

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

Klišanin, Nikolina

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:293473>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

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

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA KLIŠANIN

Matični broj: 422

Split, rujan 2022.

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

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

Koordinacijski kompleksi nikla(II)

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA KLIŠANIN

Matični broj : 422

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 complexes of nickel(II)

BACHELOR THESIS

NIKOLINA KLIŠANIN

Parent number: 422

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 kompleksi nikla(II)

Nikolina Klišanin, 422

Sažetak:

Kao polazna točka sinteze i primjene koordinacijskih kompleksa u znanosti i tehnologiji vrlo često je nikal, kao centar koordinacijskog spoja. Nanosintetizirani, strukturno različiti kompleksi, oksidi i hidroksid nikla danas su u širokoj upotrebi zbog svojih strukturnih karakteristika. Nikal je zbog svojih iznimnih osobina često korišten u sintezi koordinacijskih spojeva kao središnji atom/ion, odnosno kao koordinacijski centar. Cilj ovog rada je istražiti literaturu, sintetizirati Ni(II)kompleks i proučiti njegovu potencijalnu primjenu u senzorske ili katalitičke svrhe. Aktivni koordinacijski centar za potencijalnu primjenu je Ni(II)/Ni(III). Provedena je hidrotermalna sinteza i karakterizacija koordinacijskog kompleksa nikla(II) s 6-hidroksnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima. Priređeni kompleks karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija je imala za cilj proučiti stabilnost kompleksa i istražiti reakciju oksidacije metanola na površini elektrode modificirane Ni(II)-kompleksom. Na temelju IR spektra i riješene strukture 1D polimera izvedena je strukturna i empirijska formula kompleksa. - $\{[C_{10}H_{16}NiN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ odnosno $\{[Ni(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-Onic)_2 \times 2H_2O\}_n$. Stvaranje visokih oksidativnih stanja metalnih iona ($Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$) i razumijevanje reakcije prijelaza elektrona ključ je za razumijevanje i poboljšanje elektrooksidacije metanola. Rezultati istraživanja su pokazali kako elektroda modificirana s Ni-kompleksom pokazuje izvrsnu katalitičku aktivnost prema metanolu (linearan odziv obzirom na koncentraciju), te pruža velik potencijal za razvoj senzora na bazi ovog kompleksa. Dobra stabilnost dobivenog kompleksa u širokom području potencijala ukazuje i na potencijalnu mnogo širu primjenu u senzorskoj industriji.

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

Rad sadrži: 48 stranica, 36 slika, 6 tablica, 35 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu: 1. doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević – 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 COMPOUNDS OF TRANSITION METALS: SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL STUDIES

Koordinacijski kompleksi nikla(II)

Nikolina Klišanin, 422

Abstract

The starting point for the synthesis and application of coordination complexes in science and technology is very often nickel as the center of the coordination complex. Nanosynthesized, structurally diverse nickel complexes, oxides and hydroxides are widely used today due to their structural properties. Due to its exceptional properties, nickel is often used as the central atom/ion, or coordination center, in the synthesis of coordination complexes. The aim of this work is to review the literature, synthesize a Ni complex and investigate its possible application for sensory or catalytic purposes. The active coordination center for possible application is Ni(II)/Ni(III). Hydrothermal synthesis and characterization of the coordination complex of nickel(II) with 6-hydroxynicotinic acid and 4,4'-bipyridine as ligands was carried out. The prepared complex are characterized by infrared spectroscopy with Fourier transformation, scanning electron microscopy and electrochemical methods. The electrochemical characterization aimed to study the stability of the complex and to investigate the methanol oxidation reaction on the surface of the electrode modified with the Ni(II) complex. Based on the IR spectrum and solved structures of 1D polymers, the structural and empirical formula of the complex was derived - $\{[C_{10}H_{16}NiN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \times 2H_2O\}_n$ or $\{[Ni(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-onic)_2 \times 2H_2O\}_n$. The creation of metal ions with high oxidation state ($Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$) and the understanding of electron transfer reaction are the key to understand and improve the electrooxidation of methanol.

The research results showed that the electrode modified with the Ni complex exhibited excellent catalytic activity toward methanol and linear response with respect to concentration, offering great potential for the development of sensors based on this complex. The good stability of the obtained complex in a wide range of potentials indicates a possible much broader application in the sensor industry.

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

Thesis contains: 48 pages, 36 figures, 6 tables, 35 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 rujna 2022. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Nives Vladislavić na strpljivom vodstvu i nesebičnoj pomoći. Što je imala odgovor na svako pitanje iako ja često nisam. Zahvaljujem se roditeljima, bratu i sestri što su vjerovali i kada ja nisam i što su me bodrili kroz sve godine studiranja. Veliko hvala prijateljima, i onim putem stečenim i onim s dužim stažem, što su olakšali i uljepšali studentske dane i što su bili neizmjerena podrška.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Sinteza koordinacijskog spoja nikla(II) s 4,4-bipiridinom i derivatom nikotinske kiseline (6-hidroksinikotinska kiselina)
2. Pripraviti Ni(II) koordinacijski kompleks te ga karakterizirati FT-IR spektroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom
3. Pripraviti radnu elektrodu – staklasti ugljik (GC) modificirati suspenzijom Ni(II) kompleksa
4. Elektrokemijski karakterizirati Ni(II) kompleks snimanjem cikličkih voltamograma na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj suspenzijom kompleksa
5. Ispitati mogućnosti primjene Ni(II) kompleksa u svrhu oksidacije/određivanja malih molekula, s ciljem primjene u katalitičkoj ili senzorskoj tehnologiji.

SAŽETAK

Kao polazna točka sinteze i primjene koordinacijskih kompleksa u znanosti i tehnologiji vrlo često je nikal, kao centar koordinacijskog kompleksa. Nanosintetizirani, strukturno različiti kompleksi, oksidi i hidroksid nikla danas su u širokoj upotrebi zbog svojih strukturnih karakteristika. Nikal je zbog svojih iznimnih osobina često korišten u sintezi koordinacijskih kompleksa kao središnji atom/ion, odnosno kao koordinacijski centar. Cilj ovog rada je istražiti literaturu, sintetizirati Ni(II) kompleks i proučiti njegovu potencijalnu primjenu u senzorske ili katalitičke svrhe. Aktivni koordinacijski centar za potencijalnu primjenu je Ni(II)/Ni(III). Provedena je hidrotermalna sinteza i karakterizacija koordinacijskog kompleksa nikla(II) s 6-hidroksionikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima. Priređeni kompleks karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Furierovim transformacijama, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija je imala za cilj proučiti stabilnost kompleksa i istražiti reakciju oksidacije metanola na površini elektrode modificirane Ni(II) kompleksom. Na temelju IR spektra i riješene strukture 1D polimera izvedena je strukturna i empirijska formula kompleksa. - $\{[C_{10}H_{16}NiN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \cdot 2H_2O\}_n$ odnosno $\{[Ni(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-Onic)_2 \times 2H_2O\}_n$. Stvaranje visokih oksidativnih stanja metalnih iona ($Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$) i razumijevanje reakcije prijelaza elektrona ključ je za razumijevanje i poboljšanje elektrooksidacije metanola.

Rezultati istraživanja su pokazali kako elektroda modificirana s Ni(II) kompleksom pokazuje izvrsnu katalitičku aktivnost prema metanolu (linearan odziv obzirom na koncentraciju) te pruža velik potencijal za razvoj senzora na bazi ovog kompleksa. Dobra stabilnost dobivenog kompleksa u širokom području potencijala ukazuje i na potencijalnu mnogo širu primjenu u senzorskoj industriji.

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

SUMMARY

The starting point for the synthesis and application of coordination complexes in science and technology is very often nickel as the center of the coordination complex. Nanosynthesized, structurally diverse nickel complexes, oxides and hydroxides are widely used today due to their structural properties. Due to its exceptional properties, nickel is often used as the central atom/ion, or coordination center, in the synthesis of coordination complexes. The aim of this work is to review the literature, synthesize a Ni(II) complex and investigate its possible application for sensory or catalytic purposes. The active coordination center for possible application is Ni(II)/Ni(III). Hydrothermal synthesis and characterization of the coordination complex of nickel(II) with 6-hydroxynicotinic acid and 4,4'-bipyridine as ligands was carried out. The prepared complexes were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transforms, scanning electron microscopy and electrochemical methods. The electrochemical characterization aimed to study the stability of the complex and to investigate the methanol oxidation reaction on the surface of the electrode encoded with the Ni(II) complex. Based on the IR spectrum and solved structures of 1D polymers, the structural and empirical formula of the complex was derived - $\{[C_{10}H_{16}NiN_2O_4](C_6H_4NO_3)_2 \times 2H_2O\}_n$ or $\{[Ni(4,4'-bpy)(H_2O)_4](6-onic)_2 \times 2H_2O\}_n$. The creation of metal ions with high oxidation state ($Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$) and the understanding of electron transfer reaction are the key to understand and improve the electrooxidation of methanol.

The research results showed that the electrode modified with the Ni complex exhibited excellent catalytic activity toward methanol and linear response with respect to concentration, offering great potential for the development of sensors based on this complex. The good stability of the obtained complex in a wide range of potentials indicates a possible much broader application in the sensor industry.

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

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Nikal.....	2
1.2. Koordinacijski kompleksi	5
1.2.1. Koordinacijski kompleksi nikla(II)	5
1.3. METODE	8
1.3.1. IR Spektroskopija.....	8
1.3.2. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM analiza	9
1.3.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	10
1.3.4. VOLTAMETRIJSKE METODE- ciklička voltometrija.....	13
1.4. PRIMJENA KOORDINACIJSKIH KOMPLEKSA NIKLA	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
2.1. Priprava otopina	17
2.2. Sinteza koordinacijskog spoja.....	18
2.3. Elektrokemijska mjerenja.....	21
2.3.1. Elektrokemijska ćelija.....	21
2.3.2. Priprema modificirane elektrode.....	24
2.4. METODE.....	25
2.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija s analizom energetsko-disperzijske spektroskopije - SEM EDS analiza	25
2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR Fourier transform infrared spectroscopy)	25
2.4.3. EIS analiza	26
2.4.4. Elektrokemijska mjerenja.....	27
3. REZULTATI I RASPRAVA	28
3.1. Struktura $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	28
3.2. Spektroskopske i mikroskopske analize.....	29
3.2.1. FT-IR spektroskopija	30
3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	34
3.3. Voltametrijska mjerenja.....	39
4. ZAKLJUČAK	44
5. LITERATURA.....	46

UVOD

Prijelazni metali kao koordinacijski centri u kompleksima su relativno nova skupina spojeva. Istraživanje novih spojeva prijelaznih metala, smjerovi u sintezi i primjeni privlače sve veći interes. S njihovom upotrebom se susrećemo danas u skoro svim sferama života. Kao polazna točka sinteze i primjene vrlo često je nikal, kao centar koordinacijskog kompleksa, u obliku nanosintetiziranih strukturno različitih oksida, hidroksida ili klastera. Zbog svojih strukturnih karakteristika nikal i njegovi kompleksi danas se koriste u mnogim sferama života i industrije, kao na primjer senzorska tehnologija, ionski izmjenjivači, a posebno kao katalizatori. Nikal zbog svojih iznimnih osobina je često korišten u sintezi koordinacijskih spojeva kao središnji atom/ion, odnosno kao koordinacijski centar. U tipičnom koordinacijskom kompleksu, metalni je ion vezan za nekoliko donorskih atoma. Kod nikla je to najčešće 4 i 6 donorskih veza. Kako se oksidacijom ili redukcijom metala u središtu kompleksa njegova svojstva mijenjaju cilj rada je upravo istražiti literaturu, sintetizirati Ni(II) kompleks i proučiti potencijalnu primjenu u senzorske ili katalitičke svrhe.

Fokus ovog rada bio je hidrotermalna sinteza i karakterizacija koordinacijskog kompleksa nikla(II) s 6-hidroksionikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom kao ligandima. Priređeni kompleksi karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama, pretražnom elektronskom mikroskopijom i elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska karakterizacija je imala za cilj proučiti stabilnost kompleksa i istražiti reakciju oksidacije metanola na površini elektrode kodificirane priređenim kompleksom. Na temelju IR spektra i riješenih struktura jednodimenzijskih polimera $\{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NiN}_2\text{O}_4](\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ odnosno $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ pretpostavka je kako visoko oksidativne vrste prisutne u ovakvim materijalima, Ni(II)/Ni(III) predstavljaju katalitički aktivan centar. Stvaranje visokih oksidativnih stanja metalnih iona ($\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$) i razumijevanje reakcije prijelaza elektrona ključ je za razumijevanje i poboljšanje elektrooksidacije metanola. Rezultati istraživanja su pokazali kako elektroda modificirana s Ni-kompleksom pokazuje izvrsnu katalitičku aktivnost prema metanolu, linearan odziv obzirom na koncentraciju, te pruža velik potencijal za razvoj senzora na bazi ovog kompleksa. Dobra stabilnost dobivenog kompleksa u širokom području potencijala ukazuje i na potencijalnu mnogo širu primjenu u senzorskoj industriji.

1. OPĆI DIO

1.1. Nikal

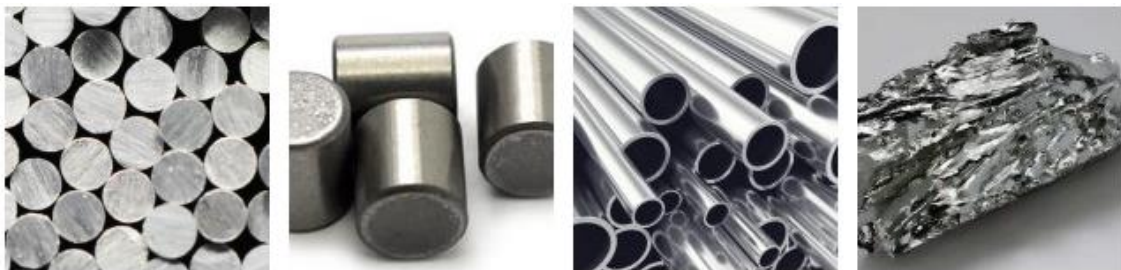
Nikal je bijeli metal srebrnog sjaja koji podliježe poliranju, varenju, kovanju te izvlačenju u žice. Manje je magnetičan od željeza. Ne smatra se topljivim u vodi, lužinama i organskim tvarima, dok pod utjecajem klorovodične, dušične i sumporne kiseline dolazi do otapanja koje je katalizirano povišenom temperaturom. Dobar je vodič topline i elektriciteta. Najčešće je dvovalentan u svojim spojevima, iako ima i druge valencije. Spojevi nikla uglavnom su obojani plavom ili zelenom bojom. Nikal se u Zemljinoj kori nalazi u obliku ruda (Slika 1), a po zastupljenosti nalazi se na 24. mjestu (ima ga oko 0,01% u spojevima). Budući da metalni meteoriti sadržavaju približno 8-9% nikla, pretpostavlja se da je on jedan od glavnih elemenata Zemljine jezgre. Svjetske rezerve nikla su vrlo velike. Prema podacima Geološkog instituta SAD-a za 2015., globalne rezerve nikla iznose 81 milijun tona, od čega je 19 milijuna tona u Australiji, 12 milijuna tona u Novoj Kaledoniji, 9,1 milijun tona u Brazilu, 7,9 milijuna tona u Rusiji, a 5,5 milijuna tona je na Kubi. U raspodjeli resursa rude nikla u svijetu, lateritna ruda nikla čini oko 55%, ruda nikla sulfidnog tipa 28%, a nikal u podmorskim željezo-manganskim nodulima (nepravilna, mineralna tijeka) 17%. [1]



Slika 1. Neki primjeri niklovi ruda: **1** – pentlandit, željezo-nikal sulfid, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$. **2** - hazlevudit, $\text{Ni}_{1,5}\text{S}$, $\text{Ni}_{17}\text{S}_{18}$, Ni_3S_2 , **3** – polidimit, Ni_3S_4 , **4** - milerit, NiS , **5** – nikelin, NiAs , **6** – limonit, $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})$, **7** – garnierit, vodenasti niklov silikat $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. [1]

Procjenjuje se da je ukupna količina nikla otopljenog u moru oko 8 milijardi tona. Rude nikla su sulfidne, silikatne i arsenidne. Većina ruda iz kojih se ekstrahira nikal su sulfidi željeza i nikla, kao što je pentlandit. Godišnja proizvodnja prelazi 500 000 tona, a procjenjuje se da će lako obradive rezerve trajati najmanje 150 godina.

