

Koordinacijski spojevi prijelaznih metala: Sinteza, spektroskopska i elektrokemijska istraživanja koordinacijski kompleksi kobalta(II)

Tominac, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:167:720505>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-13**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KOORDINACIJSKI SPOJEVI PRIJELAZNIH METALA:
SINTEZA, SPEKTROSKOPSKA I ELEKTROKEMIJSKA
ISTRAŽIVANJA**

ZAVRŠNI RAD

KATARINA TOMINAC

Matični broj: 442

Split, rujan 2022.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**KOORDINACIJSKI SPOJEVI PRIJELAZNIH METALA:
SINTEZA, SPEKTROSKOPSKA I ELEKTROKEMIJSKA
ISTRAŽIVANJA**

Koordinacijski kompleks kobalta(II)

ZAVRŠNI RAD

KATARINA TOMINAC

Matični broj: 442

Split, rujan 2022.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**

**COORDINATION COMPLEXES OF TRANSITION METALS:
SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL
RESEARCH**

Coordination complex of cobalt(II)

BACHELOR THESIS

KATARINA TOMINAC

Parent number: 442

Split, September, 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijско - tehnološki fakultet
Preddiplomski studij Kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 25. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta dana 18. ožujka 2022.

Mentor: doc. dr. sc. Nives Vladislavić

**KOORDINACIJSKI SPOJEVI PRIJELAZNIH METALA:
SINTEZA, SPEKTROSKOPSKA I ELEKTROKEMIJSKA ISTRAŽIVANJA**

Koordinacijski kompleks kobalta(II)

Katarina Tominac, 442

Sažetak: Koordinacijski kompleksi su skupina spojeva, koja privlači sve veći interes zbog svojih strukturnih karakteristika, iz kojih proizlazi široka upotreba u svim sferama života i industrije: farmacija, senzorska tehnologija, ioniski-izmjenjivači, katalizatori. Kobalt zbog svojih iznimnih osobina je često korišten u sintezi koordinacijskih kompleksa kao središnji atom/ion, odnosno kao koordinacijski centar. U tipičnom Co-kompleksu, metalni je ion vezan za nekoliko donorskih atoma, koji mogu biti isti ili različiti i jednostruko ili višestruko vezani.

Fokus ovog rada bio je hidrotermalna sinteza i karakterizacija koordinacijskih kompleksa metala d-bloka, kompleksa kobalta(II) s 6-hidroksnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima. Priređeni kompleks karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija je imala za cilj proučiti stabilnost kompleksa i istražiti potencijalne primjene u katalitičkoj oksidaciji metanola. Na temelju IR spektra i riješenih struktura jednodimenzijjskih polimera $\{[C_{10}H_{16}CoN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ odnosno $\{[Co(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-Onic)_2 \times 2H_2O\}_n$ pretpostavka je kako visoko oksidativne vrste prisutne u ovakvim materijalima, Co(II)/Co(III) predstavljaju katalitički aktivan centar.

Rezultati istraživanja su pokazali kako elektroda modificirana s Co-kompleksom pokazuje slabu katalitičku aktivnost prema metanolu, uslijed nestabilnosti kompleksa tijekom redoks-reakcije s metanolom.

Ključne riječi: koordinacijski kompleksi; kobalt(II); 6-oksonikotinat; spektroskopska karakterizacija; elektrokemijska karakterizacija

Rad sadrži: 48 stranica, 43 slike, 7 tablica, 47 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu: 1. doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević - član-predsjednica
2. doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec - član
3. doc. dr. sc. Nives Vladislavić - član-mentor

Datum obrane: 23. 9. 2022

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no 25, from March, 2022.

Mentor: assistant prof Nives Vladislavić

COORDINATION COMPLEXES OF TRANSITION METALS: SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL RESEARCH

Coordination complex of cobalt(II)

Katarina Tominac, 442

Abstract

Coordination complexes are a relatively new group of compounds, which attracts increasing interest due to their structural characteristics, which result in wide use in all spheres of life and industry: pharmacy, sensor technology, ion-exchangers, catalysts. Due to its exceptional properties, cobalt is often used in the synthesis of coordination complexes as a central atom/ion, or as a coordination center. In a typical Co-complex, the metal ion is bound to several donor atoms, which may be the same or different and singly or multiply bonded.

The focus of this work was on the hydrothermal synthesis and characterization of *d*-block metal coordination complexes, cobalt(II) complexes with 6-hydroxynicotinic acid and 4,4'-bipyridine as ligands. The prepared complexes were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transformation, scanning electron microscopy and electrochemical methods. The electrochemical characterization was used to study the stability of the complex and to explore potential applications in the catalytic oxidation of methanol. Based on the IR spectrum and the structures of the one-dimensional polymers $\{[C_{10}H_{16}CoN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ or $\{[Co(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-Onic)_2 \cdot 2H_2O\}_n$, the strongly oxidizing species present in these materials, Co(II)/Co(III), has potential to act as a catalytically active site.

The research results showed that the electrode modified with Co-complex shows a weaker catalytic activity towards methanol, due to the instability of the complex during the redox reaction with methanol.

Keywords: coordination complexes; cobalt(II); 6-oxonicotinate; spectroscopic characterization; electrochemical characterization

Thesis contains: 48 pages, 43 pictures, 7 tables, 47 literary references

Original in : Croatian

Defence committee: 1. Assistant Professor Ivana Škugor Rončević, PhD - chair person
2. Assistant Professor Boris-Marko Kukovec, PhD - member
3. Assistant Professor Nives Vladislavić, PhD - supervisor

Defence date: September, 23. 2022.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Nives Vladislavić u razdoblju od travnja do srpnja 2022. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Nives Vladislavić na pruženom znanju, vodstvu, strpljenju te neizmjernoj pomoći u izvođenju eksperimenta i pisanju samog završnog rada.

Najveću zahvalu dugujem svojoj obitelji koja mi je pružala podršku, ljubav, razumijevanje te me ohrabivala tijekom cijelog studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Sintetizirati koordinacijski kompleks kobalta(II) s derivatom nikotinske kiseline (6-hidroksinikotinska kiselina) i 4,4-bipiridinom.
2. Pripravljeni koordinacijski kompleks karakterizirati infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.
3. Pripremiti radnu elektrodu od staklastog ugljika (GC), te je modificirati suspenzijom pripravljenog kompleksa.
4. Pripravljeni koordinacijski kompleks karakterizirati pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.
5. Elektrokemijski karakterizirati pripravljeni kompleks snimanjem cikličkih voltamograma na pripremljenoj radnoj elektrodi.
6. Ispitati mogućnost primjene sintetiziranog kompleksa.

SAŽETAK

Koordinacijski kompleksi su relativno nova skupina spojeva, koja privlači sve veći interes zbog svojih strukturnih karakteristika, iz kojih proizlazi široka upotreba u svim sferama života i industrije: farmacija, senzorska tehnologija, ioniski izmjenjivači, katalizatori. Kobalt zbog svojih iznimnih osobina je često korišten u sintezi koordinacijskih kompleksa kao središnji atom/ion, odnosno kao koordinacijski centar. U tipičnom Co-kompleksu, metalni je ion vezan za nekoliko donorskih atoma, koji mogu biti isti ili različiti i jednostruko ili višestruko vezani. Fokus ovog rada bio je hidrotermalna sinteza i karakterizacija koordinacijskih kompleksa metala d-bloka, kompleksa kobalta(II) s 6-hidroksnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima. Priređeni kompleks karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Furierovom transformacijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija je imala za cilj proučiti stabilnost kompleksa i istražiti potencijalne primjene u katalitičkoj oksidaciji metanola. Na temelju IR spektra i riješenih struktura jednodimenzijskih polimera $\{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_4](\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ odnosno $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ pretpostavka je kako visoko oksidativne vrste prisutne u ovakvim materijalima, Co(II)/Co(III) predstavljaju katalitički aktivan centar. Rezultati istraživanja su pokazali kako elektroda modificirana s Co-kompleksom pokazuje slabu katalitičku aktivnost prema metanolu, uslijed nestabilnosti kompleksa tijekom redoks-reakcije s metanolom.

Ključne riječi: koordinacijski kompleksi; kobalt(II); 6-oksonikotinat; spektroskopska karakterizacija; elektrokemijska karakterizacija

SUMMARY

Coordination complexes are a relatively new group of compounds, which attracts increasing interest due to their structural characteristics, which result in wide use in all spheres of life and industry: pharmacy, sensor technology, ion-exchangers, catalysts. Due to its exceptional properties, cobalt is often used in the synthesis of coordination complexes as a central atom/ion, or as a coordination center. In a typical Co-complex, the metal ion is bound to several donor atoms, which may be the same or different and singly or multiply bonded.

The focus of this work was on the hydrothermal synthesis and characterization of *d*-block metal coordination complexes, cobalt(II) complexes with 6-hydroxynicotinic acid and 4,4'-bipyridine as ligands. The prepared complex was characterized by infrared spectroscopy with Fourier transformation, scanning electron microscopy and electrochemical methods. The electrochemical characterization was used to study the stability of the complex and to explore potential applications in the catalytic oxidation of methanol. Based on the IR spectrum and the structures of the one-dimensional polymers $\{[C_{10}H_{16}CoN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ or $\{[Co(4,4'\text{-bpy})(H_2O)_4](6\text{-Onic})_2 \times 2H_2O\}_n$, the strongly oxidizing species present in these materials, Co(II)/Co(III), has potential to act as a catalytically active site.

The research results showed that the electrode modified with Co-complex shows a weaker catalytic activity towards methanol, due to the instability of the complex during the redox reaction with methanol.

Keywords: coordination complexes; cobalt(II); 6-oxonicotinate; spectroscopic characterization; electrochemical characterization

Sadržaj

UVOD.....	1
1 OPĆI DIO.....	2
1.1 Kobalt.....	2
1.2 Koordinacijski spojevi.....	4
1.2.1 Pregled koordinacijskih spojeva.....	4
1.2.2 Koordinacijski kompleksi kobalta(II).....	5
1.3 METODE.....	9
1.3.1 VOLTAMETRIJSKE METODE - ciklička voltometrija.....	9
1.3.2 ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	11
1.3.3 PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM analiza.....	14
1.3.4 IR spektroskopija.....	15
1.4 PRIMJENA KOORDINACIJSKIH KOMPLEKSA KOBALTA.....	17
2 EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
2.1 Priprava otopina.....	19
2.2 Sinteza koordinacijskog kompleksa.....	20
2.3 Elektrokemijska mjerenja.....	23
2.3.1 Radna elektroda.....	23
2.3.2 Referentna i protuelektroda.....	24
2.3.3 Priprema modificirane elektrode.....	25
2.3.4 Elektrokemijska ćelija.....	25
2.4 METODE.....	26
2.4.1 Pretražna elektronska mikroskopija s energetske-disperzijskom spektroskopijskom analizom - SEM/EDS analiza.....	26
2.4.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR Fourier transform infrared spectroscopy).....	26
2.4.3 EIS analiza.....	27
2.4.4 Elektrokemijska mjerenja.....	27
3 REZULTATI I RASPRAVA.....	29
3.1 Struktura $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	29
3.2 Spektroskopske i mikroskopske analize.....	30
3.2.1 FT-IR spektroskopija.....	31
3.2.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	34
3.2.3 SEM EDS analiza.....	36
3.3 Voltometrijska mjerenja.....	38
4 ZAKLJUČAK.....	44
5 LITERATURA.....	46

UVOD

Posljednje desetljeće istraživanje novih spojeva okrenuto je sintezi i karakterizaciji relativno nove skupine spojeva - METALNO-ORGANSKI KOORDINACIJSKI SPOJEVI. Koordinacijski kompleks sadrži središnji atom ili ion koji je obično metal i naziva se koordinacijskim centrom. U tipičnom kompleksu, metalni je ion vezan za nekoliko donorskih atoma, koji mogu biti isti ili različiti i jednostruko ili višestruko vezani. Ligand je molekula ili ion koji se veže na središnji atom. Pojedini organski ligandi sa specifičnim značajkama, kao što su multidentatni i kruti ligandi s multiprotonskim akceptorskim ili donorskim mjestima, mogu se koristiti kao svestrani poveziivači, korisni u konstrukciji i krojenju koordinacijskih spojeva željenih svojstva. Metalni koordinacijski spojevi odgovarajućih organskih liganada mogu omogućiti mijenjanje i kontrolu redoks svojstava kompleksa. Ova skupina spojeva privlači sve veći interes zbog svojih strukturnih karakteristika, iz kojih proizlazi široka upotreba u svim sferama života i industrije: farmacija, senzorska tehnologija, ionski izmjenjivači, katalizatori itd. Koordinacijska kemija kobalta je zato iznimno interesantna, a i biološki je bitna zbog njegove biološke važnosti - esencijalni je metal prisutan u vitaminu B12.

Fokus ovog rada bio je hidrotermalna sinteza i karakterizacija koordinacijskog kompleksa metala *d*-bloka, kompleksa kobalta(II) s 6-hidroksnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima.

Priređeni kompleks karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Furierovom transformacijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija je imala za cilj proučiti stabilnost kompleksa i istražiti potencijalne primjene u katalitičkoj oksidaciji metanola. Na temelju IR spektra i riješenih struktura jednodimenzijskih polimera $\{[C_{10}H_{16}CoN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ odnosno $\{[Co(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-Onic)_2 \times 2H_2O\}_n$ pretpostavka je kako visoko oksidativne vrste prisutne u ovakvim materijalima, Co(II)/Co(III) predstavljaju katalitički aktivan centar.

Rezultati istraživanja su pokazali kako elektroda modificirana s Co-kompleksom pokazuje slabu katalitičku aktivnost prema metanolu, uslijed nestabilnosti kompleksa tijekom redoks-reakcije s metanolom.

OPĆI DIO

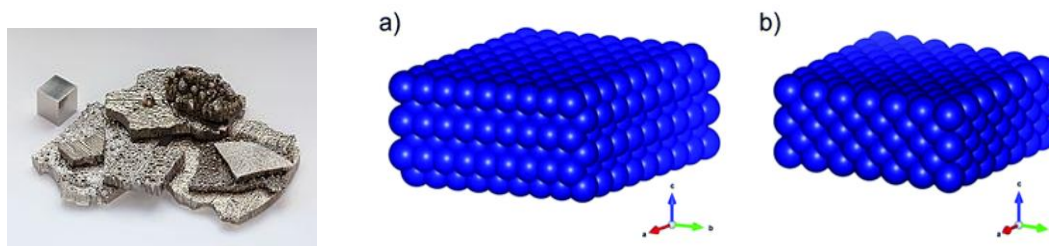
1.1 Kobalt

Kobalt je sebrnobijeli, feromagnetičan metal srodan niklu i željezu koji ima svojstva duktilnosti i savitljivosti, odnosno može se izvlačiti i kovati u tanke žice,. Nalazi se uglavnom u obliku ruda (Slika 1), te se dobiva kao nusproizvod tijekom dobivanja nikla i bakra.



Slika 1. Glavne rude kobalta: kobaltit, eritrit, glaukodot i skuterudit [1]

Dobivanje kobalta je složen proces i zahtijeva različite i brojne tehnološke operacije. U prvoj fazi prerade rude kobalta, odvija se koncentriranje minerala flotacijom ili gravitacijski, a zatim se kobalt odvaja pirometalurškim, hidrometalurškim ili elektrometalurškim procesom. Kobalt ima dvije alotropske modifikacije. Do 417°C postojana je β -modifikacija heksagonske kristalne rešetke, a iznad te temperature stabilna je α -modifikacija plošno centrirane kubične strukture. Demokratska Republika Kongo (DRC) trenutno proizvodi 63% svjetskog kobalta, približno 3,5 milijuna tona godišnje.[2]



Slika 2. Kobalt, 3D sheme glavnih alotropa kobalta s (a) heksagonalno-gusto pakiranom (hcp) i (b) plošno-centriranom kubičnom (fcc) kristalnom strukturom. [1,3]

Kompaktna forma kobalta stabilna je na zraku do 300°C , a iznad te temperature počinje oksidirati. Ne reagira s vodom, a fini prah kobalta je piroforan. Kobalt je mineral u tragovima kojeg ljudsko tijelo treba u malim količinama, dok je u većim količinama toksičan za ljude. Dugotrajno udisanje kobaltove prašine nadražuje dišne

puteve, a kobaltove soli mogu uzrokovati benignu dermatozu. Kobalt je dio vitamina B₁₂ koji je nepohodan za ljudsko zdravlje. Koristi se za liječenje anemije kod trudnica jer potiče stvaranje crvenih krvnih stanica. Prirodni izotop je Co⁵⁹ i jedini je stabilni izotop kobalta, a izotop Co⁶⁰ jedan je od najkorištenijih. Koristi se u medicini za liječenje raka te u industrijskoj radiografiji kao izvor γ -zračenja. Radioaktivni izotopi kobalta nisu prirodno prisutni u okolišu, nego se ispuštaju tijekom rada nuklearnih elektrana. Kobalt se malo koristi u elementarnom stanju. Primarno se koristi u litij-ionskim baterijama, u proizvodnji magnetičnih legura otpornih na habanje i legura visoke čvrstoće. Manje količine kobalta koriste se za dobivanje spojeva kobalta, bojenje stakla i porculanskih glazura te za antikorozivne obloge i druge specifične namjene. Super legure kobalta se sastoje od željeza, nikla, kroma, volframa, aluminijska i titanija. One ne hrđaju te zadržavaju svoja kemijska i fizikalna svojstva na velikim temperaturama. Koriste se tamo gdje su metali izloženi velikom opterećenju i visokim temperaturama kao što su mlazni motori i plinske turbine. U spojevima je dvovalentan i trovalentan. Neki od najvažnijih spojeva su: kobaltov(III) oksid, Co₂O₃ i kobaltov(II)klorid, CoCl₂. Co₂O₃ je prašak smeđe do crne boje koji služi za dobivanje stakla i glazura modre boje te za proizvodnju slikarskih boja, kobaltnog modrila (CoO₂×Al₂O₃) i kobaltnog zelenila (CoO×5ZnO). CoCl₂ je modra bezvodna sol koja daje niz hidrata od modroljubičaste do ružičaste boje. Organski spojevi kobalta služe kao sredstva za ubrzavanje sušenja boje koji se nazivaju sikativi. Nove mogućnosti dobivanja kobalta u obliku finog praha povećavaju područja primjene kobalta u kojima dolaze do izražaja njegove karakteristike. To su prvenstveno specijalni magnetični materijali te tvrde, vatrostalne i antikorozivne obloge. Neke osnovne osobine kobalta date su u tablici 1. [2,4,5]

