotinskom kiselinom .....	30
2.4.1. Reakcije bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=7 .....	30
2.4.2. Reakcije bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=6 .....	31
2.4.3. Reakcije bakra(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=7 .....	31
2.4.4. Reakcije bakra(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=6 .....	32
2.5. Priprava otopina za elektrokemijska mjerenja .....	33
2.5.1. Priprava otopine kalijeveg nitrata ( $c = 0,1 \text{ M}$ ; $V = 1000 \text{ mL}$ ) .....	33
2.5.2. Priprava suspenzije SWCNT ( $c = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ ; $V = 10 \text{ mL}$ ) .....	33
2.5.3. Priprava suspenzije SWCNT i odgovarajućeg koordinacijskog spoja.....	33
2.6. Aparatura i elektrodni materijal.....	33
2.6.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja .....	33
2.6.2. Elektrokemijska ćelija .....	34
2.6.3. Referentna elektroda, protuelektroda i radna elektroda .....	35
2.6.4. Priprema radne elektrode .....	36
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	37

3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog spoja kobalta(II).....	37
3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog spoja nikla(II) .....	38
3.3. Priprava i karakterizacija koordinacijskog spoja bakra(II).....	39
3.4. Elektrokemijsko ponašanje pripremljenih suspenzija.....	42
4. ZAKLJUČAK .....	48
5. LITERATURA .....	49
6. PRILOZI.....	51

## UVOD

Metalno–organski koordinacijski polimeri (CP), koji su raznolike strukture i svojstva, trenutno privlače povećanu pozornost zbog fascinantnih topologija, ali i zbog njihove zanimljive primjene u područjima poput adsorpcije plina, katalize, kooperativnog magnetskog ponašanja, nelinearne optičke aktivnosti i električne vodljivosti.<sup>1</sup> Racionalno projektiranje specifičnih kompleksa s određenim skupom svojstava je i dalje izazov za kemičare. Jedan od tih napora koncentriran je na upravljačke čimbenike kod samo–organiziranja. Na primjer, odabir organskog liganda kao građevne premošćujuće ligande je ključna točka. Intezivan interes za supramolekulske arhitekture na temelju metal–ligandnih i nekovalentnih interakcija, rezultiralo je ne samo lijepim i raznolikim strukturama, već i potencijalnom primjenom. Među gore navedenim interakcijama, vodikovo povezivanje ima vrlo važnu ulogu u izgradnji koordinacijskih supramolekularnih arhitektura. Tipična klasa arhitektura supramolekula vezanih vodikom vezom je dobro uspostavljena uključujući i vodikove veze između akvametalanih centara i liganda. Među njima vodikova veza s jedinstvenom snagom pada u rasponu od 15–40 kJ/mol i smjer također igra važnu ulogu u molekularnom samoorganiziranju za kontrolu 3D molekularne strukture, zbog njihovog doprinosa energiji ključna je za stabilno 3D molekularno slaganje. Supramolekularne interakcije kao što su halogen–halogen,  $\pi$ – $\pi$  slaganje i metalofilne interakcije također imaju ključnu ulogu u procesu prepoznavanja formirajući konačnu 3D strukturu. U usporedbi s konvencionalnim mikroporoznim anorganskim materijalima kao što su zeoliti, metalno–organski koordinacijski polimeri su fleksibilniji za sintezu jer postoji mogućnost odabira i dizajna odgovarajućeg liganda. Među njima multidentatni N ili O–donorski ligandi, poput piridina ili karboksilne kiseline, privukli su veliku pozornost u konstrukciji metalno–organskih koordinacijskih polimera. Dakle, nikotinska kiselina i izonikotinska kiselina, kao dobar izvor karboksilatnog liganda, bila je široko rasprostranjena za izradu metalno–organskih koordinacijskih polimera.<sup>1</sup> Sa strukturne točke gledišta, molekula 2–hidroksinikotinske kiseline posjeduje tri zanimljive karakteristike: (1) višezubni kruti ligand s multiprotonskim akceptor–donorskim mjestima, anion nikotinske kiseline posjeduje jedan atom dušika piridinskog prstena i tri atoma kisika (karboksilna skupina i fenolna hidroksilna skupina), te se može koristiti kao svestrani povezač u konstruiranju zanimljivih koordinacijskih polimera s obiljem vodikovih veza i  $\pi$ – $\pi$  interakcija; (2) karboksilna skupina posjeduje mogućnost različitih geometrijskih povezivanja poput monodentatnog, kelatiranja, bidentatnog premošćivanja, monodentatnog premošćivanja i kelatiranja premošćivanjem; (3) fenolna hidroksilna skupina također prikazuje razne geometrije vezivanja.<sup>[1,2,3]</sup>



## 1. OPĆI DIO

### 1.1. Prijelazni Metali

Elementi koji se nalaze između s–bloka i p–bloka su elementi d–bloka. Ti se elementi nazivaju prijelaznim elementima jer pokazuju prijelazna svojstva između elementa s i p–bloka. Ovi elementi sadrže djelomično popunjene d–orbitale i zato se zovu d–blok elementi. Elementi koji pripadaju d–bloku su metali te se razvrstavaju u 4 prijelazne serije. Ove četiri serije odgovaraju popunjavanju 3d, 4d, 5d i 6d orbitala.

- Prva prijelazna skupina–naziva se i 3d serija koja odgovara popunjenoj 3d orbitali. Počinje od skandija i završava sa cinkom.

Element	Atomski broj	Simbol	Elektronska konfiguracija
Skandij	21	Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Titanij	22	Ti	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
Vanadij	23	V	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Krom	24	Cr	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Mangan	25	Mn	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Željezo	26	Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Kobalt	27	Co	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Nikal	28	Ni	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Bakar	29	Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Cink	30	Zn	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

*Slika 1.* Prva prijelazna skupina<sup>4</sup>

- Druga prijelazna skupina–naziva se i 4d serija koja odgovara popunjenoj 4d orbiti. Počinje od itrija i završava sa kadmijem.

Element	Atomski broj	Simbol	Elektronska konfiguracija
Itrij	39	Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
Cirkonij	40	Zr	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
Niobij	41	Nb	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
Molibden	42	Mo	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
Tehnecij	43	Tc	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>
Rutenij	44	Ru	[Kr] 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>
Rodij	45	Rh	[Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>
Paladij	46	Pd	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>
Srebro	46	Ag	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
kadmij	48	Cd	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>

*Slika 1.* Druga prijelazna skupina<sup>4</sup>

- Treća prijelazna skupina—naziva se i 5d serija koja odgovara popunjenoj 5d orbiti. Uz lantan (prvi element ove serije) uključuje još 9 elemenata počevši od hafnija i završava sa živom.

Element	Atomski broj	Simbol	Elektronska konfiguracija
Lantan	57	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Hafnij	72	Hf	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Tantal	73	Ta	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Volfram	74	W	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Renij	75	Re	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Osmij	76	Os	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Iridij	77	Ir	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Platina	78	Pt	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Zlato	79	Au	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Živa	80	Hg	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>

Slika 2. Treća prijelazna skupina<sup>4</sup>

- Četvrta prijelazna skupina – naziva se i 6d serija koja odgovara popunjenoj 6d orbitali. Počinje od Aktinija i završava sa Kopernejem.

Element	Atomski broj	Simbol	Elektronska konfiguracija
Aktinij	89	Ac	[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Ruterfordij	104	Rf	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
Dubnij	105	Db	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>
Seaborgij	106	Sg	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>
Bohrij	107	Bh	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>
Hassij	108	Hs	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Meitnerij	109	Mt	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>
Darmstadtij	110	Ds	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>
Roentgenij	111	Rg	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>1</sup>
Kopernej	112	Cn	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>

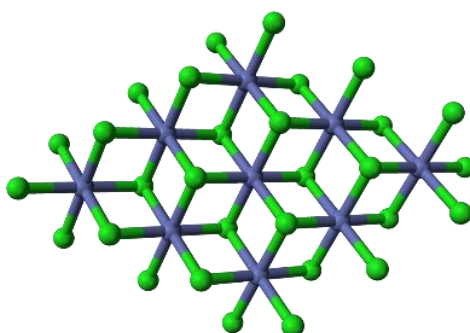
Slika 3. Četvrta prijelazna skupina<sup>5</sup>

Opća elektronska konfiguracija elemenata d–bloka je  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ . Svi elementi d–bloka osim cinka, kadmija i žive imaju djelomično punjene d–orbitale. Proučavanjem elektronske konfiguracije prijelaznih metala podrazumijeva se da oni općenito sadrže jedan ili više nesparenih elektrona u  $(n-1)$  d orbiti. Zbog ovih nesparenih elektrona ponašaju se kao paramagnetske tvari. Prijelazni elementi koji sadrže

sparene elektrone ponašaju se kao dijamagnetske tvari. Paramagnetski karakter raste s povećanjem broja nesparenih elektrona. Prijelazni metali mogu tvoriti promjenjivo oksidacijsko stanje jer u vezi uz ns elektrone mogu sudjelovati i (n-1) d elektroni. Sudjelovanje ns elektrona u vezi dovodi do +2 oksidacijskog stanja dok sudjelovanje (n-1) d elektrona u povezivanju dovodi do većih oksidacijskih stanja poput +3, +4, +5, +6 itd. Oksidacijsko stanje prijelaznih metala ovisi o kombinaciji prijelaznih metala s drugim elementima. Viša oksidacijska stanja češća su kod prijelaznih elemenata ostalih serija dok je najčešće oksidacijsko stanje elemenata prve prijelazne serije +2. Prijelazni metali tvore i složene ione. Oni su električno nabijeni kompleksi s metalnim ionom u središtu koji je okružen neutralnim molekulama ili anionima. Ove neutralne molekule i/ili anioni nazivaju se ligandi. Kako su prijelazni metali male veličine, tvore veliki broj kompleksa.<sup>4</sup>

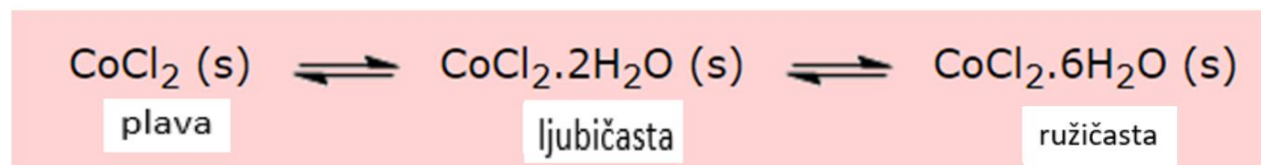
## 1.2. Kobalt(II)

Najčešći stupanj oksidacije kobalta u spojevima je +2 i +3. Općenito, spojevi kobalta(II) otapaju se u vodi međutim  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co(CN)}_2$  i  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  su u vodi netopljivi. Jednostavne soli  $\text{Co(II)}$  formule mogu se dobiti reakcijom metala i odgovarajuće mineralne kiseline  $\text{CoX}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  dok se bezvodne soli  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$  i  $\text{CoI}_2$  pripremaju izravnom reakcijom metala s  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  i  $\text{I}_2$  pri povišenim temperaturama. Tako kobalt daje kobaltov(II) klorid otapanjem kobalta u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini.<sup>[6,7]</sup>



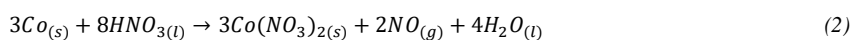
Slika 5. Struktura kobaltovog(II) klorida.<sup>8</sup>

Struktura kobaltovog(II) klorida se mijenja gdje najprije nastaje ljubičasti dihidrat  $\text{CoCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  a zatim pri višoj vlažnosti nastaje ružičasti heksahidrat  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Reakcija je reverzibilna tako da se ravnoteža dodakom kristala kobaltova(II) klorida pomiče u lijevo. Ako se lagano zagrijava ružičasti  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (do  $150^\circ\text{C}$ ) spoj će postepeno gubiti vodu stvarajući ljubičasti  $\text{CoCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , zatim plavi bezvodni  $\text{CoCl}_2$ <sup>8</sup>



Slika 6. Prikaz reverzibilnih reakcija kobaltovog(II) klorida<sup>8</sup>

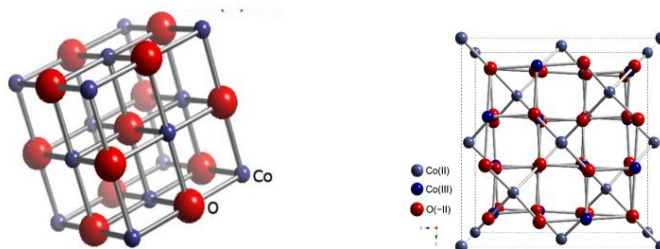
Otopina kobaltova(II) klorida može biti korisna za mjerenje vlage u zraku te se može koristiti kao nevidljiva tinta. Kobaltov(II) nitrat dobivamo reakcijom kobalta s dušičnom kiselinom.<sup>6</sup>



Kobaltov(II, III) oksid razlaže se na kobalt (II) na temperaturi preko  $900^\circ\text{C}$ .



CoO je antiferomagnetičan te posjeduje monoklinsku strukturu dok  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ima strukturu spinela, sa Co(II) ionima koji zauzimaju tetraedarska mjesta i ionima Co(III) koji zauzimaju oktaedarska mjesta.<sup>7</sup>

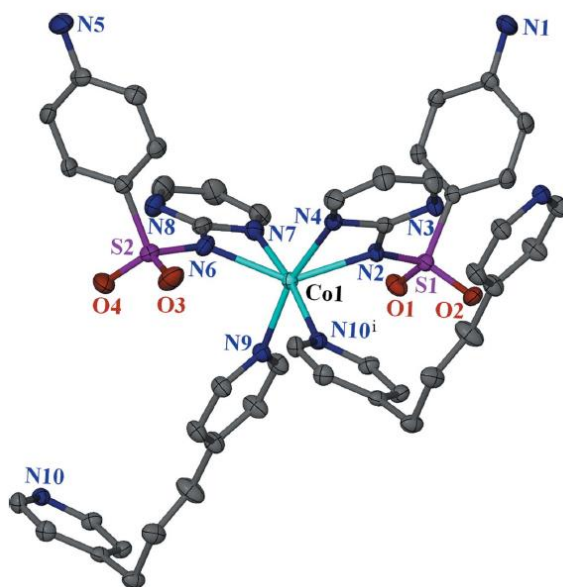


Slika 7. Prikaz strukture kobaltovog(II) oksida i kobaltovog(II, III) oksida<sup>[9,10]</sup>

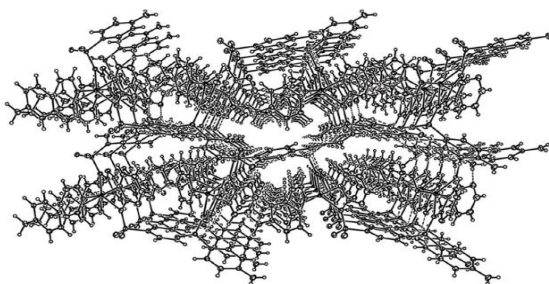
### 1.2.1. Koordinacijski spojevi kobalta(II)

Kompleksi kobalta(II) mogu se jednostavno pripremiti miješanjem otopine komercijalno dostupne Co(II) soli s odgovarajućim ligandom u nekoordinirajućem otapalu. Kompleksi se mogu izolirati koncentriranjem smjese kako bi se postigla kristalizacija ili u slučaju kationskih i anionskih kompleksa dodavanjem prikladnog protuiona za taloženje produkta i naknadnom kristalizacijom. Reakcije se mogu često provoditi na zraku bez potrebe za inertnom atmosferom, u slučaju pripreme aaminskih kompleksa kobalta ipak se koristi inertna atmosfera, koji često mogu biti podvrgnuti laganoj oksidaciji zraka. Reakcija prekursora Co(II) s dodanim ligandom je općenito brza, zbog labilnosti Co(II) kompleksa. Kompleksi Co(II) uglavnom su šest ili četvero koordinirani te su često visokospinski i pretežito imaju geometriju iskrivljenog oktaedra ili tetraedarsku geometriju. Niskospinski kompleksi Co(II) su rijetki i općenito sadrže ligande jakog polja kao  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ . Kod Co(II) je poznato više tetraedarskih kompleksa nego kod bilo kojeg drugog iona prijelaznog metala, jer je razlika u energiji stabilizacije kristalnog polja između oktaedarske i tetraedarske geometrije za visokospinske  $d^7$  elektrone mala. Oktaedarska (visokospinska) i tetraedarska geometrija prevladavaju kod kompleksa kobalta(II).<sup>7</sup>

Primjer iskrivljene oktaedarske geometrije vidimo kod jednodimenzijskog koordinacijskog polimera  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2)_n]$  gdje su na kobaltov(II) iona vezana četiri atoma dušika iz četiri deprotonirana liganda sulfadiazina i dva atoma dušika iz dva premošćujuća 1,3–di(4–piridil)propan liganda.<sup>11</sup>

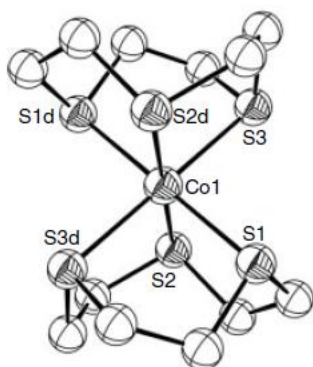


*Slika 8.* Iskrivljena oktaedarska geometrija Co(II) u  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)_n]^{11}$

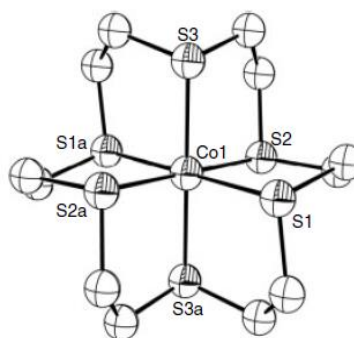


*Slika 9.* Kristalno pakiranje kompleksa  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)_2(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)_n]^{11}$

Najbolje okarakterizirani niskospinski oktaedarski kompleksi Co(II) su kompleksi koji sadrže tioeterske ligande.