Tehnički važne rude sadrže 1-5% nikla. Koncentrat dobiven iz rude višestrukim se taljenjem i oksidacijom prevodi najprije u sulfidni kamenac, a onda prženjem u niklov(II) oksid koji se dalje reducira u sirovi nikal. Sirovi nikal se dodatno rafinira elektrolizom ili procesom pročišćavanja preko niklova karbonila. Metalni čisti nikal (Slika 2) upotrebljava se za proizvodnju legure, za niklanje drugih metala, za izradu kemijske aparature otporne na djelovanje alkalija, te kao katalizator u organskoj sintezi. [1]



Slika 2. Nikal – rafinirani. [1]

Nikal se uglavnom koristi za pripravu legura (Slika 3). Legure nikla karakterizira čvrstoća, duktilnost (materijal s izrazitim područjem elastičnih i plastičnih deformacija te svojstvom da prije raskida pretrpi znatne plastične deformacije), otpornost na koroziju, te otpornost na utjecaj topline. Oko 65% nikla utroši se za izradu nehrđajućeg čelika, čiji sastav može varirati, ali je to uglavnom željezo s oko 18% kroma i 8% nikla. Monel je legura nikla i bakra (npr. 70% nikla, 30% bakra s tragovima željeza, mangana i silicija), koja je iznimne tvrdoće, otporna na koroziju uzrokovanu utjecajem morske vode, tako da je pogodna za osovinu propelera u čamcima i postrojenja za desalinizaciju. Osnovne karakteristike nikla dane su u Tablici 1. [2,3]



Slika 3. Niklove bronce. [3]

Tablica 1: Osnovni podaci o niklu.

Atomski (redni) broj:	28
Relativna atomska masa:	58,6934
Naziv na hrvatskom:	Nikal
Internacionalni naziv:	Nickel
Oksidacijska stanja:	-1, 0, 1, 2, 3, 4, 6
Talište / vrelište (K):	1726 / 3005
Elektronegativnost:	1,91/ 4,40 eV
Konfiguracija zadnje ljuske:	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Otkriće:	Axel Cronstedt 1751. (Švedska)

Shodno svemu navedenom, ljudi mogu biti izloženi niklu udišući zrak, pijući vodu, jedući hranu ili pušeći cigarete. Kontakt kože s tlom ili vodom onečišćenim niklom također može dovesti do izlaganja niklu. Prevelik unos nikla može predstavljati opasnost za ljudsko zdravlje kao što su: veće šanse za razvoj: raka pluća, raka nosa, raka grkljana, raka prostate, zatim plućna embolija, otežano disanje, urođene mane, astma, kronični bronhitis, alergijske reakcije kao što je kožni osip (uglavnom od nakita), srčani poremećaji, itd. Nacionalni toksikološki program (NTP) navodi nikal i određene spojeve nikla kao kancerogene tvari. Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) uvrstila je spojeve nikla u skupinu 1 (postoji dovoljno dokaza za karcinogenost kod ljudi) i nikal u skupinu 2B (tvari koje su potencijalno kancerogene za ljude). OSHA (Administracija za sigurnost i zdravlje na radu) ne navodi nikal kao kancerogen. Nikal ispušten u zrak iz elektrana i spalionica smeća, taloži se na tlu nakon reakcije s kapima kiše. Na takav način nikal može završiti u površinskim vodama. U tlo može doći i kao dio tokova otpadnih voda. Veći dio niklovih spojeva ispuštenih u okoliš adsorbirat će se na čestice sedimenta ili tla i kao rezultat postati će nepokretni. U kiselom tlu, međutim, nikal će postati pokretljiviji i često odlazi u podzemne vode. Nema mnogo dostupnih informacija o učincima nikla na druge organizme osim ljudi.[4]

1.2. Koordinacijski kompleksi

1.2.1. Koordinacijski kompleksi nikla(II)

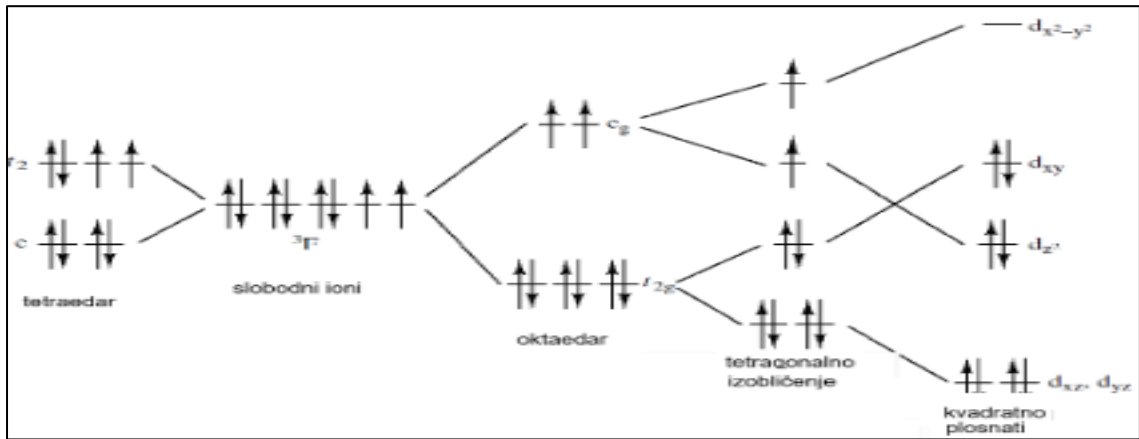
Koordinacijski spojevi sastoji se od centralnog metalnog atoma tzv. koordinacijskog centra, na koji su vezani ioni, poznati kao ligandi. Koordinacijski spoj naziva se još i donorsko-akceptorski spoj, u kojem je donor molekula ili ion s popunjenom orbitalom, a akceptor molekula ili ion s praznom orbitalom. Središnji atom obično jest atom ili ion prijelaznih metala (Ni, Co, Cu, Fe, Cr), dok su ligandi najčešće anioni (CN^- , F^- , OH^-) i male molekule (NO , CO , H_2O). Veza između centralnog atoma i liganada najčešće je kovalentna u kojoj oba elektrona u elektronskom paru potječu od liganada. Takvom vezom centralni metalni atom popunjava orbitale do elektronske konfiguracije najbližeg plemenitog plina. Razlikujemo dvije vrste valencija:

- primarnu valenciju (oksidacijsko stanje) koja predstavlja pozitivan naboj metalnog iona
- sekundarnu valenciju (koordinacijski broj) koja predstavlja broj veza metal-ligand.

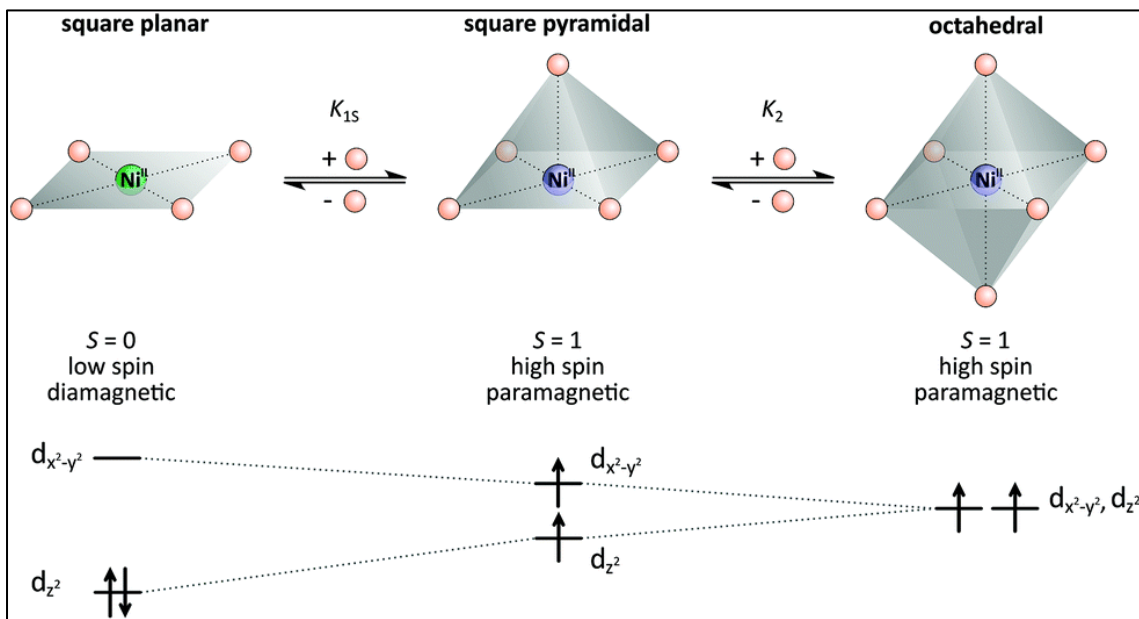
Koordinacijski broj kreće se u rasponu od dva do devet, a najčešće susrećemo dva, četiri i šest liganada vezana na centralni atom.

Koordinacijski spojevi nikla imaju široku lepezu boja kao i koordinacijskih brojeva. Kao posljedica toga u geometriji imamo kvadratnoplanarne, tetraedarske, trigonsko bipiramidalne, te oktaedarske strukture (Slika 4). Ipak, najčešće se susrećemo s kompleksima nikla oktaedarske strukture te nešto manjim brojem tetraedarskih i kvadratnih kompleksa. Nikal je u svojim spojevima najčešće dvovalentan Ni(II), ali može postojati i sa stupnjem oksidacije Ni(III), Ni(I) te Ni(0), kao što je to kod tetraedarskog tetrakarbonilnikal(0), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

U otopini je moguće istodobno postojanje više različito koordiniranih niklovih kompleksa između kojih se uspostavlja ravnoteža. *d* orbitale Ni(II) mogu se cijepati u tetraedarskom, kvadratnom i oktaedarskom polju. Kompleksni spojevi nikla(I) su rijetki, nestabilni i time vrlo slabo proučavani. Nikal gradi i kompleksne spojeve s koordinacijskim brojevima 4, 5 i 6. [5-7]



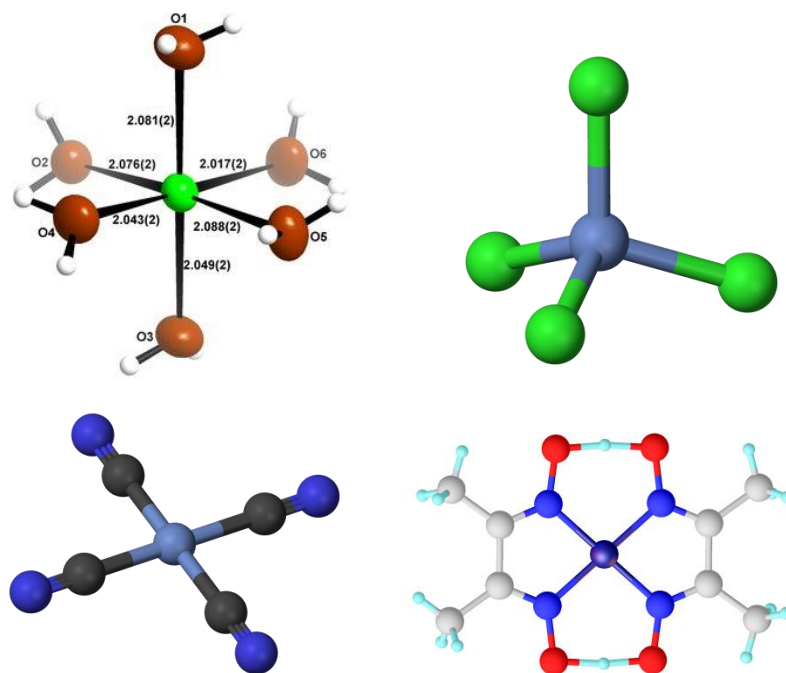
A



B

Slika 4. Prikaz cijepanja d orbitala Ni(II) u (A) tetraedarskom, oktaedarskom i kvadratnom polju; (B) prikaz cijepanja $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} za komplekse Ni(II). [8,9]

Oktaedarska koordinacija najčešća je geometrija za Ni(II). Oktaedarski kompleksi nikla uglavnom su visokospinski. Kao najčešći primjer navodi se heksaakvaniklov(II) ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ karakteristične zelene boje i heksaaminniklov(II) ion, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ plave boje. Mnogi aminski kompleksi pripremaju se dodavanjem pogodnog amina u otopinu heksaakvaniklova(II) kationa, pri čemu dolazi do potpune ili djelomične izmjene koordinirane vode s ligandom, a time i do promjene boje. Aminski ligandi su ligandi jakog polja, te jače cijepaju ligandno polje od vode. Na Slici 5 prikazani su primjeri niklovih kompleksa različitog prostornog razmještaja vezanih liganada.[9]



Slika 5. Primjeri niklovih kompleksa: oktaedarski $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tetraedarski $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ te kvadratni; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ i $[\text{Ni}(\text{dimetilgliksim})_2]$ koordinacijski kompleksi nikla. [9]

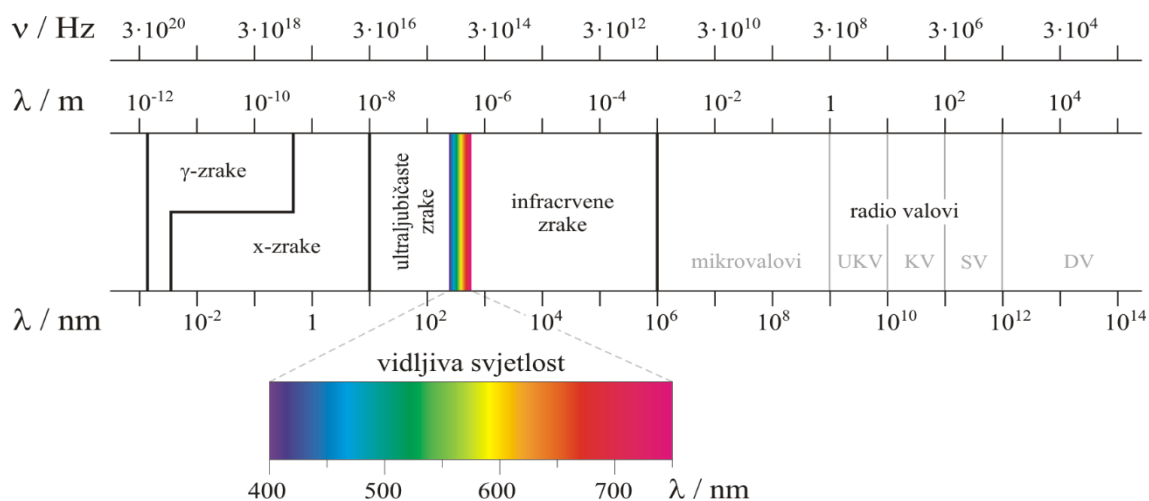
Tetrakoordinirani kompleksi nikla(II) tetraedarske su ili kvadratne geometrije. Tetraedarski kompleksi nikla(II) su malobrojni. Primjer takvog kompleksa jest tetrakloronikelat(II), $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ koji je visokospinski. Kod tetraedarskog kompleksa nikla(II) tri orbitale imaju sparene elektrone te dvije t_2 orbitale s nesprenim elektronima. Iz tog razloga tetraedarski kompleksi Ni(II) su paramagnetični.

Kvadratni kompleksi nikla izrazito su stabilni. Kvadratnoplanarni kompleksi Ni(II) su žute, crvene ili smeđe boje, te su gotovo uvijek dijamagnetični (8 sparenih d elektrona). Kvadratna geometrija je zapravo ekstremni slučaj Jahn-Tellerova efekta kada energija d_z^2 orbitale padne ispod energije d_{xy} orbitale. Samo jako ligandno polje (npr. CN^-) tvori kvadratne strukture, gdje se prazna $d_{x^2-y^2}$ orbitala koristi za dsp^2 hibridizaciju. Tvore ih metali s 8 elektrona u d orbitalama. Primjeri ovakvih kompleksa su narančasti tetracijanonikelat(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ i tamnocrveni bis(dimetilgliksimato)nikal(II). U skladu s teorijom ligandnog polja, veća je vjerojatnost kvadratnih kompleksa nikla(II) nego li tetraedarskih.