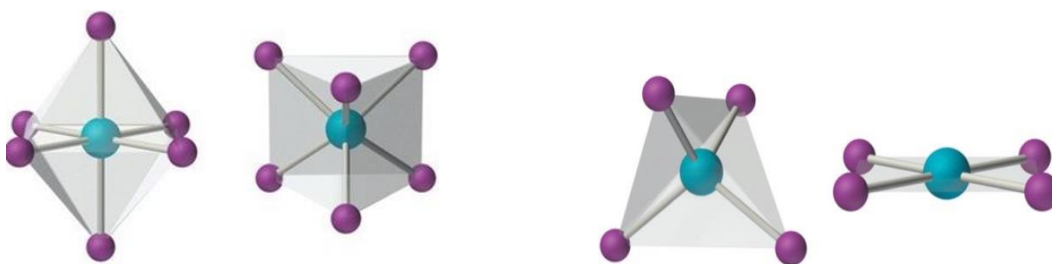
Tablica 1. Svojstva kobalta. [4]

Atomski broj	27
Skupina	9
Perioda	4
Relativna atomska masa	58,9332 g/mol
Elektronska konfiguracija	(Ar)4s ² 3d ⁷
Kristalna struktura	heksagonska i kubična
Oksidacijska stanja	-1, 0, 1, 2, 3, 4, 5
Talište (K)	1768
Vrelište (K)	3143
Broj izotopa (uključujući i nuklearne izotope)	17

1.2 Koordinacijski spojevi

1.2.1 Pregled koordinacijskih spojeva

Koordinacijski kompleksi su spojevi koji sadrže metalni centar na koji su vezani ligandi, koji mogu biti atomi, ioni ili molekule. Moderna teorija koordinacijske kemije uglavnom se temelji na radu Alfreda Wernera. U nizu pomno izvedenih eksperimenata kasnih 1880-ih i ranih 1890-ih, ispitaio je svojstva nekoliko serija kompleksa metalnih halogena s amonijakom. Koordinacijski spoj još zovemo i kompleks ili donorsko-akceptorski spoj. Donor je ona molekula ili ion s popunjenom orbitalom, a vrsta s praznom orbitalom naziva se akceptor. Kao središnji atom obično stoji atom ili ion nekog prijelaznog metala (Cr, Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt), dok su ligandi najčešće anioni (F^- , Cl^- , CN^- , OH^- , NO_2^-) i male molekule (NH_3 , CO , H_2O , NO), a rjeđe kationi. Veza između središnjeg atoma i liganada uglavnom je kovalentna i to često takva u kojoj su oba elektrona u veznom elektronskom paru od liganada. Takvom vezom metalni atom popunjava svoje orbitale do elektronske konfiguracije najbližega plemenitog plina. Koordinacijski broj 6 je najčešći. Šest liganada je gotovo uvijek na vrhovima oktaedra ili iskrivljenog oktaedra. Jedina druga struktura sa šest koordinatnih mjesta je trigonalna prizma, koja je vrlo neuobičajena u jednostavnim metalnim kompleksima. Za koordinacijski broj 4 uobičajene su tetraedarska i kvadratno planarna struktura (Slika 3).[6-8]



Slika 3. Oktaedarska struktura i trigonska bipiramida za komplekse tipa ML_6 ; tetraedarska i kvadratna struktura za koordinacijske spojeve tipa ML_4 . [13]

Tetraedarska struktura postoji za sve komplekse neprijelaznih metala s koordinacijskim brojem 4 s d^{10} konfiguracijom iona. Kvadratne planarne strukture karakteristične su za kompleksne koordinacijskog broja 4 prijelaznih metala drugog i

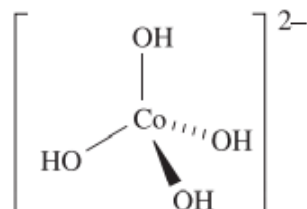
trećeg reda s d^8 konfiguracijama elektrona, a nalaze se i u kompleksima Ni^{2+} i Cu^{2+} . Koordinacijski spojevi važni su iz najmanje tri razloga. Prvo, većina elemenata u periodnom sustavu su metali, a gotovo svi metali tvore komplekse, tako da su metalni kompleksi obilježje više od polovice kemijskih elemenata. Drugo, mnogi industrijski katalizatori su metalni kompleksi, a takvi katalizatori postupno postaju sve važniji u kontroli reaktivnosti. Na primjer, mješavina kompleksa titanija i organometalnog spoja aluminijska je katalizator, koji se koristi za proizvodnju većine polietilenskih i polipropilenskih "plastičnih" predmeta. Konačno, kompleksi prijelaznih metala bitni su u biokemiji. Primjeri uključuju hemoglobin, kompleks željeza koji prenosi kisik u našoj krvi, citokrome, komplekse željeza koji prenose elektrone u stanicama, te kompleksi Fe, Zn, Cu i Mo koji su ključni sastojci pojedinih enzima - katalizatora svih bioloških reakcija.[2]

1.2.2 Koordinacijski kompleksi kobalta(II)

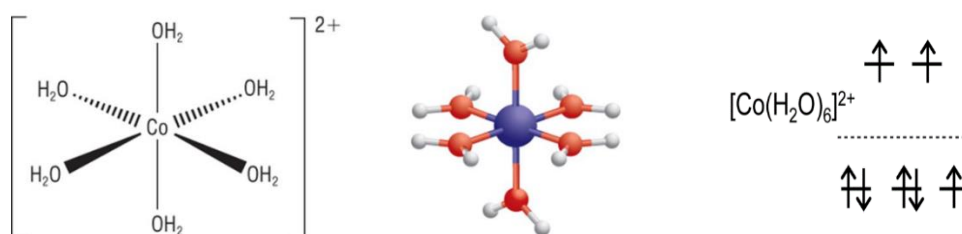
Kompleksi kobalta(II) su malobrojni u odnosu na komplekse kobalta(III). Uglavnom se mogu podijeliti u 3 skupine: kompleksi s kvadratnom, tetraedarskom i oktaedarskom strukturom. Mogućnost oksidacije uvijek se mora uzeti u obzir pri pripremi kompleksa kobalta(II). Velik broj kompleksa može se izolirati bez posebnih mjera opreza, ako otopine nisu alkalne i ligandi nisu previsoko u spektrokemijskom nizu.[10]

Za razliku od Co(III) [11,12], Co(II) tvori mnogo jednostavnije spojeve, a poznata su sva četiri Co(II) halogenida. Tetraedarski kompleksi poznati su s halogenidnim i tiocijanatnim ionima. Reakcija bezvodnog $CoCl_2$ s HF na 570 K daje slabotopljivi, ružičasti CoF_2 koji kristalizira. Plavi $CoCl_2$ nastaje kombinacijom elemenata i postaje ružičast kada je izložen vlazi, te tvori hidrate. Tamnoružičasti heksahidrat komercijalno je dostupan i uobičajen je početni materijal u Co(II) kemiji. Di- i tetrahidrati se također mogu kristalizirati iz vodene otopine $CoCl_2$. U vodenim otopinama svih oblika $CoCl_2$, glavne vrste su $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[CoCl(H_2O)_5]^+$ i $[CoCl_4]^{2-}$ s manjom količinom $[CoCl_2(H_2O)_4]$ i $[CoCl_3(H_2O)]^-$. Zeleni $CoBr_2$ je dimorfan, topljiv u vodi i može kristalizirati kao ljubičasto-plavi dihidrat ili crveni heksahidrat. Grijanjem metalnog kobalta s HI proizvodi se plavo-crni CoI_2 . Crveni heksahidrat $CoI_2 \cdot 6H_2O$ može kristalizirati iz vodenih otopina. I $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ i $CoI_2 \cdot 6H_2O$ u čvrstom stanju sadrže oktaedarski $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ion.

Teško topljivi $\text{Co}(\text{OH})_2$ može biti ružičast ili plav, ali ružičasti oblik je stabilniji. Svježe istaložen plavi $\text{Co}(\text{OH})_2$ stajanjem postaje ružičast. Promjena u boji je vjerojatno povezana s promjenom koordinacije oko $\text{Co}(\text{II})$ centra. Kobaltov(II) hidroksid je amfoteran i otapa se u vrućim, koncentriranim lužinama dajući soli $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Slika 4).

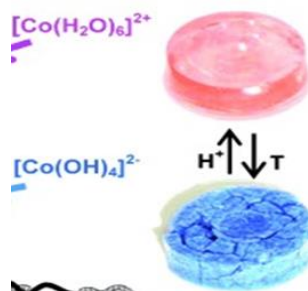


Slika 4. Tetraedarska struktura $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$



Slika 5. Oktaedarska struktura $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. [12,13]

Pod utjecajem temperature oktaedarski $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prelazi u tetraedarski $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, dok se dodatkom kiseline ravnoteža pomiče na suprotnu stranu (Slika 6).



Slika 6. Faktori koji utječu na promjenu u strukturi, koordinaciji i svojstvima kobaltovih kompleksa. [11]

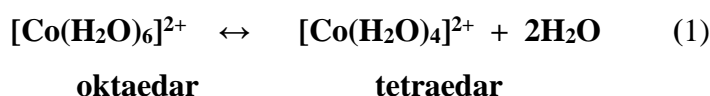
Koordinacijski kompleksi kobalta(II) strukturno variraju. Primjeri variranja u koordinacijskoj strukturi kompleksa kobalta(II):

- linarna: $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$

- trigonalna planarna: $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^-$

- tetraedarska: $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoI}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS-N})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$
- kvadratno planarna: $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$
- trigonalna bipiramida: $[\text{Co}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}(\text{SMe})]^+$
- kvadratna piramida: $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
- oktaedarski: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$
- dodekaedarski: $[\text{Co}(\text{NO}_3\text{-O,O'})_4]^{2-}$

Vodne otopine jednostavnih soli obično sadrže $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, no postoje dokazi za postojanje ravnoteže između dvaju koordinacijskih kompleksa $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, iako je $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dominantna vrsta. U vodenim otopinama moguća je sljedeća reakcija supstitucije (Reakcija 1):

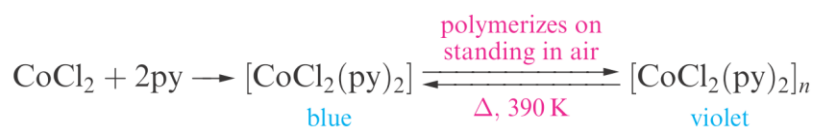


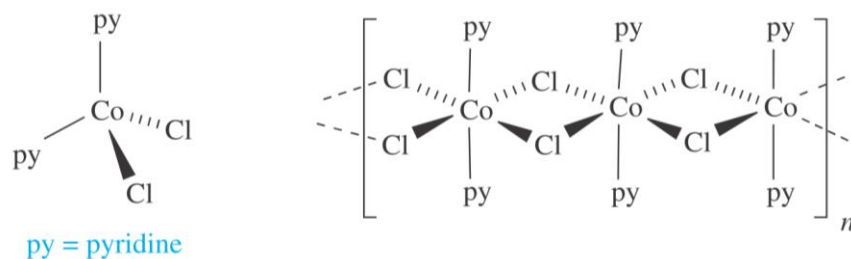
Oktaedarsku supstituciju mogu znatno ubrzati OH^- ioni kada su prisutni ligandi s kiselim vodikom, kao rezultat smanjenja naboja reaktivne vrste i povećane sposobnosti deprotoniranog liganda da stabilizira prijelazno stanje (Reakcija 2):



Dok je $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ stabilan kompleks, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ lako se oksidira. Isto vrijedi i za komplekse s aminima. $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ može se pripremiti iz $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i etilendiamina (en) u inertnoj atmosferi i obično se izrađuje *in situ*. Među stabilnim kompleksima Co(II) je tetraedarski $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I). Dodavanjem koncentrirane HCl u ružičastu otopinu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nastaje intenzivno plav $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Mnoge soli $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ su poznate. Oba, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, kao i većina Co(II) kompleksa, su visokospinski. Sposobnost kloridnih liganada da se premoste između dva metalna centra omogućuje stvaranje dinuklearnih vrsta kao što je $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

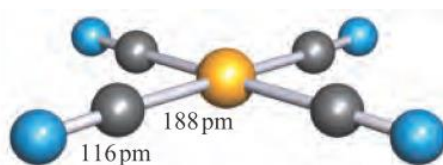
Kompleks s kloridnim i piridinskim ligandom $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$ postoji u dvije modifikacije: jedna je monomer koji sadrži tetraedarski Co(II) centar $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$, a druga je polimerizirani oblik $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]_n$ koji sadrži oktaedre. Do polimerizacije dolazi stajanjem na zraku (Slika 7).





Slika 7. Struktura monomera i polimera $[\text{CoCl}_2(\text{py})_2]$ [12]

Niskospinski cijano-kompleksi Co(II) daju primjere kvadratno piramidalnih i kvadratno planarnih struktura (Slika 8).



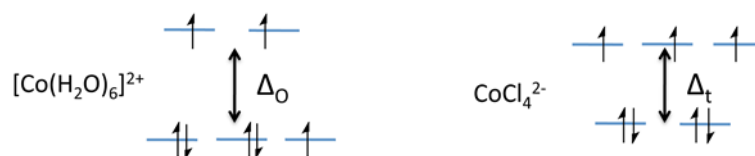
Slika 8. Struktura $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$

Korištenjem velikog kationa $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$, bilo je moguće izolirati sol kvadratno planarnog kompleks $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ovo je neobičan primjer kvadratno planarne Co(II) vrste, gdje geometrija nije nametnuta ligandom. Dodatkom CN^- iona otopini koja sadržava Co^{2+} ion nastaje crvenosmeđi talog $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Najuočljivija razlika između oktaedarskih i tetraedarskih kompleksa je ta da se boja oktaedarskih mijenja od ružičaste do ljubičaste boje, dok su tetraedarski plave boje. Reakcija supstitucije oktaedarskog $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ u tetraedarski $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ion odvija se uz koncentriranu HCl. Budući da je dopušten niskoenergetski prijelaz, tetraedarski kompleksi obično apsorbiraju u vidljivom području (Reakcija 3):



ružičasta

plava



Slika 9. Razlika između oktaedarskih i tetraedarskih kompleksa kobalta(II). [11]

1.3 METODE

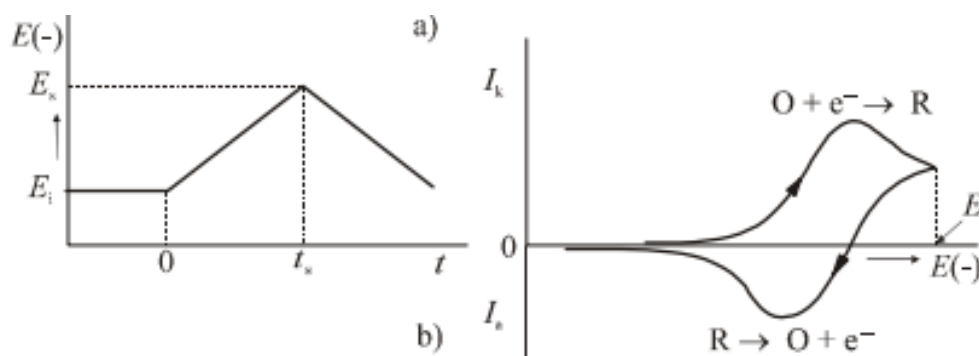
1.3.1 VOLTAMETRIJSKE METODE - ciklička voltametrija

Voltametrijske metode [14] pripadaju u skupinu elektroanalitičkih postupaka gdje je signal pobude električni napon. Signal odziva struja je ćelije, koja se mjeri kao funkcija narinutog napona. Vremenska ovisnost i oblik amplitude signala pobude može biti različit.

Kod cikličke voltametrije signal pobude određeno vrijeme linearno raste. Kada signal pobude dosegne izabranu vrijednost (E_s), promijeni se smjer posmika potencijala. U povratnom posmiku, potencijal elektrode (E) u bilo kojem trenutku (t), nakon vremena promjene smjera posmika (t_s), ima vrijednost Jednadžba 1:

$$E = E_i - 2vt_s + vt \quad (1)$$

gdje je t vrijeme proteklo od početka posmika potencijala, t_s vrijeme promjene smjera posmika i E_i početni potencijal. Pri povratnom posmiku potencijala dolazi do oksidacije produkata elektrodne reakcije redukcije. U signalu odziva nastaje anodni vrh. Oblik signala odziva u povratnom posmiku potencijala ovisi o potencijalu pri kojem se obavlja promjena smjera (E_s). Ako je potencijal pri kojem se obavlja promjena smjera najmanje za $(35/z)$ mV negativniji od potencijala vrha katodnog vala, signal odziva u povratnom smjeru ima isti oblik kao i katodni val, ali položaj je anodnog vala obrnut u odnosu prema katodnom valu. Eksperimentalne veličine koje karakteriziraju ciklički voltamogram jesu omjer visine polaznog i povratnog vala i razlika potencijala vrhova katodnog i anodnog vala (Slika 10).



Slika 10. Signali pobude i odziva cikličke voltametrije

Elektrokemijska reverzibilna elektrodna reakcija redukcije može se prikazati na sljedeći način:



gdje O predstavlja oksidirani, a R reducirani oblik redoks-sustava.

