

Kompleksi kobalta (II) s 4-hidroksi-kinolin-2 karboksilnom kiselinom

Tupek Tičinović, Lidija

Master's thesis / Diplomski rad

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:862136>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-04**

Repository / Repozitorij:

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



ZAHVALA

- ❖ Velika hvala mojim roditeljima koji su uvijek vjerovali u mene i moj uspjeh i kad ni sama nisam. Hvala vam na bezgraničnoj ljubavi i strpljenju.
- ❖ Hvala mom suprugu, bez čije podrške i ljubavi nijedan moj uspjeh, pa tako ni ovaj, ne bi bio moguć, ni potpun. Hvala i njegovim roditeljima na brojnim satima čuvanja djeteta, jer je mama morala učiti.
- ❖ Hvala prof. dr. sc. Zori Popović i asistentu Borisu Kukovcu na predanoj pomoći tijekom izrade i pisanja diplomskog rada.
- ❖ Hvala mentoru doc. dr. sc. Berislavu Markoviću, koga iznimno cijenim i kao stručnjaka i kao čovjeka. Hvala Vam što ste uvijek našli vremena i imali strpljenja za sva moja pitanja. Hvala i asistentu Tomislavu Baliću na svim sugestijama tijekom pisanja diplomskog rada.
- ❖ Hvala prof. dr. sc. Ivanu Vickoviću na svim savjetima i pomoći pri izradi diplomskog rada.
- ❖ Hvala svim dobrim ljudima u Osijeku, koji ste mi puno pomogli u završetku fakulteta. Po vašoj toplini i razumijevanju, Osijek će mi zauvijek ostati u lijepom sjećanju.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Lidija Tupek Tičinović

**KOMPLEKSI KOBALTA (II) S
4-HIDROKSI-KINOLIN-2-
KARBOKSILOM KISELINOM**

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

doc. dr. sc. Berislav Marković i prof. dr. sc. Zora Popović

Osijek, listopad 2013.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Diplomski rad

Odjel za kemiju

KOMPLEKSI KOBALTA (II) S 4-HIDROKSI-KINOLIN-2-KARBOKSILNOM KISELINOM

LIDIJA TUPEK TIČINOVIĆ

SAŽETAK RADA

Kompleksni spojevi prijelaznih metala, pa tako i kobalta, od iznimne su biološke važnosti. Mnogi enzimi u svojim aktivnim mjestima sadrže metalne ione i funkcije tih enzima mogu biti, djelomično ili potpuno, inhibirane djelovanjem organskih liganada.[8] U ovom diplomskom radu istražene su reakcije soli kobalta (II) s 4-hidroksi-kinolin-2-karboksilnom kiselinom. Cilj je bio pronaći optimalne uvjete pripreme kompleksa s obzirom na pH reakcijskog medija, vrstu otapala, te otkriti stehiometrijski omjer metala i liganda i na koji se način ligand veže na centralni metalni ion. Reakcije su izvedene u nekoliko otapala: vodi, etanolu, pirimidinu i DMF-u. Pripravljene su sljedeći spojevi: $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$ i $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$. Dobiveni spojevi identificirani su kemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom i termičkom analizom (TGA/DTA).

Ključne riječi: kobalt (II)/ 4-hidroksi-kinolin-2-karboksilna kiselina/ kristalna i molekulska struktura/ infracrvena spektroskopija/ termička analiza.

Rad sadrži: 64 stranice, 22 slike, 3 tablice, 18 literaturnih navoda, jezik je hrvatski

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za kemiju.

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Sumentor: prof. dr. sc. Zora Popović

Povjerenstvo za obranu: doc. dr. sc. Berislav Marković, prof. dr. sc. Zora Popović, prof. dr. sc. Ivan Vicković, prof. dr. sc. Milan Sak-Bosnar (zamjena)

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

Graduation Thesis

Department of Chemistry

COBALT (II) COMPLEXES WITH 4-HYDROXY-QUINOLIN-2-CARBOXYLIC ACID

LIDIJA TUPEK TIČINOVIĆ

ABSTRACT

Complexes with transition metals, including cobalt are very important in biochemistry. Large number of enzymes contain metal ion in their active site and function of those enzymes can be partially or entirely inhibited by organic ligands.[8] In this graduation thesis, the reactions of cobalt (II) salts with 4-hydroxy-quinolin-2-carboxylic acid were investigated. The goal was to find optimal conditions for preparing complexes, considering pH of reaction and type of solvent. It was important to discover stoichiometric ratio of metal and type of bonding between ligand and central metal ion. Reactions were carried out in water, ethanol, pyrimidine and DMF. Following compounds were isolated: $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$ and $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$. The complexes were characterized by chemical analysis, IR spectroscopy and thermal analysis (TGA/DTA).

Key words : cobalt (II)/ 4-hydroxy-quinolin-2-carboxylic acid / crystal and molecular structure/ IR spectroscopy/ thermal analysis.

The thesis includes: 64 pages, 22 figures, 3 tables, 18 references, language is Croatian.

The thesis is deposited in the Department of Chemistry library.

Supervisor: assist. prof. Berislav Marković, Ph.D.

Co-supervisor: prof. Zora Popović, Ph.D.