1.3.METODE

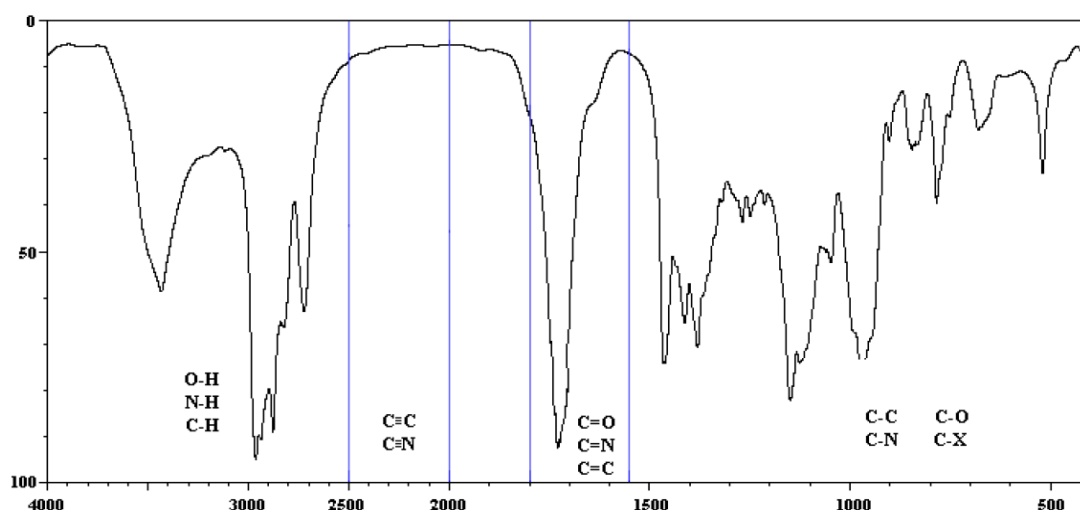
1.3.1. IR Spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, tj, identifikaciju funkcionalnih skupina ispitivane molekule. Područje rada spektra elektromagnetskog zračenja je u rasponu od 2,5-15,0 mm (Slika 6). [10]



Slika 6. Spektar elektromagnetskog zračenja. [11]

Kao rezultat snimke apsorbiranog svjetla, kao funkcije valne duljine, dobivamo IR spektar (Slika 7). Infracrveni spektar prikaz je karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, pri čemu je na apscisi valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbancija (%).

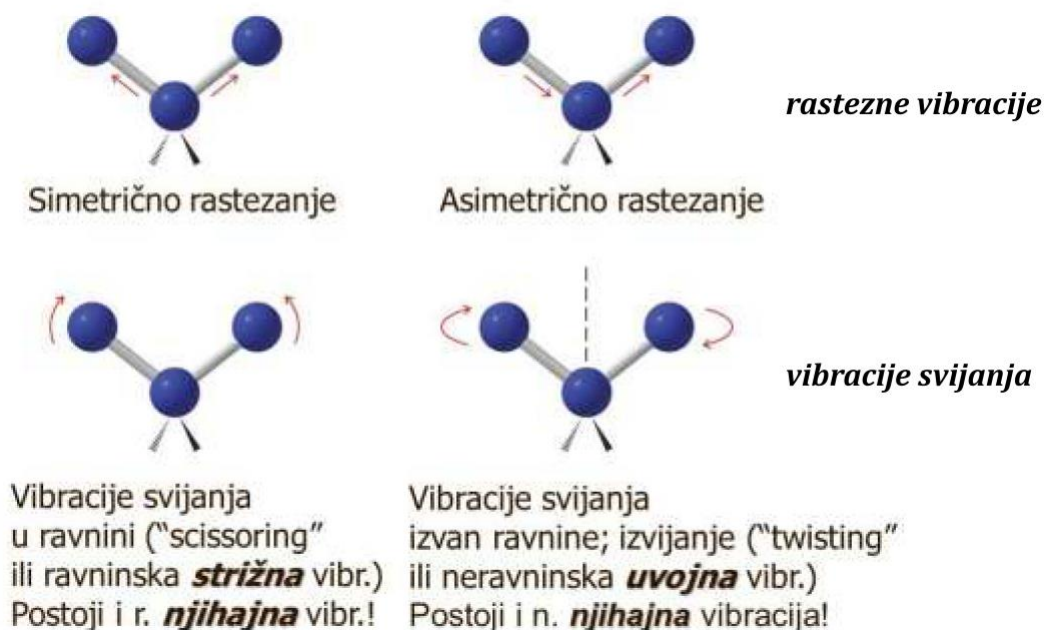


Slika 7. IR spektar [10]

Apsorbira se samo ona svjetlost čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do

apsorpcije. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije. Postoje sljedeće vrste vibracija (slika 8):

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



Slika 8. Vrste vibracija. [10]

Kao što je prethodno prikazano, postoji više vrsta vibracija rastezanja i svijanja koje su posljedica apsorpcije energije infracrvenog spektra. Stvarne relativne frekvencije vibracija mogu se predvidjeti. Veze "lakših" atoma vibriraju uvijek brže od onih s "težim" atomima. Trostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih veza, pa time dvostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od jednostrukih. [11]

1.3.2. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA - SEM analiza

Za detaljniji "pregled" analiziranih područja 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)

Pretražna elektronska mikroskopija uvećava željeno područje ispitivanog uzorka pomoću snopa elektrona visoke energije koji se fokusiraju na željeno područje. Uzorak

se postavlja u vakuumsku komoru kako bi se osiguralo da snop elektrona ostane fokusiran i da ne stupa u interakciju s česticama u zraku. Također, uzorak mora biti u krutom stanju, a materijali koji ne provode struju se pozlaćuju, neparavaju sitno dispergiranim česticama zlata, kako bi se spriječilo nabijanje površine. Elektroni s vrha kolone prolaze kroz kolonu i formiraju se na uzorku. Elektronska zraka pomoću magneta i leće unutar SEM stupca usmjerena je na uzorak kojem se i približava. Kada snop elektrona pogodi uzorak, uzrokuje oslobađanje sekundarnih elektrona iz uzorka, kako bi se dobila slika temeljena na površinskoj topografiji. Elektroni u interakciji s detektorom stvaraju sliku. Dva najčešće korištena detektora su sekundarni elektronski detektor (SED) i povratno raspršeni elektroni (BSE). Elektronski mikroskop ima kapacitet povećanja do 500.000 puta. SEM analiza snažnija je od optičke mikroskopije zbog velike snage povećanja, ali i zbog povećanja dubinske oštine. Ova metoda pogodna je za određivanje veličina i osnovnog sastava ispitivanih materijala. Koristi se i za ispitivanje svojstava metala, kao što su fraktografija, krhkost zatim kod analize korozije i sastavi legura. Na temelju navedenog možemo reći kako SEM/ EDS analiza omogućuje analizu različitih vrsta uzoraka, od vizualnog pregleda, strukturnih karakteristika, do elementarne analize. SEM/EDS analizom na jednostavan način dobivaju se informacije koje se drugim analitičkim tehnikama ne mogu dobiti. [12,13]

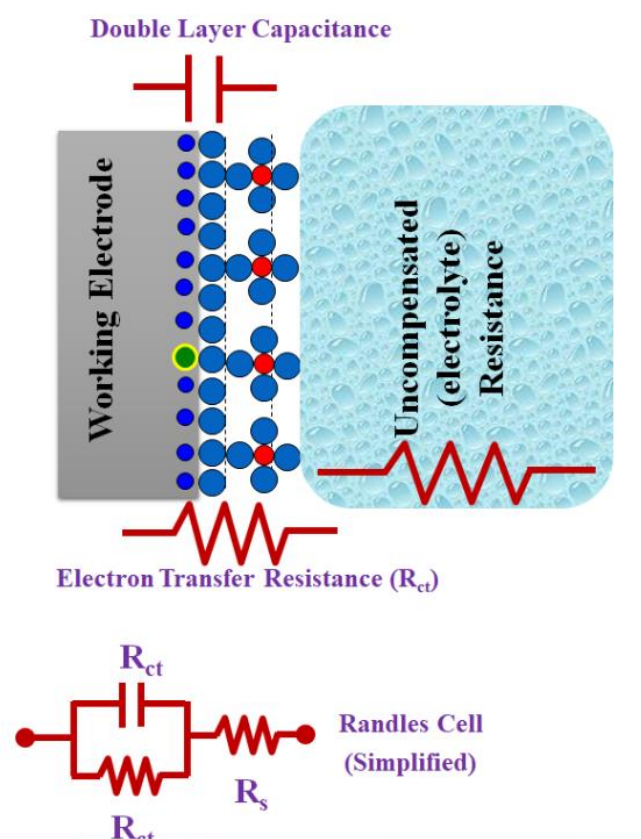
1.3.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, moćna je i nedestruktivna tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Pri proučavanju elektrokemijskih sustava EIS daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa, pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja, te elektroorganskih sinteza. Koristi se i za karakterizaciju materijala uključujući kemijski modificirane materijale prilikom konstrukcija elektroda u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski i gorivi članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori, itd.), kao i za kontrolu njihova rada. EIS metoda koristi se za određivanje površinskih parametara, kao što su: brzine reakcije, konstante brzine, kapacitet, difuzijski koeficijenti, konstante brzine adsorpcije te veličina kao što su: vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, brzine generacije i rekombinacije u masi nabijenih čestica, ravnotežna koncentracija nabijenih čestica, debljina sloja.

EIS se temelji na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije “odgovora” i vremenske funkcije “pobude” nekog linearnog, vremenski nepromjenjivog, determinističkog sustava kao što je prikazano u Jednadžbi 1. [14]

$$H(s) = \frac{L(u(t))}{L(x(t))} = \frac{U(s)}{X(s)} \quad (1)$$

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija temelji se na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal. EIS koristi nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni ili strujni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal. Mjerenje impedancije mora zadovoljavati sljedeće nužne uvjete: linearnost, stabilnost, uzročnost, itd.



Slika 9. Jednostavna shema za opis EIS kruga i redoks reakcije koja se odvija na površini radnih elektroda u konvencionalnoj elektrokemijskoj ćeliji (tj. Sustav s tri elektrode). R_{ct} je otpor prijenosu naboja, R_s je otpor elektrolita, a C_{dl} je kapacitet dvostrukog sloja. [15]

U konvencionalnoj elektrokemijskoj ćeliji interakcije materijal–elektroda ovise o koncentraciji elektroaktivnih vrsta, prijenosu naboja i prijenosu mase na površinu elektrode uz konstantan otpor elektrolita. Svaku od ovih značajki karakterizira električni krug koji se sastoji od otpora, kondenzatora, odnosno elemenata konstantne faze koji se

spajaju paralelno ili u seriju da bi se formirali ekvivalentni krug, kao što je prikazano na slici 9. [15]

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 dan je kao funkcija vremena, kao što je prikazano u jednadžbi 2:

$$E_t = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2)$$

gdje je E_t potencijal u trenutku t , E_0 je amplituda signala, a ω je radijalna frekvencija. Korelacija između radijalne frekvencije (ω) i primijenjene frekvencije (f) je dana jednadžbom 3:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (3)$$

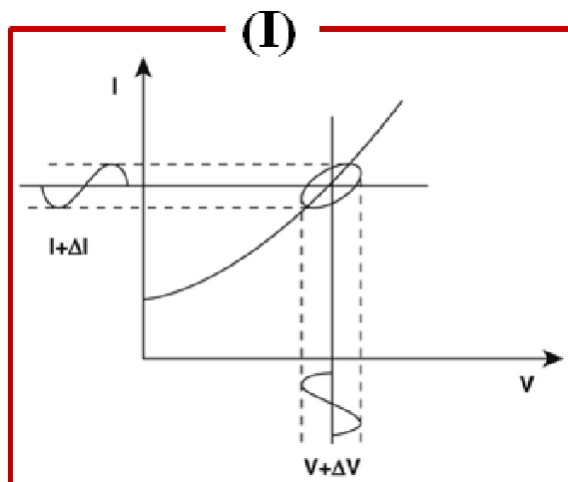
U linearnom sustavu signal je pomaknut u fazi (Φ) i ima različitu amplitudu od I_0 kao u Jednadžbi 4:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (4)$$

Dakle, impedancija cijelog sustava može se dobiti iz jednadžbe 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 , dano redom, impedancija, potencijal, struja, frekvencija i fazni pomak između E i I . Impedancija se izražava kao veličina, Z_0 , i fazni pomak, Φ . Ako se primijenjeni sinusoidalni signal iscrtava na X-osi i signal sinusoidnog odgovora na Y-osi, rezultat je "Lissajousov dijagram" (Slika 10). Prije postojanja modernih EIS instrumenata, Lissajousova analiza bila je jedini način za mjerenje impedancije. [16]



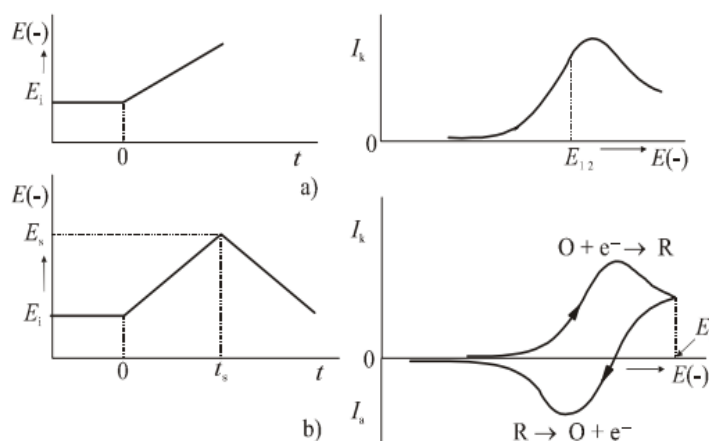
Slika 10. Lissajousov dijagram. [17]

1.3.4. VOLTAMETRIJSKE METODE- ciklička voltametrija

Voltametrijske metode spadaju u skupinu elektroanalitičkih postupaka u kojima je signal pobude električni napon. Voltametrija uključuje grupu elektrokemijskih metoda u kojoj informaciju o količini i vrsti analita saznajemo mjerenjem struje kao funkcije potencijala narinutog na elektrodu. [18]

Naziv voltametrija potječe od skraćenice volt–amper–metrija; struja se prikazuje kao funkcija narinutog napona. Moguće su različite vremenske ovisnosti i oblici amplitude kod nekog signala pobude. Grafički prikaz signala odziva voltametrije nazivamo voltamogram (Slika 11). [19]

Voltametrijske metode koriste se za određivanje redoks potencijala, u kvantitativnoj analizi raznih organskih i anorganskih tvari, proučavanju mehanizma i kinetike redoks reakcija te u elektrokemijskoj detekciji u tekućinskoj kromatografiji visoke djelotvornosti (HPLC). Osnovni dijelovi voltametrijskog instrumenta su: potenciostat, računalo i elektrokemijski članak. Pomoću potenciostata se narine određeni potencijal i mjeri jakost električne struje. [20]



Slika 11. Signali pobude i odziva; voltametrije (a) i cikličke voltametrije (b). [19]

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Početni napon signala pobude je negativan, pa se pri određenom potencijalu (E_s) počinje pozitivirati. U oba smjera promjene potencijala (posmik) su linearne. Kod polaznoga posmika potencijala, struja ćelija katodna je struja redukcije i ima isti oblik kao i u voltametriji.

Elektrokemijska reverzibilna elektrodna reakcija redukcije može se prikazati kao u jednadžbi 6:

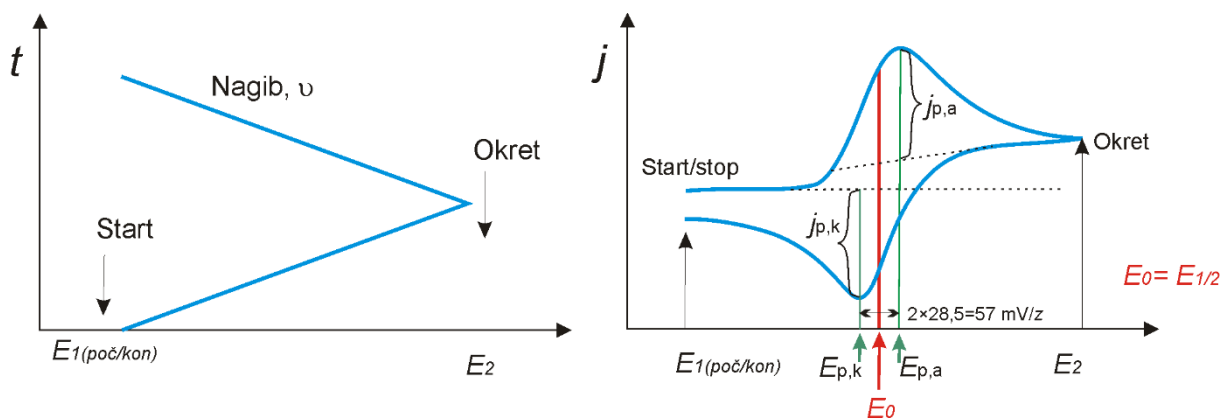


gdje O predstavlja oksidirani, a R reducirani oblik redoks sustava.