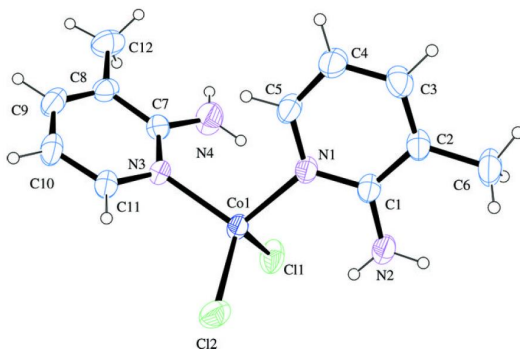


*Slika 10.* Oktaedarska geometrija Co(II) u  $[\text{Co}(\text{9S}_3)_2(\text{BF}_4)_2]^7$

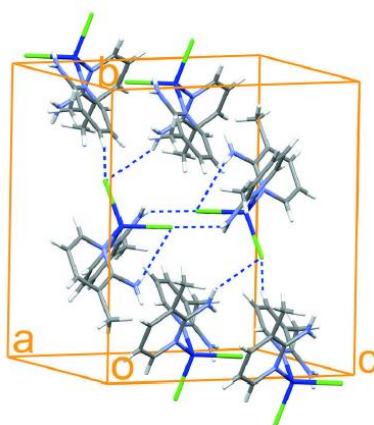


*Slika 4.* Oktaedarska geometrija Co(II) u  $[\text{Co}(\text{18S}_6)(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2]^7$

Tetraedarski kompleksi kobalta(II) često sadrže ligande koji imaju meke donorske atome.<sup>7</sup> Primjer tetraedarskog kompleksa je  $[\text{CoCl}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , gdje je kobaltov(II) ion četverokoordinan sa po dva piridinska atoma dušika 2–amino–3–metilpiridin liganda i 2 kloridna iona.<sup>12</sup>

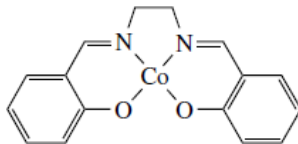


**Slika 5.** Prikaz tetraedarske geometrije Co(II) u kompleksu  $[\text{CoCl}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ <sup>12</sup>



**Slika 6.** Prikaz trodimenzijske strukture  $[\text{CoCl}_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ <sup>12</sup>

Planarne geometrije obično nalazimo u kompleksima koji sadrže multidentatne ligande poput porfirina i Schiffovih baza. Primjer kompleksa koji ima kvadratnoplanarnu geometriju je kompleks nosača kisika  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)]$  koji djeluje kao katalizator u oksigenaciji raznih organskih podloga kisikom i hidroperoksidima.<sup>7</sup>

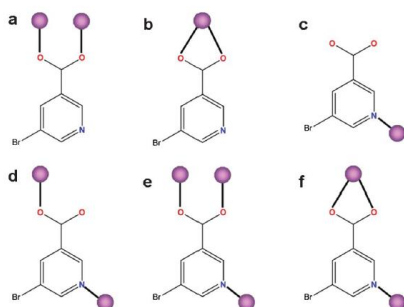


**Slika 7.** Prikaz kvadratnoplanarne strukture  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)]$ <sup>7</sup>

### 1.2.2. Koordinacijski spojevi kobalta(II) i derivata nikotinske kiseline

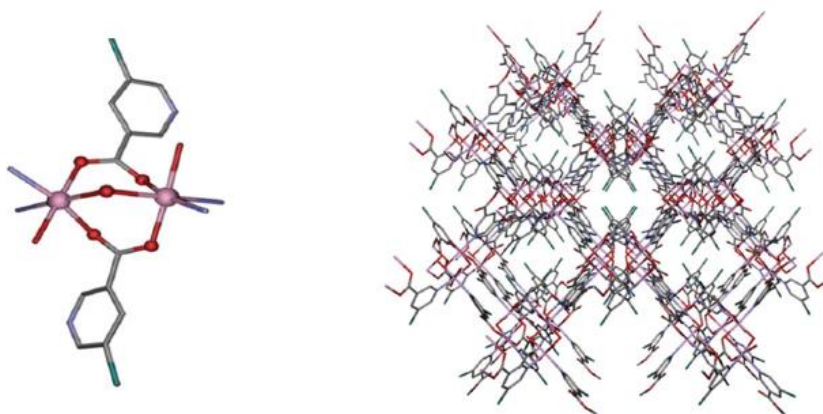
Piridinkarboksilne kiseline, poput piridin–2–karboksilne kiseline, piridin–3–karboksilne kiseline i piridin–4–karboksilne kiseline i njihovi derivati s donirajućim ili akceptorskim atomima supstituenata na piridinskom prstenu, su dobri kandidati za izradu

koordinacijskih polimera različitih dimenzija (od 1D do 3D) ali i za konstrukciju 3D supramolekulskih struktura 1D ili 2D polimera pomoću slabih interakcija (vodikova veza,  $\pi$ - $\pi$  interakcije).<sup>13</sup>



**Slika 8.** Primjer načina koordinacije 5-Br-nic liganda<sup>1</sup>

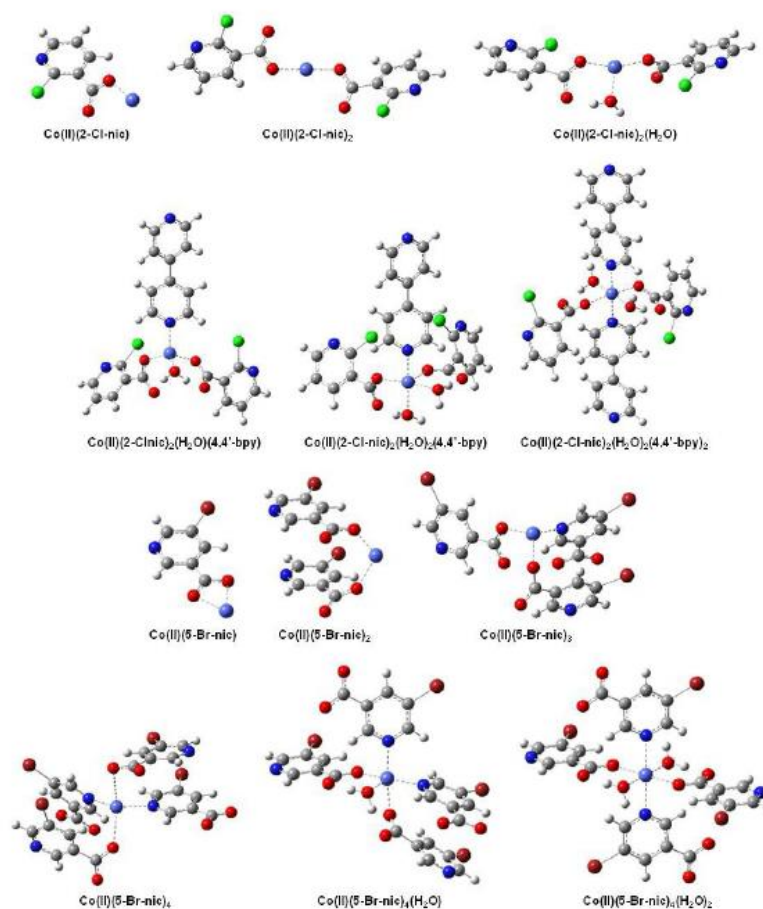
Kompleks  $\text{Co}(5\text{-BrNic})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  sintetiziran hidrotermalnom reakcijom u prisustvu vode iz kobaltove(II) soli pokazuje antiferomagnetsko svojstvo. Trodimenzionalna struktura kompleksa može se opisati kao akvadikarboksilat, gdje su  $\text{Co}(\text{II})$  dimeri trostruko premošteni didentatnim i tridentatnim 5-bromonikotinskim ligandima. Unutar dinuklearnih jedinica svaki ion kobalta pokazuje iskrivljenu oktaedarsku geometriju  $\text{CoN}_2\text{O}_4$ , koja se sastoji od dva atoma dušika piridina i tri atoma kisika iz  $(5\text{-BrNic})_2$  premošćujućih liganada i atoma kisika premošćujuće molekule vode.<sup>1</sup>



**Slika 16.** Prikaz metalnog okruženja kobalta i načina koordinacije, te prikaz kristalnog pakiranja  $\text{Co}(5\text{-BrNic})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ <sup>1</sup>

Sa strukturnog gledišta haloderivati nikotinske kiseline poput klornikotinske kiseline i 5-bromnikotinske kiseline nude različite, ali opet slične načine koordinacije metalnih iona. Koordinacijski polimeri kobalta(II) mogu se pripremiti s 4,4'-bipiridinom i 2-klornikotinskom kiselinom ili 5-bromnikotinskom kiselinom, gdje 4,4'-bipiridinom premošćuje ione metala te na taj način osigurava nastanak analognih 1D polimera.<sup>13</sup>





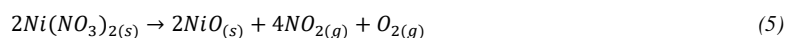
**Slika 17.** Prikaz strukture najstabilnijih sekvencijalnih kompleksa Co(II) s 2-Cl-nic i 5-Br-nic ligandom u vodenim otopinama koje sadrže 4,4'-bipiridin<sup>13</sup>

### 1.3. Nikal(II)

Nikal(II) tvori spojeve sa svim uobičajenim anionima uključujući sulfid, sulfat, karbonat, hidroksid, karboksilat i halogenid. Hidratizirane soli nikla(II) uglavnom su zelene boje, a njihove vodene otopine uvijek su zelene. Nikalov(II) fluorid,  $NiF_2$  možemo dobiti na različite načine. Bezvodni niklov(II) fluorid nastaje reakcijom između fluorovodika i nikla pri temperaturi od  $220^\circ C$ :



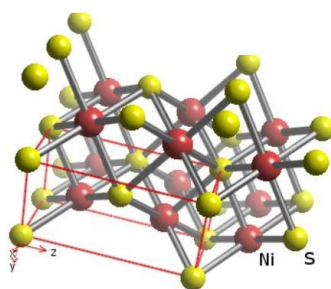
Bezvodni niklov(II) fluorid je čvrsta, vrlo stabilna tvar smeđozelene boje. Slabo je topljiv u vodi. Hidratizirani  $NiF_2 \cdot xH_2O$  možemo dobiti kristalizacijom iz vodenih otopina koje nastaju otapanjem niklova(II) hidroksida ili karbonata u fluorovodičnoj kiselini. Bezvodni niklov(II) klorid,  $NiCl_2$  nastaje izgaranjem nikla u kloru. Nastala žuta čvrsta tvar se lako otapa u vodi. Niklov(II) bromid,  $NiBr_2$  i niklov(II) jodid,  $NiI_2$  pokazuju veliku sličnost s niklovim(II) kloridom. Dobivaju se izravnom sintezom odgovarajućih elemenata. Niklov(II) bromid je žute boje dok je niklov(II) jodid crne boje. Niklov(II) oksid,  $NiO$  možemo dobiti zagrijavanjem nikla u kisiku. Na taj način dobiveni oksid često nema stehiometrijski sastav. Čisti crni niklov(II) oksid možemo dobiti zagrijavanjem hidroksida, karbonata ili nitrata.



Zagrijavanje hidroksida i karbonata možemo vršiti bez prisutnosti zraka jer je NiO onečišćen oksidom višeg stupnja oksidacije. Dodatkom soli koja sadrži Ni<sup>2+</sup> ion, najbolje kao nitrat, taloži se zeleni niklov(II) hidroksid.



Niklov(II) sulfid, NiS, nalazimo u prirodi kao mineral milerit. Može se dobiti u obliku crnog taloga taloženjem sa sulfidnim ionom iz neutralne ili slabo kisele otopine (zakiseljena npr. octenom kiselinom).



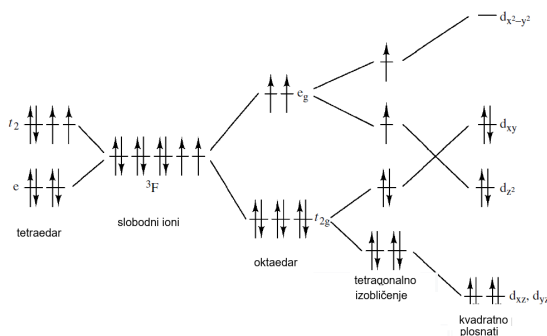
**Slika 18.** Struktura niklovog(II) sulfida<sup>14</sup>

Tetranikolat(II) ion nastaje otapanjem Ni(CN)<sub>2</sub> u višku cijanidnog iona<sup>15</sup>



### 1.3.1. Koordinacijski spojevi nikla(II)

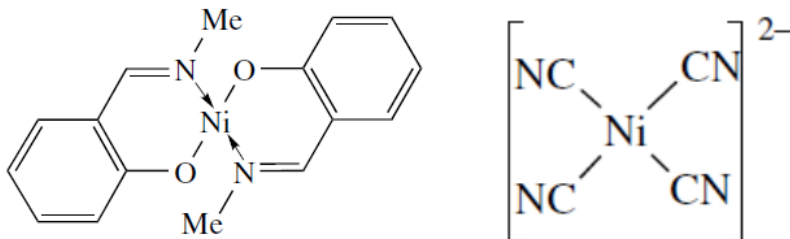
Koordinacijske spojeve karakterizira širok raspon boja i koordinacijskih brojeva. Tako geometrija kompleksnih spojeva nikla(II) varira od kvadratnoplanarnih, tetraedarskih, trigonsko bipiramidalnih do oktaedarskih struktura. Ipak najčešći su kompleksi nikla(II) sa kvadratnoplanarnom i oktaedarskom geometrijom. Svaki kompleks nikla(II) s određenim ligandima ima različita kemijska i fizička svojstva, što njihovo istraživanje čini vrlo zanimljivim i izazovnim.<sup>16</sup> d orbitale Ni(II) mogu se cijepati u tetraedarskom, kvadratnom i oktaedarskom polju.



**Slika 19.** Prikaz cijepanja d orbitala Ni(II) u tetraedarskom, kvadratnom i oktaedarskom polju<sup>17</sup>

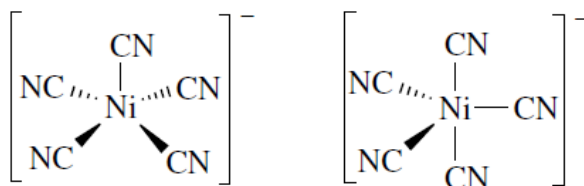
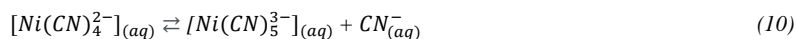
Kod Ni(II) relativno je čest koordinacijski broj 4 tj. kvadratnoplanarna i tetraedarska geometrija. Te dvije geometrije predstavljaju dvije ekstremne situacije. Tako su kvadratnoplanarni kompleksi Ni(II) žute, crvene ili smeđe boje, te su gotovo uvijek dijamagnetični (8 sparenih

d elektrona). Tipični primjeri kvadratnoplanarnih kompleksa Ni(II) su:  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  i  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ .  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  je žute boje i osobito je stabilan sa konstantom formiranja od oko  $10^{30}$ .



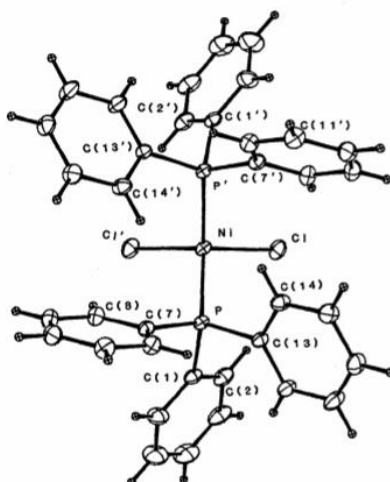
**Slika 20.** Prikaz strukturnih formula kompleksa  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  i  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$  sa kvadratnoplanarnom geometrijom<sup>15</sup>

Dodavanje drugog  $\text{CN}^-$  liganda  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  daje  $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$  koji ima kvadratno piramidalnu ili trigonalno bipiramidalnu strukturu ovisno o protuionu.



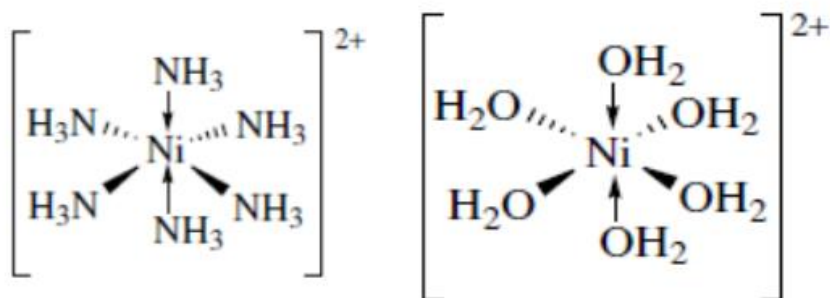
**Slika 21.** Prikaz kvadratno piramidalne strukture i trigonalne bipiramidalne strukture  $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$

Tetraedarski kompleksi su obično jako obojeni (plavo ili zeleno). Dobri  $\pi$ -donorski ligandi poput halida imaju tendenciju stabilizacije tetraedarskih geometrija kao kod npr.  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ . Tetraedarski kompleksi  $[\text{NiX}_4]^{2-}$  lako se pripravlja reakcijom  $\text{NiX}_2$  s viškom  $\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$ ). Supstituirane vrste  $[\text{NiX}_3(\text{L})]^-$  ( $\text{L}=\text{piridin}, \text{supstituirani piridin}, \text{trifenilfosfin}$ ) su izolirane kao tetraedarski kompleksi.<sup>17</sup> Komplex diklorobis(trifenilfosfin)nikal(II) je paramagnetičan a metalni centar je približno tetraedarski koordiniran.<sup>18</sup>



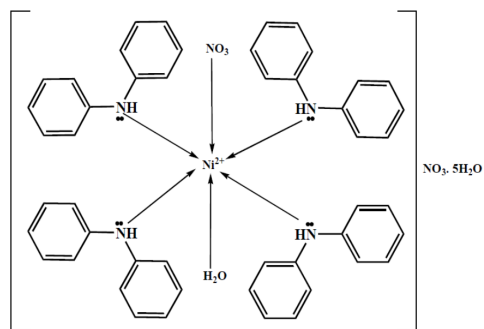
Slika 22. Struktura tetraedarskog kompleksa  $\{NiCl_2[(C_6H_5)_3P]_2\}^{18}$

Oktaedarska koordinacija najčešća je geometrija za Ni(II) i promatra se u mnoštvu kompleksa s izuzetno širokim rasponom mono- i polidentatni liganda kao  $[Ni(L_6)]^{2+}$  ( $L=H_2O$ , piridin,  $NH_3$ )<sup>15</sup>

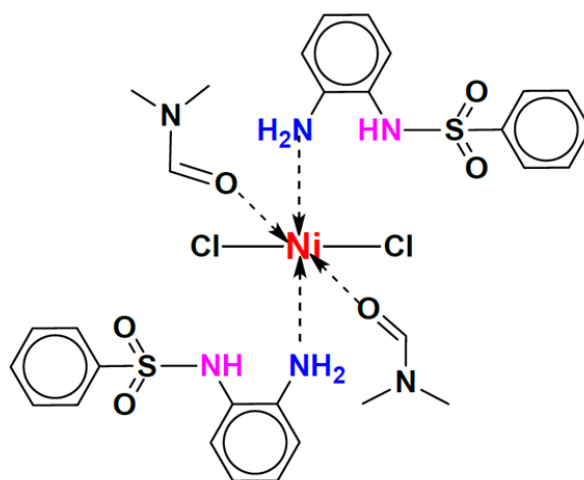


Slika 23. Prikaz oktaedarskih struktura  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  i  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ <sup>15</sup>

Kompleks  $[Ni(difenilamin)_4(NO_3)(H_2O)(NO_3)_2 \cdot 5H_2O]$  koji se sintetizira miješanjem  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  i difenilamina u metanolu<sup>16</sup> i kompleks bis[*N*-(2-aminofenil) benzensulfonamid]-dikloro-bis[*O'*-*N,N* dimetil-formamid]-nikal(II) koji nastaje sintezom u otopini DMF pod reflusom iz  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  i unaprijed pripremljenog *N*-(2-aminofenil)benzensulfoamida pokazuju oktaedarsku strukturu.<sup>19</sup>



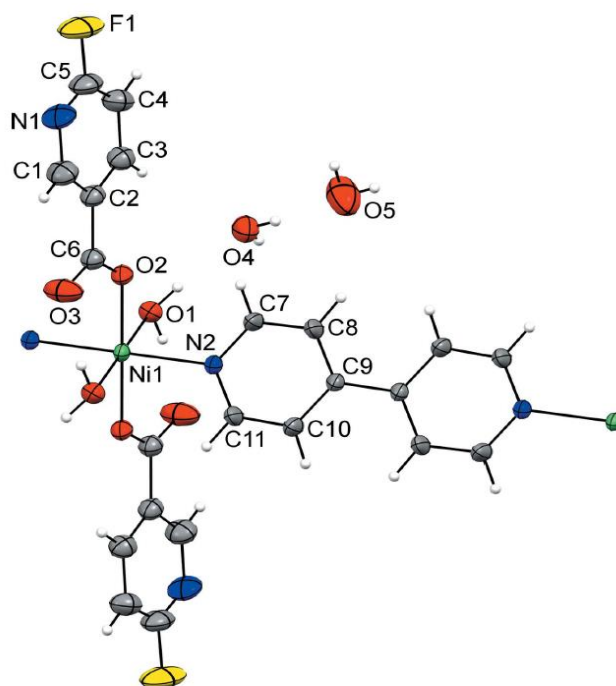
Slika 24. Prikaz oktaedarske strukture  $[\text{Ni}(\text{difenilamin})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{16}$



Slika 25. Prikaz oktaedarske strukture bis[*N*-(2-aminofenil)benzensulfoamid]-dikloro-bis[*O'*-*N,N* dimetil-formamid]-nikal(II)<sup>19</sup>

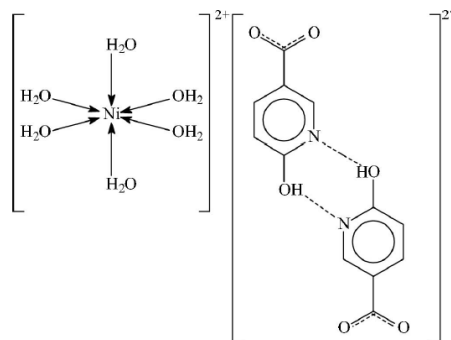
### 1.3.2. Koordinacijski spojevi nikla(II) s derivatima nikotinske kiseline

Jednodimenzionalni koordinacijski polimer nikla(II)  $\{[\text{Ni}(\text{6-Fnic})_2-(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \times 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  sintetiziran je reakcijom nikal(II) sulfata heptahidrata, 6-fluornikotinke kiseline ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{FNO}_2$ ) i 4,4'-bipiridina u mješavini vode i etanola.