Defense Committee: assist. prof. Berislav Marković, Ph.D., prof. Zora Popović, Ph.D., prof. Ivan Vicković, Ph.D., prof. Milan Sak-Bosnar Ph.D.,

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1.SVRHA RADA	2
2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. TRIJADA ŽELJEZA.....	4
2.1.1. KOBALT	6
2.2. LIGAND	7
2.2.1. 4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA, C ₁₀ H ₇ NO ₃	8
2.2.2. KINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA, C ₁₀ H ₇ NO ₂ I NJENI KOMPLEKSI S IONIMA PRIJELAZNIH METALA (Fe, Zn, Mn).....	11
2.2.3. 4,8-DIHIDROKSI-KINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA, C ₁₀ O ₄ NH ₇ I NJENI SPOJEVI	16
2.3. METODE IDENTIFIKACIJE	19
2.3.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA.....	19
2.3.2. TERMIČKA ANALIZA.....	20
3.EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. REAKCIJE SOLI KOBALTA(II) S 4-HIDROSIKINOLIN- 2-KARBOKSILNOM KISELINOM U PRISUTNOSTI RAZLIČITIH OTAPALA (VODE, DIMETILFORMAMIDA I PIRIDINA).....	22
3.1.1. PRIPRAVA SPOJA Co[(C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O.....	22
3.1.2. PRIPRAVA SPOJA [Co(C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂ (DMF) ₂].....	22
3.1.3. PRIPRAVA SPOJA [Co(C ₁₀ H ₇ NO ₃) ₂ (py) ₂]	23
3.2. METODE IDENTIFIKACIJE PRIPREMLJENIH SPOJEVA	24
3.2.1. KOMPLEKSOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOBALTA	24
3.2.2. ODREĐIVANJE UGLJIK, VODIKA I DUŠIKA U SPOJEVIMA.....	24
3.2.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA.....	24
3.2.4. TERMOGRAVIMETRIJSKA I DIFERENCIJSKA TERMIČKA ANALIZA	24

4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. KARAKTERIZACIJA SPOJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, [diakva-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- <i>N:N',O:O'</i>)]kobalta(II)	26
4.2. KARAKTERIZACIJA SPOJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$, [bisdimetilformamido-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- <i>N:N',O:O'</i>)]kobalta(II).....	28
4.3. KARAKTERIZACIJA SPOJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$, [dipiridin-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- <i>N:N',O:O'</i>)]kobalta(II)	30
5. ZAKLJUČAK.....	32
6. METODIČKI DIO	34
6.1. UVOD.....	35
6.2. UVOD U NASTAVNU JEDINICU VODA.....	36
6.2.1. VODA	36
6.2.2. REAKCIJE S VODOM	37
6.3. PRIPREMA ZA IZVOĐENJE NASTAVNOG BLOK–SATA U 3. RAZREDU GIMNAZIJE	38
6.3.1. PLAN PLOČE: VODA I REAKCIJE S VODOM	41
6.3.2. POKUSI KOJI SU IZVEDENI NA SATU	42
6.3.3. ZADACI ZA PONAVLJANJE I PROVJERU ZNANJA	43
6.3.4. ZAKLJUČAK.....	44
7. LITERATURNI IZVORI.....	45
8. DODACI.....	47
8.1. KRATICE	48
8.2. INFRACRVENI SPEKTRI.....	49
8.3. TGA/DTA KRIVULJE.....	53
9. ŽIVOTOPIS.....	56

1. UVOD

1.1.SVRHA RADA

Kompleksni spojevi imaju veliku biološku važnost. Multifunkcionalni ligandi koji imaju neutralnu i anionsku donorsku skupinu pokazuju zanimljiva strukturna svojstva. Prisutnost različitih funkcionalnih skupina omogućuje raznovrsne načine koordinacije na metalne centre i nastajanje koordinacijskih polimera, čija svojstva omogućuju široku primjenu takvih kompleksa.

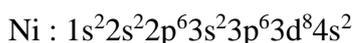
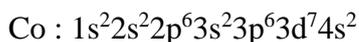
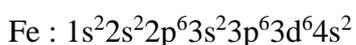
Kinurenska kiselina (4-hidroksi-2-kinolinkarboksilna kiselina) pokazuje biološku aktivnost, pa se ona očekuje i za njene spojeve s metalima. Jednako tako i kobalt ima važnu ulogu u biološkim procesima. Kobalt se u organizam unosi u obliku vitamina B₁₂, putem prehrane budući da se u ljudskom organizmu ne može sintetizirati. Kobalamin je sastavni dio koenzima vitamina B₁₂, a sadrži kobalt(III) kao metalni centar. Hrana koja sadrži najviše vitamina B₁₂ je: jetra, riba, sir i mlijeko. Kobalamin je tamno-crveni spoj, bez okusa i mirisa. Za razliku od drugih vitamina, kobalamin ima karakterističan način apsorpiranja u tijelu, a njegov deficit u organizmu uzrokuje čitav niz poremećaja poput: teške anemije, neuropsihijatrijskih poremećaja koji variraju od različitih poremećaja u radu živaca do poremećaja u pamćenju i mentalnoj sposobnosti, sve do pravih psihoza i paranoja.