Na početku promjene smjera signala pobude, proces redukcije O u R još uvijek traje, jer je potencijal elektrode znatno negativniji od formalnoga potencijala. Daljnjim pozitiviranjem, potencijal elektrode približava se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Time započinje elektrodni proces oksidacije reduciranog oblika (R) redoks-sustava koji je nastao procesom redukcije. Pojavljuje se anodna struja, tj. struja oksidacije. Struja ćelije tada je razlika katodne (pozitivne), tj. struje redukcije elektrodreduktanda (O) i anodne (negativne), tj. struje oksidacije elektrooksidanda (R). Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je katodne i anodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim pozitiviranjem opada struja redukcije i raste struja oksidacije. Struja ćelije postaje anodna. Pri određenom potencijalu anodna struja postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim pozitiviranjem elektrode struja oksidacije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na reduciranoj vrsti redoks-sustava (R). Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram. Visina strujnog odziva u voltametrij i cikličkoj voltametrij ovisi o koncentraciji elektrodreduktanda (O) u otopini (c_o), o broju razmijenjenih elektrona po čestici (z), o površini radne elektrode (A) i o čimbenicima što određuju brzinu difuzije odnosno koncentracijski gradijent, uz površinu elektrode, elektrodreduktanda (O) pri polaznom posmiku i elektrooksidanda (R) pri povratnom posmiku potencijala. [19]

Karakteristične veličine su potencijali katodnog i anodnog voltrometrijskog odziva ili vrha vala, ($E_{p,k}$ i $E_{p,a}$), visine katodnog i anodnog strujnog voltrometrijskog odziva ili vrha vala, ($j_{p,k}$ i $j_{p,a}$), te razlika potencijala strujnih odziva (ΔE_p), prikazani na Slici 12. Za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da koncentracije [O] i [R] slijede Nernstovu jednadžbu. Struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. To područje definira se potencijalom na kojem nema elektrodne reakcije. Pomakom potencijala do trenutka kada je elektroda dovoljno polarizirana da može doći do elektrodne reakcije vrste prisutne u otopini, struja počinje rasti, formira se anodni strujni vrh definiran gustoćom struje anodnog vrha, j_{pa} i zatim se smanjuje, uslijed promjena, odnosno smanjenja nagiba profila koncentracije elektroaktivne vrste u difuzijskom sloju, te brzina difuzije opada. Jednostavnije rečeno, iscrpljuje se otopina uz

površinu i daljnjim pomakom potencijala postupno se kontinuirano smanjuje struja odziva, te dobivamo voltametrijski odziv prikazan na Slici 12. [19]



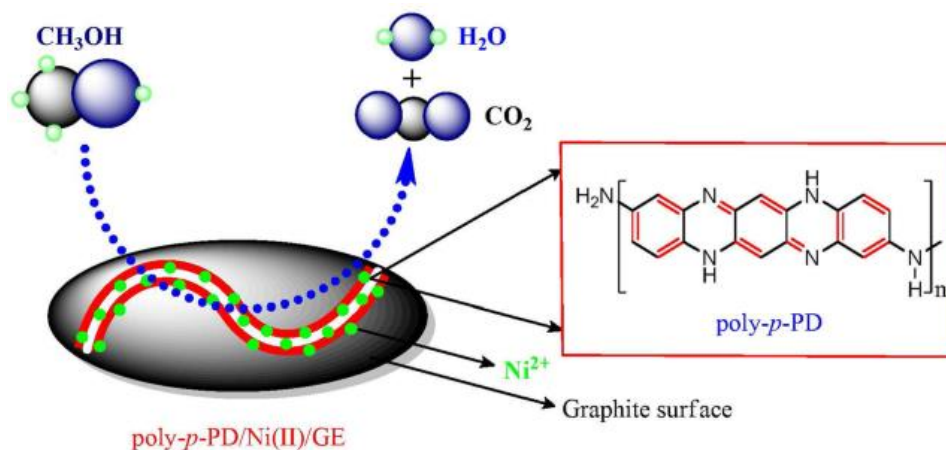
Slika 12. Reverzibilni ciklički voltamogram redoks para. Prikaz pobude (lijevo) i odziv (desno) elektrokemijskog sustava.

1.4. PRIMJENA KOORDINACIJSKIH KOMPLEKSA NIKLA

Kataliza je jedna od ključnih metodologija za razvoj održivih, učinkovitih i selektivnih reakcija. U tom smislu, kataliza na metalnim površinama se pokazala kao izvanredan alat za takve zahtjeve. Znatan iskorak u tom pogledu napravljen je dodavanjem liganada metalima, te je rezultat imao snažan utjecaj na značajke katalizatora. Stoga je dizajn novih liganada i proučavanje njihove koordinacijske veze s metalnim centrom od velike važnosti.

U novije vrijeme kompleksi nikla postali su atraktivni prekursori katalizatora za mnoge reakcije, odnosno za širok raspon oksidacijskih i redukcijskih reakcija, npr. ketona, aldehida, imina, olefina, alkina i ostalih ugljikovodika s izvrsnim prinosima i selektivnosti.[21]

Kao primjer jednostavne primjene niklovihi kompleksa možemo spomenuti oksidaciju metanola na površini modificiranoj niklovim kompleksom, *p*-nitroanilin/Ni(II), s mogućnošću primjene za gorive ćelije, kao izvora obnovljive energije. Na Slici 13 prikazana je elektrokemijska oksidacija metanola na takvoj modificiranoj površini. [22]



Slika 13. Oksidacija metanola na grafitnoj površini modificiranoj *p*-nitroanilin/Ni(II) kompleksom. [22]

Pregledom literature možemo istaknuti još neke vrlo interesantne primjere istraživanja i primjene niklovih kompleksa za senzorske svrhe, kao na primjer redukcija ugljikova(II) oksida na makrocikličkim nikal kompleksima [23], tetrasulfonirani Ni(II)-ftalocijanin za detekciju dušikova(II) oksida [24], nanonikal(II) oksidna matrica za neenzimatski amperometrijski senzor za glukozu [25], te mnogi drugi primjeri.

2. 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 dm³.

Otopina kalijeva nitrata

Otopina kalijevog nitrata je pripravljena otapanjem 10,11 g KNO₃ u 1 dm³ 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

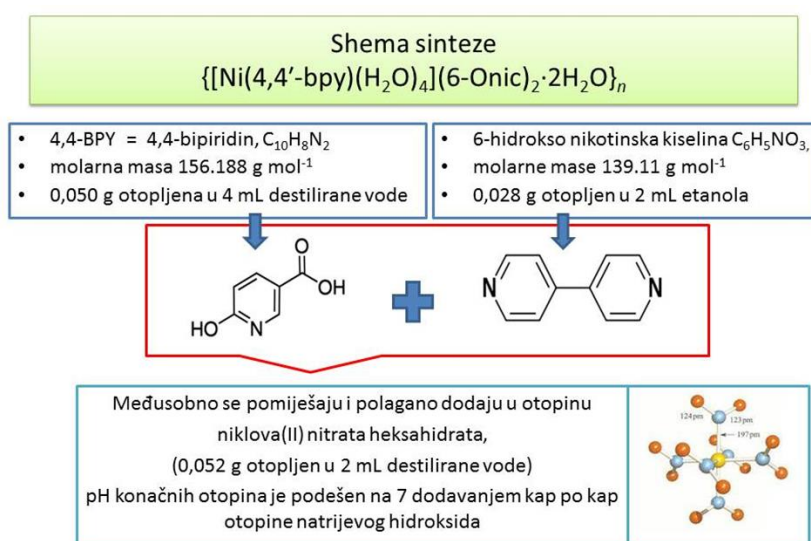
Kalijev heksacijanoferat(III) heksahidrat (K₃(Fe(CN)₆)×6H₂O), kruti

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

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

2.2. Sinteza koordinacijskog spoja

6-hidroksnikotinska 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 niklov(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 niklovih(II) iona uz miješanje. pH konačne otopine je podešen na 7 dodavanjem otopine natrijevog hidroksida kap po kap. Koraci pripreme reakcijske smjese su dati na Shemi 1.



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°C i zatim su ostavljene da se polako ohlade na sobnu temperaturu tijekom 24 sata. Dobiven je zeleno-sivi talog, 0,0231 g, sakupljen filtracijom, ispran vodom i osušen u eksikatoru preko CaCl_2 . Bistra otopina, preostala nakon filtracije, ostavljena je da polagano isparava na sobnoj temperaturi sve dok nisu dobiveni zeleni kristali, pogodni za spektroskopska mjerenja. Bilo je potrebno otprilike tri dana za kristalizaciju. Koraci hidrotermalne sinteze i kristalizacije su dati na Shemi 2. Dobiveni kristali su snimljeni svjetlosnim mikroskopom, te dani na Slici 14.

SOLVOTERMALNA METODA

u autoklavus teflonskim reaktorom 72 sata na 130C
zatim ostavljeni da se polako hlade na sobnu temperaturu tijekom 24ata



Nakon autoklava dobiveni produkti su filtrirani

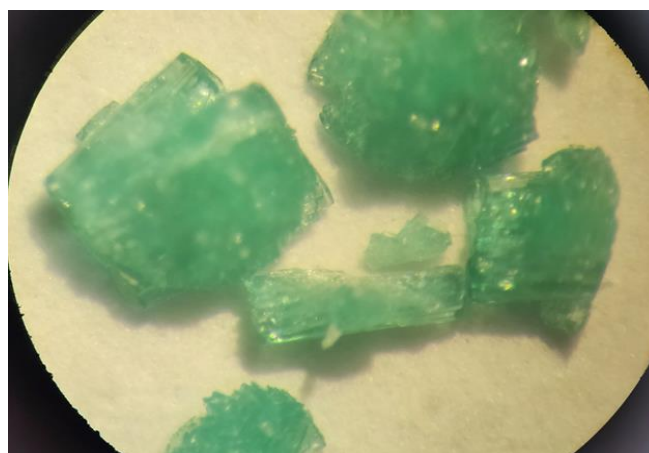


Kristalizacija iz bistrre matičnice nakon sedam dana daje zeleno - plave
kristale $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$



Shema 2. Drugi dio sinteze – Solvotermalni postupak i produkt

Dobivena masa vagana nakon sušenja produkta iznosila je 0,059g, što predstavlja iskorištenje od 49%.



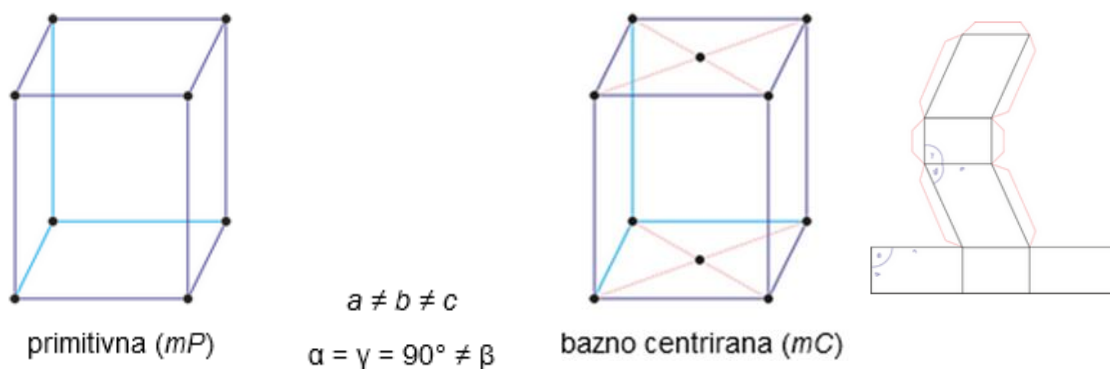
Slika 14. Kristali Ni(II) koordinacijskog kompleksa snimljeni svjetlosnim mikroskopom.

Dobiveni kompleks je karakteriziran XRD tehnikom [26], te mu je određena struktura. Prema dobivenim podacima izvedeni su zaključci prikazani u Tablici 2. Određeni su parametri kristalne rešetke, a dodatno je provjeren i sastav kompleksa elementnom analizom, koji je potvrdio usklađenost eksperimentalnih i teorijskih podataka. Eksperimentalna procedura sinteze ponovljena je nekoliko puta, te je svaki put rezultirala istim produktom. Istovjetnost produkta je potvrđena FT-IR spektroskopijom.

Tablica 2. Osnovni podaci o dobivenom kompleksu.

Koordinacijski kompleks	$\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
Kation	$[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ tetraakvabipiridin kobaltov(II) kation
Anion	$[6\text{-Onic}]^-$ 6-oksonikotinatni anion
Formula	$[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NiN}_2\text{O}_4](\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Molarna masa	599,19g mol ⁻¹
Kristalni sustav	monoklinski kristalni sustav
Prostorna grupa	<i>C2/c</i> prostorna grupa (označava se sa C)
Analitički podaci za kompleks dobiveni iz empirijske formule kompleksa	Ni 9,83% C 44,07% H 4,71% N 9,33% O 32,04%
C₂₂H₂₈NiN₄O₁₂	

Kristalni sustavi prirodni su koordinatni sustavi kojima se opisuje simetrija kristala, morfologija i kristalna struktura. Svi oblici kristala svrstani su u jednu od šest koordinatnih sustava; kubični, heksagonski, tetragonski, trigonski, ortorombski, monoklinski i trikliniski. Monoklinski kristalni sustav (Slika 15) ima tri kristalografske osi (označene slovima a, b i c) različite duljine. Bridovi uzduž jedne osi nisu okomiti s ravninom koju čine druge dvije osi. One označene slovima a i c stoje uspravno i sijeku se pod kutem manjim od 90° dok se treća os b siječe pod pravim kutom druge dvije osi. [26,27]

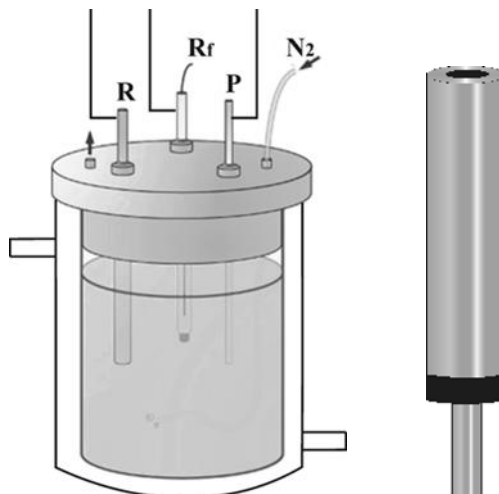


Slika 15. Grafički prikaz osi monoklinskog kristalnog sustava

2.3. Elektrokemijska mjerenja

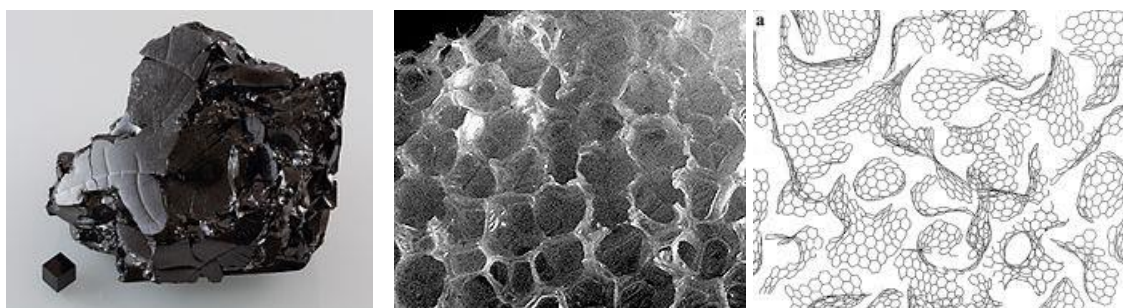
2.3.1. Elektrokemijska ćelija

Za sva elektrokemijska i impedancijska mjerenja korištena je troelektrodna ćelija dana na slici 16. Elektrokemijska ćelija dvostrukih stijenki volumena 50 cm³ prikazana lijevo na slici 16:



Slika 16. Shema aparature za elektrokemijska mjerenja. R – radna elektroda, R_f – referentna elektroda, P – protuelektroda. Tijelo radne elektrode

Radna elektroda izrađena je od staklastog ugljika. Staklasti ugljik je negrafitirajući ugljik (ni pri kojoj temperaturi ne transformira se u grafit) koji objedinjuje staklasta i keramička svojstva sa svojstvima grafita. Odlikuje se iznimnom tvrdoćom, velikom vodljivošću i otpornošću na visoke temperature kao i na kemikalije. Zbog mogućih hibridizacija jednostruke veze C-C (sp, sp², sp³) staklasti ugljik formira cijeli niz različitih alotropskih modifikacija (Slika 17). [28,29]



Slika 17. Staklasti ugljik, termički sintetizirani GC i Harrisov model GC – sastoji se od ispremiješanih grafitnih i fullerenskih motiva. [30,31]

Elektrode od ove vrste ugljika su radi svojih izvanrednih svojstava najčešće korišten materijal za izradu senzora, biosenzora i kod ostalih elektrokemijskih istraživanja. 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 $0,283 \text{ cm}^2$, u kontaktu s elektrolitom. Električni kontakt elektrode s elementima strujnog kruga ostvaren je metalnim vodljivim materijalom. 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 polira 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.