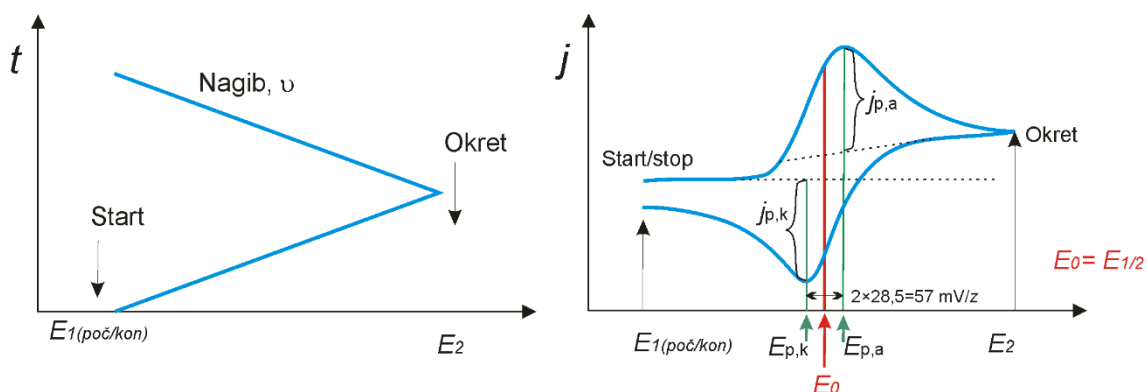
Potencijal vrha anodnog vala pozitivniji je od poluvalnog potencijala elektroaktivne vrste za $28,5/z$ mV, odnosno potencijal na polovini visine anodnog vala za $28,5/z$ mV negativniji je od $E_{1/2}$. Jednostavnije rečeno slijedi da je razlika potencijala vrha katodnog ($E_{p,k}$) i anodnog ($E_{p,a}$) vala za reverzibilni elektrodni proces jednaka
Jednadžba 2:

$$E_{p,k} - E_{p,a} = 57/z \text{ mV} \quad (2)$$

Omjer struja vrha vala za reverzibilni elektrodni proces, uz uvjet da su obje vrste redoks sustav (O i R) stabilne i topljive u rabljenom otapalu, jest Jednadžba 3:

$$I_{p,k} / I_{p,a} = 1 \quad (3)$$

Omjer visina katodnog i anodnog vala, za reverzibilni elektrodni proces, nije ovisan o brzini promjene potencijala (v , scan rate, sr). Odstupanje omjera struje vrha katodnog i anodnog vala od jedinice pokazuje da elektrodni proces nije reverzibilan, odnosno da struju vrha određuju kinetički parametri elektrodne reakcije. Primjer cikličkog voltamograma za reverzibilnu reakciju dan je na Slici 11.



Slika 11. Način grafičke obrade i mjerenja visine katodnog i anodnog vala na cikličkom voltamogramu za reverzibilnu redoks reakciju

Za reverzibilni elektrodni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim eksperimentalnim parametrima:

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ - ne ovise o v

$E_{p,k} - E_{p,a}$ - je $57/z$ mV, kod 25°C , ne ovisi o v

$I_{p,k}/I_{p,a}$ - je 1, ne ovisi o v

$I_p/v^{1/2}$ - konstantan, ne ovisi o v

Navedeni parametri koriste se kao prosudbeni kriteriji reverzibilnosti elektrodnog procesa. Vrijede za elektrodni proces oksidacije i redukcije. U cikličkoj voltimetriji rabe se brzine promjene signala pobude u opsegu od 0,04 do 1000 mV/s. Elektrokemijska reverzibilnost reakcije ovisi i o brzini promjene potencijala radne elektrode.

1.3.2 ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) jedna je od najvažnijih elektrokemijskih tehnika gdje se impedancija u krugu mjeri Ohmima. U odnosu na druge elektrokemijske tehnike, EIS nudi nekoliko prednosti koje se oslanjaju na činjenici da je to tehnika stabilnog stanja, neinvazivna, koristi analizu malog signala i može ispitati promjene signala u vrlo širokom rasponu primijenjenih frekvencija, od manje od 1 mHz do više od 1 MHz.[15]

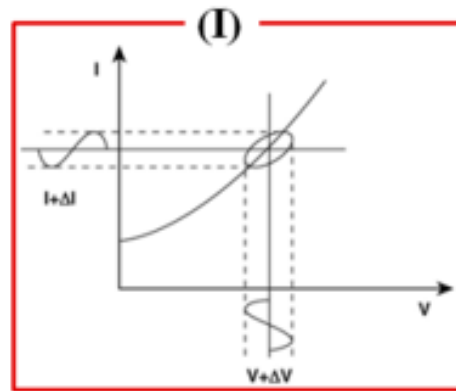
U konvencionalnoj elektrokemijskoj ćeliji interakcije materija-elektroda uključuje koncentraciju elektroaktivnih vrsta, prijenos naboja i prijenos mase na površinu elektrode uz otpor elektrolita. Svaku od ovih značajki karakterizira električni krug koji se sastoji od otpora, kondenzatora, odnosno elementa konstantne faze koji se spajaju paralelno ili u seriju kako bi se formirao ekvivalentni krug. Stoga bi se EIS mogao koristiti u istraživanju procesa prijenosa mase, naboja i difuzije. Sukladno tome, EIS ima sposobnost proučavati intrinzična svojstva materijala ili specifične procese koji bi mogli utjecati na vodljivost, otpornost ili kapacitet elektrokemijskog sustava. Mala pobuda signala primjenjuje se za mjerenje odziva impedancije. Elektrokemijski odgovor ćelije je pseudo-linearan u kojem se dobiva fazni pomak dok je trenutni odgovor na sinusoidalni potencijal sinusoida na primijenjenoj frekvenciji. Dakle, signal pobude predstavljen je kao funkcija vremena, kao što je prikazano u Jednadžbi 4:

$$E_t = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4)$$

Impedancija cijelog sustava dana je Jednadžbom 5:

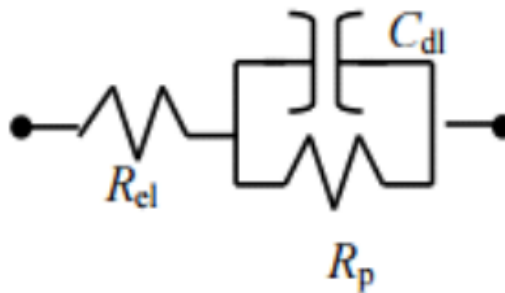
$$Z = E/I = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0 (\cos\Phi + i\sin\Phi) \quad (5)$$

gdje su Z , E , I , ω i Φ impedancija, potencijal, struja, frekvencija i fazni pomak između E i I . Impedancija se izražava kao veličina, Z_0 , i fazni pomak. Ako se primijenjeni sinusoidalni signal iscrtava na X-osi i signal sinusoidalnog odgovora (I) na Y-osi, rezultat je "Lissajousov dijagram" (Slika 12). Prije postojanja modernih EIS instrumenata, Lissajousova analiza bila je jedini način za mjerenje impedancije. [15]



Slika 12. Lissajousov dijagram. [16]

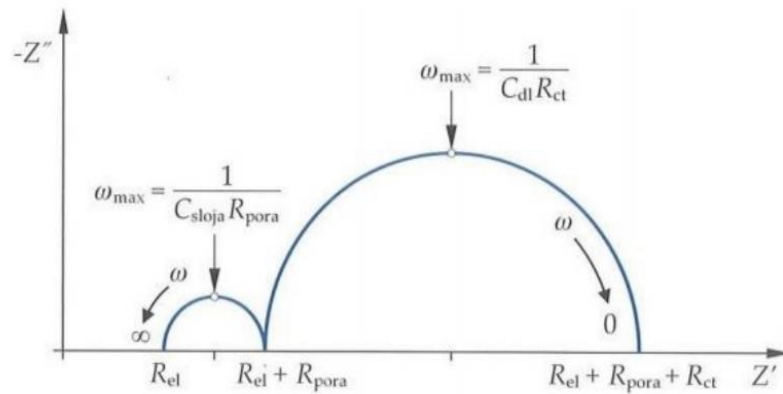
Randlesov ekvivalentni električni krug (Slika 13) koristi se za opis jednostavne elektrokemijske ćelije, a sastoji se od otpora elektrolita R_{el} , kapaciteta dvosloja C_{dl} te polarizacijskog otpora R_p . [16]



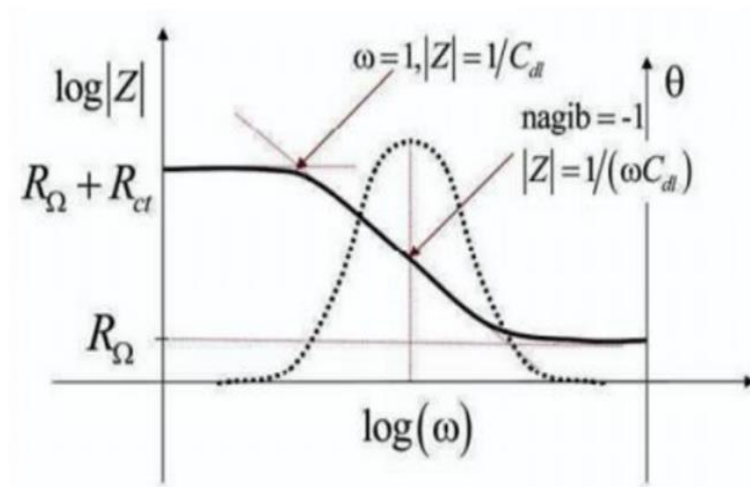
Slika 13. Randlesov strujni krug. [17]

Izraz impedancije dijeli se na realni i imaginarni dio. Podaci dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazuju se Nyquistovim (Slika 14) i Bodeovim dijagramom (Slika 15). Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije u ovisnosti prema realnoj komponenti za svaku zadanu

frekvenciju. Sustav u Nyquistovom dijagramu ima jednu kapacitivnu petlju u obliku polukruga jer se Randlesov strujni krug sastoji od samo jednog kondenzatora. Otpor elektrolita nalazi se na najvišim frekvencijama gdje polukrug siječe realnu os, a zbroj polarizacijskog otpora i otpora elektrolita nalazi se na najnižoj frekvenciji. Promjer polukruga predstavlja vrijednost polarizacijskog otpora. [16,18]



Slika 14. Nyquistov dijagram. [16]



Slika 15. Bodeov dijagram. [16]

Bodeov dijagrama grafički prikazuje podatke koji su isti kao i na Nyquistovom dijagramu. Bodeov dijagram predstavlja ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta o logaritmu frekvencije $\log \omega$. Otpor elektrolita očitava se na visokim frekvencijama, a zbroj otpora elektrolita i polarizacijskog otpora očitava se u spektru visokih frekvencija. [16, 18, 19]

1.3.3 PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM analiza

Za detaljniji "pregled" površina u mnogim područjima znanosti i tehnologije koriste se moderne mikroskopske metode, kao što je pretražna elektronska mikroskopija s spektroskopijom energetske disperzije (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy* - SEM/EDS).

Glavni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa su: komora za uzorke, elektronska kolona koja stvara snop elektrona, detektori te sustav za gledanje koji signale pretvara u sliku. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) povećava određeno područje uzorka pomoću snopa elektrona visoke energije fokusirane na usko područje površine. Uzorak je pod vakuumom kako bi zraka elektrona ostala fokusirana i kako ne bi došlo do interakcije s česticama u zraku. Sudar elektrona iz snopa i uzorka dovodi do izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma uzorka, te tako nastaju sekundarni elektroni (zbijeni elektroni). Koriste se 3 različite vrste detektora: detektor sekundarnih elektrona, detektor povratnog raspršenja i energijsko disperzivni detektor. BSE detektor koristi se za analizu razlike u kemijskom sastavu uzoraka, a također može analizirati i električki nevodljive uzorke. Detektor sekundarnih elektrona ima mogućnost prikazivanja površine uzoraka u visokoj rezoluciji i zbog toga je pogodan za proučavanje morfologije. Elektroni u kontaktu s detektorom tvore sliku. [20, 21, 22]

Područje uzorka procijenjeno SEM analizom može se analizirati, kako bi se identificirali određeni elementi pomoću EDS. Energetsko disperzijska spektrometrija (EDS) je tehnika koja služi za kemijsku mikroanalizu, a koristi se u kombinaciji sa pretražnom elektronskom mikroskopijom. Područje uzorka procijenjeno SEM analizom može se analizirati, kako bi se identificirali određeni elementi pomoću EDS. Princip rada temelji se na uspoređivanju interakcija rendgenskih zraka i promatranog uzorka. Fokusirana zraka elektrona mora biti usmjerena na površinu uzorka kako bi se stimuliralo rendgensko zračenje. U tom procesu dolazi do pobuđivanja elektrona u unutrašnjoj ljusci, a može doći i do pomicanja elektrona u sljedeću vanjsku ljusku. U unutrašnjoj ljusci zbog toga ostaje jedno prazno mjesto te se elektron iz vanjske ljuske pomiče u unutarnju i tako popunjava nastalo prazno mjesto. Na taj način oslobađaju se rendgenske zrake. EDS detektor pretvara rendgenske zrake u signale. [20, 23, 24]

SEM/EDS analiza je metoda za određivanje veličina i osnovnog sastava te

analitička tehnika za izvođenje nano karakterizacije. SEM analiza može se koristiti kao dio analize sloja filma u svrhu utvrđivanja debljine filma, a kada se koristi zajedno s EDS-om, moguće je usporediti različite kemijske sastave između svakog sloja. Također, SEM/EDS je tehnika koja se koristi za ispitivanje svojstava metala kao što su krhkost, fraktografija, zatim za analizu korozije i sastava legura. Za navedene analize, uzorak mora biti čvrst materijal i ne može se provoditi analiza sa tekućinama ili plinovima. [20]

1.3.4 IR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Područje infracrvenog zračenja je između $13\ 000 - 10\ \text{cm}^{-1}$. Može se podijeliti na: blisko (eng. near infrared, NIR), srednje (eng. mid infrared) i daleko (eng. far infrared). Blisko infracrveno zračenje obuhvaća područje valnih brojeva $1300-4000\ \text{cm}^{-1}$, srednje $4000-400\ \text{cm}^{-1}$ te daleko $400-10\ \text{cm}^{-1}$. Infracrvenim zračenjem pobuđuju se prijelazi između vibracijskih i rotacijskih stanja u osnovnom elektronskom stanju molekule. Molekula apsorbira infracrveno zračenje i u slučaju ako tijekom vibracije dođe do promjene električnog dipolnog momenta. Svaka kemijska veza ima karakterističnu vibracijsku frekvenciju (Tablica 2) stoga apsorpcija zračenja vodi do pojačanja one vrste vibracije koja odgovara valnoj duljini infracrvenog svjetla kojem je uzorak izložen. Vibracije se opisuju kao gibanje kod kojih dolazi do promjene relativnog položaja atoma u molekuli i dijele se na istežne vibracije (ν) (Slika 16) i vibracije svijanja ili deformacije (δ) (Slika 17). Istežne vibracije opisuju se kao promjena međuatomske udaljenosti duž osi kemijske veze i dijele se na simetrične i asimetrične. Kod simetričnog istežanja jezgre atoma se istovremeno udaljavaju ili približavaju središtu mase molekule, dok se kod asimetričnog istežanja jedna jezgra približava, a druga udaljava. Njima odgovaraju veće vrijednosti valnog broja. Kod vibracija savijanja, dolazi do promjene kuta između dviju kemijskih veza te se dijele na deformacije u ravnini i deformacije van ravnine. Deformacije u ravnini su "striženje" i zibanje, dok su deformacije van ravnine uvijanje i klaćenje. Njima odgovaraju manje vrijednosti valnog broja. [25, 26]



Slika 16. Simetrično i asimetrično rastezanje



Slika 17. Vibracije savijanja u ravnini i izvan ravnine. [25]

Tablica 2. Prikaz karakterističnih vrpca u IR spektru. [25]

	Ima izrazito jak signal u IR spektru koji je posljedica promjene dipolnog momenta
	Induktivni efekt CH ₃ skupina dovodi do polarizacije veze. Do promjene dipolnog momenta dolazi rastezanjem.
	U IR spektru na 1640 cm ⁻¹ je aktivna vrpca.
	Nema dipolnog momenta niti njegove promjene stoga je IR vrpca inaktivna, Vibracije postoje, ali se ne vide.