U okviru ovog diplomskog rada istraživani su kompleksi dvovalentnog kobalta s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom. Na temelju analiza i usporedbe s literaturnim podacima pokušala se je pretpostaviti struktura dobivenih spojeva, način na koji se ligand veže na centralni metalni ion, te preko kojih donorskih atoma dolazi do koordinacije. Ostali korišteni ligandi su: voda, DMF i Py.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. TRIJADA ŽELJEZA

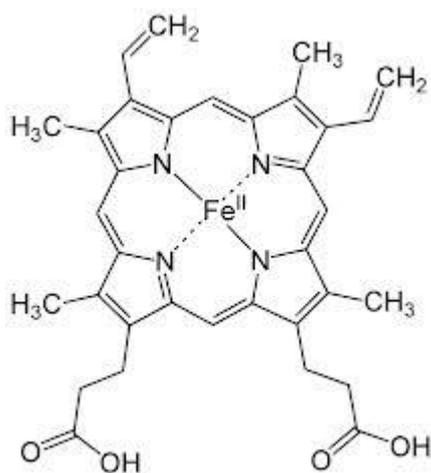
Trijadu željeza čine željezo, kobalt i nikal. Sličnost tih elemenata je velika budući da se u periodnom sustavu, nalaze u horizontalnom redu, ali zbog toga imaju različite elektronske konfiguracije :



S porastom broja elektrona u 3d orbitalama, linearno se smanjuje maksimalni stupanj oksidacije, tako da je maksimalni stupanj oksidacije željeza +6, kobalta +5 i nikla +4. Najčešći i najvažniji stupnjevi oksidacije za kobalt i željezo su +2 i +3, a za nikal +2. Primjera radi: kobaltov trovalentni ion tvori nevjerojatno velik broj kompleksnih spojeva - samo s amonijakom u kombinaciji s drugim ligandima, poznato ih je preko dvije tisuće. [12] Jedno od važnih svojstava ovih metala je izraženi feromagnetizam, dakle i nakon prestanka djelovanja magnetskog polja na njih, u njima je i dalje izražen magnetizam.

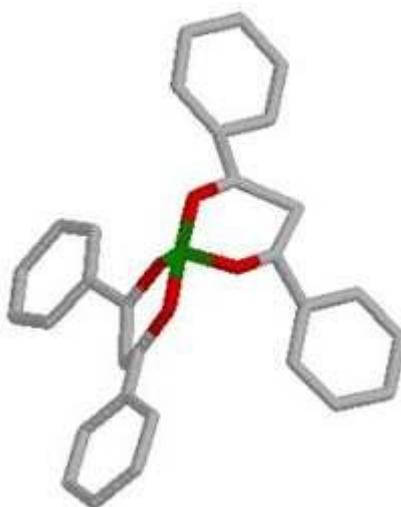
Sposobnost građenja kompleksa s ionima prelaznih elemenata objašnjava se postojanjem slobodnih orbitala (s,p,d), i mogućnošću različitog načina njihove hibridizacije. U vodenim otopinama je voda najčešći ligand u kompleksima prijelaznih elemenata, pa oni postoje kao akvakompleksi, npr. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. [13]

Kompleksi prijelaznih metala imaju značajnu ulogu u biokemijskim reakcijama. Oni su često dio samog aktivnog mjesta brojnih enzima i na taj način sudjeluju u mnogim važnim biološkim reakcijama. Dobar primjer takve uloge je prostetička grupa hem koja se sastoji od atoma željeza smještenog u centru velikog heterocikličnog organskog prstena porfirina. Zadaća hemoglobina je isporučivanje kisika tkivima, a to mu omogućuju specifični aminokiselinski ostaci smješteni u blizini hema. (slika 2.1.) [10]



Slika 2.1. Prostetička grupa hem

Nikal je također esencijalan za neke organizme i ima ulogu stimulacije metabolizma. Primjer kompleksnog spoja s niklom je: niklov (II)–dibenzoilmetanat. (slika 2.2.) Kod niklovog kompleksa najvjerojatnije nema koordinativno vezanih molekula vode, već se javlja veza između dva niklova iona pa je izgledno da se radi o polimernoj molekuli.



Slika 2.2. Prikaz molekule [Ni(DBM)₂·2H₂O]

(zeleno je Ni, crveno O, a sivo je kostur od ugljikovih atoma)

2.1.1. KOBALT

Kobalt je sjajan, plavkastobijel, vrlo tvrd, feromagnetičan metal koji ima dvije alotropske modifikacije. Do 417 °C postojana je beta-modifikacija guste heksagonske kristalne rešetke, a iznad te temperature stabilna je alfa-modifikacija kubične, plošno centrirane kristalne rešetke. Kompaktna forma kobalta na zraku stabilna je sve do 300 °C nakon čega počinje oksidirati. Ne reagira s vodom, reagira s ugljikom. Otapa se u razrijeđenoj sumpornoj, dušičnoj i klorovodičnoj kiselini. S aluminijem, kromom, titanijem, molibdenom, cirkonijem i drugim prijelaznim metalima tvori intermetalne spojeve. [13]

Kobalt je toksičan za čovjeka. Dugotrajno udisanje kobaltove prašine nadražuje dišne putove i može izazvati kronični bronhitis, a kobaltove soli mogu uzrokovati benignu dermatozu. Relativno se malo koristi u elementarnom stanju: najviše se upotrebljava za proizvodnju legura. Nove mogućnosti dobivanja kobalta u obliku finog praha povećavaju područja primjene samog kobalta: to su prvenstveno specijalni magnetski materijali te tvrde, vatrostalne i antikorozivne obloge.

Aktivator je mnogih enzima u živim organizmima, tako su mnoge deaminaze i liaze ovisne o koenzimu B₁₂, što je ujedno i jedna od najvažnijih bioloških uloga kobalta i njegovih spojeva.