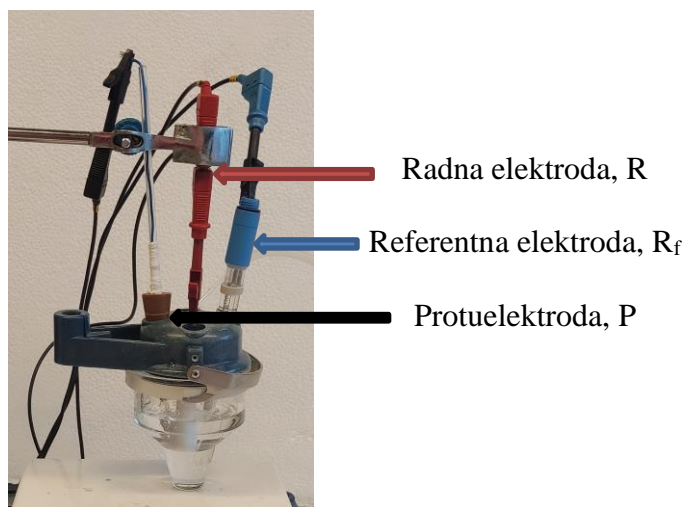
2 – Kemijski, ispiranjem u destiliranoj vodi, etilnom alkoholu i redestiliranoj vodi, a zatim sušenjem u struji dušika 5 minuta.

3 – Elektrokemijski, u svrhu čišćenja i aktiviranja površine, elektroda je podvrgnuta ciklizaciji (200 ciklusa) u području potencijala od $-1,0 \text{ mV}$ do $1,0 \text{ mV}$ u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ dušičnoj kiselini, uz predobradu 60 s na potencijalu $-1,2 \text{ V}$, a zatim 60 s na $1,5 \text{ V}$ u svrhu uklanjanja nečistoća. Prema nekim autorima na taj način se dobiva površina poboljšane elektrokemijske aktivnosti, bez promjena u izgledu površine i topografiji.

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.

U radu je korištena elektrokemijska ćelija dvostrukih stijenki volumena 50 cm³ prikazana na Slici 18. Prije svakog mjerenja ćeliju pripremamo na sljedeći način:

1. ispiranje 0,5 mol/dm³ 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.

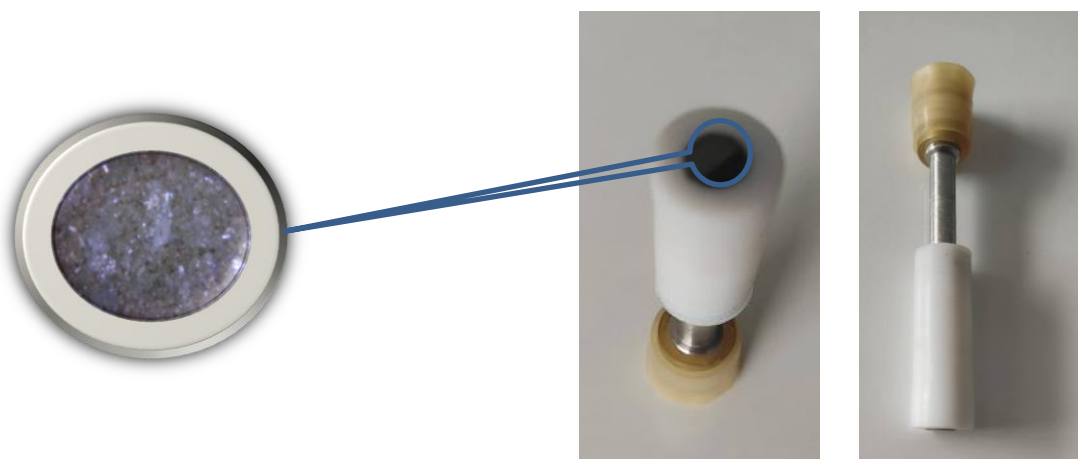


Slika 18. Troelektrodna ćelija za elektrokemijska mjerenja.

2.3.2. Priprema modificirane elektrode

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

Koordinacijski kompleks Ni(II) (10 mg) je otopljeni u 1 mL *N,N*-dimetilformamida (DMF), te je suspenzija tretirana u ultrazvučnoj kupelji Bandelin Sonorex 1 h kako bi se dobijla homogena suspenzija. Radna elektroda od staklastog ugljika (GC) (promjer elektrode je 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 na površini GC-a (Slika 19) . Ovaj postupak se ponavlja za svaki sloja modifikacije, kako bi se dobile višeslojne film-elektrode. Priređene su jednoslojne i višeslojne film-elektrode (1, 2, 5 i 10 slojeva).



Slika 19. Lijevo – Površina modificirane radne elektrode – 2 sloja Ni-BPY/6-Onic snimljena svjetlosnim mikroskopom; Desno GC elektroda.

2.4. METODE

2.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija s analizom energetske-disperzijske spektroskopije - SEM EDS analiza

Dobiveni kristali su vizualno karakterizirane pretražnom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (SEM) s analizom energetske-disperzijske spektroskopije (EDS). Analiza je napravljena pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (JEOL JSM - 7610F Plus) na 0,5 kV SEI (Slika 20).



Slika 20. SEM/EDS JEOL JSM - 7610F Plus.

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

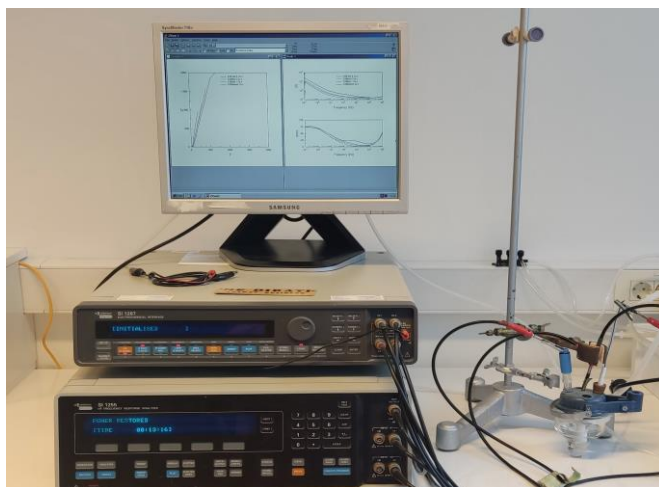
FT-IR spektri snimani su tako da se 1 mg kompleksa pomiješa s 200 mg KBr i formira pastila pomoću preše prikazane na Slici 21. Spektri su snimani pomoću Shimadzu IRAffinity-1 FT-IR spektrometra (Slika 21) u rasponu od 4000-400 cm^{-1} . Analiza IR spektra i interakcija ujedno je potvrdila istovjetnost dobivenih produkata, odnosno spektar je poslužio i kao potvrda ispravne eksperimentalne procedure.



Slika 21. Preša za pravljenje pastila i uređaj za FT-IR 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, prikazan na Slici 22 upravljanog osobnim računalom i računalnim programima 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 $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$. U EIS spektrima simbolima su predstavljeni eksperimentalni podaci, dok su modelirani podaci prikazani punim ili isprekidanim linijama.



Slika 22. 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) prikazan na Slici 23, koji je spojen na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie, Eco Utrecht, Nizozemska) i zabilježeni su u širem rasponu od -1,0 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.

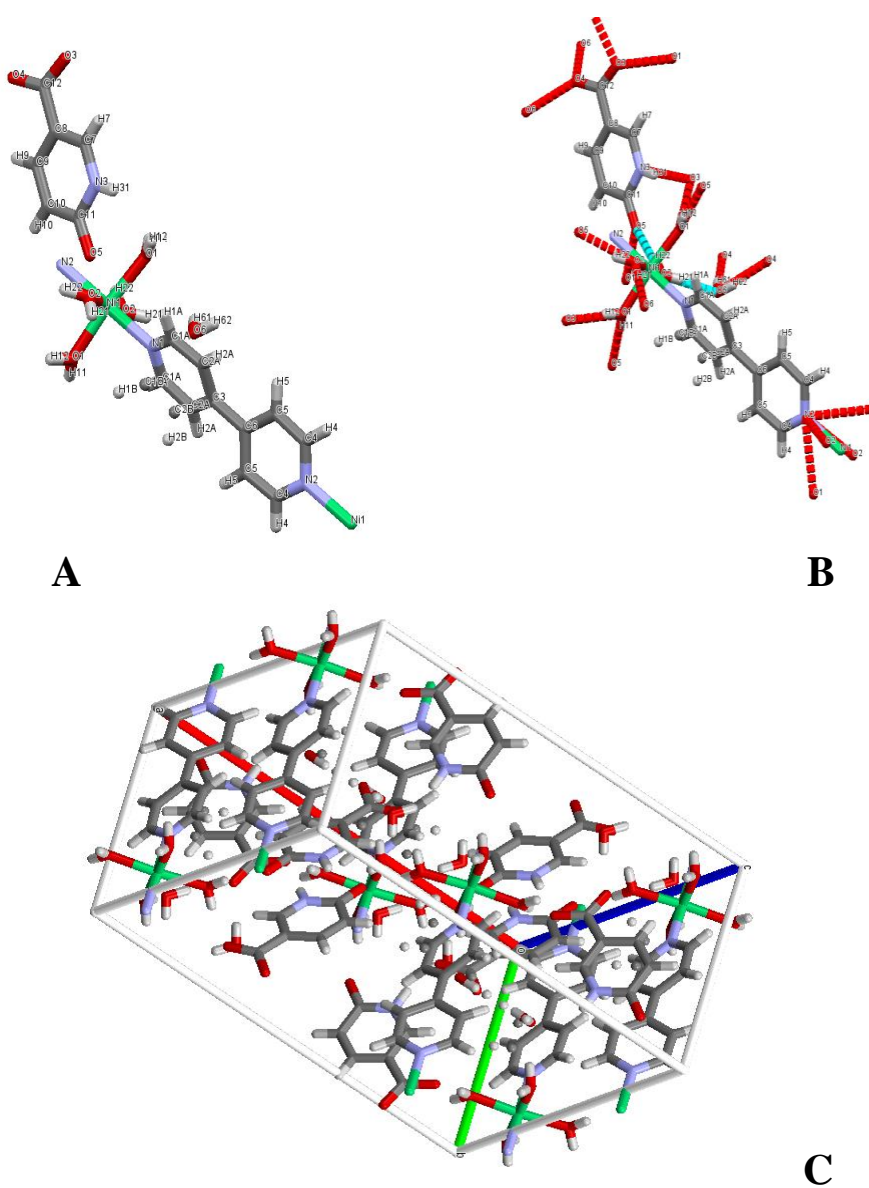


Slika 23. Uređaja za elektrokemijska mjerenja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

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

Na osnovu prethodnih zaključaka i zapažanja izvedenih pregledom literature prvi korak je bio precizno nacrtati strukturu dobivenog koordinacijskog kompleksa. Na Slici 24 prikazana je struktura $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. [26] Za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury CSD 3.8. Kristalni sustav u kojem kompleks kristalizira je monoklinski. Povezivanjem nikal – kisik, nikal – dušik i interakcijama među susjednim molekulama nastaju strukture u obliku ravnina, čineći 1D koordinacijski polimer.



Slika 24. Struktura $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. 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 $C2/c$.

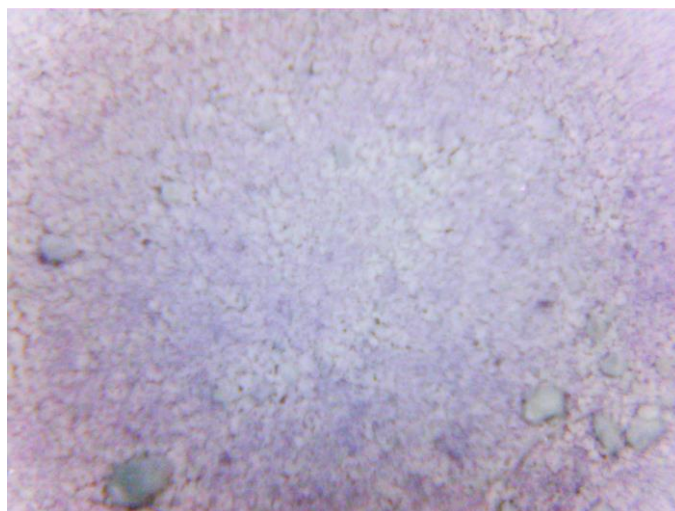
Softverom je utvrđena strukturna uređenost, jedinična ćelija kristala i analiza dobivenih rezultata je pokazala kako se ovaj koordinacijski polimer sastoji od beskonačnih jednodimenzionalnih (1D) polimernih lanaca kationa $\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\}_n$ i 6-oksonikotinat aniona te dodatno prisutnih molekula vode u prostornoj rešetci. [26] Kristali kojima je određena struktura čuvani su u zatvorenom i na tamnom mjestu.

3.2. Spektroskopske i mikroskopske analize

Uzorak, odnosno površina za karakterizaciju se posebno priprema za svaku pojedinu mikroskopsku i spektroskopsku analizu. Elektroda ili uzorak se uvijek priređuje neposredno prije provedenih mjerenja.

Za FT-IR spektroskopiju uzorak kompleksnog spoja se važe, i miješa s KBr u omjeru 1:200 te formira pastila za analizu.

Za impedancijska mjerenja se formiraju jednoslojne ili višeslojne film-elektrode na površini GC elektrode, kako je opisano u poglavlju 2.3.2. Neposredno prije provedenih impedancijskih mjerenja svjetlosnim mikroskopom snimljena je površina GC elektrode modificirane sa 2 sloja Ni(II) kompleksa. Kao što se može vidjeti površina elektrode je gotovo potpuno prekrivena kompleksom. Nehomogena površina može ukazati na odstupanja u elektrokemijskim mjerenjima. Tako su pripremljene sve elektrode za mjerenja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.



Slika 25. Površina modificirane radne elektrode – 2 sloja Ni-BPY/6-Onic snimljena svjetlosnim mikroskopom.

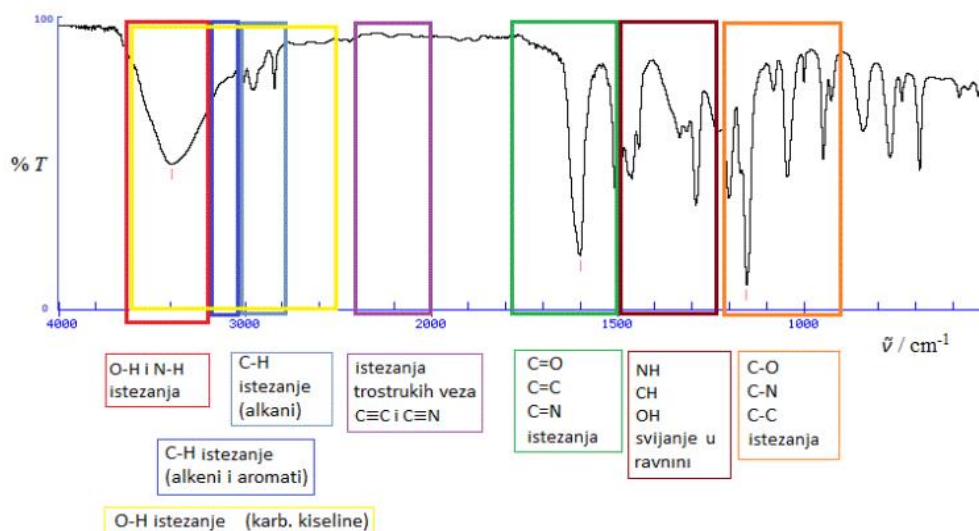
Za SEM/EDS analizu GC elektroda sa modificira s dva sloja sintetiziranog kompleksa, podvrgne cikličkoj voltametriji u osnovnom elektrolitu u širokom rasponu potencijala i osuši nakon mjerenja.

Svjetlosnim mikroskopom snimljena je površina GC elektrode modificirana sa 2 sloja kompleksa prije voltametrijskih mjerenja, koja je prikazana na slici 25.