Stvarne relativne frekvencije vibracija mogu se predvidjeti. Veze s “težim” atomima vibriraju sporije od onih s “lakšim” atomima. Dvostruke veze vibriraju na višim frekvencijama u odnosu na jednostruke veze, a trostruke veze vibriraju na višim frekvencijama u odnosu na dvostruke.[25]

IR spektar dobije se kao rezultat mjerenja apsorpcije infracrvenog zračenja koji je karakterističan za svaku molekulu. IR spektar prikazuje sve apsorpcijske vrpce koje su nastale snimanjem uzorka, a prikazuje ovisnost apsorbancije ili transmitancije o

valnom broju. Područje od 500-1500 cm^{-1} je područje “otiska prsta” prema kojem se, uspoređujući dva infracrvena spektra, može utvrditi radi li se o identičnoj molekuli. IR spektar molekule obično sadrži puno pikova. Dodatni pikovi rezultat su preklopljenih pikova koji su niže frekvencije te slabiji. Jedan infracrveni spektar zapravo je otisak prsta cijele molekule jer je jedinstven za pojedinu molekulu.[25]

Prednost IR spektroskopije je u tome što IR spektar daje uvid u strukturu i koncentraciju molekula, te je određivanje brzo i jednostavno. Nedostatak IR spektroskopije je u tome što se spektar ne može odrediti svim molekulama jer molekule koje nemaju dipolni moment ne vibriraju pa neće biti vidljive detektorima.[27]

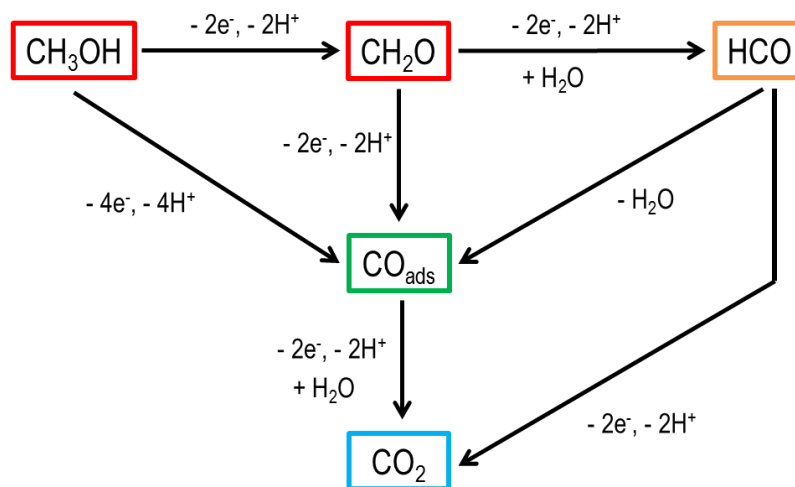
1.4 PRIMJENA KOORDINACIJSKIH KOMPLEKSA KOBALTA

Neke od mogućih primjena koordinacijskih kompleksa su elektrokatalitičko određivanje različitih analita, ispitivanje njihovog antibakterijskog djelovanja [28], proizvodnja polipirolnih filmova s elektrokatalitičkim svojstvima [29], redukcija ugljičnog dioksida korištenjem makrocikla nikla i kobalta [30], elektrokatalitička redukcija kisika i ugljičnog dioksida kompleksima na bazi polipirola-Co(II) Schiffovih baza [31], elektrooksidacija metanola nanoporoznim kobaltovim MOF-ovima itd. [32]

Kataliza na metalnim i modificiranim površinama od davnina je poznata kao ključna metoda za odvijanje selektivnih reakcija i ciljane sinteze, osobito u organskoj industriji. U posljednja dva desetljeća razvoj novih kompleksnih spojeva, koji se radi svojstva 1D, 2D i 3D umrežavanja još nazivaju polimerima, uvelike je doprinuo ispunjavanju zahtjeva katalitičkih reakcija. Dodavanjem ciljanog liganada metalima performanse katalizatora su znatno poboljšane. Stoga je dizajn novih liganada i proučavanje njihove koordinacije s metalnim centrom od velike važnosti.

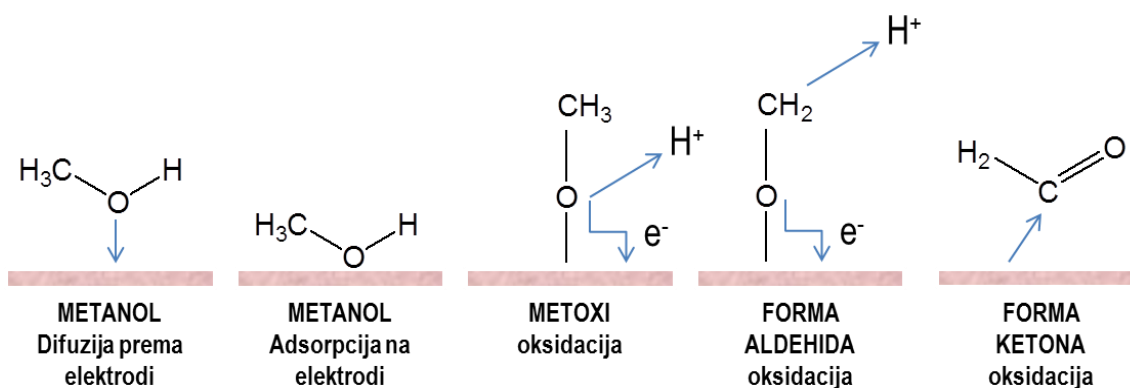
Koordinacijski kompleksi i metalno-organski spojevi (MOF) su vrste s neograničenom primjenom u elektrokemiji. Temeljeni na Co, Ni i Cu spojevima nude redoks-aktivna svojstva koja mogu biti prednost za elektrooksidaciju kratkolančanih alkohola u alkalnim medijima. Trenutačno postoji veliki interes za njegovu primjenu u gorivim ćelijama s izravnom oksidacijom metanola i ulažu se veliki naponi da se poboljšaju oksidacijski potencijali dobiveni s ovim spojevima prije njihove praktične

upotrebe kao DMFC anode.[33] Mehanizam i koraci oksidacije metanola predloženi su na slikama 18 i 19.



Slika 18. Neki putovi elektrokemijske oksidacije metanola.

Predloženo je da bi elementarni koraci koji dovode do stvaranja CH_2O mogli započeti adsorpcijom molekule metanola preko atoma kisika kako bi se stvorila vrsta metoksida $(\text{H}_3\text{CO})_{\text{ad}}$. [34] Reakcija uključuje eliminaciju jednog atoma vodika (kao H^+) koji predaje jedan elektron metalu $[\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_{\text{ad}} + \text{H}^+ + \text{e}^-]$. U drugom koraku $(\text{H}_3\text{CO})_{\text{ad}}$ može eliminirati drugi H atom iz CH_3 skupine, stvarajući CH_2O , koji se zatim desorbira $[(\text{CH}_3\text{O})_{\text{ad}} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-]$.



Slika 19. Dvoelektronska reakcija elektrooksidacije metanola na površini elektrode.

Nadalje, oksidacija metanola odvija se kontinuiranim otpuštanjem vodikovih iona, odnosno daljnjom oksidacijom do forme CO_2 , koja je krajnji produkt oksidacije metanola. Mehanizam je vrlo složen, još uvijek nedovoljno istražen, a produkte reakcije je vrlo teško detektirati, čak i suvremenim analitičkim tehnikama.

EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Priprava otopina

U ovom radu korištene su sljedeće kemikalije visoke čistoće, pripremljene u pogodnom otapalu.

Otopina dušične kiseline

Otopina HNO₃ koncentracije 0,5 mol dm⁻³ pripremljena je razrjeđivanjem 34,62 cm³ HNO₃ (masenog udjela 65%) do 1 dm³ destiliranom vodom.

Otopina natrijeve lužine

Za pripravu otopine natrijeve lužine, koncentracije 0,1 mol dm⁻³ na analitičkoj vagi je izvagano 4,000 g NaOH, te je otopljeno u deioniziranoj vodi na konačni volumen od 1,0 dm⁻³.

Otopina kalijeva nitrata

Otopina kalijevog nitrata je pripravljena otapanjem 10,11 g KNO₃ u 1 dm⁻³ destilirane vode. Tako pripravljena otopina ima koncentraciju od 0,1 mol dm⁻³.

Od ostalih kemikalija korišteni su:

Metanol, 99,5%

Kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat (K₄(Fe(CN)₆)×3H₂O), kruti

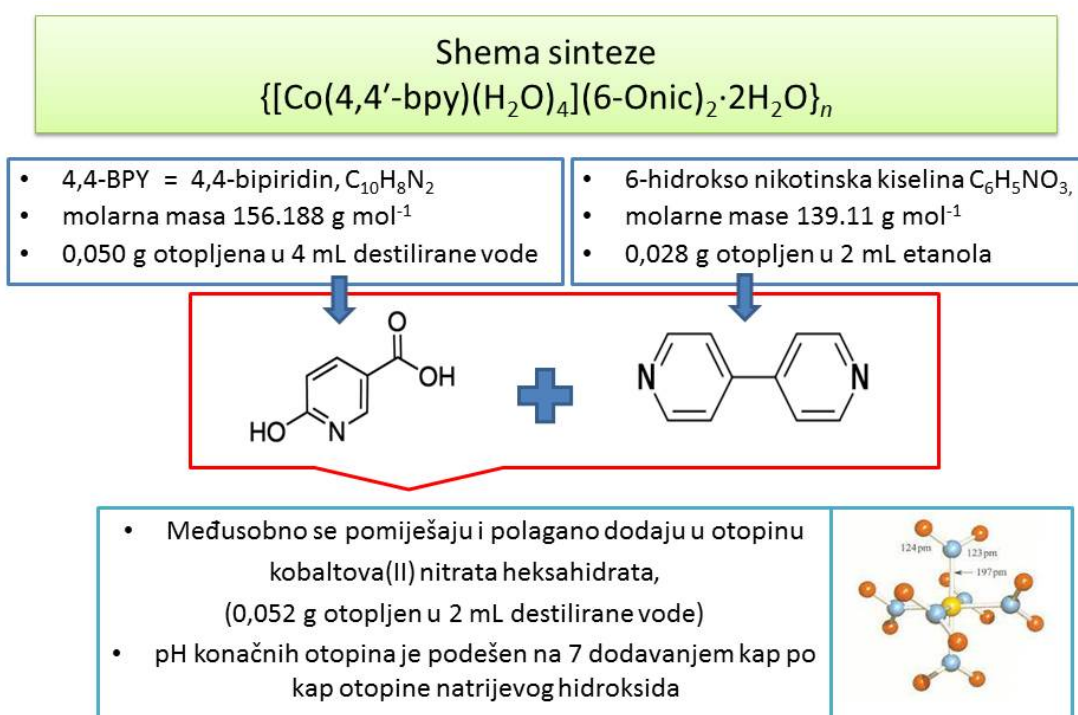
Kalijev heksacijanoferat(III) heksahidrat (K₃(Fe(CN)₆)×6H₂O), kruti

Za sintezu kompleksa korištene su: kobaltov(II) nitrat heksahidrat, 6-hidrokinikotinska kiselina, 4,4'-bipiridin i etanol.

Za modifikaciju površine dobiveni kompleks je dispregiran u N,N-dimetilformamidu - DMF.

2.2 Sinteza koordinacijskog kompleksa

Na Shemama 1 i 2 prikazani su svi koraci sinteze koordinacijskog kompleksa. 6-hidroksinikotinska kiselina (0,050 g, 0,358 mmol) je otopljena u 4 mL destilirane vode 4,4'-bipiridin (0,028 g, 0,179 mmol) je otopljen u 2 mL etanola i kobaltov(II) nitrat heksahidrat (0,052 g, 0,179 mmol) je otopljen u mL destilirane vode. Otopine dva liganda su najprije pomiješane zajedno uz miješanje. Dobivene otopine su zatim polako dodavane u otopinu kobaltovih(II) iona uz miješanje. pH konačne otopine je podešen na 7 dodavanjem otopine natrijevog hidroksida kap po kap.



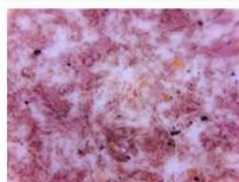
Shema 1. Prvi dio sinteze - priprema i miješanje reaktanata

Reakcijske smjese su zagrijavane u autoklavu čija je reaktorska posuda načinjena od teflona. 72 sata na $130 \text{ }^\circ\text{C}$ i zatim su ostavljene da se polako ohlade na sobnu temperaturu tijekom 24 sata. Dobiveni je narančasto-ružičasti talog, 0,012 g, sakupljen filtracijom, ispran vodom i osušen u eksikatoru preko CaCl_2 . Bistra otopina, preostale nakon filtracije, ostavljena je da polagano isparava na sobnoj temperaturi sve dok nisu dobiveni narančasto-ružičasti kristali, pogodni za spektroskopska mjerenja. Bilo je potrebno otprilike sedam dana za kristalizaciju.

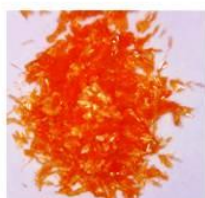
SOLVOTERMALNA METODA

u autoklavu s teflonskim reaktorom 72 sata na 130 °C
zatim ostavljeni da se polako hlade na sobnu temperaturu tijekom 24 sata

Nakon autoklava dobiveni produkti su filtrirani

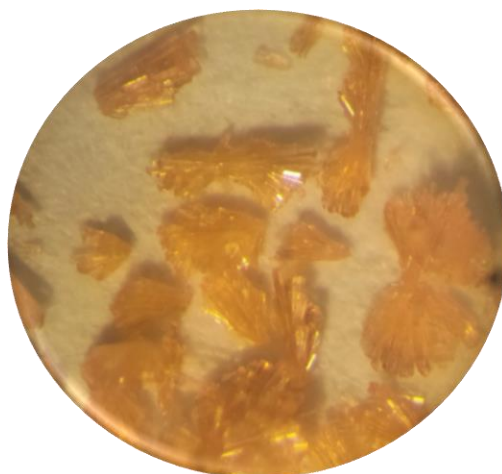


Kristalizacija iz bistrice matičnice nakon sedam dana daje ružičasto-narančaste
kristale $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$



Shema 2. Drugi dio sinteze - Solvotermalni postupak i produkt

Dobivena masa vagana nakon sušenja produkta iznosila je 0,103 g, što predstavlja iskorištenje od 82%. Dobiveni kristali su snimljeni svjetlosnim mikroskopom.



Slika 20. Kristali Co(II) koordinacijskog kompleksa snimljeni svjetlosnim mikroskopom.

Dobiveni kompleks je karakteriziran XRD tehnikom [35], te mu je određena struktura. Prema dobivenim podacima izvedeni su zaključci prikazani u Tablici 3.

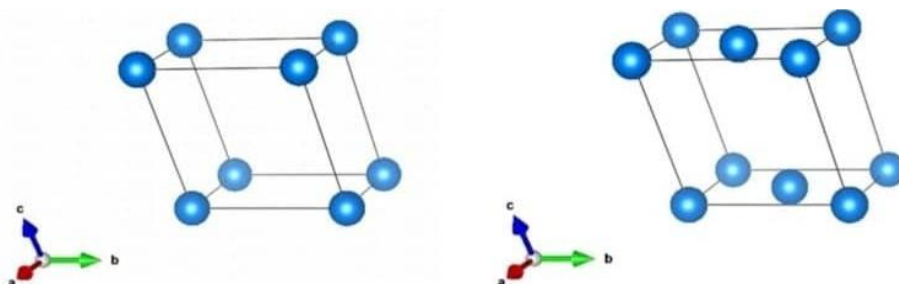
Tablica 3. Osnovni podaci o dobivenom kompleksu.

Koordinacijski kompleks	$\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
Kation	$[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ tetraakvabipiridin kobaltov(II) kation
Anion	$[6\text{-Onic}]^-$ 6-oksonikotinatni anion
Formula	$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_4](\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Molarna masa	599,41 g mol ⁻¹
Kristalni sustav	monoklinski kristalni sustav
Prostorna skupina	$C2/c$
Analitički podaci za kompleks dobiveni iz empirijske formule kompleksa	Co 9,83% C 44,08% H 4,71% N 9,35% O 32,03%
C₂₂H₂₈CoN₄O₁₂	

Kristalni sustav je način razvrstavanja kristalnih tvari na osnovu njihove jedinične ćelije. Postoji sedam jedinstvenih kristalnih sustava i po redu opadanja simetrije to su: kubični, heksagonski, tetragonski, trigonski, ortorompski, monoklinski i triklinski. U monoklinskom kristalnom sustavu, kristal je opisan vektorima nejednakih duljina. Oni tvore pravokutnu prizmu s paralelogramom kao bazom. Dva para vektora su okomita, a treći zatvara kut različit od 90°. [36, 39]

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$

Postoje dvije Bravaisove rešetke: jednostavna monoklinska i bazno-centrirana monoklinska (Slika 21). [39]



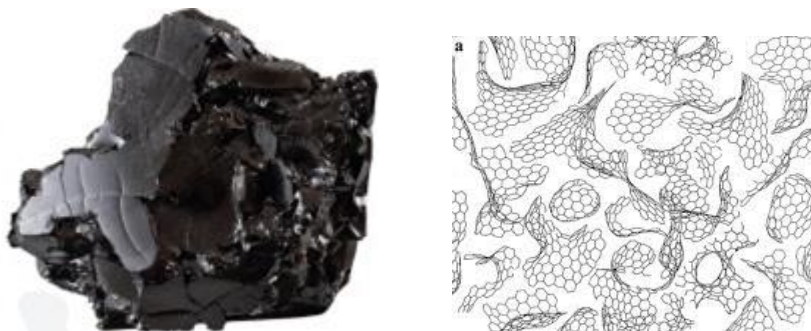
Slika 21. Bravaisove rešetke: jednostavna monoklinska i bazno-centrirana monoklinska kristalna rešetka.[39]

2.3 Elektrokemijska mjerenja

2.3.1 Radna elektroda

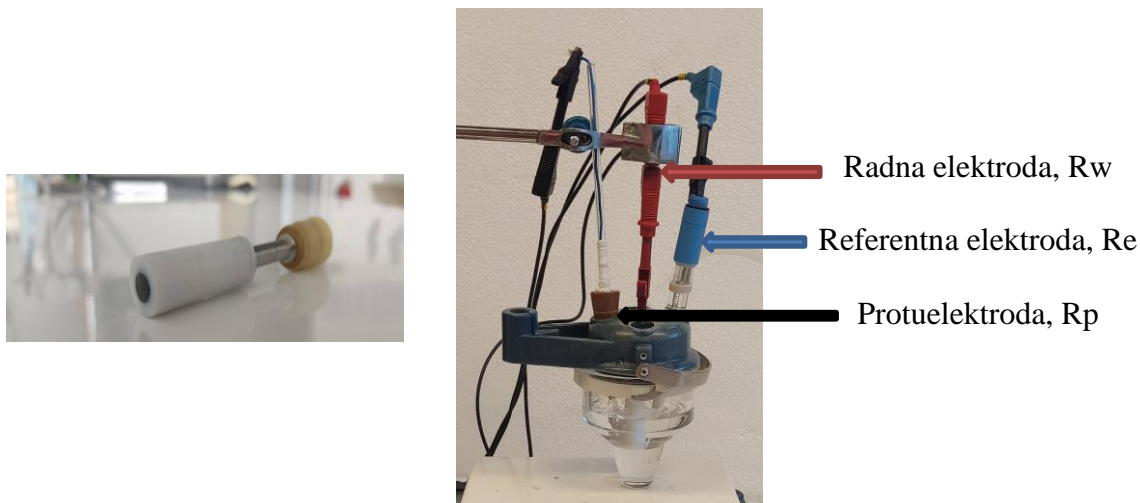
Radna elektroda izrađena je od staklastog ugljika.