Jedan od primjera kompleksnog spoja s kobaltom je bis (1,3-difenilpropan-1,3-dionato) kobaltov(II) dihidrat. Raspored donorskih atoma liganda i vode određen je oktedarskom strukturom, koja je karakteristična za dvovalentni kobalt. (slika 2.3.)



Slika 2.3. Prikaz molekule [$\text{Co}(\text{DBM})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]

(ljubičasto je Co, crveno O, bijelo H, sivo je kostur od ugljikovih atoma)

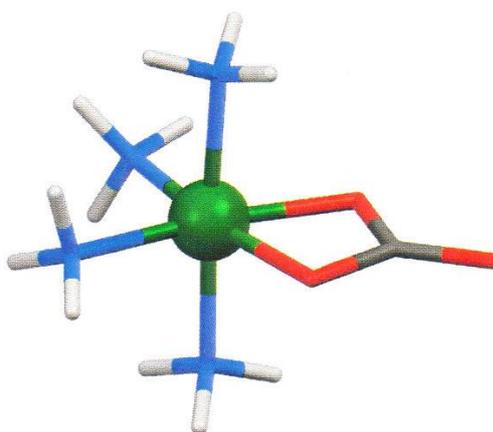
2.2. LIGAND

Ligand je ion ili molekula koji s centralnim metalnim ionom stvara kovalentnu vezu donirajući jedan ili više parova elektrona. Ti elektronski parovi ostaju podijeljeni između liganda i kationa.

Postoje anorganski i organski ligandi. Anorganski su naprimjer amonijak, voda i halogenidni ioni. Organski ligandi su organske molekule i ioni koji sadrže atome dušika, kisika, sumpora, fosfora i arsena. Svi oni sadrže nevezani elektronski par, kojim stvaraju vezu s centralnim metalnim ionom. Dok su anorganski ligandi najčešće monodentatni ligandi (imaju jedan donorski atom), organski ligandi mogu imati dva ili više donorskih atoma, pa tako razlikujemo bi-, tri-, tetra-, penta- i heksadentatne ligande. [14]

Ligandi koji posjeduju različite funkcionalne skupine imaju mogućnost različitih načina koordinacije na metalne centre, tvoreći tako zanimljive koordinacijske polimere.

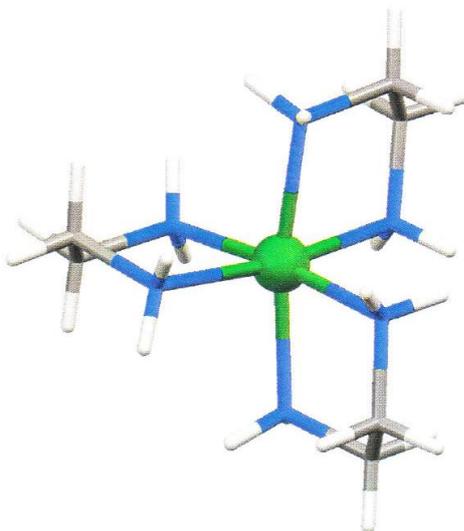
Postoji puno kompleksa s nekoliko različitih vrsta liganada, a jedan primjer je tetraaminkarbonatokobaltov(III) nitrat hemihidrat (slika 2.4.). U strukturi spoja kobaltov(III) ion je oktaedarski koordiniran s 4 molekule amonijaka i jednim kelatno vezanim karbonatnim ionom.



Slika 2.4. Prikaz molekule $[Co(CO_3)(NH_3)_4]NO_3 \cdot 1/2H_2O$

(zelenom bojom označen je Co, crvenom O, sivom C, plavom N, bijelom H)

Etilendiamin (en) je bidentatni ligand koji se s dva donorska atoma kelatno veže na centralni metalni ion poput kliješta raka pri čemu nastaje peteročlani prsten. Kompleksi s takvom vrstom liganda su termički stabilniji, a primjer takvog spoja je tris(etilendiamin)niklov(II) klorid dihidrat (slika2.5.) [14]



Slika 2.5. Prikaz molekule $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$

(zelenom bojom označen je Ni, plavom N, sivom C, bijelom H)

2.2.1. 4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA, $C_{10}H_7NO_3$

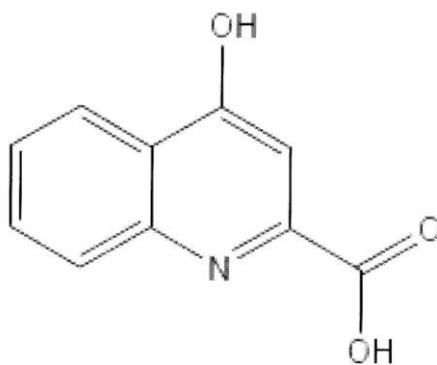
4-Hidroksi-kinolin-2-karboksilna kiselina (kinurenska kiselina), $C_{10}H_7NO_3$, je metabolit triptofana i kao takva igra značajnu ulogu u organizmu. (Slika 2.6.) Dokazano je da utječe na neuroaktivnost i pomaže u kontroli krvnog tlaka. Taj ligand pokazuje biološku aktivnost pa je ona očekivana i kod kompleksa koje tvori s metalima.

Molekule kinurenske kiseline (Slika 2.7.) su u krutini u obliku zwitteriona (dipolni ili dvojni ion), solvatizirani molekulama vode.