3.2.1. FT-IR spektroskopija

Za pripremu čvrstih uzorka primjenjuje se KBr tehnika, koja 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 prozirnju tabletu sličnu kristalu, koja ima sposobnost uključivanja praha ispitivanog koordinacijskog kompleksa. KBr pastila priprema se miješanjem uzorka sa suhim kalijevim bromidom u omjeru 1:200 (1 mg uzorka : 200 mg KBr). KBr i uzorak se prije pripreme pastile suše. Smjesu je potrebno dobro pomiješati i usitniti u ahatnom tarioniku. Kako ne bi došlo do prevelikog rasipanja zračenja. Smjesa se zatim preša u tanku pastilu oblika valjka visine 1 mm i promjera 1 cm pomoću preše, odnosno pod tlakom. 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 pripreme krutih uzoraka najčešće koristi. Dio spektra između 4000 i 1400 cm^{-1} je područje funkcionalnih skupina u kojem se javljaju vrpce vibracija istezanja 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 vrpce koje se uglavnom teško pripisuju pojedinim funkcionalnim skupinama i većinom su posljedica sprežanja. Analiza IR spektra prilično je složen postupak i asignacija svih prisutnih vibracijskih vrpce često nije moguća. 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 26, te će nam taj prikaz pomoći u opisivanju veza u kompleksu. [32]



Slika 26. Područje karakterističnih vibracijskih vrpca u IR spektru. [32]

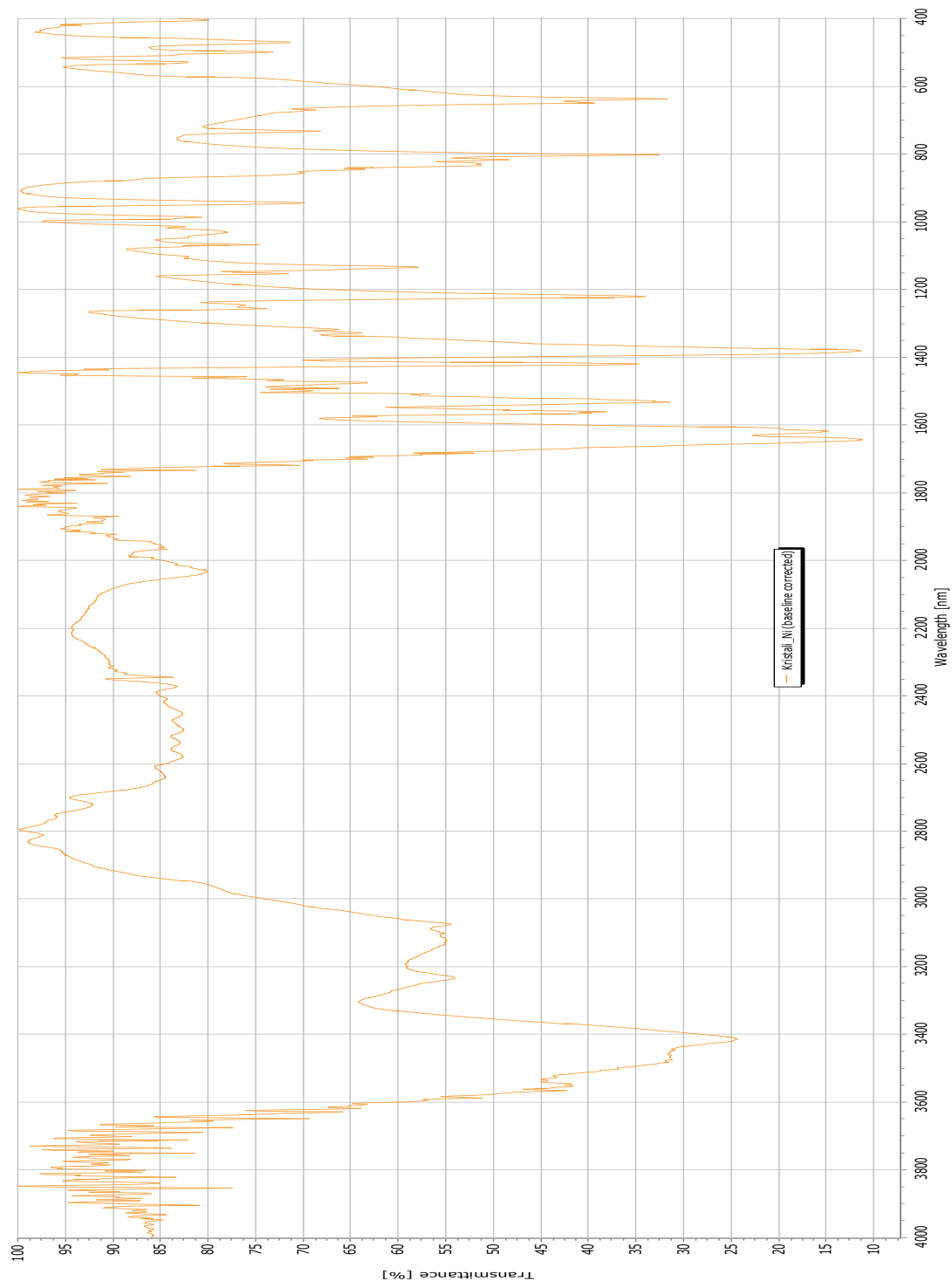
Osim nekoliko karakterističnih vrpca istezanja (Tablica 3), ovdje se uglavnom javljaju vrpce deformacijskih vibracija. U istim spojevima područje otiska prsta se potpuno podudara, te se metoda koristi za identifikaciju veza u nepoznatom uzorku.

Tablica 3. Karakteristične valne duljine funkcionalnih skupina vibracijskih vrpca u IR spektru. [33]

<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

Pripremljenoj pastili je snimljen FT-IR spektar te prikazan na slici 26.

Iz prikazanog spektra na slici 27, pomoću računalnog programa očitane su karakteristične vrpce prikazane u tablici 4. Usporedbom tabličnih karakterističnih vibracijskih vrpca, dobivenih vrijednosti i vrpca od reaktanata korištenih za sintezu, identificirali smo prisutne veze u koordinacijskom kompleksu.



Slika 27. IR spektar [$\{[\text{Ni}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](6\text{-Onic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$].

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

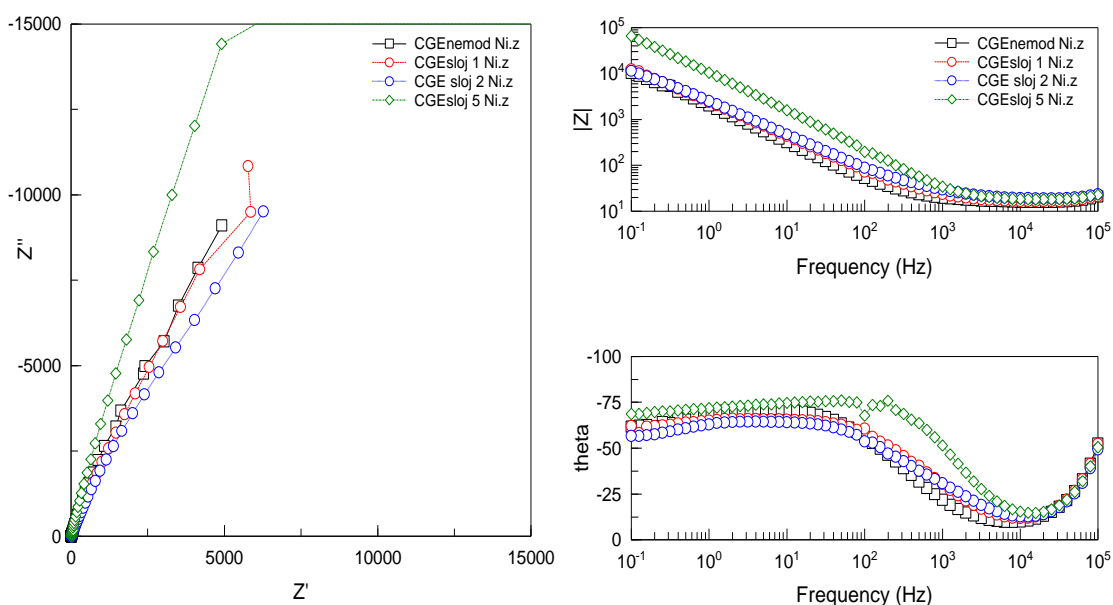
Valna duljina [nm]	Karakteristična veza - Vibracija
470	simetrična deformacija C-H izvan ravnine
636	
802	
944	simetrična deformacija, istežanje C-O, C-N i u ravnini
1220	C-OH istežanje (Ph-OH) istežanje
1382	simetrično C=O istežanje iz COO ⁻ skupine 1562 (m), 1530 (m), 1473 (w), 1422 (m), 1382 (m), [$\nu_s(\text{COO}^-)$]
1550	istežanje C-C veze aromatskog prstena
1643	istežanje C=O istežanje C=C i C=N veze aromatskog prstena
2033	asimetrično C=O istežanje iz COO ⁻ skupine karboksilne kiseline
2501	CO ₂ iz atmosfere
3076	asimetrično istežanje (ν_{as}) C-H, C-N C-O veze u aromatima
3233	(m) [$\nu(\text{O-H})$]
3414	
3854	

Usporedbom dobivenih podataka možemo potvrditi prisutnost svih karakterističnih skupina koje potječu iz koordinacijskog spoja nikla(II) s 4,4- bpiridinom i derivatom niktinske kiseline (6-hidroksiniktinska kiselina) [34,35]. Izostanak karakteristične vibracije (odnosno smanjenje intenziteta) N-H specifične za 4,4-bipiridin na 3005 i 2905 može sugerirati koordinacijsko vezivanje metala preko dušika u piridinu.

3.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije snimljeni su spektri nemodificirane, jednoslojne i višeslojne modificirane površine, na potencijalu otvorenogstrujnog kruha i prikazani su na slici 28. 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. Elektroda modificirana s deset slojeva kompleksa nije razmatrana elektrokemijskim mjerenjima radi nestabilnosti sloja, odnosno njegovog odvajanja s površine, uslijed slabe adhezije i težine sloja.

Iz Nyquistovog prikaza (Slika 28. - lijevo) uočavaju se linearni dijelovi s približno jednakim nagibom, za elektrode modificirane s jednim ili dva sloja, što ukazuje na difuzno kontrolirane elektrodne reakcije u međufaznom području elektrode. Elektroda modificirana s 5 slojeva Ni(II) kompleksa pokazuje nešto veći nagib, ali također s difuzijom kontroliranom reakcijom. Difuzija u međufaznom području je za tu elektrodu inhibirana uslijed formiranog nevodljivog, odnosno slabo vodljivog filma na površini. Ova pojava karakteristična je za inhibitore korozije. Iz dobivenih $\log|Z|$ vs. $\log f$ ovisnosti Bode prikaza, Slika 28 - desno vidi se da su vrijednosti impedancije kod najviših frekvencija uglavnom jednake i odgovaraju otporu elektrolita.



Slika 28. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara Ni(II) kompleksa (GC/Ni-BPY/6-Onic) snimljenih u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 na potencijalu otvorenog strujnog kruga tijekom njenog boravka u elektrolitu.

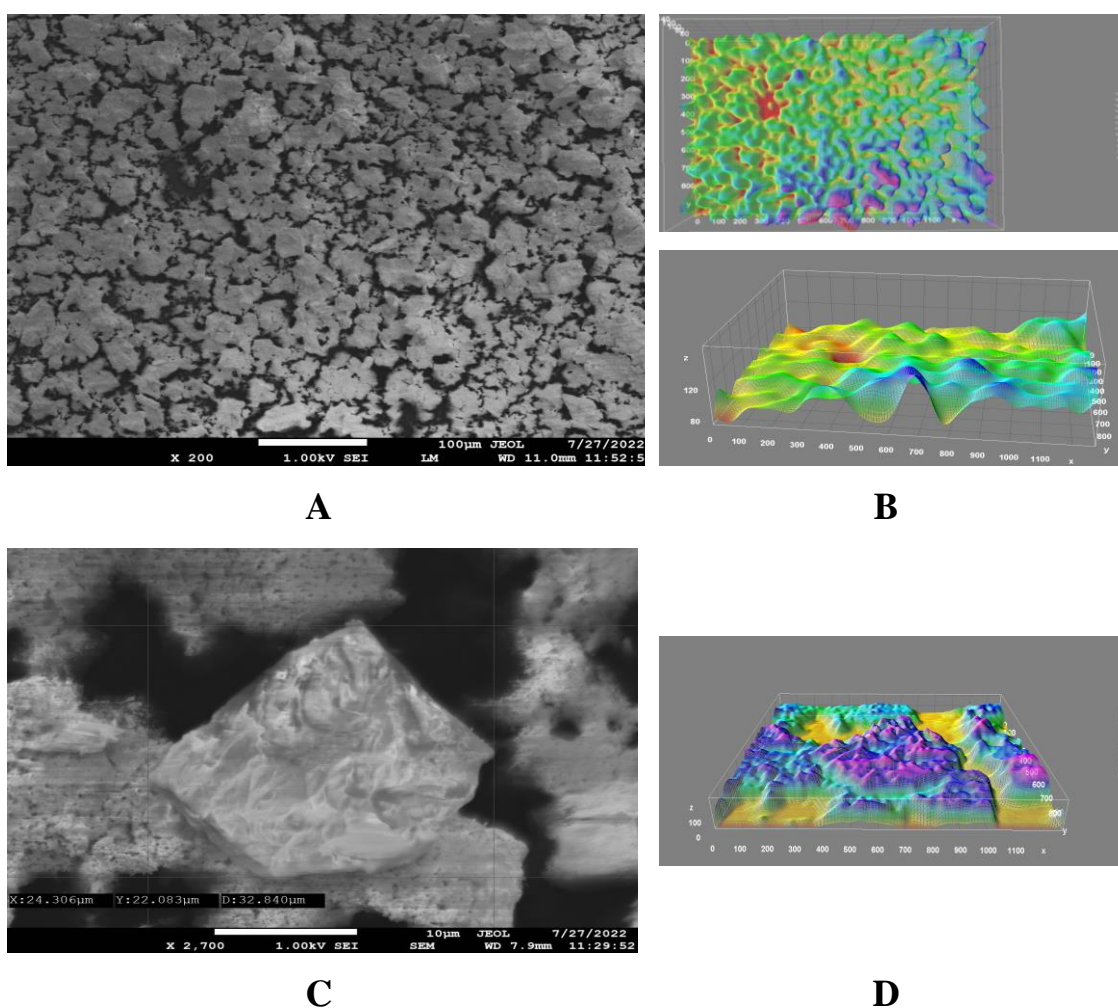
U Nyquistovom prikazu uočava se kako se polarizacijski otpor povećava povećanjem broja slojeva, osobito kod elektrode modificirane s 5 slojeva, što također sugerira stvaranje nevodljive barijere na površini, odnosno blokiranje površine. Sintetizirani kompleks ne pokazuje svojstva vodljivosti. Pripadajući model EEK i rezultati numeričke analize su dati u tablici 5.

Tablica 5. Numeričke vrijednosti parametara impedancije modificirane i nemodificirane elektrode u $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ otopini (1, 2 i 5 slojeva) snimljeni pri potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{ocp} .

${}^1R_{\text{el}} = 16.5 \Omega \text{ cm}^2$		$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$
GC	nemodificirana	9 589
GC /Ni-BPY/6-Onic	1 sloj	19 073
	2 sloja	20 768
	5 slojeva	1049

3.2.3. SEM/EDS analiza

Za SEM/EDS analizu elektroda sa modificira s dva sloja sintetiziranog kompleksa. Elektroda se uvijek priređuje neposredno prije provedenih mjerenja. Pripremljena elektroda (Slika 27) sa dva sloja kompleksa je dobro osušena. 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 . Tako priređena elektroda je zatim isprana destiliranom vodom i osušena, te je snimljena površina pomoću SEM uređaja s EDS detektorom. Slika 29 prikazuje površinu modificirane GC elektrode nakon ciklizacije.



Slika 29. SEM slike površine elektrode s 2 sloja kompleksa. (A) $\times 200$ i (C) $\times 2700$ povećanje. (B) i (D) Analiza slika pomoću ImageJ softvera.