Slika 26. Struktura  $\{[\text{Ni}(\text{6-Fnic})_2\text{-(4,4'-bpy)}(\text{H}_2\text{O})_2]\times 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ <sup>20</sup>

Ion nikla(II) je oktaedarski koordiniran atomima O dvije molekule vode, dvama atomima O iz O–monodentatnog 6–fluornikotinatnog liganda i dvama atomima N iz premošćujućeg 4,4'–bipiridinskog liganda, tvoreći trans izomer. Premošćujući 4,4'–bipiridinski ligandi spajaju simetrično povezane Ni(II) ione u beskonačne jednodimenzionalne polimerne lance.<sup>20</sup> Kompleks  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2]$  sintetiziran je reakcijom niklova(II) klorida heksahidrata i 6–hidroksipiridil–3–karboksilne kiseline.<sup>21</sup>



Slika 9. Prikaz strukture  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2]$  koji se sastoji od kompleksnog kationa,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  i dianiona,  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2]^{2-}$ <sup>21</sup>

#### 1.4. Bakar(II)

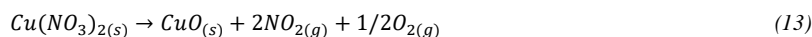
Glavni predstavnik ove skupine u vodenim otopinama je plavkasti heksaakvabakrov(II) kation,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  koji u vodenim otopinama hidrolizira



Od halogenida bakra(II) poznati su samo fluoridi, bromidi i kloridi. Bakrov(II) fluorid,  $\text{CuF}_2$  nastaje ili izravnom sintezom između bakra i fluora, ili zagrijavanjem  $\text{CuO}$  u struji fluorovodika



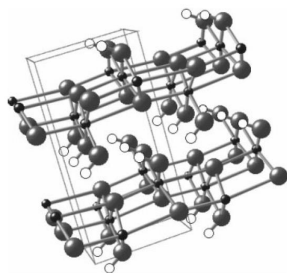
CuF<sub>2</sub> je bijela kristalizirana supstancija ionske strukture, te se slabo otapa u vodi. Bakrov(II) klorid, CuCl<sub>2</sub> možemo dobiti otapanjem bakrovog(II) oksida ili karbonata u klorovodičnoj kiselini. Iz vodene otopine dobivamo različite hidrate, a najčešće se dobiva dihidrat CuCl<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O. Tamnosmeđi bezvodni bakrov(II) klorid dobiva se zagrijavanjem dihidrata u suhom klorovodiku ili izravnom sintezom odgovarajućih elemenata. Bakrov(II) bromid, CuBr<sub>2</sub> je čvrsta tvar crne boje, možemo ga dobiti na isti način kao i CuCl<sub>2</sub>, te im je čak i struktura slična. Jedina je razlika da CuBr<sub>2</sub> ne tvori stabilne hidrate. Bakrov(II) oksid, CuO je crni kristalinični prah. Možemo ga dobiti zagrijavanjem bakra sa kisikom iz zraka i zagrijavanjem nitrata ili hidroksida



Bakrov(II) oksid ima isključivo bazična svojstva i lako se otapa u kiselinama dajući različite bakrove soli.



Ako dodamo lužinu otopini koja sadrži Cu<sup>2+</sup> ion taloži se modri talog bakrovog(II) hidroksida, Cu(OH)<sub>2</sub>.



**Slika 10.** Prikaz strukture Cu(OH)<sub>2</sub><sup>22</sup>

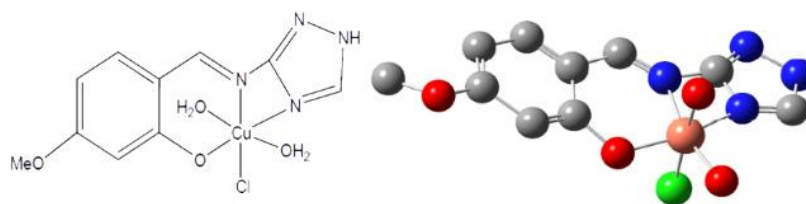
Bakar(II)–sulfid, CuS možemo dobiti uvođenjem sumorovodika u otopinu Cu<sup>2+</sup> iona.



Bakrov(II) sulfat pentahidrat, CuSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O je najvažnija i najpoznatija sol bakra(II). Poznate su i ostale soli bakra(II) npr. nitrati i karbonati.<sup>13</sup>

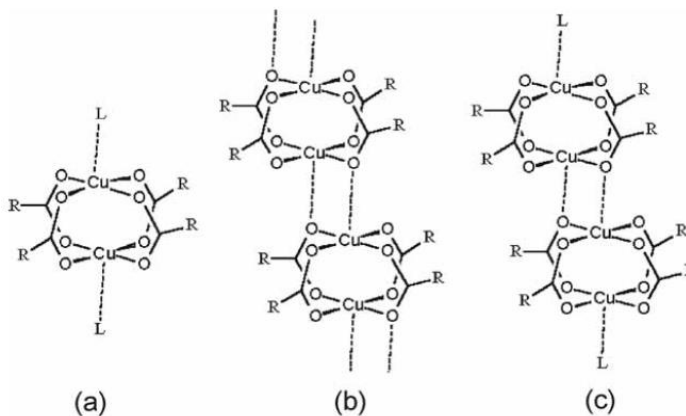
#### 1.4.1. Koordinacijski spojevi bakra(II)

*d*<sup>9</sup> elektroni Cu(II) iona obično se nalaze u tetragonalnom koordinacijskom okruženju, s četiri kraće ekvatorijalne veze i još jednu ili dvije duže aksijalne veze ili rjeđe s dvije kraće aksijalne veze i četiri dulje ekvatorijalne veze. Poznate su strukture sa koordinacijskim brojem 4 u rasponu od kvadratnoplanarne do tetraedarske geometrije kao npr. Tetraedarski CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> kompleksni anion.<sup>22</sup> Bakar(II) se nalazi u mnogim spojevima različite strukture, općenito u mononuklearnim, binuklearnim i polinuklearnim vrstama. Mononuklearni kompleksi bakra(II) imaju strukturu, koja je posljedica Jahn–Tellerove deformacije, koja u koordinacijskoj sferi ima bidentatne O, O ligande (karboksilat i metoksifenol) i dodatni ligand koji sadrži ili dušikov ili kisikov donorni atom.<sup>23</sup> Geometrija sintetiziranog kompleksa C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClCuN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> optimizirana je pomoću Gaussian 09W programa, te mu je na temelju spektralne karakterizacije dodijeljena tetragonalna geometrija. Međutim zbog intramolekularnih vodikovih veza i Jahn–Tellerova efekta kompleks Cu(II) pokazuje geometriju spljoštenog oktaedara.<sup>24</sup>



**Slika 11.** Primjer Jahn–Tellerove deformacije oktaedarne strukture kompleksa  $C_{10}H_{13}ClCuN_4O_4^{24}$

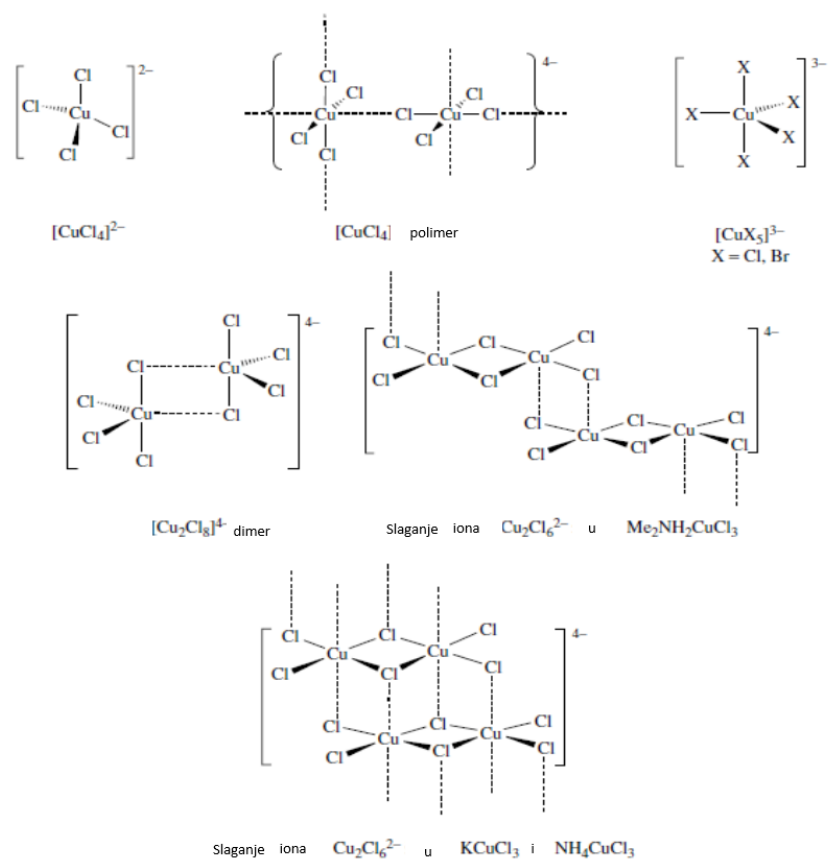
Kompleksi s dva bakra(II) sa geometrijom kugle uglavnom se nalaze kod izoliranih dibakrovih(II) tetrakarboksilata s troatomnim O–C–O mostovima („paddle wheel“).<sup>23</sup>



**Slika 30.** Prikaz različitih strukturalnih tipova u dibakrovih(II) tetrakarboksilatnim dimernim građevinskim blokovima i terminalnim L ligandom za izoliran: (a) dinuklearni; (b) polinuklearni; (c) tetranuklearni kompleks<sup>23</sup>

Kod spojeva halogenida Cu(II), slično kao i za Cu(I), klorid dolazi u jako puno kombinacija, zatim slijedi bromidni ion dok je koordinacija Cu(II) jodom, što je i za očekivati, ograničena. Strukture kompleksa jako ovise o prirodi aniona. Tako polimerni oblik  $[CuCl_4]^{2-}$  stehiometrije ima geometriju tetragonalno izduženih oktaedara povezani u beskonačno duge lance. Kompleksi pentahalida  $[CuX_5]^{3-}$  (X=Cl,Br) imaju trigonalnu bipiramidalnu strukturu i zbog veličine su prisiljeni biti monomerni.<sup>22</sup>

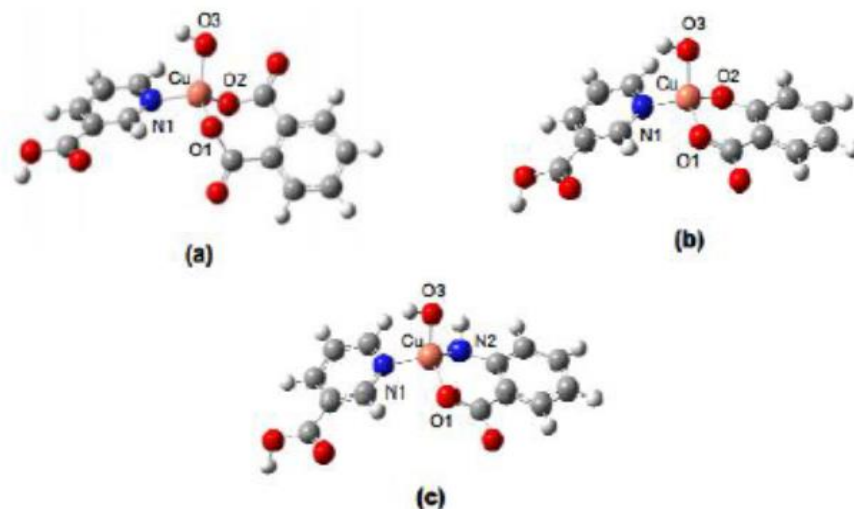




**Slika 31.** Tipične strukture Cu(II) anionskih halida<sup>22</sup>

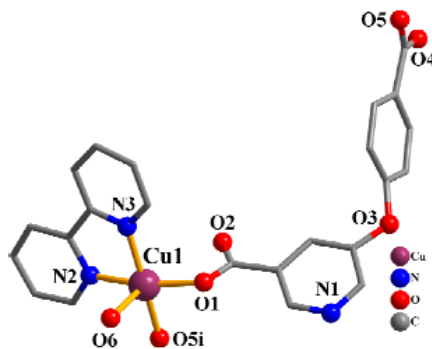
#### 1.4.2. Koordinacijski spojevi bakra(II) s derivatima nikotinske kiseline

U kompleksi bakra(II) derivati nikotinske kiseline imaju potencijalno donorski i/ili akceptorski karakter u stvaranju koordinacijske veze i vodikove veze. Mogu postojati kao monomerni kompleks liganda ili koordinacijski polimer zbog uz koordinacijske veze prisutnih i vodikovih veza. Cu(II) kompleksi s nikotinskom kiselinom su ispitani i dokazano je da imaju mimetičku aktivnost superoksid dismutaze.<sup>25</sup>



**Slika 32.** Prikaz: Cu(II) kompleksa nikotin–ftalne kiseline (a), Cu(II) kompleksa nikotin–salicilne kiseline (b) i Cu(II) kompleksa nikotin–antranilne kiseline (c)<sup>25</sup>

Kompleks  $[\text{Cu}(\mu\text{-cpna})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$  se sastoji od trifunkcionalnog N, O–gradivnog bloka tj. 5–(4–karboksifenoksi) nikotinske kiseline koja sadrži tri različite vrste funkcionalnih skupina (COOH, N–piridil i O–eter).<sup>26</sup>



**Slika 33.** Prikaz koordinacijskog okruženja Cu(II) kompleksa kvadratno piramidalne strukture<sup>26</sup>

### 1.5. Elektroda od staklastog ugljika

Stakleni ugljik je klasa bez grafita koji se naširoko koristi kao materijal za izradu elektroda u elektrokemiji i lončića za visoke temperature. Staklasti ugljik koristi se vrlo često zbog svojih izvrsnih mehaničkih i električnih svojstava, širokog raspona potencijala, kemijski inertne prirode i nepropusnosti za plinove. Također je vrlo otporan na kiselu koroziju. Staklasti ugljik posjeduje izotropna svojstva te ne posjeduje zahtjeve vezane za posebnu orijentaciju u elektrolitskoj ćeliji. Struktura staklenog ugljika sastoji se od nasumično organiziranih grafitnih ravnina. Zbog njegove velike gustoće i male veličine pora nije potreban postupak impregnacije. Pokazano je da su brzine oksidacije staklastog ugljika u kisiku, ugljičnom dioksidu ili vodenoj pari niže od onih za bilo koji drugi ugljik. Gotovo se sve elektrode od staklastog ugljika obično poliraju česticama aluminijevog oksida manjeg promjera (0.05 mm). Učinkovitost elektrode od staklastog ugljika ovisi o materijalu za poliranje i postupku koji se koristi. Ovaj elektroadni materijal obično se koristi kao inkapsuliran u teflon ili Kel–F. Trenutno su elektrode od staklastog ugljika najčešće korištene elektrode na bazi ugljika jer omogućuju različite primjene u mnogim područjima.<sup>27</sup>

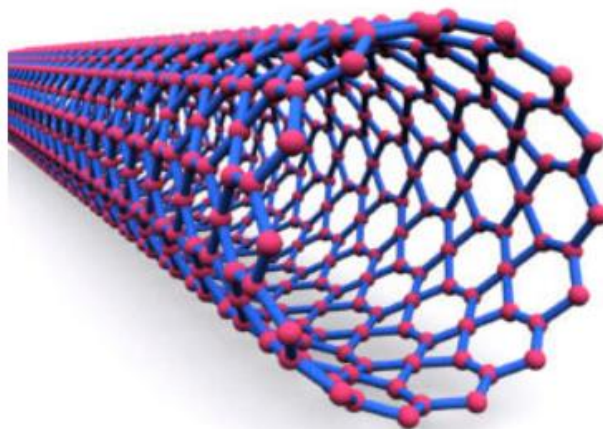
## 1.6. Modifikacije na elektrodi od staklastog ugljika

Nanomaterijali na bazi ugljika izazvali su značajno zanimanje kao modifikatori kemijski modificiranih elektroda. Elektroda od staklastog ugljika može se modificirati s različitim nanomaterijalima a to su:

- Ugljikove nanocjevčice (CNT) – sadrže jedinstvena svojstva kao što su visoka električna vodljivost, visoka površina, dobra mehanička čvrstoća i izvrsna toplinska i kemijska stabilnost. Ugljikove nanocjevčice dobile su veliku pozornost na području elektrokemijskih senzora i biosenzora.
- Nanokristalni dijamant (ND) – vodljive elektrode na bazi dijamanta privukle su veliku pozornost zbog svojih svojstava, poput širokog radnog područja potencijala, niske i stabilne pozadinske struja u vodenim i ne vodenim otopinama, izvrsne otpornosti na koroziju, morfološke i mikrostrukturne stabilnosti pri ekstremnim anodnim i katodnim potencijalima. Nanokristalni dijamant koji posjeduje kemijski inertnu jezgru s vrlo velikom površinom ima glatku površinu s izvrsnim homogenim mehaničkim i toplinskim svojstvima.
- Ugljikove nanočestice (CNP) – za razliku od nanocjevčica, ugljikove nanočestice poznate su dugi niz godina kao čađa i koriste se u industriji kao punilo i pigmenti. Štoviše, te nanočestice slične su nanočesticama metala. Jako su zanimljive kao građevni blokovi u sustavima elektroda sa tankim filmom i njihova visoka razina međufaznih rubnih mjesta potencijalno je korisna u elektrokemijskim procesima.
- Grafenov oksid (GO) – sastoji se od mreže ugljikovih heksagonalnih prstenova, koja se može opisati kao nasumična raspodjela oksidiranih područja s funkcionalnim skupinama koje sadrže kisik, u kombinaciji s neoksidiranim područjima, gdje većina ugljikovih atoma zadržava  $sp^2$  hibridizaciju. U oksidiranim područjima, funkcionalne skupine koje sadrže kisik su u obliku hidroksilnih epoksidnih dijelova na bazalnoj ravnini i karboksilata, karbonila, fenola, laktona i kinona na rubovima lista. Grafenov oksid se može elektrokemijski reducirati primjenom negativnijeg potencijala, čime se smanjuje broj kisikovih funkcionalnih skupina prisutnih na površini grafenovog oksida.<sup>28</sup>

### 1.6.1. Jednozidne ugljikove nanocjevčice (SWCNT)

Jednozidne ugljikove nanocjevčice (SWCNT) su šuplji, dugi cilindri, s iznimno velikim omjerom širine i duljine, sastavljeni od jednog grafitnog lista smotanog u obliku cilindra koji se sastoji od atoma ugljika  $sp^2$  hibridizacije raspoređenih u rešetku saća. Posjeduju izvanredna toplinska, mehanička i električna svojstva i smatraju se jednim od nanomaterijala koji najviše obećavaju. SWCNT se može promatrati kao šuplji cilindar od grafitnog lista čiji su krajevi zatvoreni dvjema polu–fulerenskim kapama. Promjer ovih cjevčica obično se kreće od 0,7 do 2,5 nm a omjer širine i duljine od  $10^4$ – $10^5$ . Zatvaranje grafitnog cilindra duž cijelog njegovog opsega čini da se nanocjevčice ponašaju kao 1–D materijali.