Staklasti ugljik [40] (*Glassy carbon* - GC - Slika 22 - lijevo) je strukturni oblik iznimne tvrdoće, fluidne nepropusnosti i velike vodljivosti. Proizvodi se kontroliranom pirolizom organskog polimera. Debljina u jednom dijelu mora biti jako mala kako bi se uklonili hlapljivi proizvodi koji se stvaraju pirolizom. Završna obrada na temperaturama između 1500 - 2000°C je potrebna za proizvodnju kemijski čistog ugljika. GC pripada obitelji ugljika, sa sposobnošću formiranja niza alotropa, zahvaljujući različitim hibridizacijama kovalentne jednostruke C - C veze (sp , sp^2 , sp^3), te tako gradi Harrisov model, gdje su negrafitizirani ugljici predstavljeni tako da se sastoje od nasumičnih grafitnih i fullerenskih motiva (Slika 22 - desno). Ima osrednju otpornost na trošenje pa nije prikladan za primjene koje su mehanički zahtjevne. Osim što se koristi kao materijal za elektrode u elektrokemiji, koristi se i za reaktore za visoke temperature. Može se koristiti i u medicinske svrhe u uređajima koji su u direktnom kontaktu s krvlju, te za ekscitacijske elektrode pacemakera. Najčešće korištene ugljikove elektrode su elektrode od staklastog ugljika. Lako se poliraju i kompatibilne su sa svim poznatim otapalima te su otporne na koroziju kiselinama. [41,42]



Slika 22. Staklasti ugljik, termički sintetizirani GC i Harrisov model GC - sastoji se od ispremiješanih grafitnih i fullerenskih motiva. [40,43]

Elektroda od staklastog ugljika - GCE - *Glassy carbon electrode* (uzorak GC Sigradur-Sigri Elektrographite, GmbH, Germany) promjera 6 mm izolirana je teflonom, tako da je samo baza valjka površine 0,283 cm², u kontaktu s elektrolitom. Električni kontakt elektrode s elementima strujnog kruga ostvaren je metalnim vodljivim materijalom (Slika 23).



Slika 23. Radna elektroda i troelektrodna ćelija za elektrokemijska mjerenja.

Prije elektrokemijskih mjerenja i modifikacije GCE je pripravljena na sljedeći način:

- 1 - Mehanički, sukcesivno brušena metalografskim brusnim papirom gradacije (800 - 1200 - 2000 - 3000), a nakon toga polirana Al_2O_3 prahom finoće 1 mikron i 0,05 mikrona. Elektroda je isprana u destiliranoj vodi i čišćena u ultrazvučnoj kupelji u destiliranoj vodi, kako bi se uklonile nečistoće zaostale nakon poliranja.
- 2 - Kemijski, ispiranjem u destiliranoj vodi, etilnom alkoholu i redestiliranoj vodi, a zatim sušenjem u struji dušika 5 minuta.
- 3 - Elektrokemijski, u svrhu čišćenja i aktiviranja površine, elektroda je podvrgnuta ciklizaciji (200 ciklusa) u području potencijala od -1,0 mV do 1,0 mV u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ dušičnoj kiselini, uz predobradu 60 s na potencijalu -1,2 V, a zatim 60 s na 1,5 V u svrhu uklanjanja nečistoća. Prema nekim autorima na taj način se dobiva površina poboljšane elektrokemijske aktivnosti, bez promjena u izgledu površine i topografiji.

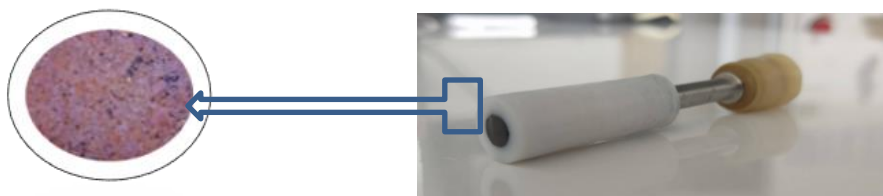
2.3.2 Referentna i protuelektroda

Kod mjerenja korištena je protuelektroda od platinskog lima površine 1 cm^2 . Platinska protuelektroda u elektrokemijskoj ćeliji je smještena nasuprot radnoj elektrodi u svrhu postizanja simetričnog električnog polja. Kao referentnu elektrodu koristili smo srebro/srebrov(I) klorid (Ag/AgCl) elektrodu koju smo prije svakog mjerenja isprali vodovodnom vodom, a zatim destiliranom vodom (Slika 23).

2.3.3 Priprema modificirane elektrode

Skraćenica za elektrodu: **Co-BPY/6-Onic** predstavlja GC elektrodu modificiranu s $\{[\text{Co}_{4,4'}\text{-bpy}(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Koordinacijski kompleks Co(II) (10 mg) je odvagano i dodano mu je 1 mL N,N-dimetilformamida (DMF), te je suspenzija tretirana u ultrazvučnoj kupelji Bandelin Sonorex 1 h kako bi se dobila homogena suspenzija. Radna elektroda od staklastog ugljika (GC) (promjer elektrode od 6 mm), obrađena mehanički, kemijski i elektrokemijski, modificirana je tako priređenom suspenzijom. Homogena suspenzija (20 μL) je nakapana na površinu GC-a i sušena u sušioniku 30 minuta na temperaturi od 50°C, kako bi se dobio jedan sloj Co-kompleksa na površini GC-a. Ovaj postupak se ponavlja kako bi se dobilo više slojeva. Priređene su jednoslojne i višeslojne modifikacije (1, 2, 5 i 10 slojeva), a primjer je prikazan na slici 24.



Slika 24. Lijevo - Površina modificirane radne elektrode - 2 sloja Co-BPY/6-Onic snimljena svjetlosnim mikroskopom; Desno GC elektroda.

2.3.4 Elektrokemijska ćelija

U radu je korištena elektrokemijska ćelija dvostrukih stijenki volumena 50 cm^3 prikazana na Slici 23. 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 osnovnog elektrolita.

2.4 METODE

2.4.1 Pretražna elektronska mikroskopija s energetske-disperzijskom spektroskopijskom analizom - SEM/EDS analiza

Dobiveni kristali su vizualno karakterizirane pretražnom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (SEM) s energetske-disperzijskom spektroskopijskom analizom (EDS). Analiza je napravljena pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (JEOL JSM - 7610F Plus) na 0,5 kV SEI (Slika 25).



Slika 25. SEM/EDS JEOL JSM - 7610F Plus.

2.4.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR Fourier transform infrared spectroscopy)

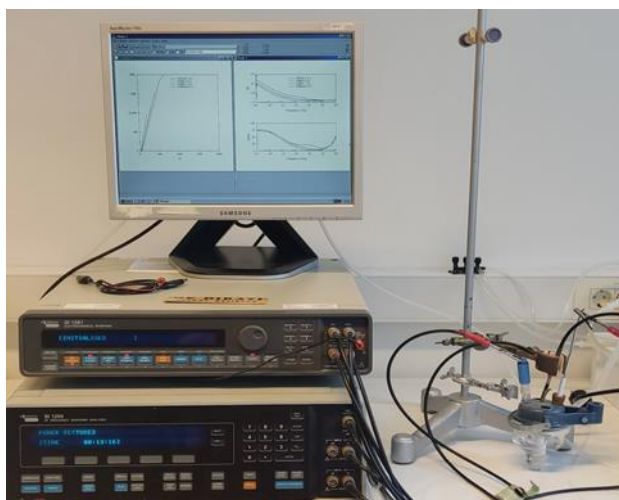
FT-IR spektri snimani su tako da se 1 mg kompleksa pomiješa s 200 mg KBr i formira se pastila pomoću preše prikazane na Slici 26. Spektri su snimani pomoću Shimadzu IRAffinity-1 spektrometra (Slika 26) u rasponu valnih brojeva od 4000-400 cm^{-1} . Analiza IR spektra i interakcija ujedno je potvrdila istovjetnost dobivenih produkata, odnosno spektar je poslužio i kao potvrda ispravne eksperimentalne procedure.



Slika 26. Preša za pravljenje pastila i uređaj za FTIR analizu.

2.4.3 EIS analiza

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i aktivnost koordinacijskog polimera evaluirani su korištenjem elektrokemijskog sučelja Solartron SI 1287 i analizatora frekvencijskog odziva Solartron SI 1255, (Slika 27), upravljanog osobnim računalom i računalnim programom Zplot, dok je program Zview korišten za obradu podataka. EIS mjerenja provedena su pri potencijalu otvorenog kruga (E_{OCP}) u frekvencijskom rasponu od 100 000 do 0,1 Hz s amplitudom pobudnog signala 10 mV. Modeliranje spektra s odgovarajućim električnim ekvivalentnim krugom (EEK) provedeno je složenom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (CNLS algoritam); vrijednosti elemenata predloženog kruga pokazuju Hi-kvadrat vrijednost (χ^2) reda veličine 10^{-4} (0,5-3% pogreške). Osobine priređenih modificiranih elektroda s različitim brojem slojeva pripremljenog koordinacijskog kompleksa (1, 2, 5 i 10 slojeva) ispitane su u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$. U EIS spektrima simbolima su prikazani eksperimentalni podaci, dok su modelirani podaci prikazani punim ili isprekidanim linijama.



Slika 27. Uređaj za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju.

2.4.4 Elektrokemijska mjerenja

Svi elektrokemijski eksperimenti izvedeni su u standardnoj ćeliji s tri elektrode. Elektrokemijska mjerenja izvršena su s potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) prikazanim na Slici 28, koji je spojen na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie, Eco Utrecht, Nizozemska). Cikličkom voltametrijom ispitivano je ponašanje sintetiziranog kompleksa kobalta(II) u osnovnom

elektrolitu i voltamogrami su bilježeni u širem rasponu potencijala, od -1, do 1,0 V u odnosu na Ag/AgCl, s različitim brojem slojeva pripremljenog koordinacijskog kompleksa (1, 2, 5 i 10 slojeva).

Sva mjerenja cikličke voltametrije su rađena u istim uvjetima: raspon potencijala od -1,0 do 1,0 V, s brzinom promjene potencijala 50 mV/s, u osnovnom elektrolitu, 0,1 mol dm⁻³ otopini KNO₃.

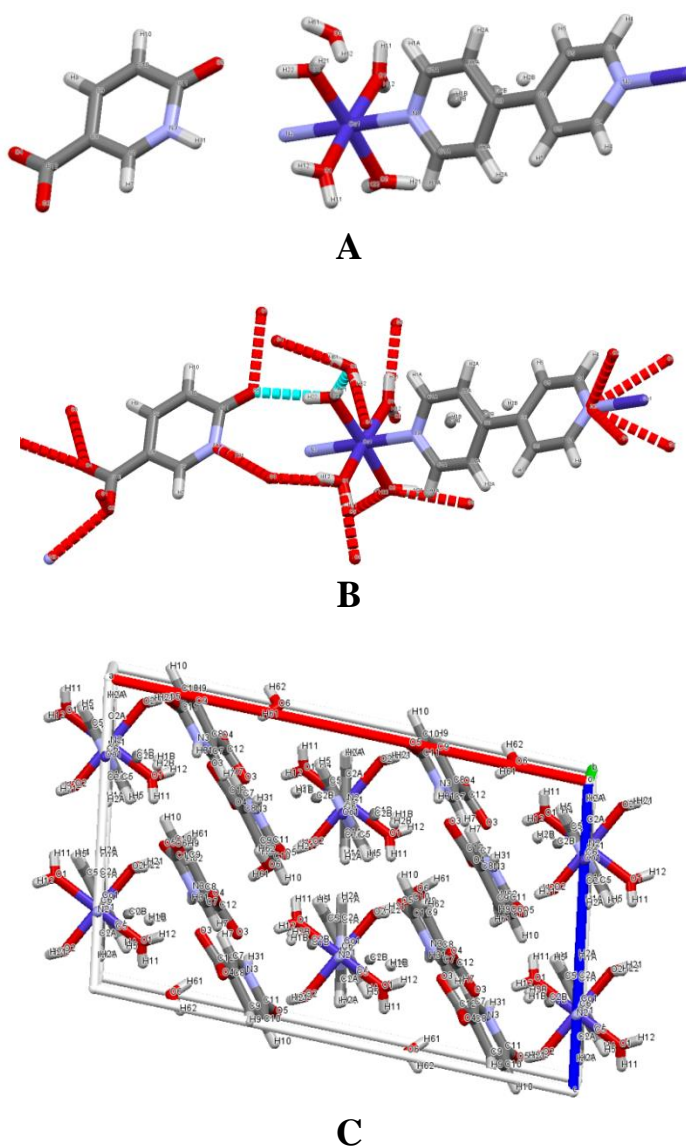


Slika 28. Uređaja za elektrokemijska mjerenja.

REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Struktura $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

Na osnovu prethodnih zaključaka i zapažanja izvedenih pregledom literature prvi korak je bio precizno nacrtati strukturu dobivenog koordinacijskog kompleksa. Na Slici 29 prikazana je struktura $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury CSD 3.8. Kristalni sustav u kojem kompleks kristalizira je monoklinski. Povezivanjem kobalt - kisik, kobalt - dušik i interakcijama među susjednim molekulama nastaju strukture u obliku ravnina, čineći 1D koordinacijski polimer.



Slika 29. Struktura $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury CSD 3.8. A - Struktura, B - Struktura s vodikovim vezama i C - Kristalni sustav - monoklinski $C2/c$.

Analizom dobivenih rezultata zaključeno je kako se ovaj koordinacijski polimeri sastoji od beskonačnih jednodimenzionalnih (1D) polimernih lanaca $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ kationa, 6-oksonikotinat aniona, te dodatno prisutnih molekula vode u prostornoj rešetci. Kristali kojima je određena struktura čuvani su u zatvorenom i na tamnom mjestu.

3.2 Spektroskopske i mikroskopske analize

Za svaku pojedinu mikroskopsku analizu površina, odnosno uzorak se posebno priprema. Za FT-IR analizu se priprema u obliku pastile s KBr, za impedanciju se formiraju slojevi na površini GC elektrode, a za SEM/EDS analizu elektroda sa modificira s dva sloja sintetiziranog kompleksa, podvrgne cikličkoj voltametriji u osnovnom elektrolitu u širokom rasponu potencijala i osuši nakon mjerenja. Elektroda se uvijek priređuje neposredno prije provedenih mjerenja. Svjetlosnim mikroskopom snimljena je površina GC elektrode modificirane sa 2 sloja kompleksa prije mjerenja, koja je prikazana na slici 30.



Slika 30. Površina modificirane radne elektrode - 2 sloja Co-BPY/6-Onic snimljena svjetlosnim mikroskopom.

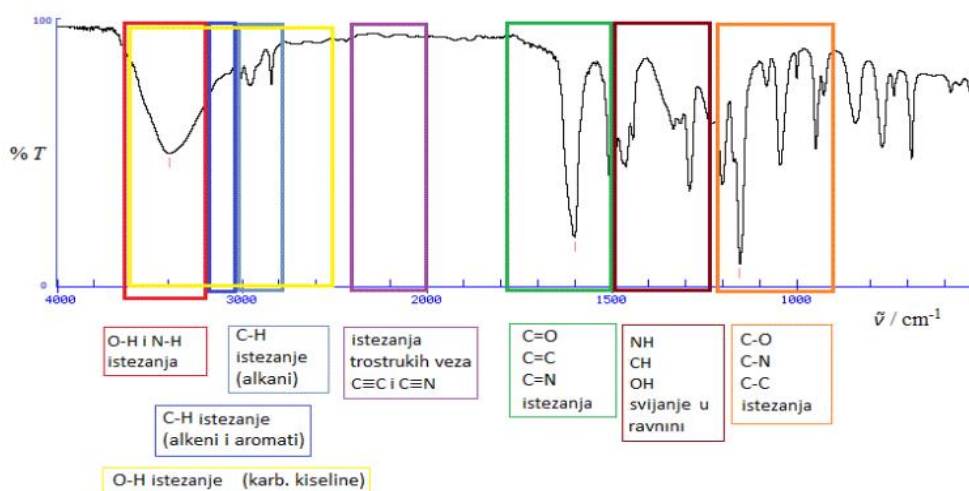
Kao što se može vidjeti površina elektrode je više od 90% prekrivena kompleksom. Nejednolika raspodjela veličine čestica na površini sugerira potrebu za duljim ultrazvučnim tretiranjem suspenzije, kako bi se dobio homogen film. Nakon toga elektroda je uronjena u otopinu osnovnog elektrolita, $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$, te je podvrgnuta cikličkoj voltametriji u rasponu potencijala od $-1,0$ do $1,0 \text{ V}$, 5 ciklusa s

brzinom promjene potencijala 50 mV/s. Elektroda je zatim isprana destiliranom vodom i osušena, te je snimljena površina pomoću SEM uređaja s EDS detektorom.