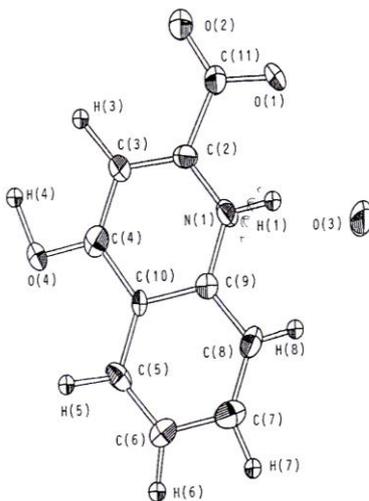
Kinurenska kiselina je multifunkcionalni ligand koji posjeduje neutralnu i anionsku donorsku skupinu. Karboksilna skupina je ionizirana, kao i dušikov atom, koji je protoniran. Kinolinski prsten i kisikov atom hidroksilne skupine su planarni s maksimalnim odstupanjem od 0.04 Å za C(3) atom. Karboksilna skupina je gotovo

koplanarna s kinolinskim prstenom. Kristalna struktura stabilizirana je intermolekularnim vodikovim vezama O-H...O i N-H...O. (Slika 2.8.)

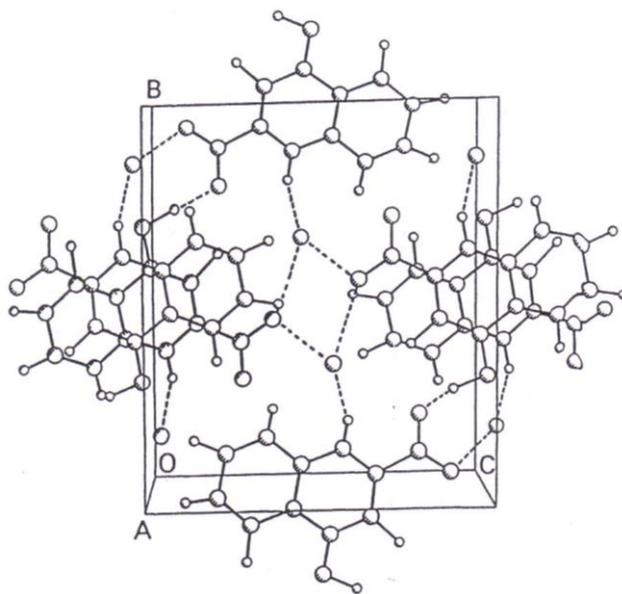
Teško je zadržati dobru kvalitetu kristala kinurenske kiseline. Mali, bezbojni kristali, pločastog oblika dobiveni su postepenim isparavanjem otprilike 95 % otopine etanola s kinurenskom kiselinom na sobnoj temperturi. Otopina treba imati pH oko 8, a to se postiže dodavanjem vodene otopine NH₄OH. [1]



Slika 2.6. 4-Hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina



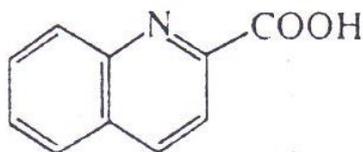
Slika 2.7. Molekulska struktura 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline



Slika 2.8. Prikaz pakiranja molekula 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline u kristalnom stanju s naglašenim vodikovim vezama

2.2.2. KINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA, $C_{10}H_7NO_2$ I NJENI KOMPLEKSI S IONIMA PRIJELAZNIH METALA (Fe, Zn, Mn)

Kinolin-2-karboksilna kiselina (kinaldinska kiselina), $C_{10}O_2NH_7$, također je poput 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline jedan od krajnjih produkata metabolizma triptofana. (Slika 2.9.) Može se i pretvoriti u 4-hidroksikinolin-2-karboksilnu kiselinu pomoću enzima kinaldin-4-monooksigenaze, čiju aktivnost pojačava prisutnost Fe(II) iona.

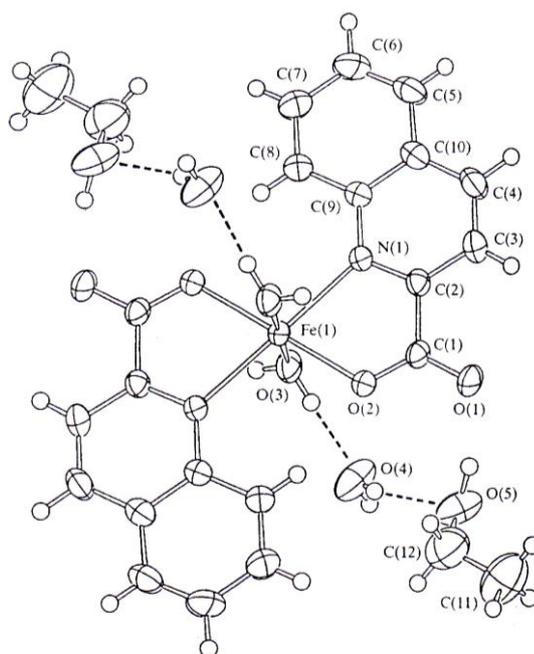


Slika 2.9. Kinolin-2-karboksilna kiselina

Bidentatni je ligand i stvara stabilne komplekse s ionima prijelaznih metala. Najčešće su to: Mn (II), Fe(II), Cu (II), Co(II) i Zn(II).