*Slika 34.* Prikaz jednozidne ugljikove nanocjevčice<sup>29</sup>

Jedno od najupečatljivijih svojstava jednozidnih ugljikovih nanocjevčica je njihova metaličnost ovisna o kiralnosti. Naime, ovisno o njihovom mikroskopskom rasporedu atoma i simetriji, SWCNT mogu biti ili metali ili poluvodiči ovisno o njihovoj kiralnosti. Njihova metalnost može se zaključiti iz geometrijskih razmatranja vezanih za njihov kut kiralnosti.<sup>30</sup>

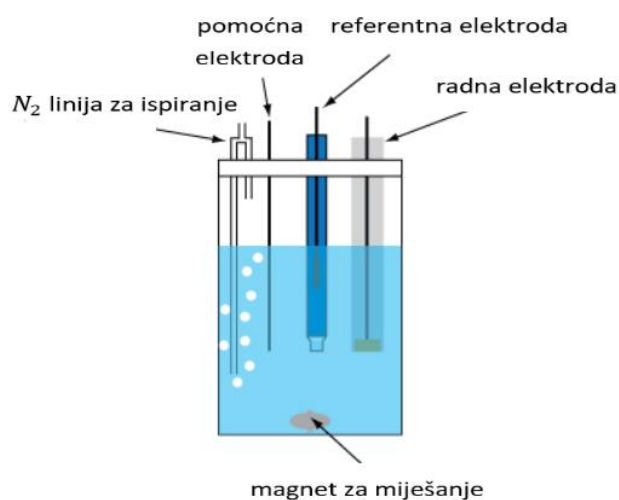
### 1.7. Elektrokemijske metode

Elektrokemijske metode nisu toliko široko korištene u procesnoj analizi kao spektroskopske metode i metode koje se temelje na mjerenju fizičkih, a ne kemijskih svojstava materijala koji se analizira ili karakterizira. Kalibracija analizatora uvijek je problem i ne može se preporučiti niti primijeniti opći postupak jer ovisi o pojedinoj primjeni i analitičkoj metodi. Kontaminacija i deaktiviranje aktivne površine elektrode skraćuje vijek trajanja senzora. Nakupljanje statičkog elektriciteta na tijelu senzora stvara dodatnu buku. Prednosti elektrokemijskih metoda je to što je signal električna struja i nije potrebna transformacija za prijenos informacija u upravljačke jedinice. Neke od metoda prilično su specifične i stoga se mogu koristiti za otkrivanje samo vrsta od interesa. Druge metode su prilično nespecifične, ali se mogu koristiti za otkrivanje samo određenih vrsta spojeva, poput ionskih vrsta, u kondenzimetrijskim mjerenjima. Sve elektrokemijske metode temelje se na interakciji električne energije i tvari. Mjerenja se provode u elektrokemijskoj ćeliji gdje se postavlja uzorak i najmanje dvije elektrode. Elektrokemijska ćelija posjeduje veliki broj fizikalnih karakteristika ovisnih o koncentraciji koje se mogu iskoristiti za kemijsku analizu. Metode se uglavnom koriste u analizi vodenih uzoraka, ali su primjenjive i na nevodene otopine i plinove. U većini metoda mjeri se jedan električni parametar ovisan o koncentraciji, poput napona, struje, otpora ili naboja, dok se ostali drže konstantnim ili se njime manipulira kako bi se dobio željeni odziv koji je u korelaciji sa sastavom uzorka.<sup>31</sup>

#### 1.7.1. Voltometrija

Voltometrija obuhvaća skupinu elektroanalitičkih tehnika koje su se počele razvijati otkrićem polarografije 1922. Voltometrija se temelji na mjerenju struje radne elektrode nastale kontinuiranim mijenjanjem njezinog potencijala. Voltometrijske metode koje najviše primjenjujemo su ciklička, diferencijalna pulsna, pravokutnovalna i stripping voltometrija (metoda otapanja prekoncentriranog analita). Voltometrijske metode se primjenjuju za kvantitativne analize anorganskih i organskih tvari u vodenim i nevodnim medijima, te se primjenjuju za

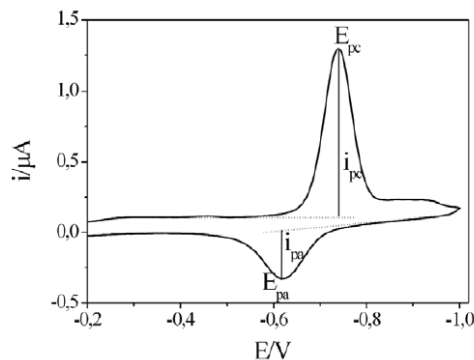
određivanje redoks potencijala, istraživanje kinetike i mehanizma redoks reakcija. Voltametriju također koristimo za elektrokemijsku detekciju eluiranih analita u tekućinskoj kromatografiji visoke djelotvornosti (HPLCS). Osnovna građa modernog voltametrijskog instrumenta su računalo, potenciostat i elektrokemijska ćelija. Potenciostat je dužan narinuti potencijal i izmjeriti jakost struje. Elektrokemijska ćelija služi kao nosač otopine analita u koju su uronjene elektrode. Vodljivost povećavamo tako da u otopinu analita dodamo otopinu veće ionske jakosti. U voltametrijskim mjerenjima upotrebljavaju se tri elektrode: radna elektroda, pomoćna ili protuelektroda i referentna elektroda. Potencijal mjerimo između radne i referentne elektrode, a struju mjerimo između radne i protuelektrode. Redoks reakcije se odvijaju na radnoj elektrodi. Reakcije redukcije proučavamo na kapajućoj ili statičnoj živinoj elektrodi i živinoj film elektrodi. Krute elektrode rabe se za oksidacijske procese, a to mogu biti elektroda od staklastog ugljika, grafitna elektroda impregnirana voskom, zlatna i platinska elektroda. Radna elektroda sadrži malenu površinu, koja pospješuje polarizaciju te smanjuje razgradnju analita elektrolizom.



Slika 35. Prikaz elektrokemijske ćelije za voltametrijska mjerenja<sup>32</sup>

### 1.7.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija primjenjuje se za istraživanje kinetike i mehanizma redoks reakcije, određivanje redoks potencijala i broja izmijenjenih elektrona, istraživanje adsorpcijskih procesa i kemijskih reakcija koje prethode ili slijede prijenosu elektrona. Potencijal radne elektrode mijenja se linearno, dosegne li određenu vrijednost mijenja se smjer promjene potencijala, a mjerimo struju koja protječe kroz ćeliju. Kako se potencijal približava redoks potencijalu analita tako jakost struje raste. Promjenom potencijala preko karakterističnog potencijala redoks procesa nastat će strujni vrh, a nakon toga će doći do pada jakosti struje zbog smanjenja koncentracija analita u blizini elektrode. Povratkom potencijala da početnu vrijednost dolazi do redoks reakcije produkata nastalih u prvoj polovici ciklusa. Brzina prijenosa elektrona, prijenos tvari i kemijske reakcije koje prate redoks reakcije oblikuju ciklički voltamogram.



Slika 312. Prikaz cikličkog voltamograma<sup>33</sup>

Potencijal vrha redukcije ( $E_{pc}$ ), potencijal vrha oksidacije ( $E_{pa}$ ) i vršne jakosti struje ( $i_{pc}$ ) i ( $i_{pa}$ ) bitni su parametri u cikličkoj voltametriji. Potencijal vrha je vrijednost karakteristična za svaki spoj, a korelira s njegovom sposobnošću da prima ili daje elektrone. Broj izmijenjenih elektrona računa se iz razlike potencijala vrhova:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 2,303RT/nF \quad (17)$$

Pri 25°C, za redoks reakciju prijenosa  $n$  elektrona  $\Delta E_p$  iznosi  $(0.0592)/n$  V,  $R$  je opća plinska konstanta,  $T$  je apsolutna temperatura i  $F$  je Faradayeva konstanta. Povezivanje koncentracije i vršne jakosti struje omogućuje nam Randles–Ševčikova jednadžba.

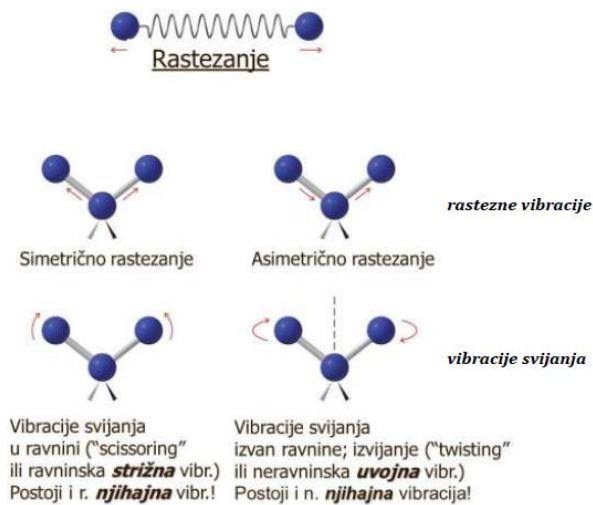
$$i_p = 2,65 \times 10^5 n^{3/2} A c_0 D^{1/2} \quad (18)$$

$i_p$  predstavlja vršnu jakost struje u amperima,  $A$  je površina elektrode u  $\text{cm}^2$ ,  $D$  difuzijski koeficijent u  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $c_0$  je koncentracija otopine u  $\text{mol}/\text{cm}^3$   $v$  brzina promjene potencijala u  $\text{V}/\text{s}$  a  $n$  broj elektrona.<sup>33</sup>

### 1.8. IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. IR spektroskopija podrazumijeva područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5–15,0 mm. IR spektar prikazuje snimku apsorbiranog svjetla kao funkciju valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno radijacijske i vibracijske frekvencije moraju biti iste da bi apsorpcija bila moguća. Čimbenici koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije, a jačinu veze određujemo iz energija disocijacije molekule i promatrane molekule. Postoje sljedeće vrste vibracija:

- RASTEZANJE–odgovaraju im veće vrijednosti valnog broja
- SVIJANJE– odgovaraju im niži valni brojevi, a mogu biti simetrične i asimetrične

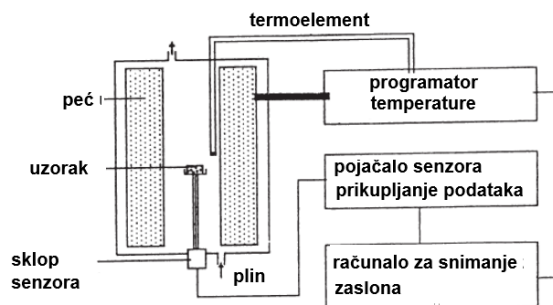


Slika 13. Vrste vibracija<sup>34</sup>

Kao što vidimo, postoje različite vrste vibracija rastezanja i svijanja uzrokovanih apsorpcijom energije infracrvenog spektra. Stvarne relativne frekvencije vibracija mogu se predvidjeti. Veze koje imaju "lakše" atome vibriraju uvijek brže od onih s "težim" atomima. Trostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih veza, te dvostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od jednostrukih veza.<sup>34</sup>

### 1.9. Termička analiza

Termička analiza je skupina tehnika u kojima se prati svojstvo uzorka u odnosu na vrijeme ili temperaturu dok je temperatura uzorka u određenoj atmosferi programirana. Program može uključivati zagrijavanje ili hlađenje fiksnom brzinom promjene temperature ili održavanje temperature konstantnom.<sup>35</sup>



Slika 38. Shematski prikaz sustava za termičku analizu<sup>35</sup>

Iako se termička analiza provodi najčešće na tvarima u čvrstom stanju npr. praškasti uzorci i stakla, moguća je i termička analiza uzoraka u tekućem i plinovitom stanju. U industriji polimera i kompozita široko se koriste četiri metode: termogravimetrija, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, termomehanička analiza i dinamična mehanička analiza.

**Tablica 1.** Pregled metoda termičke analize<sup>36</sup>

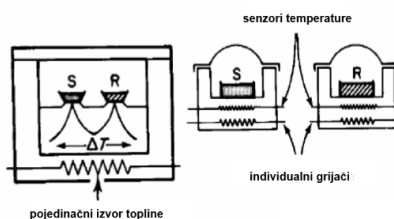
METODA	SKRAĆENICA	PRIMJENA
Termogravimetrija	TGA	Promjena u povećanju ili gubitku težine
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	DSC	Promjena specifične topline
Termomehanička analiza	TMA	Promjena u dimenziji
Dinamička mehanička analiza	DMA	Moduli gubitka

### 1.9.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG)

Termogravimetrijska analiza (TGA ili TG) koristi se za praćenje različitih pojava koje uključuju promjenu težine npr. polimera. Tipični fenomeni uključuju: brzinu sorpcije plinova, desorpciju hlapivih zagađivača (monomeri, otapala, plastifikatori i drugi aditivi), difuziju i propusnost plinova i razgradnju polimera u oksidativnom okruženja, inertnom okruženja i u vakuumu. Kad iz uzorka nastanu plinoviti produkti, TGA se često koristi zajedno s plinskom kromatografijom (GC) ili masenom spektroskopijom (MS). Na primjer, može se koristiti kod određivanja sadržaja ugljika u gumama i sastava polimernih kompozita. TGA, GC i MS piroliza uzoraka koristi se za identifikaciju i karakterizaciju homopolimera, kopolimera, mješavina i smjesa. Termička ispitivanja postala su lakša s pojavom automatizirane opreme za ispitivanje male količine uzorka. Ovi sustavi ubrzavaju karakterizaciju novih modificiranih polimera, omogućujući učinkovito istraživanje i razvoj, kao i praćenje proizvodnje. Ispitivanja kemijskog sastava također su važna. Ova analiza je korisna kod određivanja sastava nepoznatih uzoraka ili provjeravanja očekivanog sastava produkta. Također može biti od velike pomoći pri identificiranju nečistoća, nusprodukata i aditiva koji mogu imati veliki učinak na svojstva traženog produkta.

### 1.9.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je tehnika za mjerenje energije potrebne za uspostavljanje gotovo nulte temperaturne razlike između tvari i inertnog referentnog materijala, budući da su dva uzorka podvrgnuta identičnim temperaturnim režimima u okolini grijani ili hladeni kontroliranom brzinom. Na slici 40 prikazana su dva DSC sustava. U DSC s kompenzacijom snage kontroliraju se temperature uzorka i referentne vrijednosti neovisno koristeći zasebne, identične peći. Temperature uzorka i referentnog materijala su identične promjeni ulazne snage za dvije peći; energiji. Za to je potrebna mjera entalpije ili promjene toplinskog kapaciteta u uzorku u odnosu na referentni materijal. U DSC protoku topline, uzorak i referentni materijal su povezani niskim otporom puta toplinskog toka (metalni disk). Sklop je zatvoren u jednu peć.



**Slika 39.** Shematski prikaz uređaja za diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju (DSC)

Glavni sklop DSC ćelije zatvoren je u srebrnom grijačem crnom cilindru koji odvodi toplinu uzorcima putem konstantan diska koji je pričvršćen na srebrni blok. Disk ima dvije podignute platforme na koje se postavljaju uzorci i referentne posude. Na donju stranu svake platforme pričvršćeni su kromelov disk i spojna žica, a rezultirajući termoparovi kromel–konstantan koriste se za određivanje razlike u temperaturi. Alumel žice pričvršćene na kromelove diskove osiguravaju krom–alumel spojevi za neovisno mjerenje temperature uzorka i referentnog materijala. Zasebni termoelement ugrađen u srebrni blok služi za regulaciju temperature programiranog ciklusa grijanja. Inertni

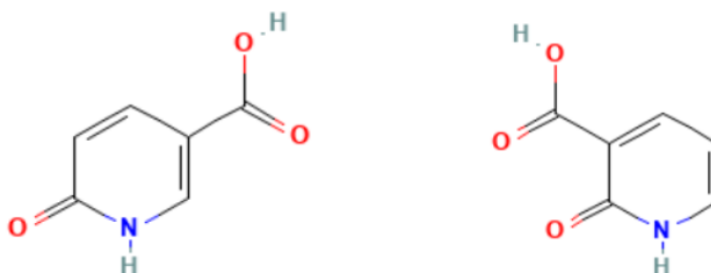


plin prolazi kroz ćeliju konstantnom brzinom protoka. Toplinski otpori sustava variraju ovisno o temperaturi, ali se instrumenti mogu koristiti u "kalibracijskom" načinu rada, gdje se pojačanje automatski mijenja s temperaturom kako bi se dobila gotovo konstantna kalorimetrijska osjetljivost.<sup>36</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali i metode

Kemikalije korištene za sintezu odgovarajućih kompleksa su: bakrov(II) nitrat (98%), kobaltov(II) nitrat (97,7%), 2-hidroksinikotinska kiselina (98%) proizvođača Alfa Aesar, niklov(II) sulfat (99,5%) proizvođača Kemika.d.d. i 6-hidroksinikotinska kiselina (98%) proizvođača Sigma-Aldrich. Destiliranu vodu i dimetilformamid (DMF) koristili smo kao otapala.



**Slika 40.** Strukturni prikaz 6-hidroksinikotinske kiseline (lijevo) i 2-hidroksinikotinske kiseline (desno)

IR spektri pripremljenih spojeva snimljeni su na Shimadzu IRAffinity-1 FTIR spektrometru tehnikom KBr pastile u intervalu 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

Termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termalna analiza (DTA) priređenih spojeva provedena je u analizatoru Shimadzu DTG-60H. Brzina grijanja bila je 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Prilikom analize uzorci su zagrijavani u platinskim lončićima do 800  $^{\circ}\text{C}$ , u atmosferi sintetskog zraka, uz brzinu protoka plina od 50  $\text{mL min}^{-1}$ .

Ciklički voltamogrami snimljeni su na elektrodi od staklastog ugljika (GC) koja je modificirana suspenzijom jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i pripremljenih kompleksa pomoću potenciostata (Autolab PGSTAT 302N) spojenog na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (EcoChemie).

### 2.2. Reakcije kobalta(II) s 2-hidroksinikotinskom i 6-hidroksinikotinskom kiselinom

#### 2.2.1. Reakcije kobalta(II) s 2-hidroksinikotinskom kiselinom

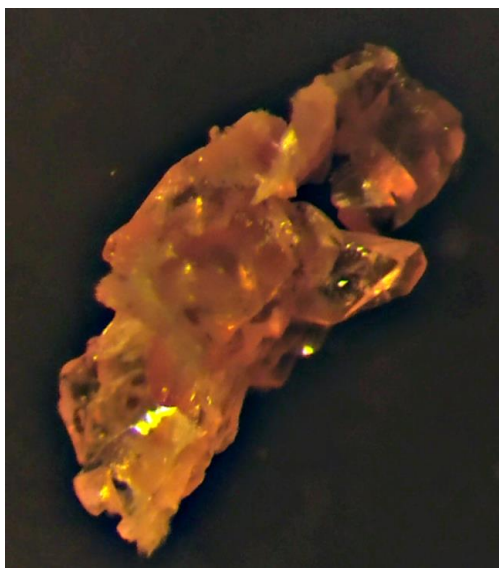
2-hidroksinikotinska kiselina (0,051 g, 0,367 mmol) otopi se u 4 mL destilirane vode, a kobaltov(II) nitrat (0,105 g, 0,574 mmol) otopi se u 2 mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 7 pomoću 4 kapi 8%-tnog NaOH. Pripravljena zamućena otopina i koja ima svijetlo ružičastu boju stavi se u autoklav na temperaturu od 130  $^{\circ}\text{C}$  72 sata. Otopinu iz autoklava smo profiltrirali vakuum filtracijom. Izdvojeni svijetlo ružičasti talog smo stavili u eksikator iznad  $\text{CaCl}_2$ . Matičica koja je također svijetlo ružičaste boje prebačena je u malu čašu te pokrivena izbušenim parafilmom do pojave kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,081 g (52%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3378(m) [ $\bar{\nu}(\text{N-H})$ ]; 3224(m), 3188(m), 3133(m) [ $\bar{\nu}(\equiv\text{C-H})$ ]; 2964(m), 2919(m) [ $\bar{\nu}(\text{C-H})$ ]; 1634(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ ]; 1572(s), 1547(s) [ $\bar{\nu}(\text{C=N})$ ]; 1462(m), 1427(m) [ $\bar{\nu}(\text{C=C})$ ]; 1379(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ ]; 1317(m), 1237(m), 1152(w), 1096(w), 1078(w), [ $\bar{\nu}(\text{C-O})$ ]; 990(w), 959(w), 903(m), 837(m), 781(s), 737(w), 667(w), 617(w), 579(m), 528(m) [ $\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{izvan ravnine}}$ ].



**Slika 41.** Prikaz kobaltonih kristala s 2–hidroksinikotinskom kiselinom pod svjetlosnim mikroskopom

#### 2.2.2. Reakcije kobalta(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom

6–hidroksinikotinska kiselina (0,051 g, 0,367 mmol) otopi se u (4 mL) destilirane vode, a kobaltov(II) nitrat (0,105 g, 0,574 mmol) otopi se u (2 mL) destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 7 pomoću 4 kapi 8%–tnog NaOH. Pripravljena zamućena otopina svijetlo ružičaste boje stavi se u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Dobivena otopina je narančasto roze boje. Kristali nastali u autoklavu izdvojeni su vakuum filtracijom i prebačeni su u ependofricu a bistra otopina ostavi se da polako isparava na sobnoj temperaturi do pojave kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,0491 g (31,5%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420(m) [ $\bar{\nu}(\text{N-H})$ ]; 2914(m), 2853(m) [ $\bar{\nu}(\text{C-H})$ ]; 1644(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ ]; 1568(s), 1537(s) [ $\bar{\nu}(\text{C=N})$ ]; 1455(m) [ $\bar{\nu}(\text{C=C})$ ]; 1393(s) [ $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ ]; 1242(m) 1138(m), 999(w), [ $\bar{\nu}(\text{C-O})$ ]; 900(w), 848(w), 795(m), 737(w), 656(m), 508(w), [ $\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{izvan ravnine}}$ ].



**Slika 42.** Prikaz kobaltovog kristala s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pod svjetlosnim mikroskopom

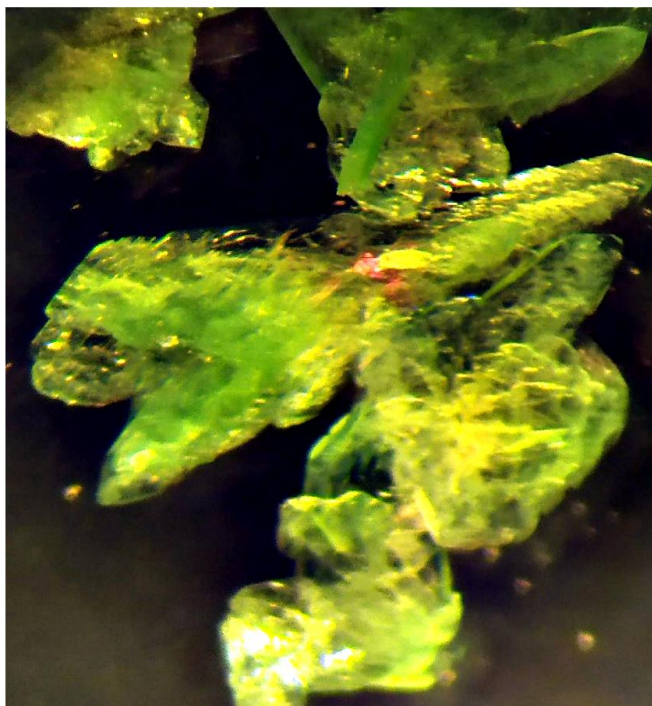
### 2.3. Reakcije nikla(II) s 2–hidroksinikotinskom i 6–hidroksinikotinskom kiselinom

#### 2.3.1. Reakcije nikla(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom

2–hidroksinikotinska kiselina (0,051 g, 0,367 mmol) otopi se u 4 mL destilirane vode, a niklov(II) sulfat (0,109 g, 0,7 mmol) otopi se u 2 mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 7 pomoću 4 kapi 8%–tnog NaOH. Pripravljena zamućena otopina svijetlo zelene boje stavi se u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Otopinu iz autoklava smo profiltrirali vakuum filtracijom. Izdvojeni svijetlo zeleni talog stavili smo u eksikator iznad CaCl<sub>2</sub>. Matičica koja je također svijetlo zelene boje prebačena je u malu čašu te pokrivena izbušenim parafilmom do pojave kristala. Kristali se u konačnici nisu pojavili.