3.2.1 FT-IR spektroskopija

Za pripremu čvrstih uzoraka primjenjuje se KBr tehnika. KBr tehnika je prikladna kod kvalitativnih mjerenja krutih, tvrdih tvari i materijala koji se mogu pretvoriti u prah. KBr ima svojstvo hladnog taljenja pod tlakom pri čemu se preoblikuje u prozirnu tabletu sličnu kristalu, koja ima sposobnost uključivanja praha ispitivanog koordinacijskog kompleksa. KBr pastila priprema se miješanjem uzorka sa suhim kalijevim bromidom (1 mg uzorka : 200 mg KBr). Smjesu je potrebno dobro usitniti, kako ne bi došlo do prevelikog rasipanja zračenja. Smjesa se zatim preša u tanku pastilu debljine oko 1 mm i promjera 1 cm. KBr pastila se stavlja u odgovarajući nosač, te se snima IR spektar. Glavna karakteristika KBr je da ne apsorbira zračenje u srednjem IR području, pa se ova tehnika pripreve krutih uzoraka najčešće koristi.

Postupak asignacije vrpce olakšavaju brojne tablice u kojima se nalaze podaci o vibracijama različitih molekula, odnosno spojeva. Područja vibracija pojedinih funkcionalnih skupina prikazana su na slici 31, te će nam taj prikaz pomoći u opisivanju veza u kompleksu. Svaki IR spektar općenito se dijeli na dva dijela: 1 - područje funkcionalnih skupina (područje istezanja) i 2 - područje otiska prsta (engl. *fingerprint region*) ili područje sprezanja.[44]



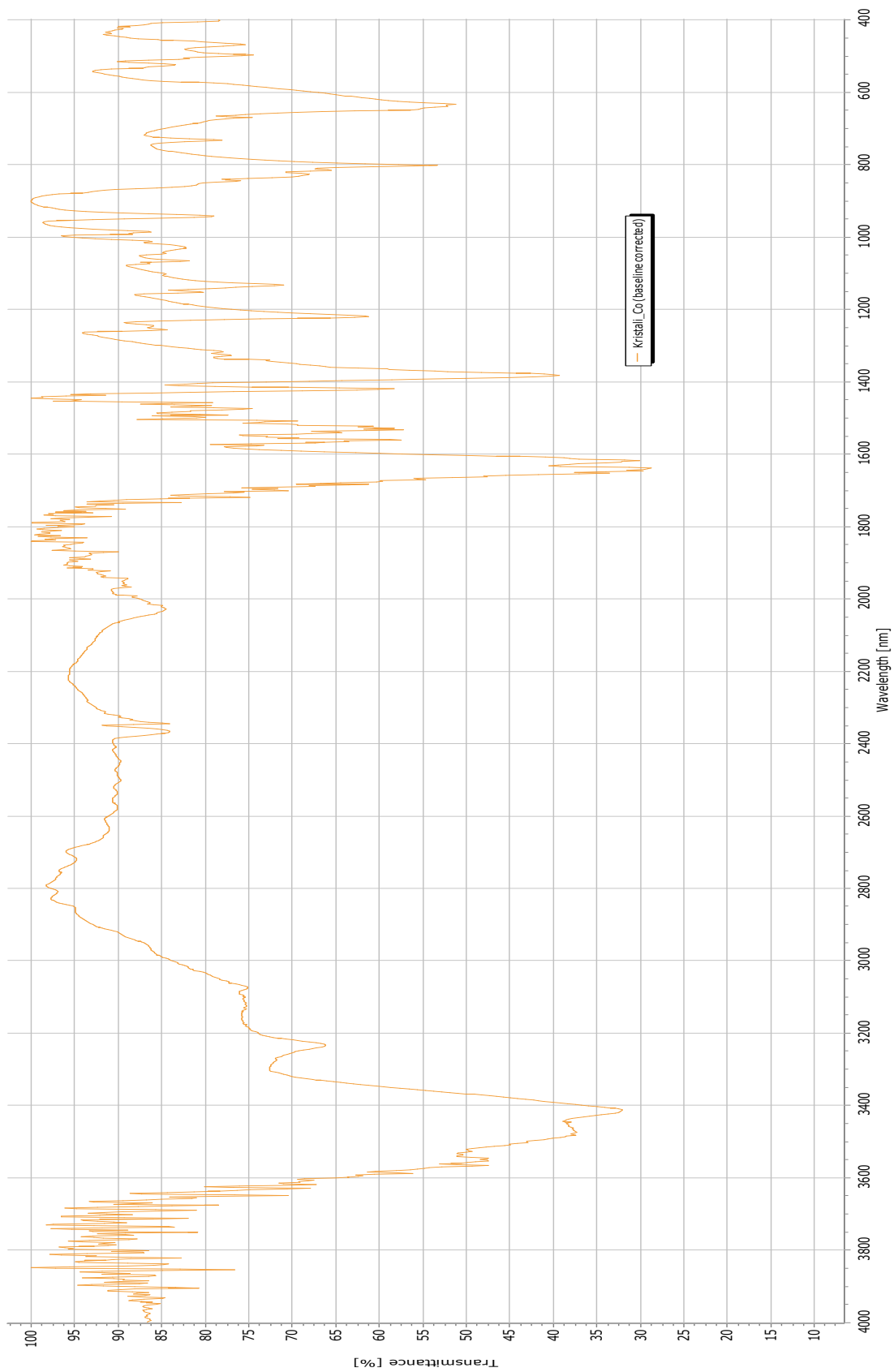
Slika 31. Područje karakterističnih vibracijskih vrpce u IR spektru.

Dio spektra između 4000 i 1400 cm^{-1} je područje funkcionalnih skupina u kojem se javljaju vrpce istežnih vibracija većine funkcionalnih skupina u nekoj vrsti, neovisno o njenoj strukturi. Vibracijska vrpca u ovom području spektra ukazuje na prisutnost određene funkcionalne skupine u analiziranoj molekuli. Dio spektra ispod 1400 cm^{-1} naziva se područje otiska prsta i obuhvaća veliki broj vibracijskih vrpca koje se uglavnom teško pripisuju pojedinim funkcionalnim skupinama i većinom su posljedica sprezanja. Osim nekoliko karakterističnih vrpca istežanja (Tablica 4), ovdje se uglavnom javljaju vrpce deformacijskih vibracija. U istim spojevima područje otiska prsta se potpuno podudara, te se metoda koristi za identifikaciju veza u nepoznatom uzorku.

Tablica 4. Karakteristične valne duljine funkcionalnih skupina vibracijskih vrpca u IR spektru. [45]

<i>bond</i>	<i>type of compounds</i>	<i>frequency</i>
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	alkanes	2800-3000
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{H} \end{array}$	alkenes, aromatics	3000-3100
$\equiv \text{C}-\text{H}$	alkynes	3300
$-\text{O}-\text{H}$	alcohols, phenols	3600-3650 (free)
$-\text{O}-\text{H}$	carboxylic acids	3600-3650 (H-bonded) (broad) 2500-3300
$\begin{array}{c} \\ -\text{N}-\text{H} \\ \end{array}$	amines	3300-3500 (doublet for NH_2)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	aldehydes	2720 and 2820
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$	alkenes	1600-1680
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$	aromatics	1500-1600
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	alkynes	2100-2270
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	aldehydes, ketones, carboxylic acids	1680-1740
$-\text{C}\equiv\text{N}$	nitriles	2220-2260

Pripravljenoj pastili je snimljen IR spektar te prikazan na slici 32. Analiza IR spektra prilično je složen postupak i asignacija svih prisutnih vibracijskih vrpca često nije moguća. Iz prikazanog spektra pomoću računalnog programa očitane su karakteristične vrpce prikazane u tablici 5. Usporedbom tabličnih karakterističnih vibracijskih vrpca, dobivenih vrijednosti i vrpca od reaktanata korištenih za sintezu, identificirali smo prisutne veze u koordinacijskom kompleksu.



Slika 32. FT-IR spektar $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tablica 5. Prikaz karakterističnih vrpci za kompleks $\{[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

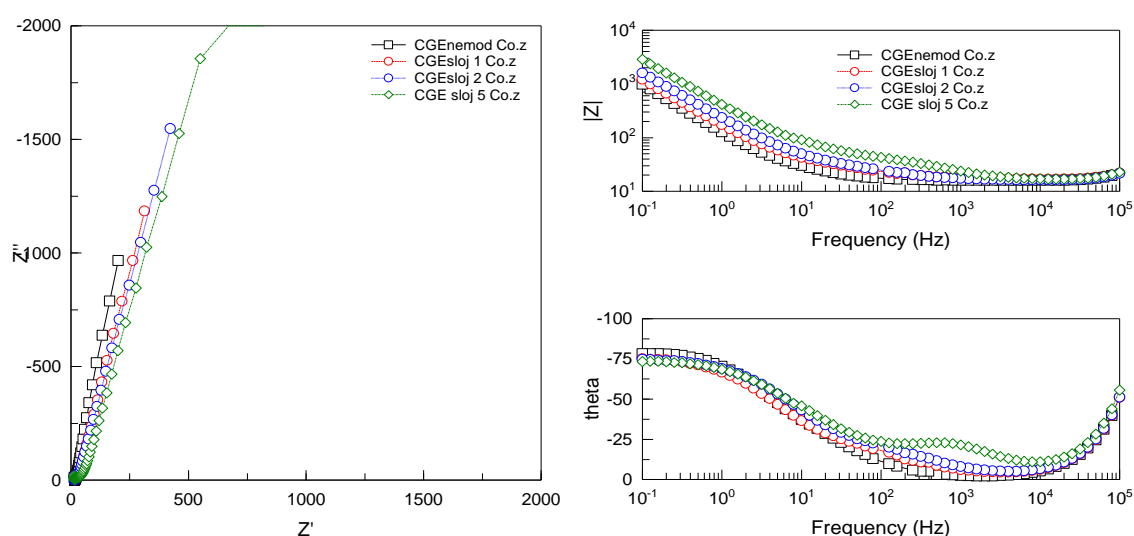
Valna duljina [nm]	Karakteristična veza - Vibracija
497	simetrična deformacija C-H izvan ravnine
631	
802	
942	simetrična deformacija, istežanje C-O, C-N i u ravnini
1218	C-OH istežanje (Ph-OH) istežanje
1382	simetrično C=O istežanje iz COO ⁻ skupine 1562 (m), 1530 (m), 1473 (w), 1422 (m), 1382 (m), [$\nu_s(\text{COO}^-)$]
1550	istežanje C-C veze aromatskog prstena
1639	istežanje C=O istežanje C=C i C=N veze aromatskog prstena
2029	asimetrično C=O istežanje iz COO ⁻ skupine karboksilne kiseline
2366	CO ₂ iz atmosfere
3075	asimetrično istežanje (ν_{as}) C-H, C-N C-O veze u aromatima
3234 3414 3854	(m) [$\nu(\text{O-H})$]

Usporedbom dobivenih podataka možemo potvrditi prisutnost svih karakterističnih skupina koje potječu iz koordinacijskog spoja kobalta(II) s 6-hidroksinikotinskom kiselinom i 4,4- bupiridinom [46,47]. Izostanak karakteristične vibracije (odnosno smanjenje intenziteta) N-H specifične za 4,4-bupiridin na 3005 i 2905 može sugerirati koordinacijsko vezivanje metala preko dušika iz piridina.

3.2.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni su spektri nemodificirane, jednoslojne i višeslojno modificirane površine i prikazani na slici 33. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga (E_{ocp}) u frekvencijskom području od 100 000 do 0,1 Hz s amplitudom pobudnog signala 10 mV. Rezultati dobiveni za elektrodu modificiranu s deset slojeva kompleksa nisu razmatrani elektrokemijskim mjerenjima radi nestabilnosti sloja, odnosno njegovog odvajanja s površine, uslijed slabe adhezije i težine sloja.

Iz Nyquistovog prikaza (Slika 33. - lijevo) uočavaju se linearni dijelovi s približno jednakim nagibom, za sve elektrode, što ukazuje na difuzijski kontrolirane elektrodne reakcije u međufaznom području elektrode. Iz dobivenih $\log|Z|$ vs. $\log\omega$ ovisnosti (Bode prikaza, Slika 33. - desno) vidi se da su vrijednosti impedancije kod najviših frekvencija uglavnom jednake i odgovaraju otporu elektrolita. U Nyquistovom prikazu uočava se kako se polarizacijski otpor povećava povećanjem broja slojeva, što sugerira stvaranje nevodljive barijere na površini, odnosno blokiranje površine. Sintetizirani kompleks ne pokazuje svojstva vodljivosti. Pripadajući model EEK i rezultati numeričke analize su dati u tablici 6.



Slika 33. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara Co(II) koordinacijskog kompleksa (GC/Co-BPY/6-Onic) snimljenih u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 na potencijalu otvorenog strujnog kruga tijekom njenog boravka u elektrolitu.

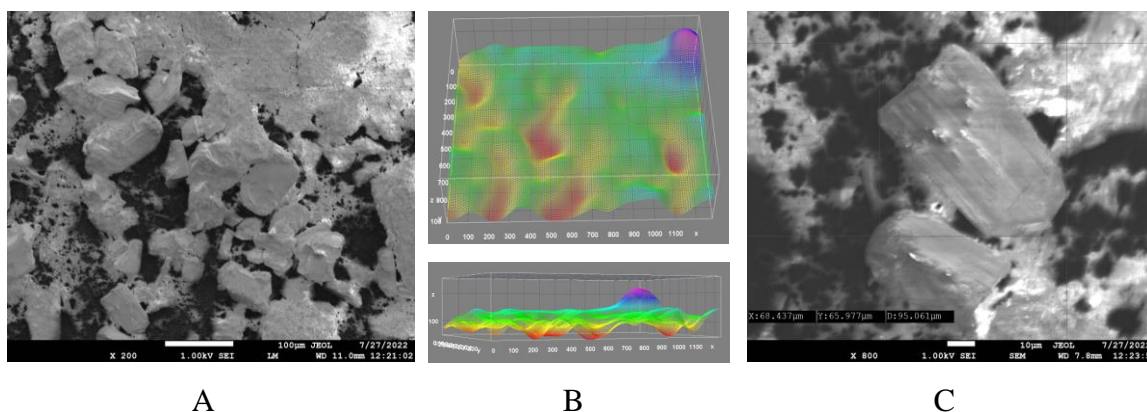
Tablica 6. Numeričke vrijednosti parametara impedancije nemodificirane i modificiranih elektroda (1, 2 i 5 slojeva) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KNO_3 otopini snimljeni pri potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{ocp} .

		$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$
GC	nemodificirana	
GC /Co-BPY/6-Onic	1 sloj	6 073
	2 sloja	10 760
	5 slojeva	44 439

$R_{\text{el}} = 16.5 \Omega \text{ cm}^2$

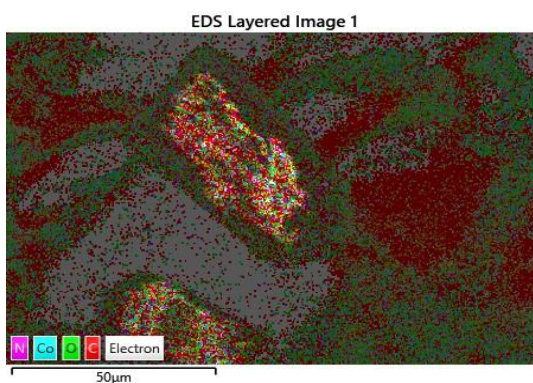
3.2.3 SEM EDS analiza

Slika 34 prikazuje površinu GC elektrode modificirane sa 2 sloja kompleksa, nakon provedene ciklizacije. Elektroda je modificirana kao što je opisano u poglavlju 2.4.2. i analizirana pomoću SEM/EDS uređaja. SEM slika snimljena s uvećanjem $\times 200$ i $\times 800$ prikazuje modificiranu površinu s jasno vidljivim kristalima. Analiza slike s uvećanjem $\times 200$ je procijenjena pomoću *ImageJ* softvera, koji daje prikaz poprečnog presjeka generiran iz SEM slike i prikazuje se kao ravnine ZY ili ZX. Obradom SEM slike je potvrđeno kako dio površine nije prekriven kompleksom (crvene zone), ako su nanosena 2 sloja suspenzije, dok je ostali dio površine nakon ciklizacije prekriven kompleksom. Na SEM slici s većim uvećanjem izmjerene su sljedeće dimenzije kristala: X: 68,437 μm , Y: 65,977 μm D: 95,061 μm . Nehomogenost površine i nejednoliki kristali na površini sugeriraju potrebu bolje homogenizacije suspenzije prije modificiranja površine. Vrijeme ultrazvučne homogenizacije potrebno je produljiti, kako bi se izbjegla pojava većih nakupina kompleksa na površini.