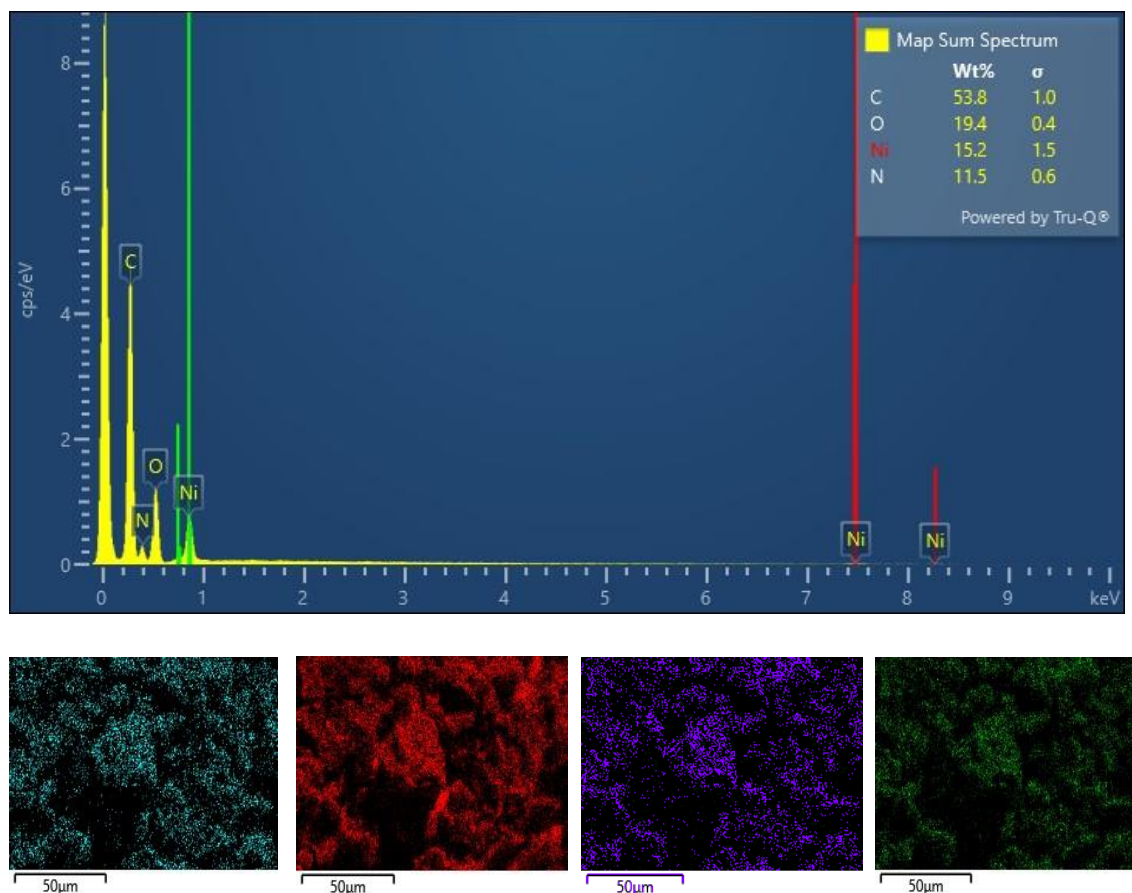
Nehomogenost površine i nejednoliki kristali na površini sugeriraju potrebu bolje homogenizacije suspenzije prije dispergiranja suspenzije na površinu GC. Vrijeme

ultrazvučne homogenizacije potrebno je produljiti, kako bi se izbjegla pojava aglomerata kristala kompleksa na površini.

SEM slika snimljena s uvećanjem $\times 200$ i $\times 2700$ 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 kao se ravnine ZY ili ZX. Obradom SEM slike s uvećanjem $\times 200$ je potvrđeno kako vrlo mali dio površine nije prekriven kompleksom (crvene zone), ako su nanosena 2 sloja suspenzije, dok je ostali dio površine jednoliko prekriven. Dobivena procjena prekrivenosti površine sugerira vrlo dobru adheziju na GC elektrodu.

Na SEM slici s uvećanjem $\times 2700$ izmjerene su sljedeće dimenzije kristala: X: 24,306 μm , Y: 22,083 μm D: 32,840 μm .

U nastavku istom uzorku snimljen je energetska-disperzijski spektar (EDS) (Slika 30). Energetski spektar slojeva pokazuje kako je vrlo mali dio površine GC materijal, odnosno neprekrivena elektroda od ugljika.



Slika 30. EDS analiza: Nikal - Ugljik – Dušik – Kisik.

EDS analiza dala je sljedeće rezultate: nikal 15,2%, ugljik 53,8%, dušik 11,5%, kisik 19,4%. Omjer između dva glavna elementa Ni:C je približno 1:3,5, što je znatno niže od teorijskog omjera ta dva elementa (1:4,5). Nadalje omjer C:O:N teorijski bi trebao biti 5:4:1, dok analiza nakon elektrokemijskih mjerenja ukazuje na znatan pad sadržaja kisika. Znatno manji udio kisika od teorijskog (treba ga biti približno tri puta više od nikla, odnosno 4 puta više od dušika) ukazuje na znatno smanjen udio vode u kompleksu koja je koordinacijski vezane ili vezana kao kristalna voda. Do promjene je moglo doći tijekom disperzije kompleksa u DMF-u. Dobiveni podaci ukazuju na stabilan kompleks na površini, na kojoj nije došlo do stvaranja hidroksida, oksida ili oksidhidroksida nikla.

Tablica 6. Usporedba teorijskih i dobivenih rezultata.

	Analitički podaci prema empirijskoj formuli	OMJERI teorijski	EDS analiza
Nikal	9,83%	2,1	15,2
Ugljik	44,07%	9,3	53,8
Kisik	32,04%	~7	19,4
Dušik	9,33%	2	11,5
Vodik	4,71%	1	--

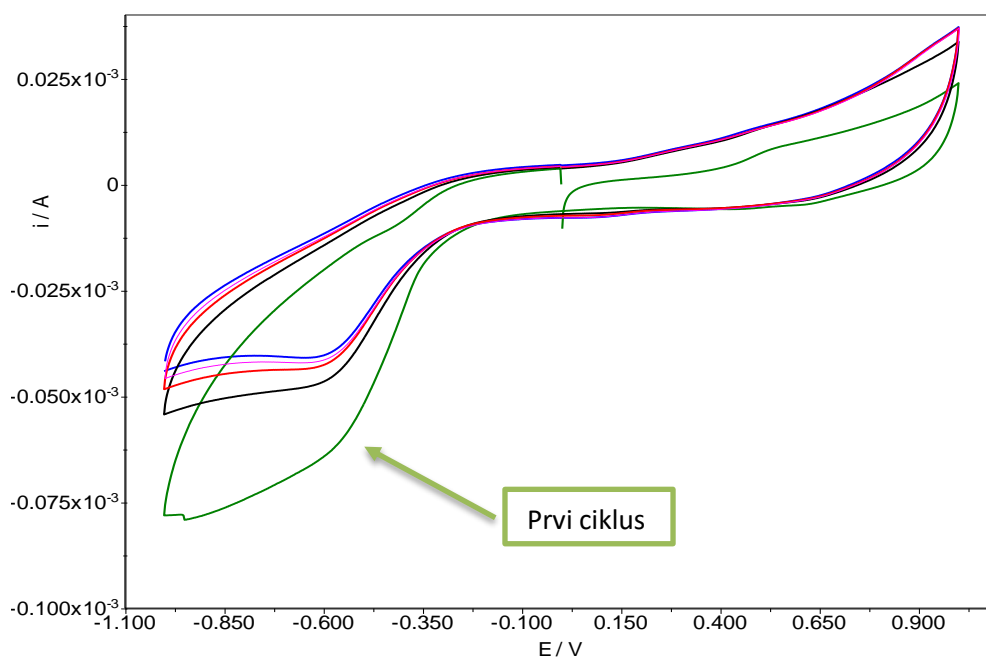
3.3. Voltametrijska mjerenja

Nemodificiranoj i modificiranim elektrodama snimljeni su ciklički voltamogrami u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 , te su prikazani redom na slikama od 31 do 40.

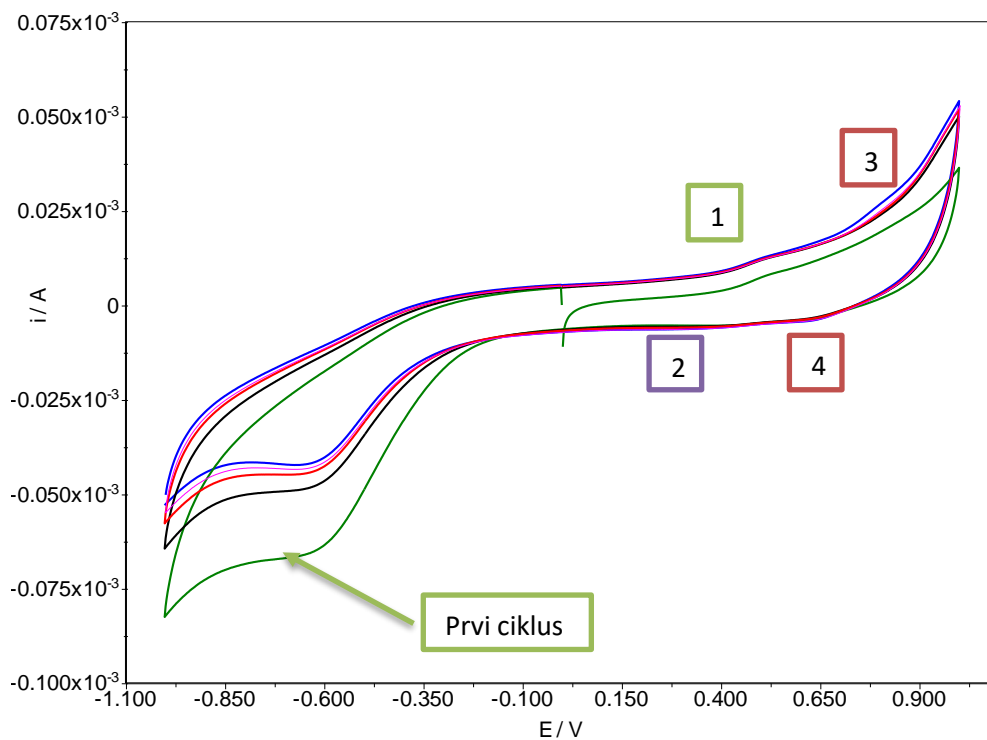
CV su snimljeni u širokom rasponu potencijala, kako bi se dobio uvid u ponašanje kompleksa. CV za sve elektrode modificirane s Ni-BPY/6-Onic, zabilježeni u otopini čistog elektrolita, otkrile su prisutnost manjeg vrha oksidacijske struje oko $+0,50 \text{ V}$ koji odgovara oksidaciji Ni(II) u Ni(III). U povratnom ciklusu zabilježena je pojava redukcijskog strujnog vrha na potencijalu oko $+0,15 \text{ V}$ koja ukazuje na reverzibilnu reakciju materijala elektrode prema Reakciji 1:



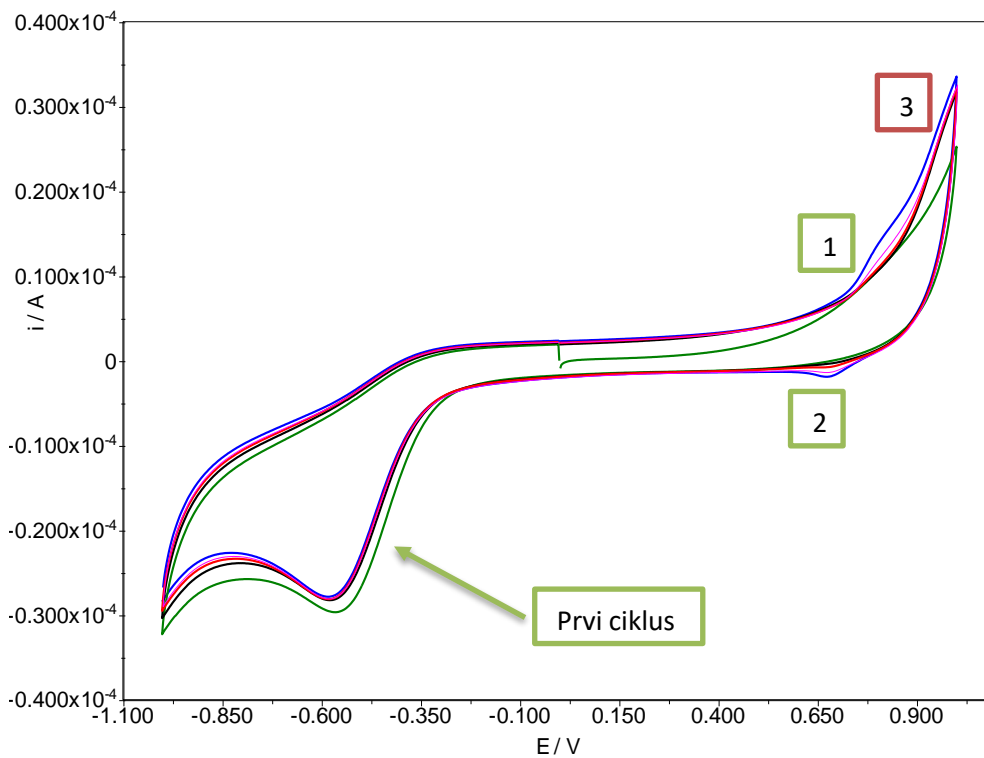
Na voltamogramima strujni vrhovi koji odgovaraju ovoj reakciji obilježeni su brojevima 1 i 2. Dodatni oksidacijski vrh ili bolje rečeno rast struje uslijed oksidacije primjećen je pri pozitivnijem potencijalu i može se opisati kao oksidacija/redukcija elektrodnog materijala, odnosno dijela elektrodnog materijala, a koji se javlja nakon prvog ciklusa. Ta reakcija je na voltamogramima obilježena brojevima 3 i 4. Do te reakcije najvjerojatnije dolazi uslijed razvijanja vodika, koji dovodi do raspada kompleksa. Djelomični raspad kompleksa je potvrđen i SEM/EDS analizom.



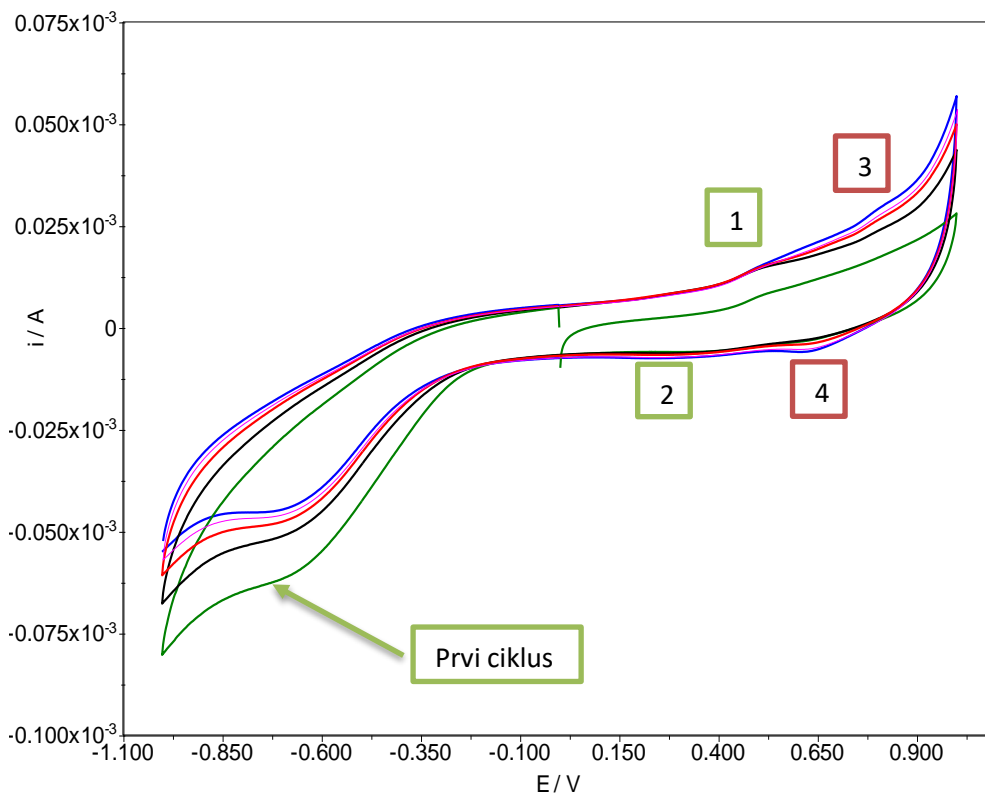
Slika 31. Nemodificirana elektroda u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 – 5 ciklusa s brzinom promjene potencijala 50 mV/s .