Pretvorba kinolin-2-karboksilne kiseline u kinurensku katalizirana je enzimom za kojeg je važna prisutnost iona Fe (II). Spoj kinolin-2-karboksilne kiseline i biološki važnog iona Fe(II) trans-diakvabis[(2-kinolinkarboksilato-*N,O*)]željezo(II) opisan je u literaturi. (Slika 2.10.) [2]

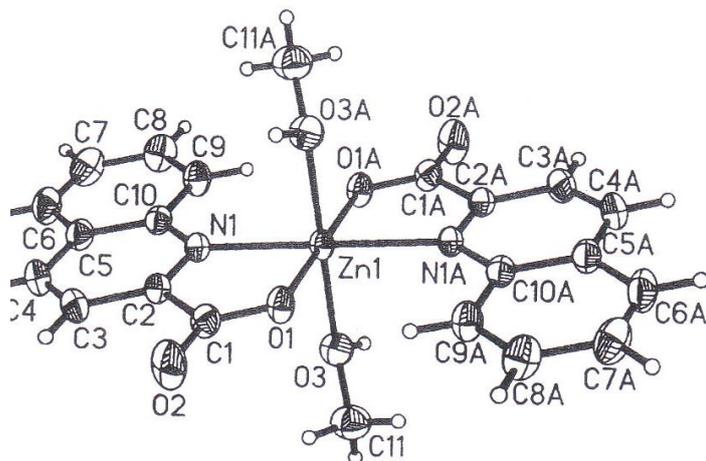
Tamno crveni kristali ovog spoja priređeni su iz smjese kinolin-2-karboksilne kiseline i željezovog(II) sulfata u molarnom omjeru 4:1 u otopini etanola na sobnoj temperaturi.



Slika 2.10. Molekulska struktura $[Fe(C_{10}H_6NO_2)_2(H_2O)_2] \cdot 2C_2H_6O \cdot 2H_2O$

Ion Fe (II) nalazi se na položaju centra inverzije, unutar deformirane oktaedarske simetrije. Koordiniran je s dva trans kinolinska atoma dušika i dva trans karboksilatna atoma kisika u ekvatorijalnoj ravnini te s dva kisikova atoma iz molekule vode u aksijalnom položaju.

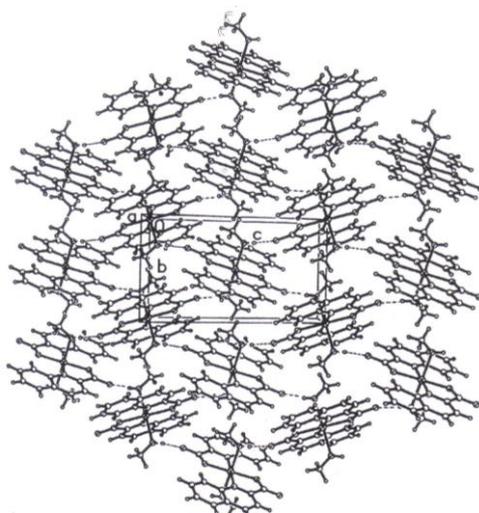
Kompleksni spojevi kinolin-2-karboksilne kiseline s Zn(II) ostvaruju različite koordinacije, ovisno o ostalim prisutnim ligandima. U literaturi nalazimo kompleks trans-bis(metanol-*O*)bis(2-kinolin-karboksilat-*N,O*)cink(II), koji je narušene oktaedarske simetrije, s dva 2-kinolin-karboksilatna aniona i dva metanolna liganda, svi u trans konformaciji, što je česta struktura za kelate kinolin-2-karboksilne kiseline s navedenim metalnim ionima. (Slika 2.11.) [3]



Slika 2.11. Molekulska struktura $[Zn(C_{10}H_6NO_2)_2(CH_3OH)_2]$

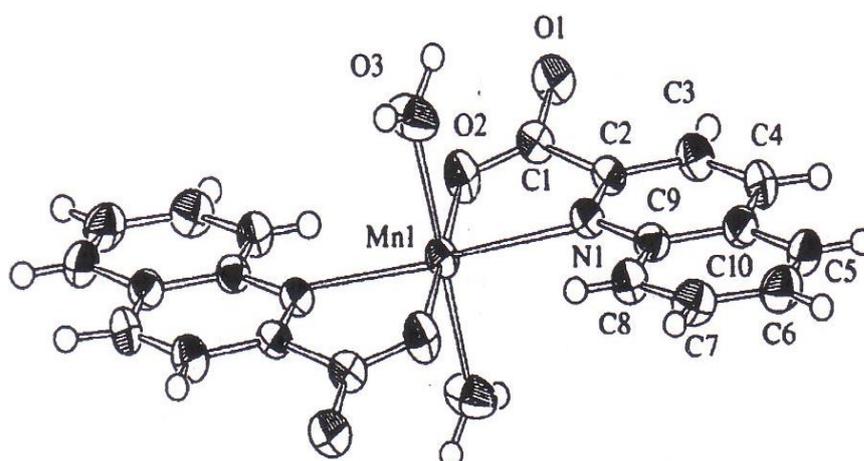
Strukturu kompleksa učvršćuju vodikove veze između molekula metanola i karboksilatnih grupa, tvoreći tako dvodimenziju mrežu. (Slika 2.12.)

Kristali ovog spoja kristaliziraju iz bezbojne otopine kinolin-2-karboksilne kiseline, MeOH, nekoliko kapi Et_3N i $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.