#### 2.3.2. Reakcije nikla(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom

6–hidroksinikotinska kiselina (0,050 g, 0,36 mmol) otopi se u 4mL destilirane vode, a niklov(II) sulfat (0,104g, 0,672 mmol) otopi se u 2mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 7 pomoću 4 kapi 8%–tnog NaOH i jedne kapi 0.3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pripravljena otopina ima zelenkastu boju, tj. boju masline. Otopina se stavi u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Otopinu iz autoklava smo profiltrirali vakuum filtracijom. Izdvojenu matičnicu smo prebacili u malu čašu i pokrili izbušenim parafilmom do pojave zelenkastih kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,084 g (52,5%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3403(m) [ $\bar{\nu}$ (N–H)]; 2907(m), 2850(m) [ $\bar{\nu}$ (C=C)]; 2375(w) [ $\bar{\nu}$ (C–H)]; 1644(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>as</sub>]; 1568(s), 1535(s) [ $\bar{\nu}$ (C=N)]; 1457(m) [ $\bar{\nu}$ (C=C)]; 1391(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>s</sub>]; 1242(m) 1137(m), 999(w), [ $\bar{\nu}$ (C–O)]; 903(w), 847(w), 793(m), 655(m), 506(w), [ $\bar{\nu}$ (OH)<sub>izvan ravnine</sub>].



*Slika 43.* Prikaz niklovog kristala s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pod svjetlosnim mikroskopom

#### 2.4. Reakcije bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom i 6–hidroksinikotinskom kiselinom

##### 2.4.1. Reakcije bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=7

2–hidroksinikotinska kiselina (0,050 g, 0,36 mmol) otopi se u 4 mL destilirane vode, a bakrov (II) nitrat (0,087g, 0,464 mmol) otopi se u 2 mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 7 pomoću 12 kapi 8%–tnog NaOH. Pripravljena zamućena otopina plave boje stavi se u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Otopina je profiltrirana vakuum filtracijom. Izdvojeni tirkizni prah stavljen je u eksikator iznad CaCl<sub>2</sub> a matičica je prebačena u malu čašu te pokrivena izbušenim parafilmom do pojave svijetlo plavih kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,048 g (35%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3481(m), 3422(m) [ $\bar{\nu}$ (N–H)]; 2914(m), 2853(m) [ $\bar{\nu}$ (C–H)]; 1614(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>as</sub>]; 1566 [ $\bar{\nu}$ (C=N)]; 1476(m), 1390(m) [ $\bar{\nu}$ (C=C)]; 1355(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>s</sub>]; 1255(m) 1230(m), 1161(w), 1060(w) [ $\bar{\nu}$ (C–O)]; 925(m), 782(s), 671(m), 613(m), [ $\bar{\nu}$ (OH)<sub>izvan ravnine</sub>]; 585(m) [ $\bar{\nu}$ (C–N)<sub>izvan ravnine</sub>]; 542(w) ( $\delta_{py}$ ).



**Slika 44.** Prikaz bakrovih kristala sa 2–hidroksinikotinskom kiselinom pod svjetlosnim mikroskopom pri pH=6

#### 2.4.2. Reakcije bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=6

2–hidroksinikotinska kiselina (0,049 g, 0,352 mmol) otopi se u 4 mL destilirane vode, a bakrov (II) nitrat (0,086 g, 0,46 mmol) otopi se u 2 mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 6 pomoću 11 kapi 8%–tnog NaOH i dvije kapi razrijeđene HNO<sub>3</sub>. Pripravljena zamučena otopina plave boje prebaci se u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Otopina je profiltrirana vakuum filtracijom. Izdvojeni tirkizni prah stavljen je u eksikator iznad CaCl<sub>2</sub> a matičica je prebačena u malu čašu te pokrivena izbušenim parafilmom do pojave kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,046 g (34%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3419(m), [ $\bar{\nu}$ (N–H)]; 1619(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)]<sub>as</sub>; 1564(m) [ $\bar{\nu}$ (C=N)]; 1478(m), [ $\bar{\nu}$ (C=C)]; 1391(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>s</sub>]; 1256(m) 1213(m), 1161(w), 1074(w) [ $\bar{\nu}$ (C–O)]; 926(w), 783(m), 620(w), [ $\bar{\nu}$ (OH)<sub>izvan ravnine</sub>].

#### 2.4.3. Reakcije bakra(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=7

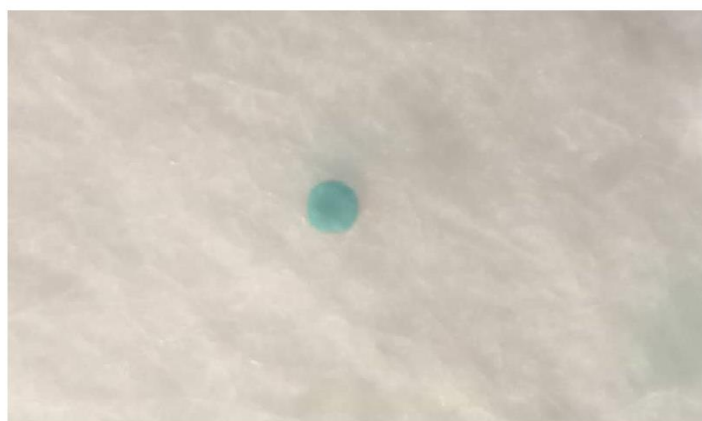
6–hidroksinikotinska kiselina (0,050g, 0,36 mmol) otopi se u 4 mL destilirane vode, a bakrov (II) nitrat (0,086g, 0,46 mmol) otopi se u 2 mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 7 pomoću 12 kapi 8%–tnog NaOH. Pripravljena zamučena otopina zelene boje prebaci se u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Otopina je profiltrirana vakuum filtracijom. Izdvojeni zeleni prah stavljen je u eksikator iznad CaCl<sub>2</sub> a matičica svijetlo plave boje prebačena je u malu čašu te pokrivena izbušenim parafilmom do pojave plavih kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,049 g (35%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3446(m), [ $\bar{\nu}$ (N–H)]; 1622(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)]<sub>as</sub>; 1582(m) [ $\bar{\nu}$ (C=N)]; 1507(m), [ $\bar{\nu}$ (C=C)]; 1409(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>s</sub>]; 1296(m), 1037(w) [ $\bar{\nu}$ (C–O)]; 965(w), 870(m), 791(m), 736(w), 692(w), 659(m), [ $\bar{\nu}$ (OH)<sub>izvan ravnine</sub>]; 515(w) ( $\delta_{py}$ ).



**Slika 45.** Prikaz bakrovih kristala s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pod svjetlosnim mikroskopom pri pH=7

#### 2.4.4. Reakcije bakra(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pri pH=6

6–hidroksinikotinska kiselina (0,052 g, 0,374 mmol) otopi se u 4 mL destilirane vode, a bakrov(II) nitrat (0,088g, 0,47 mmol) otopi se u 2 mL destilirane vode. Otopine se međusobno pomiješaju, te se pH namjesti na 6 pomoću 15 kapi 8%–tnog NaOH i dvije kapi razrijeđene HNO<sub>3</sub>. Pripravljena zamućena otopina zelene boje prebaci se u autoklav na temperaturu od 130 °C 72 sata. Otopina je profiltrirana vakuum filtracijom. Izdvojeni zeleni prah stavljen je u eksikator iznad CaCl<sub>2</sub> a matičica svijetlo plave boje prebačena je u malu čašu te pokrivena izbušenim parafilmom do pojave kristala. Nakon sušenja produkt se važe. Iskorištenje: 0,043 g (31%). IR vrpce: ( $\bar{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3361(m) [ $\bar{\nu}$ (N–H)]; 2363(w) [ $\bar{\nu}$ (C≡C)]; 1620(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>as</sub>]; 1579(m) [ $\bar{\nu}$ (C=N)]; 1509(m), [ $\bar{\nu}$ (C=C)]; 1407(s) [ $\bar{\nu}$ (COO<sup>-</sup>)<sub>s</sub>]; 1300(w), 1135(w), 1030(w) [ $\bar{\nu}$ (C–O)]; 876(w), 789(w), 694(w), 654(w), 501(w), [ $\bar{\nu}$ (OH)<sub>izvan ravnine</sub>].



**Slika 46.** Prikaz bakrovih kristala s 6–hidroksinikotinskom kiselinom pod svjetlosnim mikroskopom pri pH=6

## 2.5. Priprava otopina za elektrokemijska mjerenja

### 2.5.1. Priprava otopine kalijeveg nitrata ( $c = 0,1 \text{ M}$ ; $V = 1000 \text{ mL}$ )

Otopina kalijeveg nitrata je pripravljena otapanjem 10,11 g  $\text{KNO}_3$  u 1 L destilirane vode. Tako pripravljena otopina ima koncentraciju od 0,1 M.

### 2.5.2. Priprava suspenzije SWCNT ( $c = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ ; $V = 10 \text{ mL}$ )

5 mg SWCNT dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF) te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati (homogenizacija).

### 2.5.3. Priprava suspenzije SWCNT i odgovarajućeg koordinacijskog spoja

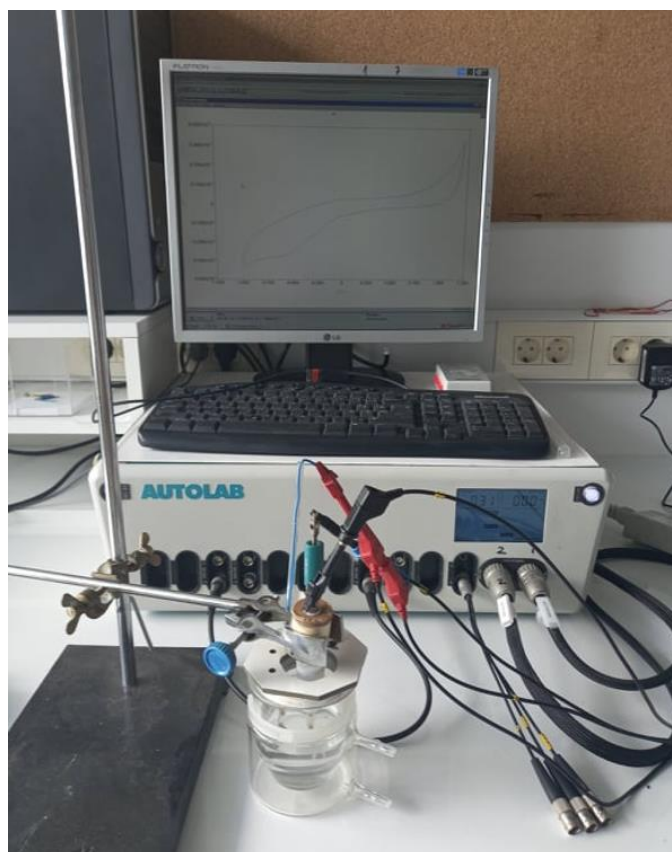
10 mL dimetilformamida (DMF) dodano je u kivete u kojima su se nalazile smjese 5 mg SWCNT i redom 1 mg, 2,5 mg odnosno 5 mg odgovarajućeg koordinacijskog spoja. Smjese su zatim tretirane u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati (homogenizacija).

## 2.6. Aparatura i elektrodni materijal

### 2.6.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja izvršena su s potencijostatom (Autolab PGSTAT 302N) koji je spojen na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (EcoChemie).





*Slika 47.* Prikaz uređaja za elektrokemijska mjerenja

### 2.6.2. Elektrokemijska ćelija

Za elektrokemijska mjerenja koristili smo troelektrodnu elektrokemijsku ćeliju.



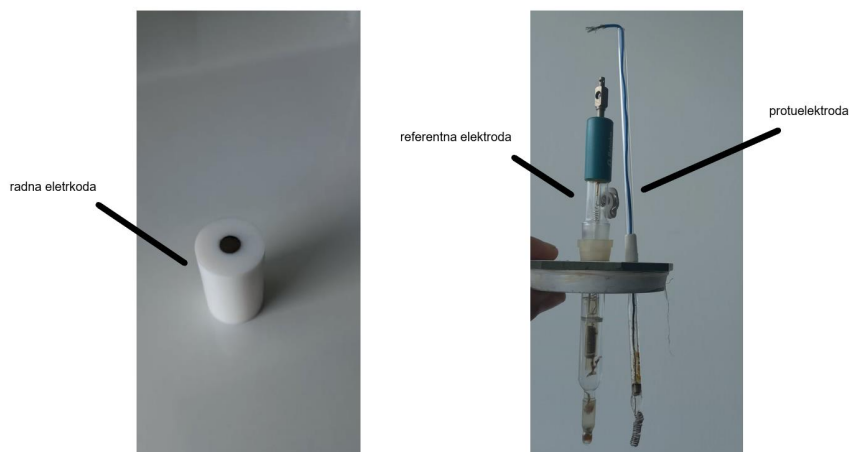
*Slika 48.* Prikaz elektrokemijske ćelije

Prije svakog mjerenja ćeliju pripremamo na sljedeći način:

1. ispiranje 0,5 M dušičnom kiselinom – osigurava se uklanjanje nečistoća ili ostataka iz prethodnih mjerenja,
2. ispiranje vodovodnom vodom,
3. ispiranje destiliranom vodom,
4. ispiranje malom količinom elektrolita – 0,1 M  $\text{KNO}_3$ .

#### 2.6.3. Referentna elektroda, protuelektroda i radna elektroda

Kao radnu elektrodu koristili smo elektrodu od staklastog ugljika uklopljena u bazu načinjenu od teflona.



*Slika 49.* Prikaz radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode

Kao referentnu elektrodu koristili smo srebro/srebrov (I) klorid (Ag/AgCl) elektrodu koju smo prije svakog mjerenja isprali vodovodnom vodom, a zatim destiliranom vodom. Namotanu platinsku žicu koristili smo kao protuelektrodu koju smo prije svakog mjerenja isprali vodovodnom vodom i destiliranom vodom.

#### 2.6.4. Priprema radne elektrode

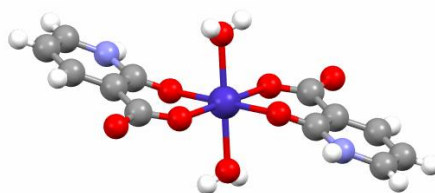
GC elektroda pripremljena je mehanički na sljedeći način: poliranje pastom od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine čestica  $1 \mu\text{m}$ , zatim  $0,05 \mu\text{m}$  i ispiranje destiliranom vodom.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Priprava i karakterizacija koordinacijskog spoja kobalta(II)

##### **Koordinacijski spoj [Co(2-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Reakcijom kobalta(II) s 2-hidroksinikotinskom kiselinom u autoklavu (130 °C, 72 h) pri pH = 7 dolazi do formiranja koordinacijskog spoja molekulske formule [Co(2-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] poznate strukture (Slika 50).<sup>3</sup>



**Slika 50.** Koordinacijsko okruženje Co(II) u [Co(2-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3</sup>

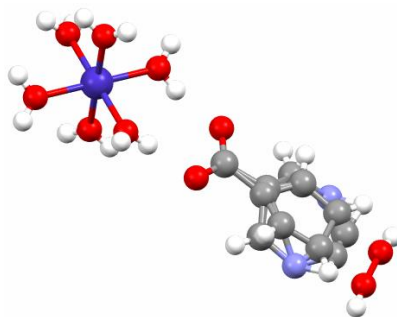
Kobaltov(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva *O*-bidentatno vezana 2OHnic liganda i dvije molekule vode.

IR spektar koordinacijskog spoja (Dodatak, Slika 1) pokazuje široku vrpću jakog intenziteta u području valnih brojeva od 3300 cm<sup>-1</sup> do 3700 cm<sup>-1</sup> koja odgovara antisimetričnom i simetričnom istezanju OH skupine i koja potvrđuje prisutnost vode u kompleksu. Štoviše, IR spektar pokazuje karakteristične vrpce na približno 837 cm<sup>-1</sup> i 528, 579 cm<sup>-1</sup> koje su pripisane „luljanju i njihanju“ koordiniranih molekula vode. Vrpca na 3378 cm<sup>-1</sup> pripisana je N–H iz OHnic liganda. Vrpce na 1379 cm<sup>-1</sup> i 1634 cm<sup>-1</sup> dodijeljene su simetričnoj i asimetričnoj vibraciji karboksilata OHnic-a. Veći razmak između simetrične i asimetrične vibracije karboksilata ( $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-) = 255 \text{ cm}^{-1}$ ) tipičan je za unidentatnu koordinaciju karboksilne skupine,  $\eta^1: \eta^1: \mu_1\text{-O}$ . Vrpce u području valnih brojeva od 1350 cm<sup>-1</sup> do 1100 cm<sup>-1</sup> na valnim brojevima 1317 cm<sup>-1</sup>, 1237 cm<sup>-1</sup>, 1152 cm<sup>-1</sup>, 1096 cm<sup>-1</sup> i 1078 cm<sup>-1</sup> pripisane su C–O iz OHnic liganda.

TG–DTG krivulje pokazuju kako termički raspad počinje na 156 °C i završava na 615 °C s gubitkom mase od 80% (teor. 79.2%). Koordinacijski spoj [Co(2-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] se raspada u dva koraka (Dodatak, Slika 8). U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu 156–305 °C, kompleks gubi dvije koordinirane molekule vode (teoretski gubitak mase 9,7%; eksperimentalni gubitak mase 13,0%) čemu odgovara endotermni pik na DSC krivulji pri 173 °C. Temperaturni interval 305–615 °C odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem se izdvajaju dvije molekule 2OHnic-a (teoretski gubitak mase 74,4%; eksperimentalni gubitak mase 67,3%). Ovom koraku odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri 407,1 °C.

##### **Koordinacijski spoj [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6-OHnic)<sub>2</sub>**

Reakcijom kobalta(II) s 6-hidroksinikotinskom kiselinom u autoklavu (130 °C, 72 h) pri pH = 7 dolazi do formiranja koordinacijskog spoja molekulske formule [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6-OHnic)<sub>2</sub> poznate strukture (Slika 51).<sup>37</sup>



**Slika 51.** Koordinacijsko okruženje Co(II) u [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6-OHnic)<sub>2</sub><sup>37</sup>

Kristalna struktura sastoji se od iona kobalta(II) koji je oktaedarski koordiniran sa šest molekula vode i ionski koordiniranog dianiona,  $(6 - \text{OHnic})_2^{2-}$ .

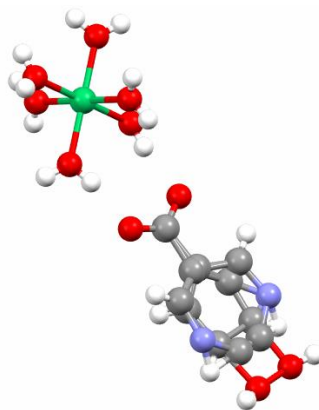
IR spektar koordinacijskog spoja (Dodatak, Slika 2) pokazuje široku vrpce jakog intenziteta u području valnih brojeva od  $3400 \text{ cm}^{-1}$  do  $3600 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara antisimetričnom i simetričnom istezanju OH skupine i koja potvrđuje prisutnost vode u kompleksu. Kao i kod  $[\text{Co}(2 - \text{OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , IR spektar pokazuje karakteristične vrpce na približno  $795 \text{ cm}^{-1}$  i  $656 \text{ cm}^{-1}$  koje su pripisane „ljuljanju i njihanju“ koordiniranih molekula vode. Vrpca na  $3420 \text{ cm}^{-1}$  pripisana je N – H iz OHnic liganda. Vrpce na  $1393 \text{ cm}^{-1}$  i  $1644 \text{ cm}^{-1}$  dodijeljene su simetričnij i asimetričnoj vibraciji karboksilata OHnic–a. Razmak između simetrične i asimetrične vibracije karboksilata ( $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 251 \text{ cm}^{-1}$ ) upućuje na ionsku koordinaciju  $(6 - \text{OHnic})_2^{2-}$  dianiona. Vrpce u području valnih brojeva od  $1250 \text{ cm}^{-1}$  do  $1000 \text{ cm}^{-1}$  na valnim brojevima  $1242 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1138 \text{ cm}^{-1}$  i  $999 \text{ cm}^{-1}$  pripisane su C–O iz OHnic liganda.