Slika 32. Elektroda modificirana jednim slojem Ni-BPY/6-Onic u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 – 5 ciklusa, s brzinom promjene potencijala 50 mV/s .



Slika 33. Elektroda modificirana s dva sloja Ni-BPY/6-Onic u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 – 5 ciklusa, s brzinom promjene potencijala 50 mV/s .

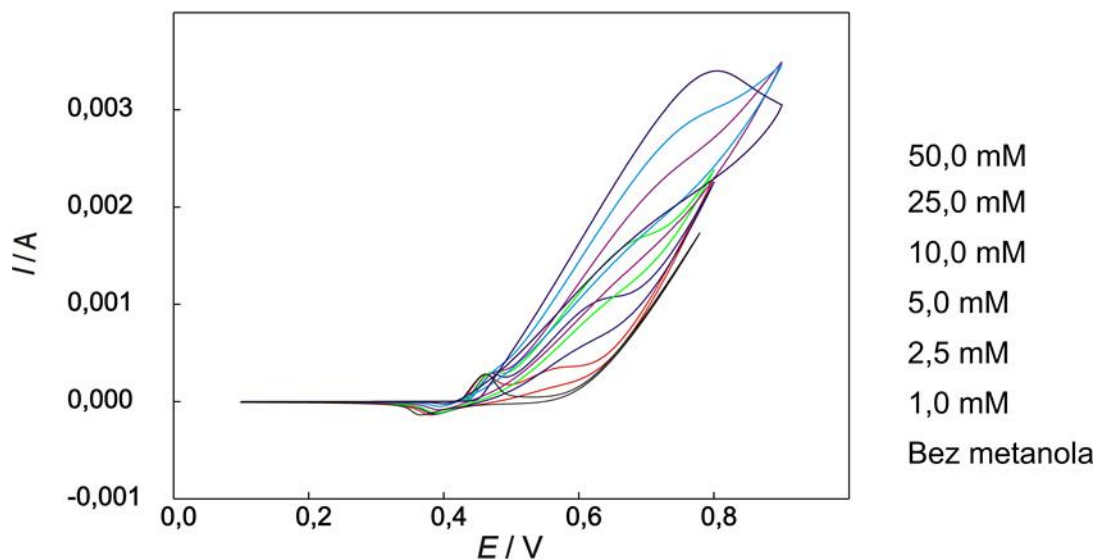


Slika 34. Elektroda modificirana s pet slojeva Ni-BPY/6-Onic u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 – 5 ciklusa, s brzinom promjene potencijala 50 mV/s .

Prije provjere potencijalne primjene Ni(II) kompleksa i usporedbom dobivenih rezultata svim navedenih tehnika izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Rezultati dobiveni za elektrodu modificiranu s deset slojeva Ni(II) kompleksa nisu razmatrani elektrokemijskim mjerenjima radi nestabilnosti sloja, odnosno njegovog odvajanja od površine, uslijed slabe adhezije i težine sloja.
2. Rezultati dobiveni za elektrodu modificiranu s pet slojeva Ni(II) kompleksa pokazuju vrlo visok otpor na osnovu EIS mjerenja, te se pretpostavlja kako će dodatno inhibirati reakciju prijenosa elektrona.
3. Modifikacija s dva sloja Ni(II) kompleksa pokazuje najveći stupanj prekrivenosti površine, te je ona odabrana kao najpogodnija za elektrokemijsku oksidaciju metanola.

Elektrokatalitičko djelovanje priređene elektrode naspram oksidacije metanola prikazano je na slici 35.

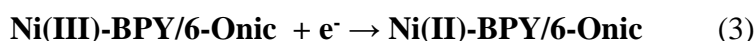


Slika 35. Ciklički voltamogram snimljen na Ni-BPY/6-Onic modificiranoj elektrodi (2 sloja) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KNO_3 uz dodatak metanola ($10 \mu\text{L}$, $20 \mu\text{L}$, $50 \mu\text{L}$ i $100 \mu\text{L}$) u užem području potencijala s brzinom promjene potencijala 50 mV/s .

Prvi preduvjet za odvijanje katalitičke reakcije je postojanje aktivnog centra i redoks para Ni(II)/Ni(III) na kojem se treba zasnivati mehanizam oksidacije metanola. U prvom koraku reakcije oksidacije metanola dolazi do oksidacije Ni^{2+} u Ni^{3+} unutar kompleksa prema reakciji (1). Ako je na elektrodnoj površini prisutan centar Ni(III), oksidacija metanola je olakšana i odvija se prema reakciji (2).



U povratnom ciklusu nadalje dolazi do redukcije prema reakciji (3).



Ciklički voltamogram pokazuje linearnu ovisnost struje oksidacije metanola i njegove koncentracije. Ni(II) kompleks pokazuje katalitičku aktivnost, budući je smanjen prenapon za reakciju oksidacije metanola. Na čistoj GC elektrodi do reakcije oksidacije u odabranom području potencijala i s odabranim elektrolitom nije došlo.

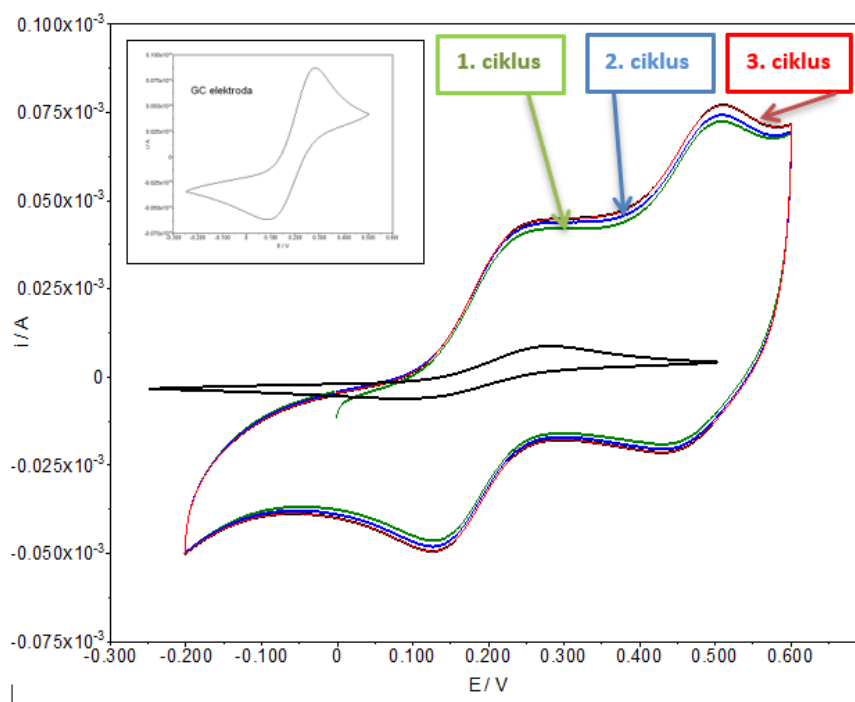
Pomak potencijala oksidacije ka pozitivnijim vrijednostima s porastom koncentracije ukazuje na promjene u kinetici reakcija, te zahtjeva dodatno proučavanje mehanizma oksidacije metanola. Ova promjena najvjerojatnije je posljedica adsorpcije produkata oksidacije metanola na površini.

Dodatno je istražena reakcija $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, takozvana fero/feri reakcija te je rezultat prikazan na slici 36. Potencijal oksidacije nemođificirane elektode za redoks reakciju (4) je 0,280 V te redukcije 0,080 V, što čini razliku od 0,200 V za danu reakciju. Na čistoj GC elektrodi elektrokemijska reakcija $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ je reverzibilna i može se prikazati na sljedeći način:



Ista reakcija na modificiranoj elektrodi sugerira olakšan prijelaz elektrona, što je vidljivo iz voltamograma. Potencijal oksidacije je 0,275 V te redukcije 0,130 V, što čini razliku od 0,145 V za istu reakciju na Ni-BPY/6-Onic modificiranoj elektrodi (2 sloja) u 0,1 mol dm^{-3} otopini KNO_3 .

Iz navedenog možemo zaključiti kako je redoks reakcija fero/feri olakšana na površini modificiranoj sintetiziranim kompleksom. Ni(II) spoj pokazuje elektokatalitička svojstva.



Slika 36. Ciklički voltamogram snimljen na nemođificiranoj elektrodi (crna) i Ni-BPY/6-Onic modificiranoj elektrodi (2 sloja; 3 ciklusa –zeleni-plavi-crveni voltamogram) u 0,1 mol dm^{-3} otopini KNO_3 uz dodatak $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

4. ZAKLJUČAK

Uvidom u literaturu došlo se do spoznaje o velikom potencijalu u primjeni Ni(II) kompleksa u katalitičke i senzorske svrhe. Ciljano je rađena sinteza s Ni(II) i odabranim ligandima. Nakon provedenih mjerenja i analize dobivenih rezultata možemo izvesti nekoliko zaključaka.

Koraci u sintezi Ni(II) kompleksa s 6-hidroksnikotinskom kiselinom i 4,4'-bipiridinom su provedeni točno i precizno, te ponovljeni više puta kako bi se potvrdila eksperimentalna procedura. Dobivena je 1D sol nikla(II) i 6-oksonikotinata, gdje je Ni(II) kationski koordinacijski centar okružen s 4,4'-bipiridinom kao premošćujućim ligandom u vrhovima oktaedra i 4 molekule vode u ekvatorijalnoj ravnini kompleksa. Sinteza sugerira važnost hidrotermalnog koraka za dobivanje koordinacijskih kompleksa uređene kristalne strukture.

FT-IR karakterizacija pokazuje formiranje stabilnih struktura i potvrđuje prisutnost svih veza važnih za ovaj kompleks. Kompleks je teško topljivih u vodi i organskim otapalima što osigurava stabilnost duži period.

EIS mjerenja pokazuju kako dobiveni produkt pokazuje svojstva slična inhibitorima korozije. Višeslojne modifikacije pokazuju iznimno veliki otpor prijelazu elektrona.

Novosintetizirani Ni(II) kompleks je elektroaktivna tvar s elektroaktivnim centrom, čija se svojstva mogu odrediti elektrokemijskim metodama. Elektrokemijska svojstva proizlaze iz posljedica prirode i redoks aktivnosti nikla. Elektrode od staklastog ugljika (GC) lako se modificiraju raspršivanjem suspenzije Ni(II) kompleksa na površinu, kako bi se dobio tanak sloj materijala, koji se nepovratno adsorbira i sprječava ponovno otapanje kompleksa tijekom voltametrijskih mjerenja. Zaključak je kako je metoda modificiranja i odabir GC elektrode za ovu vrstu mjerenja izvrstan. Dobiveni film relativno jednoliko je formiran na površini i pokazuje dobra svojstva adhezije. Prisutnost Ni-BPY/6-Onic pokazuje iznimnu katalitičku aktivnost prema metanolu radi prisutnog aktivnog redoks-para Ni(II)/Ni(III), što dovodi do porasta analitičkog signala. Anodne struje metanola na Ni-BPY/6-Onic rastu linearno s porastom koncentracije metanola. Dodatno optimiranje parametara za ove svrhe svakako je potrebno provesti u smislu odabira prikladnijeg elektrolita za dobivanje bolje osjetljivosti, točnosti i reproducibilnosti. Ovako pripremljena modificirana GC elektroda je inovativni

elektrokemijski senzor za određivanje metanola, koji u daljnjem radu zahtjeva optimiranje niza faktora za praktičnu primjenu.

Katalitička svojstva Ni(II) kompleksa u zadanim eksperimentalnim uvjetima pokazala su kako prisutni Ni(II)/Ni(III) centar znatno olakšava prijelaz elektrona i za fero/feri reakciju.

Iz svih provedenih voltametrijskih mjerenja možemo zaključiti kako je priređeni kompleks stabilan u danim uvjetima i pokazuje revrIBILNU reakciju Ni(II)/Ni(III) koja se odvija unutar kompleksa. Ovo zapažanje potvrđeno je SEM/EDS analizom.

Rad predstavlja inovaciju u području primjene koordinacijskih polimera u svrhu elektrokatalitičke oksidacije molekula i iona male mase.

5. LITERATURA

1. <https://www.refractorymetal.org/facts-about-nickel/> (13.9.2022.)
2. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija (II) dio, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1043-1045.
3. <http://www.supermetalind.com/top-6-types-bronze-alloys-used-metal-industry/> (13.9.2022.)
4. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Nikal> (13.9.2022.)
5. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, Inorganic Chemistry, Pearson Education Limited, Second edition, England, 2005., str.667-668; 675
6. Y.A. Rasyda, S.B. Rahardjo, and F. Nurdiyah, Synthesis and Characterization Complex Nickel(II) with Diphenylamine. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019, 578, 012008. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/578/1/012008>
7. R. Vajtai Single-walled Carbon Nanotubes, Vol. 4 (S. Nanot, N.A. Thompson, J. Kim, X. Wang, W.D. Rice, E.H. Hároz, Y. Ganesan, C.L. Pint, J. Kono), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, 106-135.
8. <https://cpb-us-e1.wpmucdn.com/blogs.rice.edu/dist/b/4120/files/2015/05/Seb-Book2013.pdf>
9. S.R. Collinson and M. Schröder Nickel: Inorganic & Coordination Chemistry, (John Wiley & Sons), University of Nottingham, Nottingham, 2011.
10. https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_bis%28dimethylglyoximate%29 (13.9.2022.)
11. I. Škorić, Molekulska spektroskopija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016.
12. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=spektar+elektromagnetskog+zra%C4%8Denja> (13.9.2022.)
13. <https://www.laboratuar.com/hr/testler/elektrik-elektronik-testleri/sem-eds-testleri/>(13.9.2022.)
14. <https://www.laboratuar.com/hr/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>(13.9.2022.)
15. E. Barsoukov, J. R. Macdonald (ur.), Impedance Spectroscopy, J. Wiley & Sons, New York, 2005
16. Bahadır, E.B.; Sezgintürk, M.K. A review on impedimetric biosensors. Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 2016, 44, 248–262.
17. Benavente, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Electrical and Structural Characterizations of Membranes in Contact with Electrolyte Solutions. In

- Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics; Méndez-Vilas, A., Ed.; Elsevier Science Ltd.: Oxford, UK, 2005; 463–471
18. Lvovich, V.F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Applications to Sensors and Diagnostics. In Encyclopedia of Applied Electrochemistry; Kreysa, G., Ota, K.-i., Savinell, R.F., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2014; 485–507.
 19. Komorsky-Lovrić, Šebojka; Lovrić, Milivoj; Voltometrija Institut: ZIMO, 2007
 20. I. Piljac. Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media print, Zagreb, 2010.
 21. A.M. Pisoschi, C. Cimpeanu, G. Predoi. Electrochemical Methods for Total Antioxidant Capacity and its Main Contributors Determination: A review Open Chem. 2015. 13, 824-856.
 22. Frank Czerny , Peter Döhlert, Maik Weidauer, Elisabeth Irran, Stephan Enthaler , Inorganica Chimica Acta 425 (2015) 118–123.
 23. Abd-Elsabour, M., Alhamzani, A.G. & Abou-Krishna, M.M. Fabrication of novel nickel-modified electrodes and their application for methanol oxidation in fuel cell. Ionics 28, (2022) 1915.–1925.. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04447-0>
 24. B.J. Fisher, R. Eisenberg, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 7361–7363. <https://doi.org/10.1021/ja00544a035>
 25. P. Maxime, L. Hervé, B. Fethi, Improvement in the performance of a nickel complex–based electrochemical sensor for the detection of nitric oxide in solution, Sensors and Actuators B: Chemical, 56 (1999) 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00027-1)
 26. Y. Mu, D. Jia, Y. He, Y. Miao, Ha-L. Wu, Nano nickel oxide modified non–enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential, Biosens Bioelectron, 26 (2011) 2948–2952. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.11.042>.
 27. Škugor Rončević, I.; Vladislavić, N.; Chatterjee, N.; Sokol, V.; Oliver C.L., Kukovec, B.-M. 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>
 28. <https://www.periodni.com/hr/kristalni-sustavi-i-bravaisove-resetke.html> (13.9.2022.)

29. I. Malenica, Nove elektrokemijske metode za određivanje ropinirola 2012, 56, Zagreb, 5 – 12.
30. <https://de.wikipedia.org/wiki/Glaskohlenstoff> (13.9.2022.)
31. Vuk Uskoković, A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications, Carbon Trends, Volume 5, 2021, 100116, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100116>.
32. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:241860>
33. <https://chemistryscore.com/how-to-interpret-ir-spectra/>
34. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_59-67-6_IR2.htm(12.9.2022.)
35. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_553-26-4_IR1.htm(12.9.2022.)