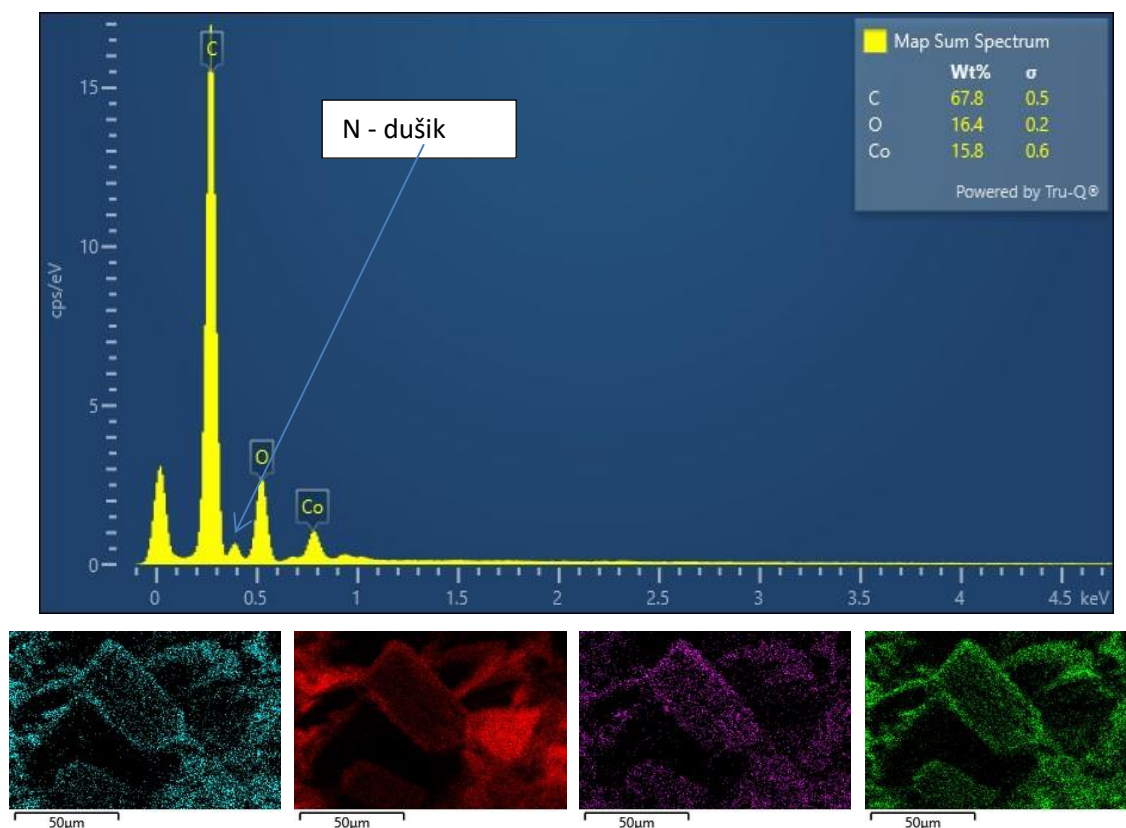


Slika 34. SEM slike površine elektrode s (A) $\times 200$ i (C) $\times 800$ povećanjem. 2 sloja kompleksa. (B) Analiza slike pomoću *ImageJ* softvera.

Prikaz slojeva kod energetske-disperzijske spektroskopije (EDS) (Slika 35) pokazuje kako je dio površine GC materijal, odnosno neprekrivena elektroda od ugljika.



Slika 35. EDS - prikaz prema energetske slojevima.



Slika 36. EDS analiza: Kobalt-Ugljik-Dušik-Kisik

EDS analiza (Slika 36) dala je sljedeće rezultate: kobalt 15,8%, ugljik 67,8% , kisik 16,4%, te dušik koji se u spektru može uočiti prema vrijednosti energije između kisika i ugljika, ali ga detektor nije očitao u ukupnom udjelu elemenata. Pretpostavka na osnovu intenziteta je da dušika ima između 0,5 i 5,0% (ljubičasto područje na slici 36), gdje je najvjerojatnije došlo do promjene u strukturi kompleksa nakon elektrokemijskih mjerenja.

Iz snimki možemo zaključiti kako jedan dio površine elektrode nije u potpunosti prekriven kompleksom. To područje kako se vidi nije obuhvaćeno EDS analizom. Uvidom u područje obuhvaćeno EDS analizom (Slika 35) očitani su omjeri detektiranih elemenata. Maseni omjeri elemenata dobiveni EDS analizom ukazuju na promjene u strukturnim karakteristikama nastale tijekom cikloizacije elektrode. Teorijski omjer Co-C iznosi 4,4, dok EDS analiza daje omjer Co-C 4,3, što pokazuje nepromijenjen omjer dva ključna elementa (Tablica 7). Znatno manji udio kisika od teorijskog (treba ga biti približno tri puta više od kobalta) ukazuje na znatno smanjen udio vode u kompleksu koja je vezana kao kristalna voda. Do promjene je moglo doći tijekom disperzije kompleksa u DMF-u. Iznenadjujući je podatak kako je udio dušika nemoguće bilo detektirati, dok je očekivano trebao biti približan udjelu kobalta. Iako ga je uređaj

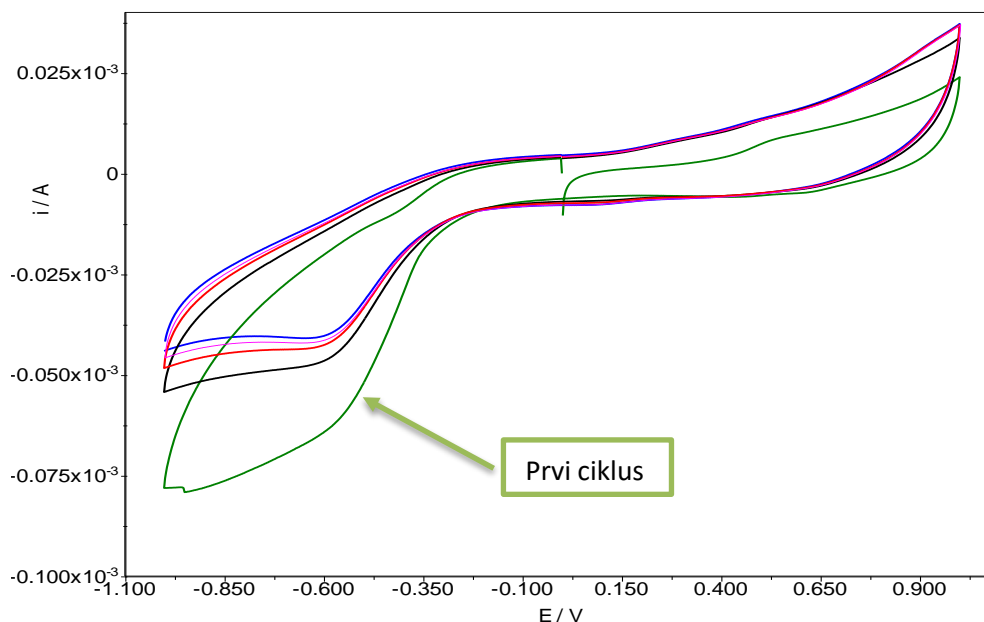
prepoznao koncentracija nije dovoljno visoka za detekciju. Priloženi podaci ukazuju na mogući raspad kompleksa, odnosno cijepanje veze 4,4-bipiridin-Co.

Tablica 7. Usporedba teorijskih i dobivenih rezultata.

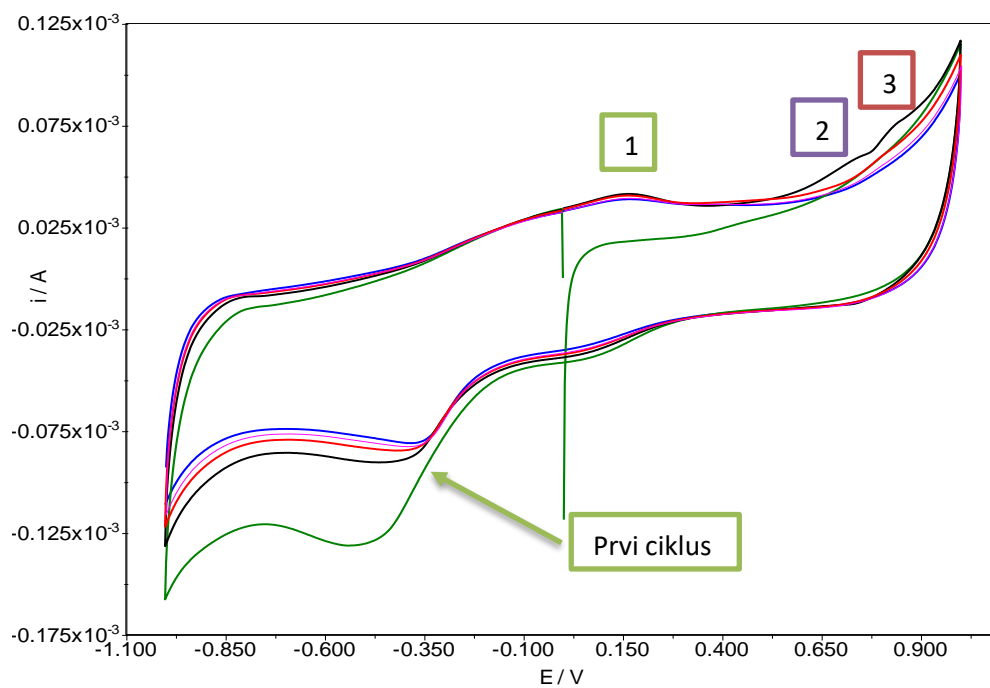
	Analitički podaci prema empirijskoj formuli	OMJERI teorijski	EDS analiza
Kobalt	9,83%	2,1	15,8
Ugljik	44,08%	9,3	67,8
Kisik	32,03%	~7	16,4
Dušik	9,35%	2	1-5
Vodik	4,71%	1	--

3.3 Voltametrijska mjerenja

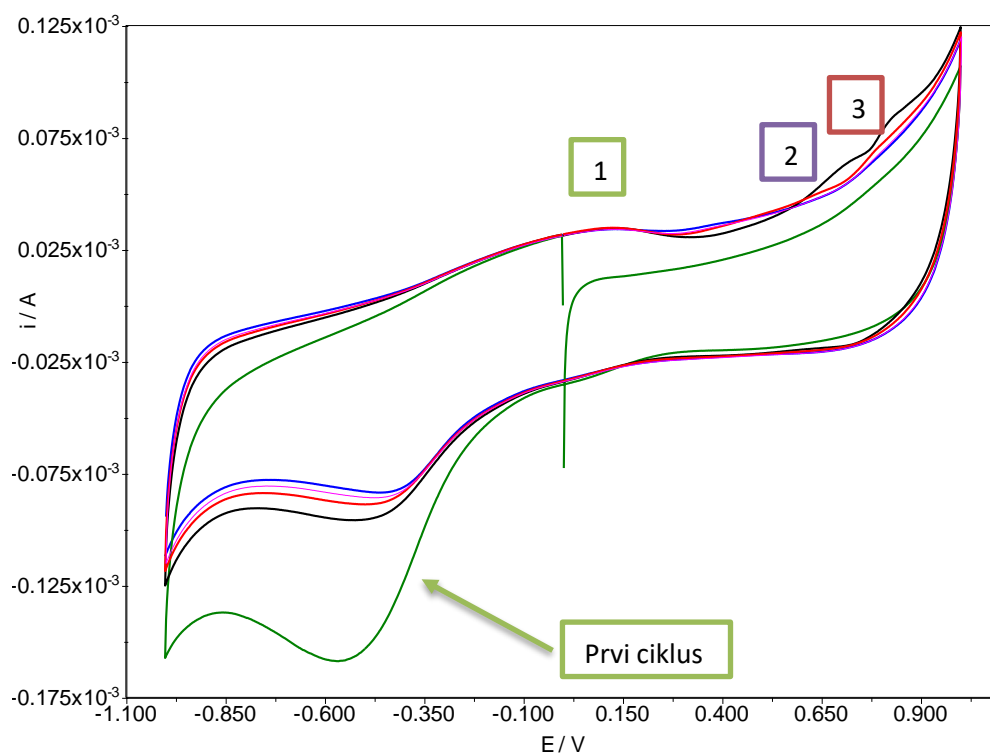
Nemodificiranoj i modificiranim elektrodama snimljeni su ciklički voltamogrami u 0,1 mol dm⁻³ otopini KNO₃, te prikazani redom na slikama od 37 do 40. Usporedba nemodificirane i modificiranih elektroda za treći ciklus dana je na slici 41.



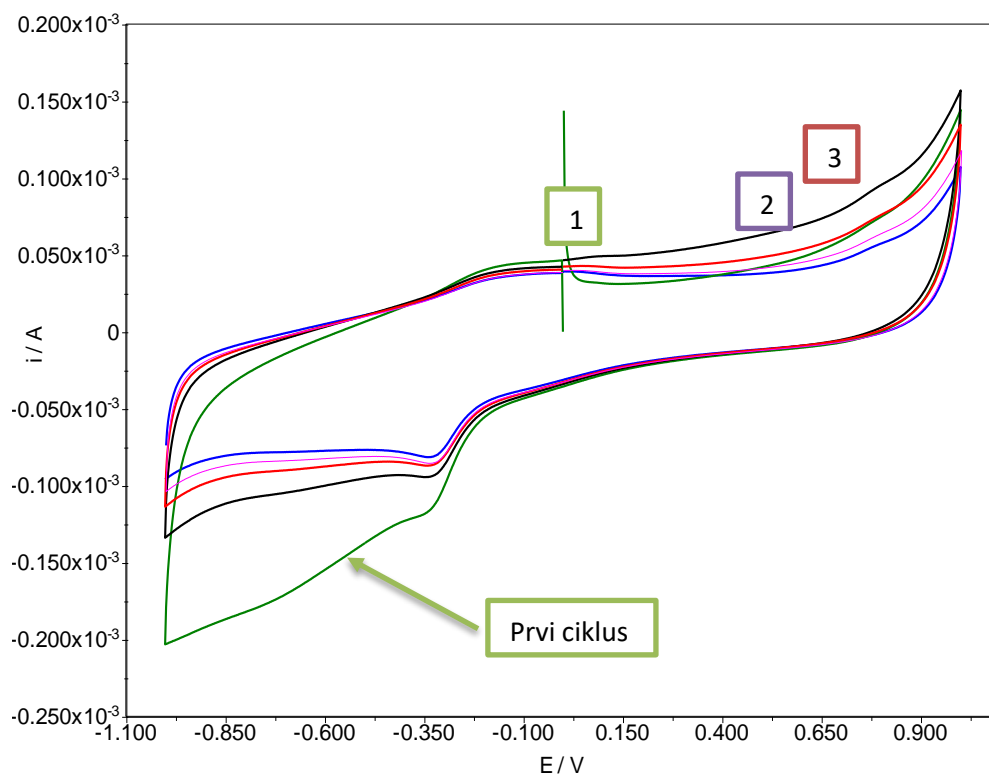
Slika 37. Nemodificirana elektroda u 0,1 mol dm⁻³ otopini KNO₃ - 5 ciklusa.



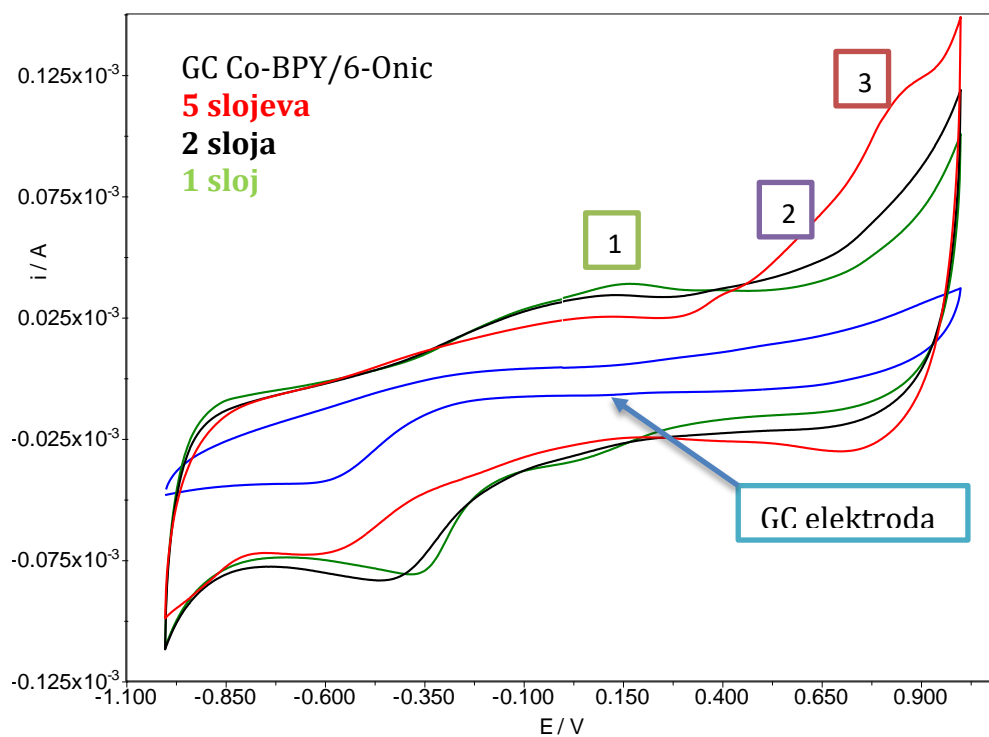
Slika 38. Elektroda modificirana jednim slojem Co-BPY/6-Onic u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 - 5 ciklusa.



Slika 39. Elektroda modificirana s dva sloja Co-BPY/6-Onic u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 - 5 ciklusa.



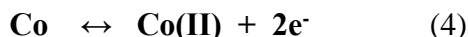
Slika 40. Elektroda modificirana s pet slojeva Co-BPY/6-Onic u 0,1 mol dm⁻³ otopini KNO₃ - 5 ciklusa.



Slika 41. Usporedba nemoificirane i modificiranih elektroda u 0,1 mol dm⁻³ otopini KNO₃ treći ciklus.

Na prikazanim cikličkim voltamogramima modificiranih elektroda u prvom ciklusu koji ima anodni smjer ne opažaju se promjene u struju, niti se opaža oksidacija bilo koje vrste iz kompleksa. U drugom ciklusu, nakon što elektroda bude podvrgnuta negativnom potencijalu, opažaju se ukupno tri reakcije:

1. Pri potencijalu približno 0 V odvija se kvazi-reverzibilna reakcija koja se može pripisati oksidaciji kobalta reduciranog tijekom prvog ciklusa te se može opisati reakcijom 4:



Ta reakcija je uvijek prisutna s približno jednakom strujom i na istom potencijalu, bez obzira na broj ciklusa.

2. Pri potencijalu približno 0,5 V odvija se ireverzibilna reakcija koja se može pripisati oksidaciji kobalta(II) do kobalta(III) iz elektrodnog materijala, odnosno kompleksa, te se može opisati reakcijom 5:



Pažljivim prometanjem cikličkih voltamograma možemo vidjeti kako se ova reakcija odvija većim dijelom u drugom ciklusu i sugerira nastanak kompleksa Co(III) na površini. U povratnoj grani redukcija Co(III) u Co(II) izostaje.