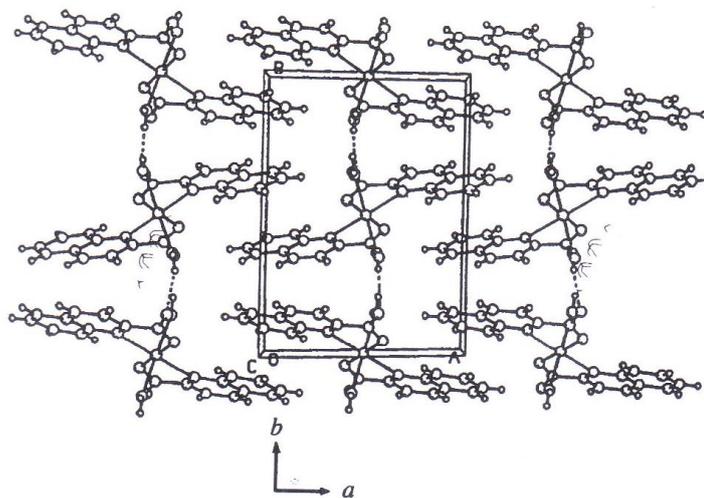
Slika 2.12. Prikaz pakiranja $[Zn(C_{10}H_6NO_2)_2(CH_3OH)_2]$ u kristalnom stanju s naglašenim vodikovim vezama

Jednako tako malo narušena oktaedarska simetrija karakteristična je i za kompleksne spojeve kinolin-2-karboksilne kiseline s Mn(II), koji je također biološki važan. U literaturi je proučen spoj [diakvabis(2-kinolinkarboksilato-*N,O*)]mangan(II). (Slika 2.13.). Dva kinolinkarboksilatna aniona su u *trans* položaju jedan prema drugome, formirajući tako ekvatorijalnu ravninu, a dvije molekule vode su smještene u aksijalnom položaju. [4]



Slika 2.13. Molekulska struktura $[Mn(C_{10}H_6NO_2)_2(H_2O)_2]$

Kristalnu rešetku ovog spoja stabilizira trodimenzijsku mreža vodikovih veza između molekula vode i karboksilnih grupa susjednih molekula kompleksa. (Slika 2.14.)



Slika 2.14. Kristalna struktura $[Mn(C_{10}H_6NO_2)_2(H_2O)_2]$

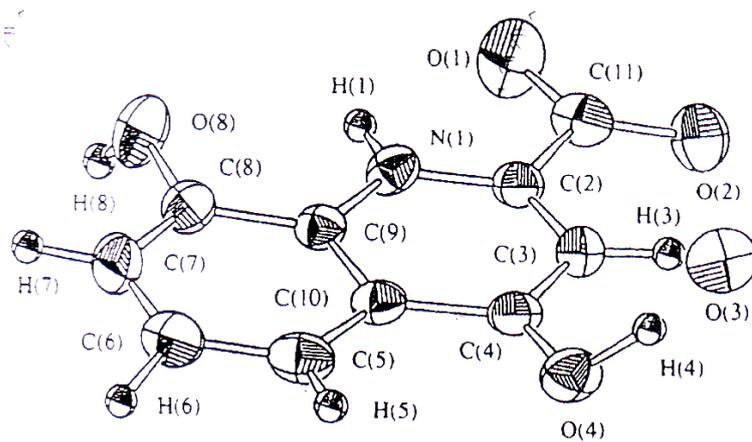
2.2.3. 4,8-DIHIDROKSI-KINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA, C₁₀O₄NH₇ I NJENI SPOJEVI

Ksanturenska kiselina (4,8-dihidroksikinolin-2-karboksilna kiselina), C₁₀H₇NO₄, također nastaje u metaboličkom putu triptofana. (Slika 2.15.) Ona nastaje iz kinurenina, kao posljedica nedostatka vitamina B₆. Otkriven je u urinu ljudi, majmuna i štakora. Navedena kiselina ima važno biološko djelovanje. Tvori kompleks sa inzulinom, uništavajući tako β stanice gušterače, a u većoj količini može utjecati na metabolizam glukoze, što je jedan od važnijih biokemijskih procesa u organizmu. [5]



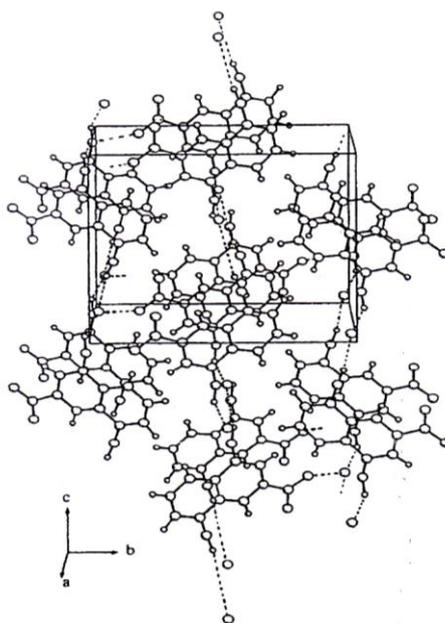
Slika 2.15. 4,8-dihidroksi-kinolin-2-karboksilna kiselina

Molekulska struktura ksanturenske kiseline pokazuje da je karboksilna grupa protonirana i koplanarna s kinolinskim prstenom. Dušikov atom u prstenu je protoniran. (Slika 2.16.)