TG–DTG krivulje ilustriraju termički raspad koji počinje na  $147 \text{ }^\circ\text{C}$  i završava na  $615 \text{ }^\circ\text{C}$  s gubitkom mase od 84,3% (teor. 86.8%). Koordinacijski spoj  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](6 - \text{OHnic})_2$  se raspada u dva koraka (Dodatak, Slika 9). U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu  $147\text{--}305 \text{ }^\circ\text{C}$ , spoj gubi šest koordinacijskih molekula vode (teoretski gubitak mase 24,3%; eksperimentalni gubitak mase 34.3%) čemu odgovara endotermni pik na DSC krivulji pri  $147 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperaturni interval  $305\text{--}615 \text{ }^\circ\text{C}$  odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem se izdvajaju dvije molekule 6OHnic–a (teoretski gubitak mase 62.5%; eksperimentalni gubitak mase 50%). Ovom koraku odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri  $424 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Priprava i karakterizacija koordinacijskog spoja nikla(II)

#### **Koordinacijski spoj $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6 - \text{OHnic})_2$**

Reakcijom nikla(II) s 6–hidroksinikotinskom kiselinom u autoklavu ( $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , 72 h) pri  $\text{pH} = 7$  dolazi do formiranja koordinacijskog spoja molekulske formule  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6 - \text{OHnic})_2$  poznate strukture (Slika 52).<sup>21</sup>



**Slika 52.** Koordinacijsko okruženje Ni(II) u  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6 - \text{OHnic})_2$ <sup>21</sup>

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6 - \text{OHnic})_2$  je izostrukturnan s  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](6 - \text{OHnic})_2$ .

IR spektar koordinacijskog polimera (Dodatak, Slika 3) pokazuje široku vrpce jakog intenziteta u području valnih brojeva od  $3300 \text{ cm}^{-1}$  do  $3700 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara antisimetričnom i simetričnom istezanju OH skupine i koja potvrđuje prisutnost vode u kompleksu. Obzirom na činjenicu kako je Ni–kompleks izostrukturnan s Co–kompleksom, tako iIR spektar pokazuje iste karakteristične vrpce na približno  $793 \text{ cm}^{-1}$  i  $655 \text{ cm}^{-1}$  koje su karakteristične za takozvano ljuljanje i njihanje koordiniranih molekula vode. Vrpca na  $3403 \text{ cm}^{-1}$  pripisana je N – H iz OHnic liganda. Vrpce na  $1391 \text{ cm}^{-1}$  i  $1644 \text{ cm}^{-1}$  dodijeljene su simetričnij i asimetričnoj vibraciji karboksilata OHnic–a. Razmak između simetrične i asimetrične vibracije karboksilata ( $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 253 \text{ cm}^{-1}$ ) upućuje na ionsku koordinaciju  $(6 - \text{OHnic})_2^{2-}$

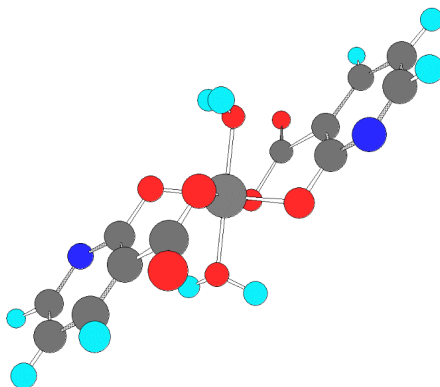
dianiona. Vrpce u području valnih brojeva od  $1250\text{ cm}^{-1}$  do  $1000\text{ cm}^{-1}$  na valnim brojevima  $1242\text{ cm}^{-1}$ ,  $1137\text{ cm}^{-1}$  i  $999\text{ cm}^{-1}$  pripisane su C–O iz OHnic liganda.

TG–DTG krivulje ilustriraju da termički raspad počinje na  $125\text{ °C}$  i završava na  $615\text{ °C}$  s gubitkom mase od  $85,16\%$  (teor.  $86,1\%$ ). Koordinacijski spoj  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$  se raspada u dva koraka (Dodatak Slika 10). U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu  $125\text{--}305\text{ °C}$ , spoj gubi šest koordinacijskih molekula vode (teoretski gubitak mase  $24,3\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $29,7\%$ ) čemu odgovara endotermni pik na DSC krivulji pri  $159\text{ °C}$ . Temperaturni interval  $305\text{--}615\text{ °C}$  odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem se izdvajaju dvije molekule  $6\text{OHnic-a}$  (teoretski gubitak mase  $62,5\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $55,4\%$ ). Ovom koraku odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri  $407\text{ °C}$ .

### 3.3. Priprava i karakterizacija koordinacijskog spoja bakra(II)

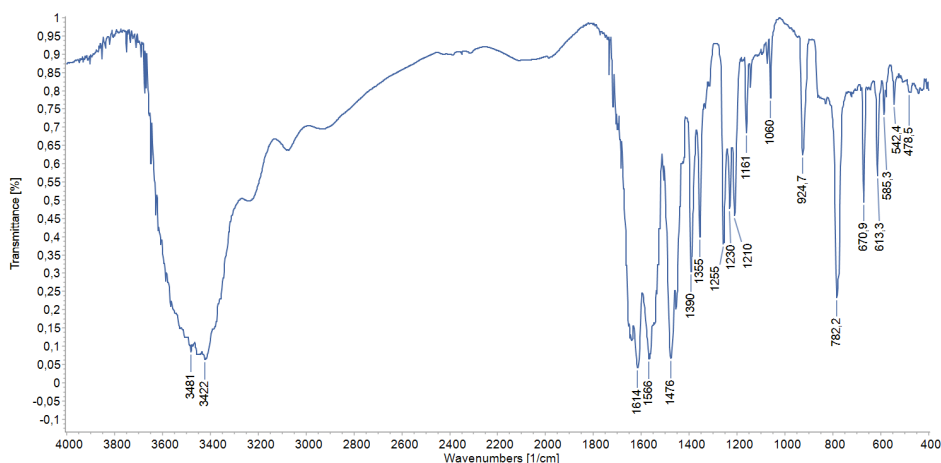
#### **Koordinacijski spoj $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$**

Reakcijom bakra(II) s 2–hidroksinikotinskom kiselinom u autoklavu ( $130\text{ °C}$ ,  $72\text{ h}$ ) pri  $\text{pH} = 7$  dolazi do formiranja koordinacijskog spoja čija je pretpostavljena strukturna formula prikazana na Slici 53.



Slika 53. Pretpostavljena molekulska struktura  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>38</sup>

Temeljem IR vrpce, TGA i DSC krivulja pretpostavljena je oktaedarska koordinacija bakrovog(II) ion s dva *O*–bidentatno vezana 2OHnic liganda i dvije molekule vode. Pretpostavljeno je da je  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  izostrukturan s  $[\text{Co}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Budući da su IR spektri (Slika 54) pokazali da je u oba kompleksa za 2–OHnic prisutna kelatirajuća *O,O*–koordinacija (atom kisika karboksilne skupine i atom kisika amidne skupine).

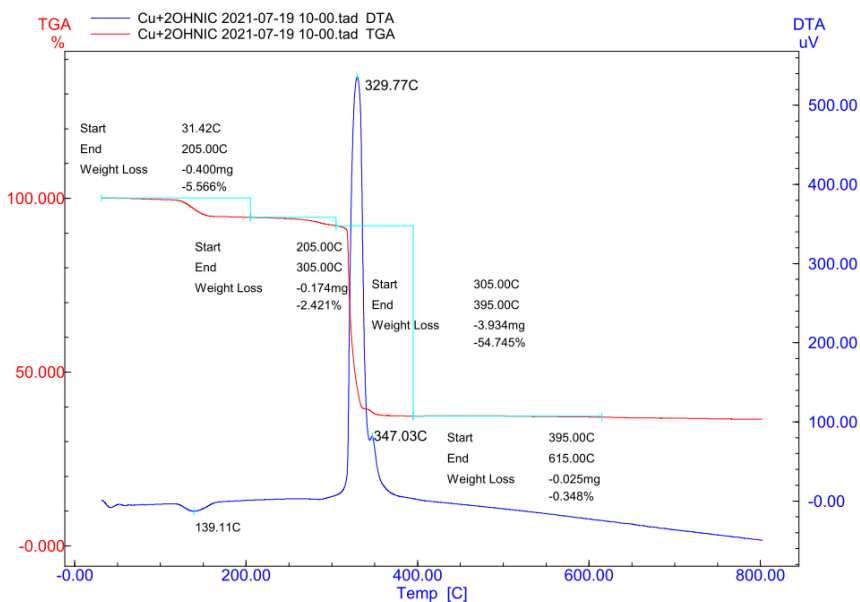


Slika 54. IR spektar  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

IR vrpce pri  $1614\text{ cm}^{-1}$  i  $1355\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istežanju karboksilata (tablica 2). Njihova razlika iznosi  $259\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na unidentatnu koordinaciju karboksilne skupine,  $\eta^1: \eta^1: \mu_1\text{-O}$ . IR vrpca pri  $1566\text{ cm}^{-1}$  odgovara istežanju  $\text{C}=\text{N}$  unutar piridinskih prstenova u spoju, a IR vrpca pri  $542\text{ cm}^{-1}$  odgovara istežanju  $\text{C}-\text{N}$  (izvan ravnine).<sup>38</sup>

Tablica 2. Odabrane IR vrpce u  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_{\text{izvan ravnine}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{py}}/\text{cm}^{-1}$	$[\bar{\nu}(\text{COO}^-)]_{\text{as}}/\text{cm}^{-1}$	$[\bar{\nu}(\text{COO}^-)]_{\text{s}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]/\text{cm}^{-1}$
1566	542	585	1614	1355	259



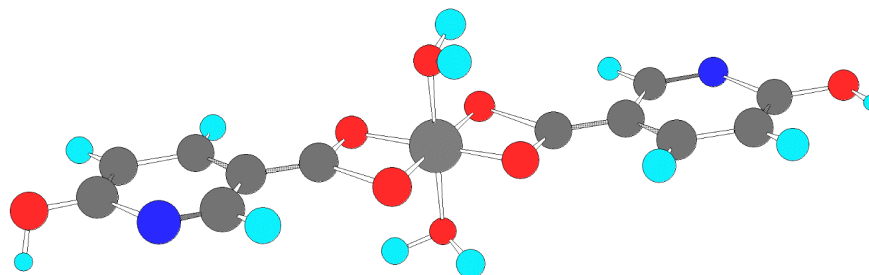
Slika 55. DTA i TGA krivulje za  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

TG–DTG krivulje ilustriraju da termički raspad počinje na  $120\text{ }^\circ\text{C}$  i završava na  $615\text{ }^\circ\text{C}$  s gubitkom mase od  $63,1\%$  (teor.  $83,2\%$ ). Koordinacijski polimer  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  se raspada u dva koraka (Slika 55). U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu  $120\text{--}305\text{ }^\circ\text{C}$ , spoj gubi dvije koordinacijske molekule vode (teoretski gubitak mase  $9,5\%$ ; eksperimentalni gubitak mase  $8,0\%$ ) čemu odgovara

endotermni pik na DSC krivulji pri 139 °C. Temperaturni interval 305–615 °C odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem se izdvajaju dvije molekule 2OHnic-a (teoretski gubitak mase 73.6%; eksperimentalni gubitak mase 55,1%). Ovom koraku odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri 339,8 °C.

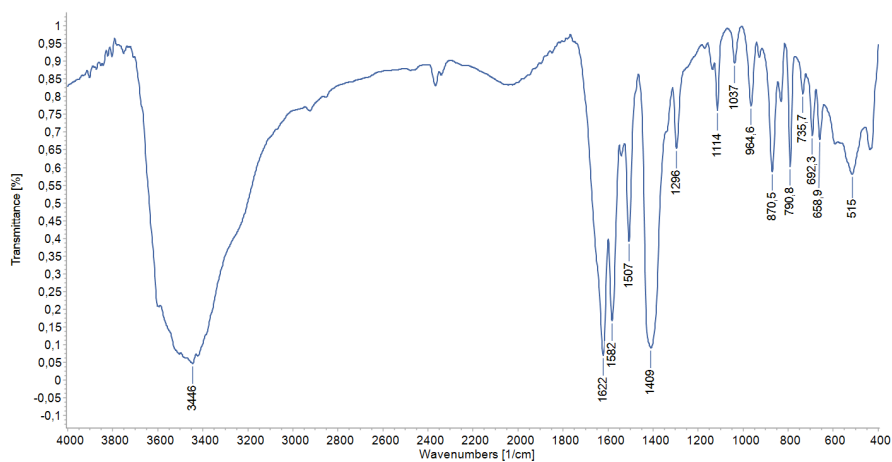
#### **Koordinacijski spoj [Cu(6-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

Reakcijom bakra(II) s 6-hidroksinikotinskom kiselinom u autoklavu (130 °C, 72 h) pri pH = 7 dolazi do formiranja koordinacijskog spoja čija je pretpostavljena strukturna formula prikazana na slici 56.



**Slika 56.** Pretpostavljena molekulska struktura [Cu(6-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>38</sup>

Temeljem IR vrpce, TGA i DSC krivulja pretpostavljena je molekulska struktura spoja. Bakrov(II) ion je oktaedarski koordiniran s dva 6-OHnic liganda (kelatirajuća *O,O*-koordinacija karboksilne skupine 6-OHnic liganda) i s dvije molekule vode.



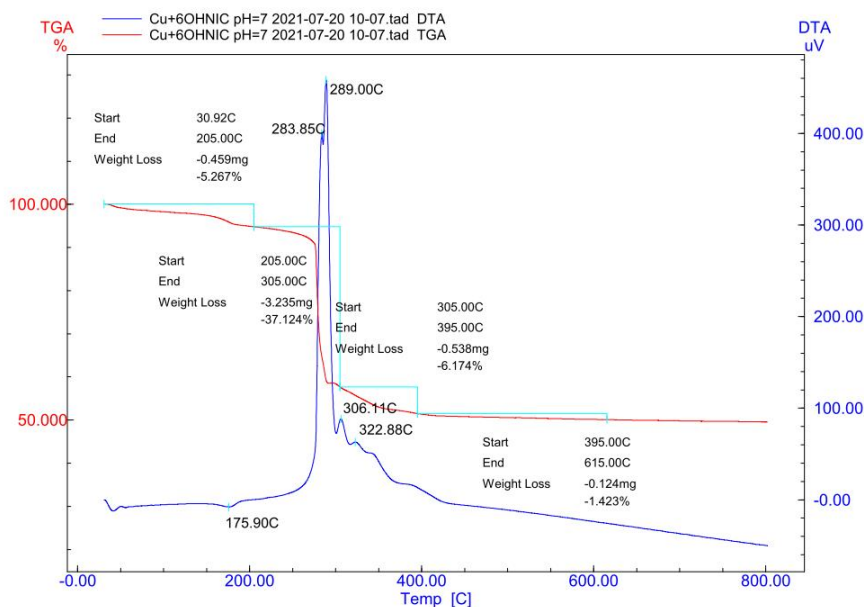
**Slika 57.** IR spektar [Cu(6-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

IR vrpce pri 1622 cm<sup>-1</sup> i 1409 cm<sup>-1</sup> odgovaraju antisimetričnom i simetričnom istezanju karboksilata (tablica 3). Njihova razlika iznosi 213 cm<sup>-1</sup> što ukazuje na bidentatnu koordinaciju karboksilne skupine, η<sup>2</sup>: μ<sub>1</sub>-O. IR vrpca pri 1582 cm<sup>-1</sup> odgovara istezanju C=N unutar piridinskih prstenova u spoju. Nekoordinacija piridinskog prstena za 6-OHnic u kompleksu u skladu je s položajima vrpce na 515 cm<sup>-1</sup> (Slika 57). Stoga je u [Cu(6-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksu pretpostavljena asimetrična kelatirajuća *O,O*-koordinacija karboksilne skupine.<sup>38</sup>



**Tablica 3.** Odabrane IR vrpce u  $[Cu(6-OHnic)_2(H_2O)_2]$ .

$\bar{\nu}(C=N)/cm^{-1}$	$\delta_{py}/cm^{-1}$	$[\bar{\nu}(COO^-)]_{as}/cm^{-1}$	$[\bar{\nu}(COO^-)]_s/cm^{-1}$	$\Delta[\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)]/cm^{-1}$
1582	515	1622	1409	213



**Slika 58.** DTA i TGA krivulje za  $[Cu(6-OHnic)_2(H_2O)_2]$

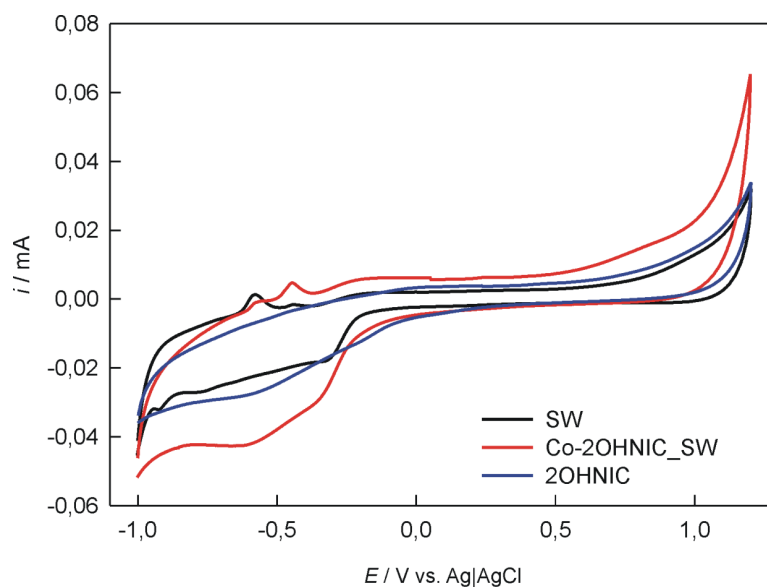
Uvidom u TG–DTG krivulje (Slika 58) možemo uočiti kako termički raspad počinje na 156 °C i završava na 615 °C s gubitkom mase od 50% (teor. 83,2%). Koordinacijski polimer  $[Cu(6-OHnic)_2(H_2O)_2]$  se raspada u dva koraka. U prvom koraku, koji se odvija u temperaturnom intervalu 156–205 °C, polimer gubi dvije koordinacijske molekule vode (teoretski gubitak mase 9,5%; eksperimentalni gubitak mase 8%) čemu odgovara endotermni pik na DSC krivulji pri 176 °C. Temperaturni interval 205–615 °C odgovara drugom koraku u raspadu spoja u kojem se izdvajaju dvije molekule 6OHnic–a (teoretski gubitak mase 73,65%; eksperimentalni gubitak mase 44,7%). Ovom koraku odgovara egzotermni pik na DSC krivulji pri 289,0 °C.

### 3.4. Elektrokemijsko ponašanje pripremljenih suspenzija

Elektrokemijska karakterizacija pripremljenih metalnih kompleksa provedena je cikličkom voltametrijom u 0,1 M  $KNO_3$ , pH 7 s GC radnom elektrodom modificiranom SWCNT. Ciklički voltamogrami snimani su u području potencijala od –1,0 V do +1,2 V vs.  $Ag|AgCl$  brzinom promjene potencijala od 10 mV s<sup>-1</sup>. Mjerenja su provedena polazeći od  $E_{ocp}$  u anodnom smjeru do +1,2 V, zatim u povratno katodnom smjeru do –1,0 V i natrag na  $E_{ocp}$ .

#### **Koordinacijski spoj $[Co(2-OHnic)_2(H_2O)_2]$**

Na Slici 59 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama bez kompleksa (GC|SWCNT) i GC elektrodi modificiranoj s kompleksom GC|SWCNT|Co–2OHnic, te na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama (GC|SWCNT) uz dodatak 2–OHnic u otopinu 0,1 M  $KNO_3$  brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s.