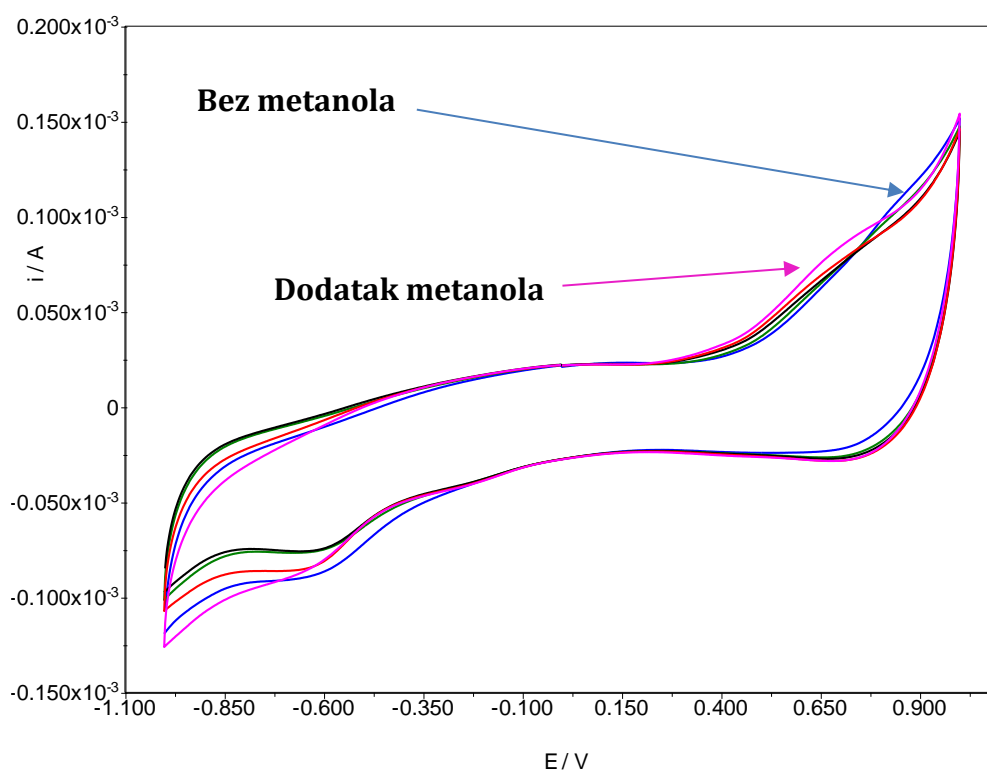
3. Treći strujni vrh u anodnoj grani pri potencijalu 0,8 V analogno drugoj reakciji izražen je u drugom ciklusu, te nešto slabije u ostalim ciklusima, sugerirajući oksidaciju organske vrste iz elektrodnog materijala, koja je podložna oksidaciji uslijed postepenog raspada kompleksa Co(III)/BPY/6-Onic.

Nadalje je za iste modifikacije istraženo katalitičko djelovanje prema oksidaciji metanola. Iz dobivenih cikličkih voltamograma odabrana je modifikacija GC s dva sloja Co-kompleksa. Elektrokatalitičko djelovanje priređene elektrode naspram oksidaciji metanola prikazano je na slici 42. Ako je na elektrodnj površini prisutan aktivni centar Co(II)/Co(II) oksidacija metanola odvija olakšano i prema reakciji 6:



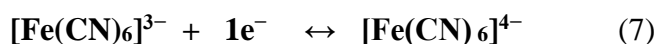
Prvi preduvjet za odvijanje katalitičke reakcije je postojanje aktivnog centra i redoks para Co(II)/Co(III) na kojem se treba zasnivati mehanizam oksidacije metanola (Reakcija 5).

Obzirom kako reakcija Co(II)/Co(III) nije reverzibilna, a vrsta Co(II) dominira na površini samo u prvom ciklusu, elektrokatalitička aktivnost kompleksa naspram metanola nije izrazito velika. Na čistoj GC elektrodi do reakcije oksidacije u odabranom području potencijala i u odabranom elektrolitu nije došlo (-1,0 do 1,0 V). Možemo zaključiti kako sintetiziran kompleks pokazuje slaba katalitička svojstva prema oksidaciji metanola koja je potrebno dodatno istražiti i unaprijediti.

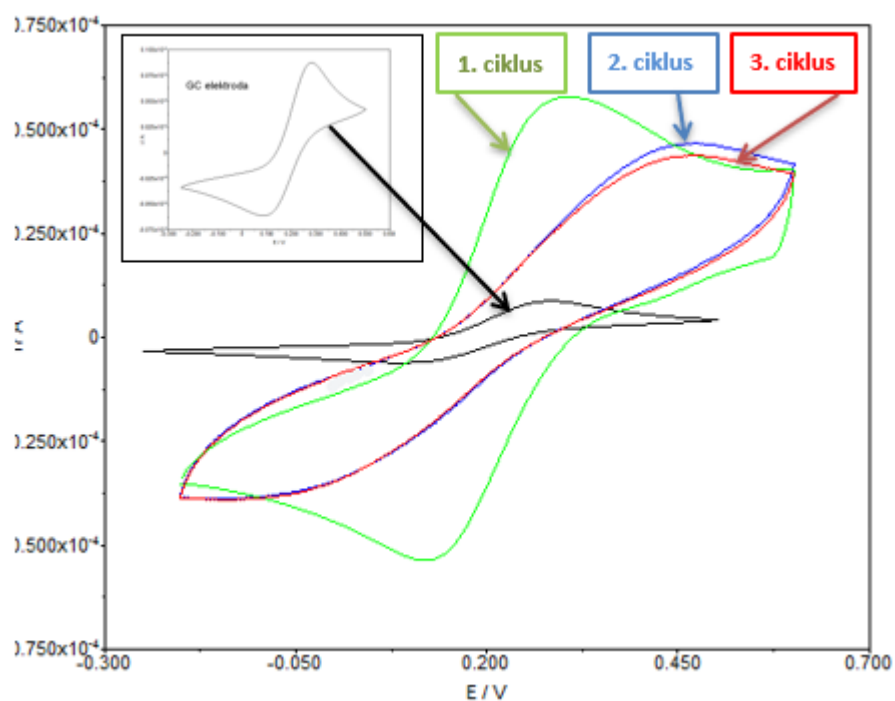


Slika 42. Ciklički voltamogram snimljen na Co-BPY/6-Onic modificiranoj elektrodi (2 sloja) u 0,1 mol dm⁻³ otopini KNO₃ uz dodatak metanola (10 μL, 20 μL, 50 μL i 100 μL).

Dodatno je istražena reakcija Fe²⁺/Fe³⁺, takozvana fero/feri reakcija te je rezultat prikazan na slici 43. Na čistoj GC elektrodi (crna krivulja) reakcija oksidacije za reakciju 7 je 0,280 V te redukcije 0,080 V što čini razliku od 0,200 V.



Modificirana elektroda je za istu reakciju pokazala potencijal oksidacije 0,300 V te redukcije 0,180 V, što čini razliku od 0,120 V za danu reakciju samo u prvom ciklusu. S porastom broja ciklusa reakcija oksidacije se odvija na potencijalu 0,450 te redukcije na -0,150.



Slika 43. Ciklički voltamogram snimljen na nemodificiranoj elektrodi (crna) i Co-BPY/6-Onic modificiranoj elektrodi (2 sloja; 3 ciklusa-zeleni-plavi-crveni voltamogram) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 uz dodatak $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Dobiveni rezultat sugerira olakšan prijelaz elektrona samo kada postoji aktivni centar Co(II)/Co(III) te u daljnjim ciklusima elektroda pokazuje pasiviranje površine. Razlog ovakvom ponašanju je ireverzibilna reakcija Co(II)/Co(III) te ne postoji aktivni katalitički centar. Dodatno optimiranje uvjeta u kojima bi Co(II)/(Co(III)) reakcija bila reverzibilna je neophodno.

ZAKLJUČAK

Na osnovu zapažanja i dobivenih rezultata možemo izvesti nekoliko zaključaka.

Prikazani su koraci u sintezi kobaltovog(II) kompleksa s 6-hidroksnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom. Dobivena je 6-oksonikotinska sol jednodimenzionalnih kationskih koordinacijskih polimera kobalta(II) s 4,4'-bipiridinom. Posebno važan korak u sintezi je hidrotermalni postupak kako bi se dobio koordinacijski kompleks uređene kristalne strukture.

Spektroskopska karakterizacija, FT-IR, pokazuje prisutnost svih karakterističnih vibracijskih vrpca koje potvrđuju kako dobiveni kompleks odgovara svojoj strukturalnoj formuli. Kompleks je teško topljiv u vodi i organskim otapalima, stabilan u atmosferskim uvjetima. EIS mjerenja pokazuju kako kompleks ima inhibitorno djelovanje prema reakciji prijenosa elektrona, odnosno pokazuje svojstvo blokiranje površine.

Elektrode od staklastog ugljika (GC) lako se modificiraju raspršivanjem suspenzije Co(II) koordinacijskog kompleksa, kako bi se dobio tanak sloj materijala. Mikroskopske snimke pokazuju jednoliko formiran sloj kompleksa na površini i najbolju prekivenost elektrode s dva sloja kompleksa. Zaključak je kako je metoda modificiranja i odabir GC elektrode za ovu vrstu mjerenja izvrstan.

Novosintetizirani kobaltov kompleks posjeduje elektroaktivni centar što omogućava istraživanje kompleksa elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska svojstva proizlaze iz prirode i redoks aktivnosti metalnog iona. Zapažena je značajka kako je prisutnost Co-BPY/6-Onic poboljšala katalitičku aktivnost prema metanolu radi prisutnog redoks-para Co(II)/Co(III), što dovodi do rasta analitičkog signala. Anodne struje metanola na Co-BPY/6-Onic ne rastu linearno s koncentracijom, ukazujući na nestabilnost i nedovoljnu katalitičku aktivnost naspram metanola, što je posljedica ireverzibilne reakcije Co(II)/Co(III). Dodatno optimiranje parametara za ove svrhe svakako je potrebno provesti u smislu odabira elektrolita i granica potencijala u kojem će kompleks pokazati reverzibilnu reakciju Co(II)/Co(III), jer postojanje Co(III)/Co(0) para ne daje linearni odziv naspram oksidaciji metanola.

Elektrokatalitička aktivnost naspram fero/feri reakcije u zadanim eksperimentalnim uvjetima ispitana je u užim granicama potencijala. Smanjenjem potencijala katodne grane onemogućena je redukcija kobalta(II) do stanja nula. U prvom ciklusu je znatno olakšan prijelaz elektrona za ovu reakciju i izraženo katalitičko

djelovanje. Sužavanje granica potencijala rezultiralo je rastom struje za fero/feri reakciju što pokazuje kako je taj faktor od velike važnosti.

Dobiveni rezultat sugerira olakšan prijelaz elektrona samo kada postoji aktivni centar Co(II)/Co(III) te u daljnjim ciklusima elektroda pokazuje pasiviranje površine, što je u skladu s rezultatima impedancije. Razlog ovakvom ponašanju je ireverzibilna reakcija Co(II)/Co(III) te ne postoji aktivni katalitički centar. Dodatno optimiranje uvjeta u kojima bi Co(II)/Co(III) reakcija bila reverzibilna je neophodno.

Ovako pripremljena modificirana GC elektroda je inovativni elektrokemijski senzor za određivanje metanola, koji u daljnjem radu zahtjeva optimiranje niza faktora za praktičnu primjenu. Iako su određeni koordinacijski polimeri već danas našli različite primjene u industriji, njihova primjena za elektrokemijske senzore je još uvijek u razvoju. Ovaj rad govori upravo o njihovim višestrukim mogućnostima.

LITERATURA

1. <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt> (1.9.2022.)
2. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_09%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cobalt](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_09%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Cobalt) (1.9.2022.)
3. M. Wolf. Thermodynamic assessment of the stability of bulk and nanoparticulate cobalt and nickel during dry and steam reforming of methane, *RSC Adv.*, 2021, 11, 18187-18197. <https://doi.org/10.1039/D1RA01856F>
4. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/co/> (1.9.2022.)
5. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm> (1.9.2022.)
6. https://www.google.com/search?q=coordination+complex+definition&ei=8JsgY_G8L7eE9u8Ps5atsAs&start=10&sa=N&ved=2ahUKewjx9NqbhZL6AhU3gv0HHTNLC7YQ8tMDegQIAxA-&biw=1366&bih=657&dpr=1 (1.9.2022.)
7. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/ (1.9.2022.)
8. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=32653> (1.9.2022.)
9. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_General_Chemistry%3A_Principles_Patterns_and_Applications_\(Averill\)/22%3A_The_d-Block_Elements/22.04%3A_Coordination_Compounds](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_General_Chemistry%3A_Principles_Patterns_and_Applications_(Averill)/22%3A_The_d-Block_Elements/22.04%3A_Coordination_Compounds) (1.9.2022.)
10. A. Earnshaw, N.N. Greenwood, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann Oxford, Second edition, 1997., 1130.
11. https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry_and_Crystal_Field_Theory (1.9.2022.)
12. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, Inorganic chemistry, Pearson Education Limited 2001, Fourth edition, England, 2012, 757.-760.
13. <https://slideplayer.com/slide/6819531/> (1.9.2022.)
14. I. Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media print, Zagreb, 2010., 392.; 400.- 401.
15. H. S. Magar, R. Y. A. Hassan, A. Mulchandani, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction and Biosensing Applications, *Sensors*, 2021,19, 1.-5. <https://doi.org/10.3390/s21196578>
16. S. Martinez Elektrokemijska korozija metala, Metode određivanja brzine korozije II dio, skripta, FKIT, Zagreb, 2006.

17. H. Otmačić Ćurković, Interna skripta za vježbe, Konstrukcijski materijali i zaštita, FKIT, Zagreb, 2008.
18. I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, FKIT, Zagreb, 2014.
19. Z. Mandić. Elektrokemijske eksperimentalne tehnike 2, predavanja iz kolegija elektrokemija, FKIT, Zagreb, 2008.
20. <https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>
(1.9.2022.)
21. G. Mršić, S. Žugaj, Analiza GSR čestica elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Polic. sigur. Zagreb, 2007, 3.-4.; 179.-200.
22. L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
23. <http://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/>
(1.9.2022.)
24. J. Goldstein et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Third Edition, Springer, USA, 200.
25. I. Škorić, Molekulska spektroskopija, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016., 3.-6.
26. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, Introduction to Spectroscopy, Third edition, Brook/Cole Thomson Learning, Washington, 2001, 13.-23.
27. B .C. Smith, Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2.izd., CRC Press, Boca Raton, 2011, 8.-19.
28. S. Sathiyavimal, S. Vasantharaj, V Veeramani, M. Saravanan, G Rajalakshmi, T Kaliannan, F.A. Al-Misned, A. Pugazhendh, Green chemistry route of biosynthesized copper oxide nanoparticles using Psidium guajava leaf extract and their antibacterial activity and effective removal of industrial dyes, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9, 105033. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105033>
29. A. Deronzier, J.-C. Moutet, Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications, *Coord. Chem. Rev.* 1996, 147, 339.-371. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)01130-7](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01130-7)
30. B. J. Fisher, R. Eisenberg Electrochemical reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7361.-7363. <https://doi.org/10.1021/ja00544a035p>
31. Losada, I. del Peso, L. Beyer, J. Hartung, V. Fernandez, M. Mobius, Electrochemical reduction of O₂ and CO₂ with electropolymerized films of polypyrrole cobalt(II)

- schiff-base complexes, *J. Electroanal. Chem.* 1995, 398, 89.-93.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04155-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04155-6).
32. F. Asadi, S.N. Azizi, S. Ghasemi, A novel non-precious catalyst containing transition metal in nanoporous cobalt based metal-organic framework (ZIF-67) for electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.* 2019, 847, 11318.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.063>.
33. J. Antonio Cruz-Navarro, L. Humberto Mendoza-Huizar, Verónica Salazar-Pereda, J. Ángel Cobos-Murcia, Raúl Colorado-Peralta, Gaaan A. Álvarez-Romero, Progress in the use of electrodes modified with coordination compounds for methanol electro-oxidation, *Inorgan. Chim. Acta*, 520, 2021, 120293.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120293>
34. E.A. Batista, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo, T. J. Iwasita, *Electroanal. Chem.* 2004, 571.; 273.
35. I. Škugor Rončević, N. Vladislavić, N. Chatterjee, V. Sokol, C.L. Oliver, B.-M. Kukovec, Structural and Electrochemical Studies of Cobalt(II) and Nickel(II) Coordination Polymers with 6-Oxonicotinate and 4,4'-Bipyridine, *Chemosensors* 2021, 9, 352. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9120352>
36. <https://www.periodni.com/hr/kristalni-sustavi-i-bravaisove-resetke.html> (1.9.2022.)
37. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=monoklinski+kristalni+sustav> (1.9.2022.)
38. <https://www.periodni.com/hr/kristalni-sustavi-i-bravaisove-resetke.html> (1.9.2022.)
39. Jurica Vratarić, Interaktivni e-udžbenik- primjer kristalnih sustava, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovni matematički fakultet, Fizički odsjek, Zagreb 2018., 58.
40. V. Uskoković, A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications, *Carbon Trends*, 5, 2021, 100116,
<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100116>.
41. <http://struna.ihjj.hr/naziv/staklasti-ugljik/3578/> (1.9.2022.)
42. M. Driver, Coatings for biomedical applications, Woodhead Publishing Limited, First edition, England, 2012, 78.-79.
43. https://en.wikipedia.org/wiki/Glassy_carbon (1.9.2022.)
44. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:241860> (11.9.2022.)
45. <https://chemistryscore.com/how-to-interpret-ir-spectra/>(10.9.2022.)
46. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_553-26-4_IR1.htm(12.9.2022.)
47. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_59-67-6_IR2.htm(12.9.2022.)