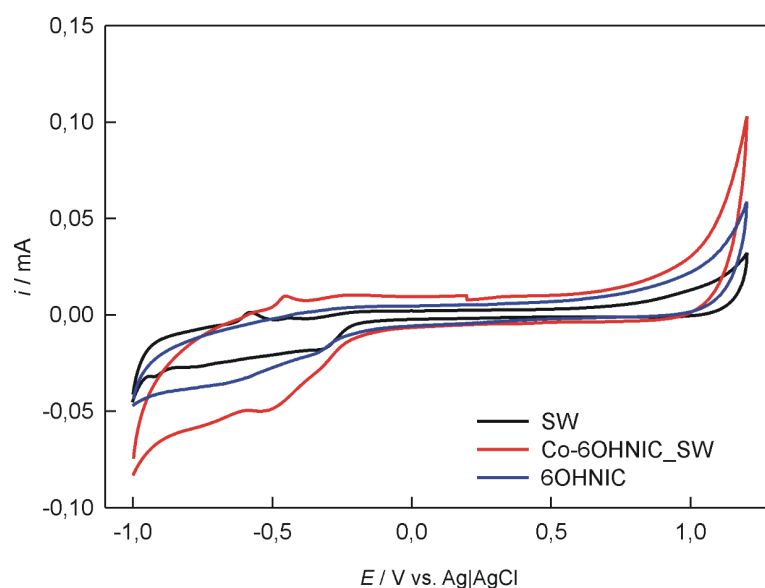


**Slika 59.** Ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT| i GC|SWCNT|Co-2OHnic elektrodama u 0,1 M KNO<sub>3</sub> te uz dodatak 2-OHnic u otopinu ( $1 \times 10^{-4}$  M) GC|SWCNT| + 2OHnic, brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s

Ciklički voltamogram snimljen na GC|SWCNT|Co-2OHnic elektrodi u anodnom dijelu pokazuje oksidacijski strujni maksimum na potencijalu 0,80 V, koji se može pripisati oksidaciji kompleksnog iona, odnosno liganda 2-OHnic iz kompleksnog iona, dok se u katodnom dijelu pojavljuje redukcijski strujni maksimum na potencijalu -0,62 V koji se može pripisati redukciji kompleksnog iona, liganda 2-OHnic u povratnom dijelu. Velika  $\Delta E_p$  vrijednost,  $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 1,42$  V, upućuje na ireverzibilnu reakciju kompleksnog iona, odnosno liganda 2-OHnic iz kompleksnog iona pri danoj brzini promjene potencijala. Oksidacijski strujni vrhovi na potencijalima, -0,57 V i -0,47 V te redukcijski strujni vrh na potencijalu, -0,35 V odnose se na oksidaciju odnosno redukciju elektrodnog materijala<sup>33</sup> tj. SWCNT modifikatora GC elektrode.

#### **Koordinacijski spoj [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](6-OHnic)<sub>2</sub>**

Na Slici 60 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama bez kompleksa (GC|SWCNT|), GC elektrodi modificiranoj s kompleksom GC|SWCNT|Co-6OHnic, te na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama (GC|SWCNT|) uz dodatak 6-OHnic u otopinu 0,1 M KNO<sub>3</sub> brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s.

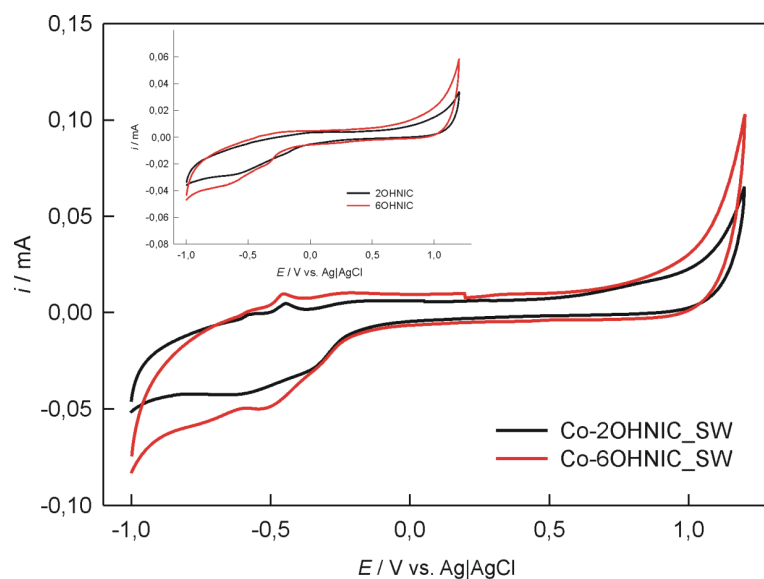


**Slika 60.** Ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT| i GC|SWCNT|Co-6OHnic elektrodama u 0,1 M KNO<sub>3</sub> te uz dodatak 6-OHnic u otopinu ( $1 \times 10^{-4}$  M) GC|SWCNT| + 6OHnic, brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s

Ciklički voltamogram snimljen na GC|SWCNT|Co-6OHnic elektrodi u anodnom dijelu pokazuje slabo izražen oksidacijski proces (strujni maksimum) na potencijalu 0,32 V, koji se može pripisati oksidaciji centralnog metalnog iona  $\text{Co}^{2+}$  u  $\text{Co}^{3+}$ . Nadalje, u katodnom dijelu pojavljuje redukcijski strujni vrh na potencijalu -0,52 V koji se može pripisati redukciji kompleksnog iona, odnosno centralnog metalnog iona i redukcijski strujni vrh na potencijalu -0,74 V koji se može pripisati redukciji dianiona  $(6\text{-OHnic})_2^{2-}$ . Velika  $\Delta E_p$  vrijednost za redoks reakciju centralnog metalnog iona,  $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 0,84$  V, upućuje na ireverzibilni proces pri danoj brzini promjene potencijala.<sup>33</sup> Oksidacijski strujni vrhovi na potencijalima, -0,58 V i -0,45 V, te redukcijski strujni vrh na potencijalu, -0,30 V odnose se na oksidaciju odnosno redukciju elektrodnog materijala tj. SWCNT modifikatora GC elektrode.

Na Slici 61 prikazana je usporedba elektrokemijskog ponašanja pripremljenih kobaltonih kompleksa.

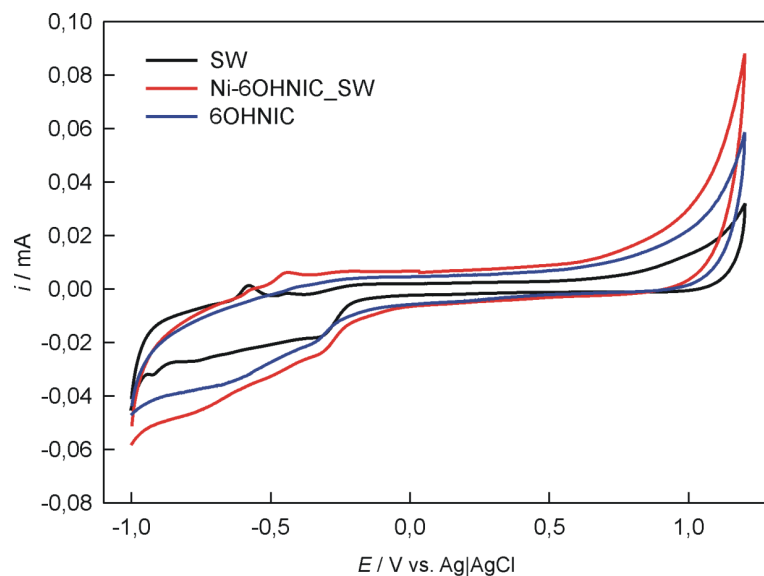
Iz slike se može vidjeti kako je redukcijski strujni vrh, koji upućuje na redukciju OHnic-a kod GC|SWCNT|Co-6OHnic elektrode, pomaknut katodno (-0,62 V vs. -0,74 V) što je u skladu sa cikličkim voltamogramima snimljenima na GC|SWCNT elektrodi kada se u osnovni elektrolit doda 2-OHnic (6-OHnic). Uočeni pomak u katodnom smjeru posljedica je strukture OHnica odnosno položaja OH supstituenta (*o* vs. *p*).



**Slika 61.** Ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT|Co-2OH(6OH)nic elektrodama u 0,1 M KNO<sub>3</sub>, brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s. Inset ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT| elektrodi u 0,1 M KNO<sub>3</sub> uz dodatak 2-OHnic (6-OHnic) u otopinu ( $1 \times 10^{-4}$  M), brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s.

#### Koordinacijski spoj $[Ni(H_2O)_6](6-OHnic)_2$

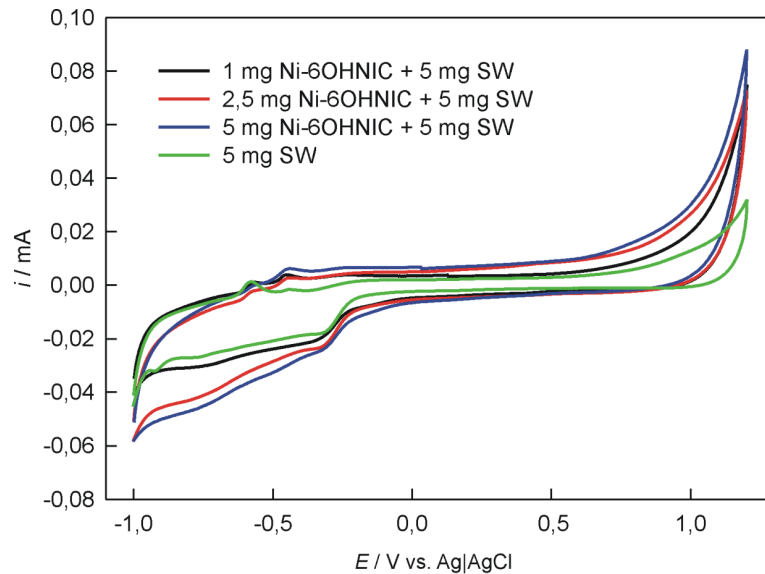
Na Slici 62 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama bez kompleksa (GC|SWCNT), GC elektrodi modificiranoj s kompleksom GC|SWCNT|Ni-6OHnic, te na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama (GC|SWCNT) uz dodatak 6-OHnic u otopinu 0,1 M KNO<sub>3</sub> brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s.



**Slika 62.** Ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT| i GC|SWCNT|Ni-6OHnic elektrodama u 0,1 M KNO<sub>3</sub> te uz dodatak 6-OHnic u otopinu ( $1 \times 10^{-4}$  M) GC|SWCNT| + 6OHnic, brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s

Ciklički voltamogram snimljen na GC|SWCNT|Ni-6OHNIC elektrodi u anodnom dijelu pokazuje slabo izražen oksidacijski proces (strujni maksimum) na potencijalu 0,82 V, koji se može pripisati oksidaciji dianiona  $(6\text{-OHnic})_2^{2-}$ . U katodnom dijelu pojavljuje se također slabo izražen redukcijski strujni maksimum na potencijalu  $-0,75$  V koji se može pripisati redukciji dianiona  $(6\text{-OHnic})_2^{2-}$ .  $\Delta E_p$  vrijednost,  $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,k} = 1,57$  V, upućuje na ireverzibilni proces oksidacije dianiona  $(6\text{-OHnic})_2^{2-}$  pri danoj brzini promjene potencijala. Oksidacijski strujni vrhovi na potencijalima,  $-0,57$  V i  $-0,44$  V, te redukcijski strujni vrh na potencijalu,  $-0,31$  V odnose se na oksidaciju odnosno redukciju elektrodnog materijala tj. SWCNT modifikatora GC elektrode.

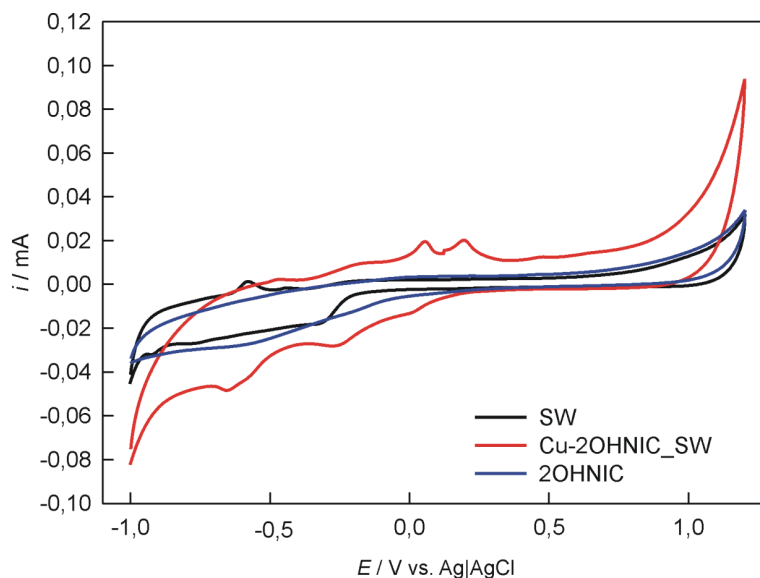
Slika 63 potvrđuje da se na potencijalu oko  $-0,75$  V odvija redukcija  $(6\text{-OHnic})_2^{2-}$  dianiona budući da porastom udjela Ni-6OHnic kompleksa u SWCNT:Ni-6OHnic suspenzijama struja katodnog strujnog vrha raste.



**Slika 63.** Ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT| elektrodi i GC|SWCNT|Ni-6OHnic elektrodama sa različitim udjelima Ni-6OHnic kompleksa u SWCNT:Ni-6OHnic suspenzijama u  $0,1$  M  $\text{KNO}_3$  brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s.

### Koordinacijski spoj $[Cu(2-OHnic)_2(H_2O)_2]$

Na Slici 64 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama bez kompleksa (GC|SWCNT), GC elektrodi modificiranoj s kompleksom GC|SWCNT|Cu-2OHnic, te na GC elektrodi modificiranoj s jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama (GC|SWCNT) uz dodatak 2-OHnic u otopinu 0,1 M  $KNO_3$  brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s.



**Slika 64.** Ciklički voltamogrami snimljeni na GC|SWCNT i GC|SWCNT|Cu-2OHnic elektrodama u 0,1 M  $KNO_3$  te uz dodatak 6-OHnic u otopinu ( $1 \times 10^{-4}$  M) GC|SWCNT + 2OHnic, brzinom promjene potencijala,  $v = 10$  mV/s

Ciklički voltamogrami snimljen na GC|SWCNT|Cu-2OHnic elektrodi u anodnom dijelu pokazuje dva oksidacijska kvazireverzibilna strujna vrha na potencijalima 0,06 V i 0,20 V, koji se mogu pripisati oksidaciji centralnog metalnog iona, Cu u  $Cu^+$  odnosno  $Cu^+$  u  $Cu^{2+}$  dok se slijedna redukcija metalnog centra,  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu$  u katodnom dijelu odvija na potencijalu od 0,01 V. Ireverzibilni redukcijski strujni vrh na potencijalu -0,65 V može se pripisati redukciji kompleksnog iona odnosno liganda. Oksidacijski strujni vrh na potencijalu, -0,48 V, te redukcijski strujni vrh na potencijalu, -0,26 V odnose se na oksidaciju odnosno redukciju elektrodnog materijala odnosno SWCNT modifikatora GC elektrode.

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazana je sinteza oktaedralnih kompleksa nikla (II), bakra (II) i kobalta (II) u hidrotermalnim uvjetima i njihova karakterizacija termičkom analizom (TGA/DTA), infracrvenom spektroskopijom i elektrokemijskim metodama.

Kod kompleksnih spojeva svih ispitivanih kationa prijelaznih metala s 2-OHnic utvrđeno je kako su na centralni metalni ion koordinativno vezane dvije molekule vode i dva *O*-bidentantno vezana 2-OHnic liganda. Na temelju TGA/DTA krivulja i IR spektra, kao i poznatih riješenih struktura za;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$ ,  $\text{Co}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  i  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$  pretpostavljeno je da je koordinacija 6-hidroksinikotinske kiseline (6-OHnic) kod oktaedarskog kompleksa Cu(II) *O,O*-asimetrično kelatirajuća (preko kisikovih atoma karboksilne skupine) dok je koordinacija 2-hidroksinikotinske kiseline (2-OHnic) *O,O*-kelatirajuća (preko atoma kisika karboksilne skupine i atoma kisika amidne skupine). IR spektri, odnosno razlika u valnim brojevima antisimetričnog i simetričnog istežanja karboksilata ukazuju na bidentantno vezanje OH-nic liganda, kao i na nekoordinaciju piridinskog prstena.

Elektrokemijska istraživanja sintetiziranih kompleksa sugeriraju kako se samo oksidacija bakra pojavljuje kao jasan vrh (redoks centar aktivnog metala), dok se reakcija oksidacije Ni(II) ne događa, što ukazuje na veću stabilnost  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$  kompleksa. Redukcija OHnica pomaknuta je katodno; za 2-OHnic ligand je na  $\sim 0,6$  V, a za  $(6\text{-OHnic})_2^{2-}$  dianion redukcija je na  $\sim 0,7$  V. Uočeni pomak u katodnom smjeru posljedica je OHnic strukture odnosno položaja OH supstituenta (*o* vs. *p*)

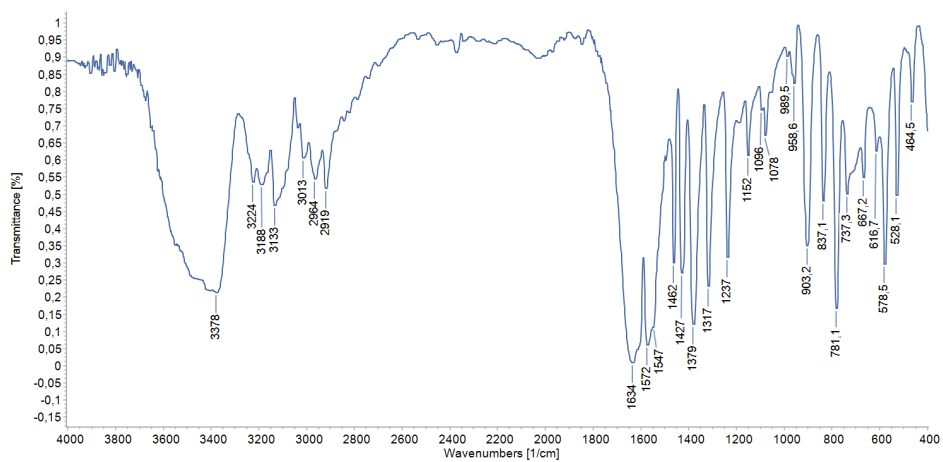
## 5. LITERATURA

- [1] A.J. Calahorra, M.E. López-Visras, A. Salinas-Castillo, D. Fairen-Jimenez, E. Colacio, J. Cano, and A. Rodríguez-Diéguez, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6390–6393.
- [2] H.H. Zou, S.H. Zhang, Y. Xiao, C. Feng, and Y.G. Wang, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 135–140.
- [3] M.H. Zeng, M.C. Wu, L.H. Zhu, H. Liang, and X.W. Yang, *Chinese J. Chem.* **2007**, *25*, 16–19.
- [4] <https://chem-guide.blogspot.com/2010/04/general-characteristics-of-transition.html> (pristupljeno 20.8.2021.).
- [5] <https://www.embibe.com/exams/electronic-configuration-of-d-block-elements/> (pristupljeno 20.8.2021.)
- [6] <https://www.intechopen.com/chapters/57464> (pristupljeno 25.8.2021.).
- [7] A.G. Blackman *Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry*, (John Wiley & Sons, Ltd.), University of Otago, Dunedin, **2006**.
- [8] <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/cobalt-chloride/cobalt-chlorideh.htm> (pristupljeno 2.9.2021.).
- [9] [https://www.webelements.com/compounds/cobalt/cobalt\\_oxide.html](https://www.webelements.com/compounds/cobalt/cobalt_oxide.html) (pristupljeno 5.9.2021.).
- [10] [https://sh.wikipedia.org/wiki/Kobalt\(II,III\)\\_oksid#/media/Datoteka:Cobalt\(II,III\)-oxide-unit-cell-2006-CM-perspective-3D-balls.png](https://sh.wikipedia.org/wiki/Kobalt(II,III)_oksid#/media/Datoteka:Cobalt(II,III)-oxide-unit-cell-2006-CM-perspective-3D-balls.png) (pristupljeno 10.9.2021.).
- [11] Y.Y. Zhao, X.H. Zhao, J. Zhang, J.G. Pan, and X. Li, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2013**, *69*, 1096–1099.
- [12] A. Tadjarodi, K. Bijanzad, and B. Notash, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* **2010**, *66*, 1991–1997.
- [13] L. Hok, E. Lluch Sanchez, R. Vianello, B.M. Kukovec, and Z. Popović, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1470–1480.
- [14] [https://www.webelements.com/compounds/nickel/nickel\\_sulphide.html](https://www.webelements.com/compounds/nickel/nickel_sulphide.html) (pristupljeno 10.9.2021.).
- [15] I. FILIPOVIĆ, *Opća i Anorganska Kemija II.* (Stjepan Lipanović), Školska knjiga, Zagreb, **1991**.
- [16] Y.A. Rasyda, S.B. Rahardjo, and F. Nurdiyah, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *578*, 012008.
- [17] S.R. Collinson and M. Schröder *Nickel: Inorganic & Coordination Chemistry*, (John Wiley & Sons), University of Nottingham, Nottingham, **2011**.
- [18] L. Brammer and E.D. Stevens, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 400–403.
- [19] S. Dayan, N. Kayacı, O. Dayan, N. Özdemir, and N. Kalaycıoğlu Özpozan, *Polyhedron* **2020**, *175*, 114181.
- [20] N. Politeo, M. Pisačić, M. Daković, V. Sokol, and B.M. Kukovec, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2020**, *76*, 500–505.
- [21] X.L. Zhang and S.W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* **2006**, *61*, 1142–1143.
- [22] R.R. Conry *Copper: Inorganic & Coordination Chemistry*, (John Wiley & Sons), Colby College, Waterville, **2011**.
- [23] K. Bojan and Š. Primož, *Croat. Chem. Acta* **2008**, *81*, 369–379.
- [24] M. Chaurasia, D. Tomar, and S. Chandra, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1179*, 431–442.
- [25] S. AhmadKhan, S. Kanwal, A. Iqbal, and W. Ahmad, *Int. J. Adv. Res.* **2017**, *4*, 1350–1368.
- [26] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10715–10722.
- [27] B. Uslu and S.A. Ozkan, *Anal. Lett.* **2007**, *40*, 817–853.
- [28] S. Shahrokhian, L. Naderi, and M. Ghalkhani, *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *61*, 842–850.
- [29] <https://www.cheaptubes.com/product-category/single-walled-carbon-nanotubes/> (pristupljeno 20.9.2021.).
- [30] R. Vajtai *Single-walled Carbon Nanotubes, Vol. 4* (S. Nanot, N.A. Thompson, J. Kim, X. Wang, W.D. Rice, E.H. Hároz, Y. Ganesan, C.L. Pint, J. Kono), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**, 106–135.
- [31] J. HARRAR, *Mod. Anal. Tech. Met. Alloy. Tech Met. Res.* **1970**, *3*, 143–184.
- [32] <https://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/2013/07/31/electrochemical-cell-for-voltammetry/> (pristupljeno 20.9.2021.).
- [33] B. Nigović and S. Behetić, *Farm. Glas.* **2007**, *63*, 163–175.
- [34] I. Škorić *Molekulska spektroskopija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb*, **2016**.
- [35] P.J. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, (M. Reading, F.W. Wilburn, D. Dollimore, E.L. Charsley, T.J. Lever, J.W. Brown, M.R. Worland, W. Block, S.B. Warrington), Springer Science+Business Media, Dordrecht, **1995**.
- [36] S. ÇAKIROĞLU, *Thermal analysis of polymeric materials*, (E. KALAFATOĞLU), Marmara University, Istanbul, **2005**.

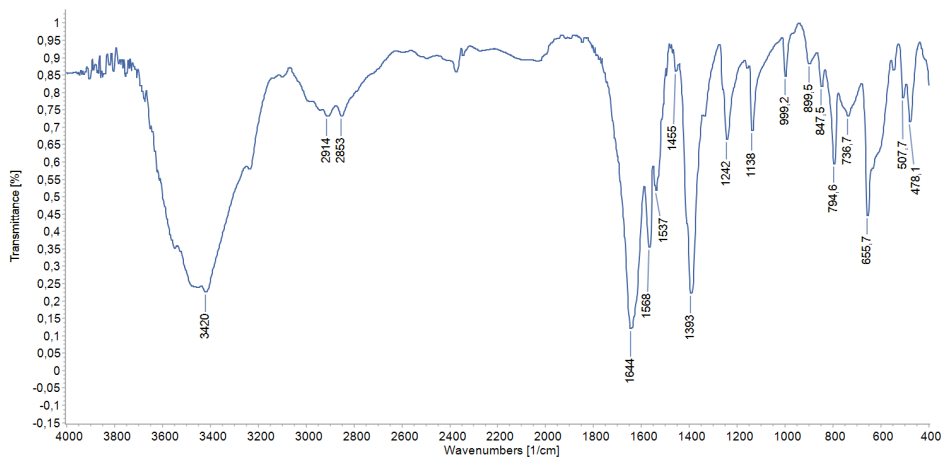


- [37] X.L. Zhang and S.W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* . **2006**, *61*, 1141-1142
- [38] J. Miklovič, P. Segľa, D. Mikloš, J. Titiš, R. Herchel, and M. Melník, *Chem. Pap.* **2008**, *62*, 464–471.

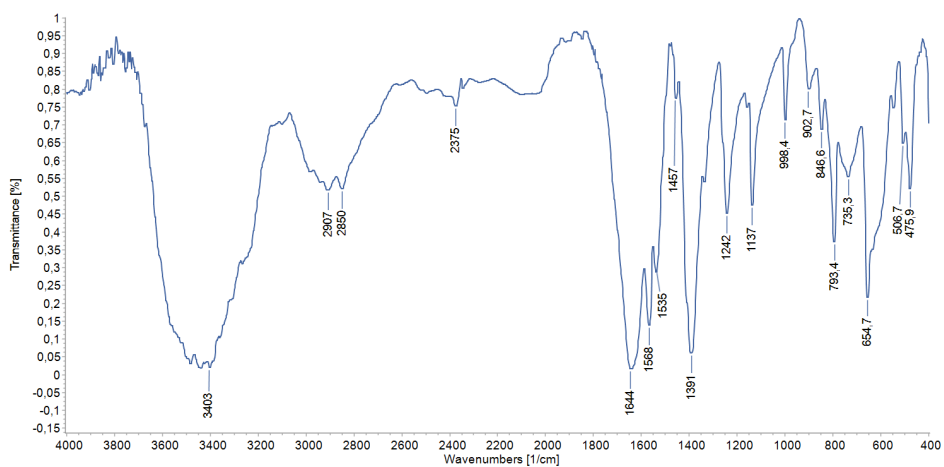
## 6. PRILOZI



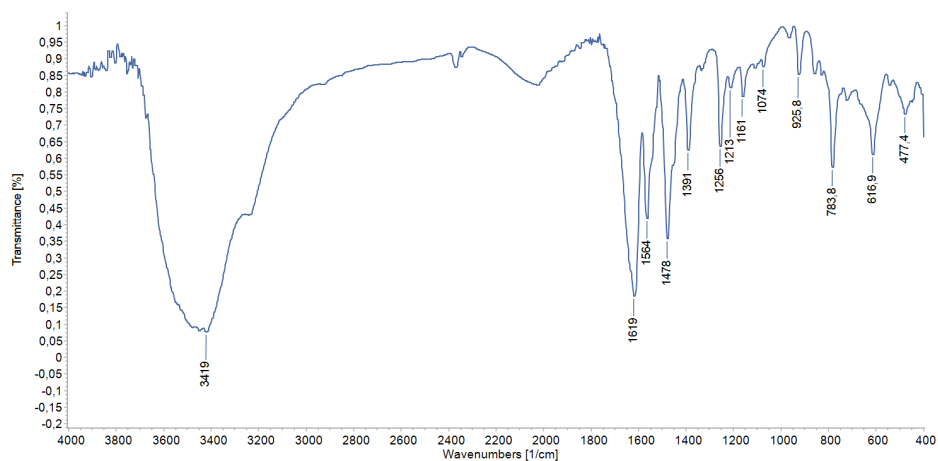
Slika 1. IR spektar  $[\text{Co}(\text{2-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



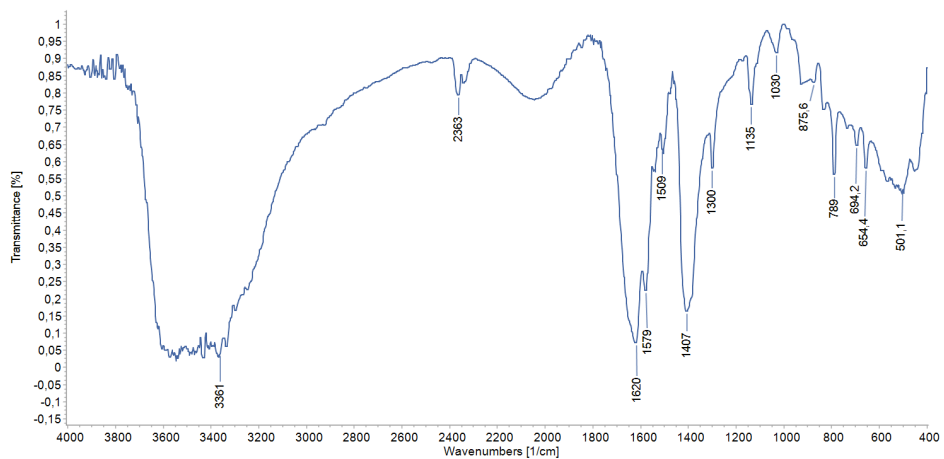
Slika 2. IR spektar  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{6-OHnic})_2$



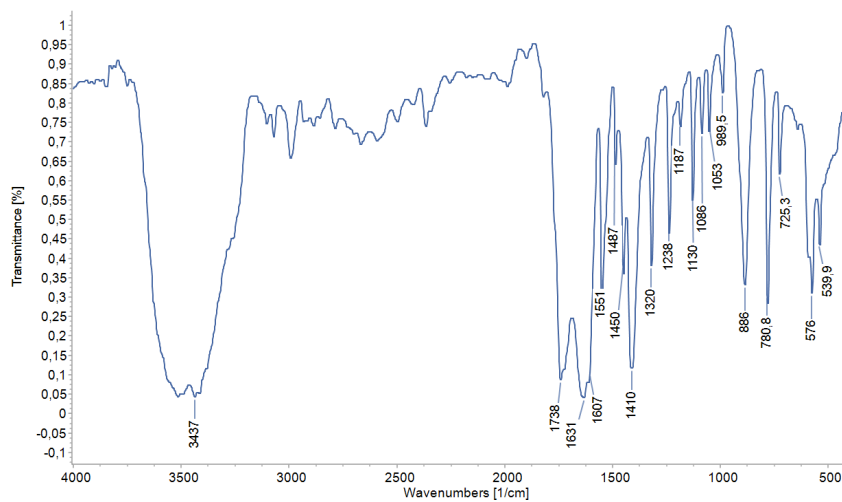
Slika 3. IR spektar  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{6-OHnic})_2$



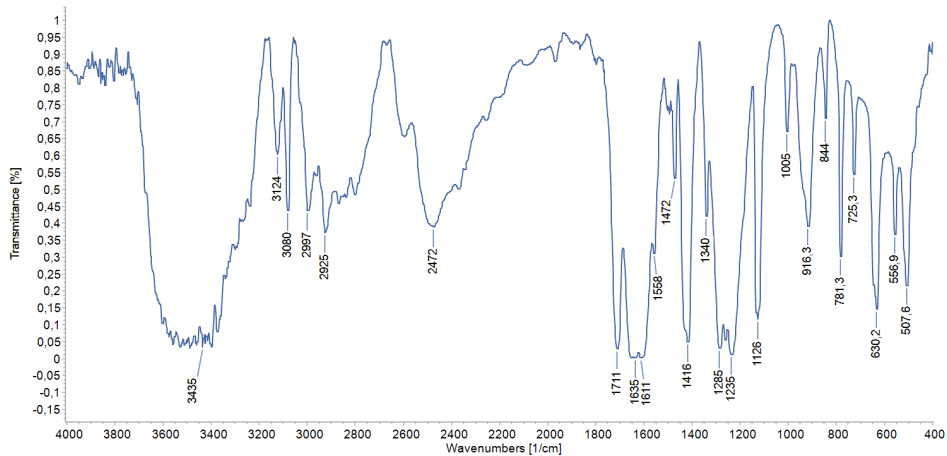
*Slika 4.* IR spektar  $[\text{Cu}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  za pH = 6



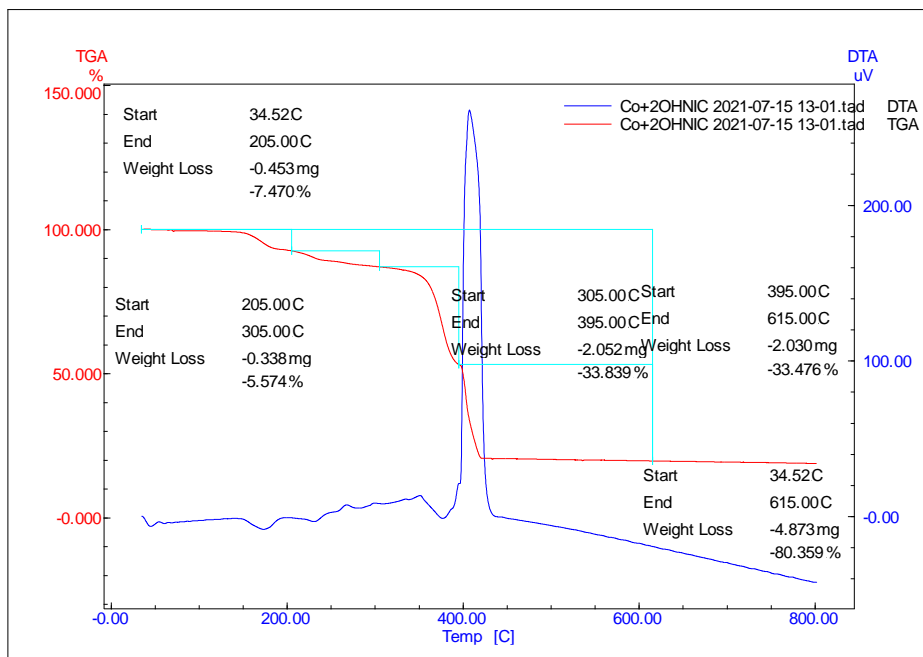
*Slika 5.* IR spektar  $[\text{Cu}(6\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  za pH = 6



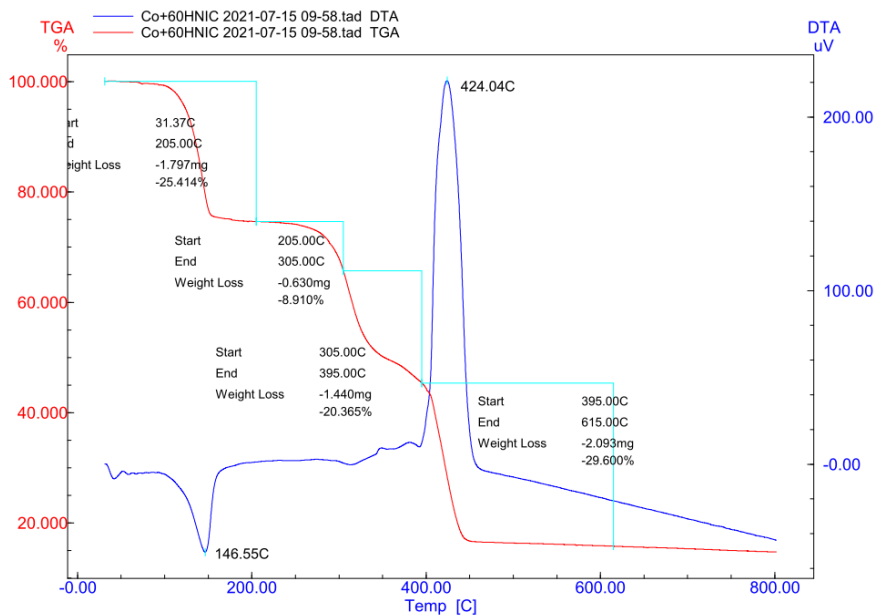
*Slika 6.* IR spektar 2-OHnic



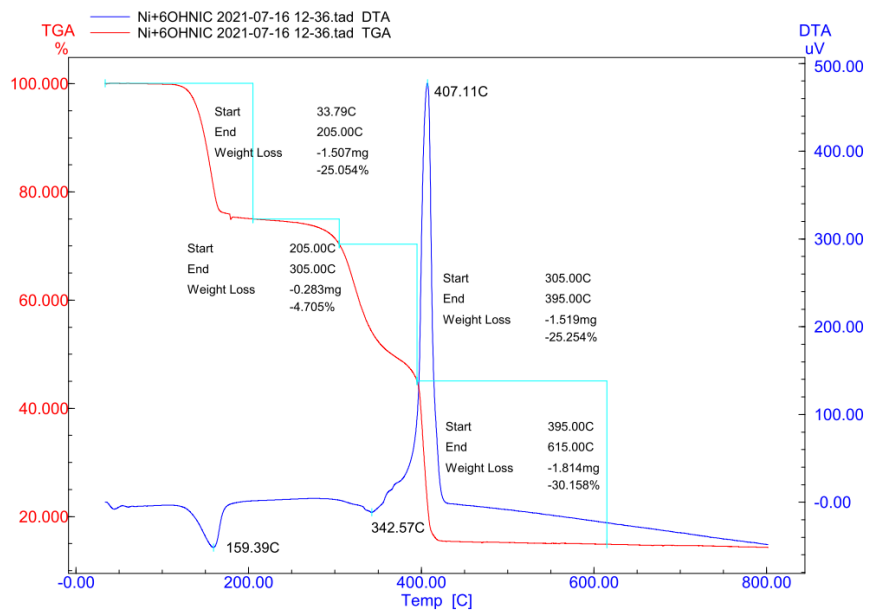
*Slika 7.* IR spektar 6-OHnic



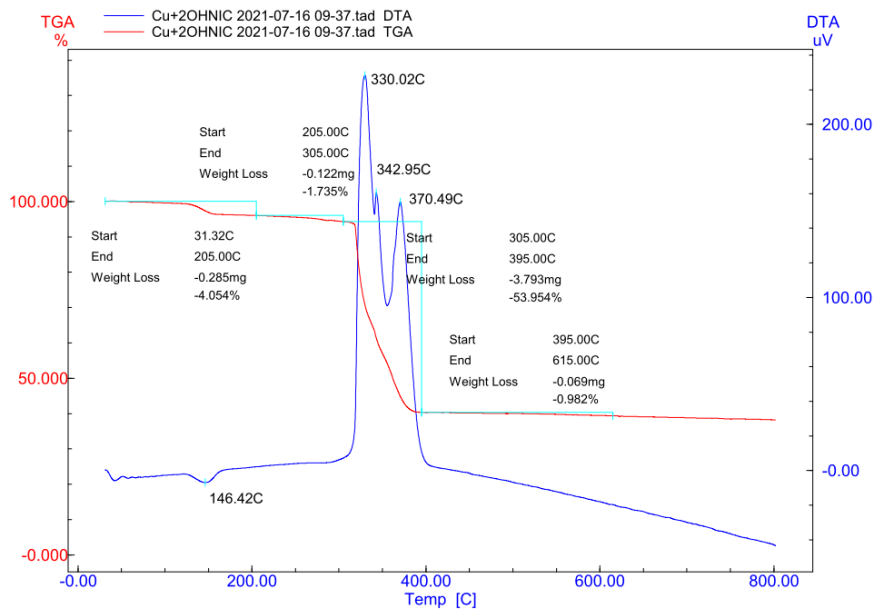
Slika 8. DTA i TGA krivulje za  $[\text{Co}(2\text{-OHnic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



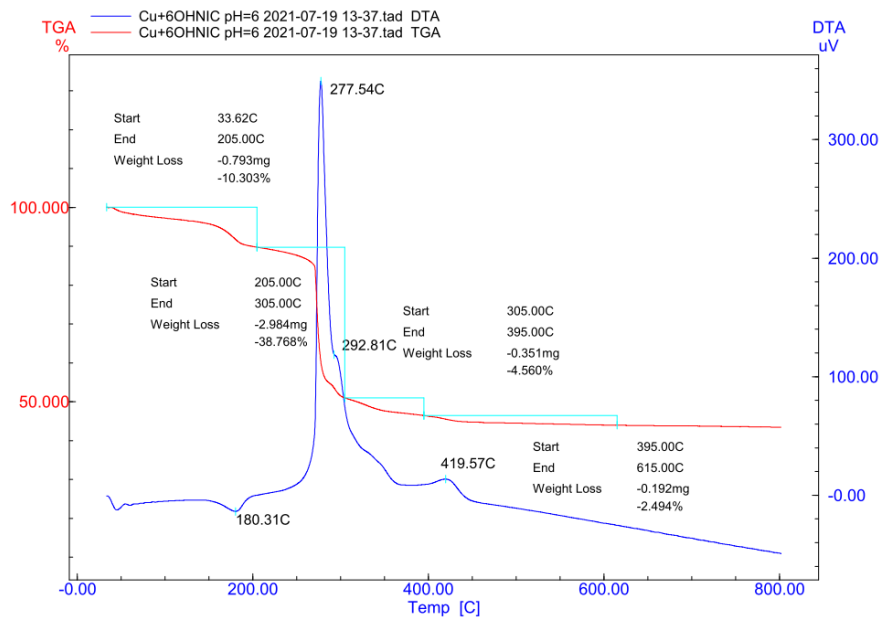
Slika 9. DTA i TGA krivulje za  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$



Slika 10. DTA i TGA krivulje za  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](6\text{-OHnic})_2$



Slika 11. DTA i TGA krivulje za [Cu(2-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] za pH = 6



Slika 12. DTA i TGA krivulje za [Cu(6-OHnic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] za pH = 6