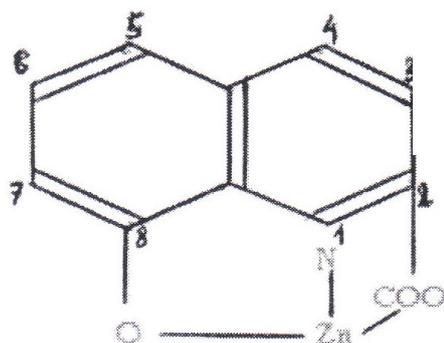
Slika 2.16. Molekulska struktura 4,8-dihidroksi-kinolin-2-karboksilne kiseline

Kristalna struktura je stabilizirana intramolekulskim vodikovim vezama koje uključuju molekulu vode. (Slika 2.17.)



Slika 2.17. Prikaz pakiranja 4,8-dihidroksi-kinolin-2-karboksilne kiseline u kristalnom stanju s naglašenim vodikovim vezama

Kompleksni spojevi ksanturenske kiseline s Zn(II) ostvaruju različite koordinacije, ovisno o ostalim prisutnim ligandima. U literaturi nalazimo kompleks sa Zn(II) u omjeru 1:1. Takav omjer cinka i ostatka kompleksa u ovom spoju je ujedno i najtoksičniji spoj za proučavanu vrstu stanica (β stanice gušterače). (slika 2.18.) [6]



2.18. Spoj 4,8-dihidroksi-kinolin-2-karboksilne kiseline i Zn

2.3. METODE IDENTIFIKACIJE

2.3.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena ili IR spektroskopija je jedna od metoda za određivanje strukture nepoznatog spoja propuštanjem infracrvenog zračenja kroz uzorak. Temelji se na interakciji elektromagnetskog zračenja i ispitivane tvari. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od $2,5 \cdot 10^{-4}$ cm do $50 \cdot 10^{-4}$ cm koje uzrokuje vibracije molekula. Ta metoda se uobičajeno koristi za kvalitativnu, a rjeđe za kvantitativnu analizu tvari. Postoji područje otiska prsta koje obuhvaća područje od $650-1300 \text{ cm}^{-1}$ i područje funkcionalnih skupina od $1300-4000 \text{ cm}^{-1}$ koje je bitno za identifikaciju strukturnih karakteristika određenog spoja.

Vibracije su relativne promjene položaja atoma u molekuli. Dva su osnovna načina vibriranja: vibracije istezanja veza (simetrično i antisimetrično) i vibracije deformacije kutova između veza u ravnini i izvan ravnine u kojima leže te veze. Da bi došlo do apsorpcije infracrvenog zračenja, mora biti zadovoljen uvjet promjene dipolnog momenta prilikom vibracije. Instrumenti bilježe promjenu apsorpcije energije u ovisnosti o opadajućoj frekvenciji, te se dobiva infracrveni spektar.

Spektri nepoznatih spojeva uspoređuju se sa spektrima poznatih spojeva iz baze podataka i na taj način se identificiraju pojedine funkcionalne skupine, iščitavaju se inter- i intramolekulske interakcije i uspoređuje se duljina i jakost kemijskih veza. Mogu se snimiti IR spektri čvrstih, tekućih i plinovitih uzoraka. Za krute se uzorke najčešće koristi tehnika KBr pastile, tekući uzorci se snimaju u za to posebno konstruiranim ćelijama između optičkih pločica, a za snimanje plinskih uzoraka, postoje posebne plinske kivete.

Infracrvena spektroskopija ima veliku primjenu u karakterizaciji metalnih kompleksa jer se pomoću te metode može odrediti način vezanja liganda na centralni metalni atom, odnosno ispitati je li vezan monodentatno, bidentatno ili premosno.

Postoje tri osnovna tipa instrumenata za IR spektroskopiju: disperzni spektrometri, FTIR spektrometri i fotometri s filterima. Kao izvor zračenja koriste se tijela koja zrače

slično crnom tijelu, a to su Nernstov štapić, nikromska žica, Globarov štapić i razni keramički materijali. [15]

2.3.2. TERMIČKA ANALIZA

Termička analiza je skup tehnika pomoću kojih se prati neko svojstvo uzorka u odnosu na temperaturu.

Razlikujemo **termogravimetrijsku analizu (TGA)**, kod koje se tijekom zagrijavanja prati temperatura i promjena mase uzorka, pri čemu se uzorak podvrgava kontroliranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Ta promjena temperature detektira se pomoću senzora i pretvara u električne signale, koji se onda bilježe kao termoanalitička krivulja.

Postoji i **diferencijska termička analiza (DTA)**, koja se bazira na mjerenju energijskih promjena. Toplinski efekti registriraju se kao fukcije temperature, fizičke i kemijske promjene ispitivanog uzorka očituju se kao razlika temperature u odnosu na paralelno grijani standardni uzorak, koji se ne mijenja ni fazno, ni kemijski. Diferencijska termička analiza mjeri promjenu u entalpiji uzorka i referentne tvari, a ta razlika daje promjene na krivulji, koje se sastoje od maksimuma (egzotermne promjene, pri čemu je promjena entalpije manja od nule) i minimuma (endotermne promjene, pri čemu je promjena entalpije veća od nule).

Postoje i uređaji koji objedinjuju te dvije tehnike, to su termogravimetrijski analizatori, kod kojih se istovremeno prati promjena mase i temperature kao funkcija temperature ili vremena, pa se na taj način mogu razlikovati egzotermni i endotermni procesi, kod kojih dolazi do promjene mase, od onih kod kojih ne dolazi do promijene mase. [15]

Diferencijska pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika koja bilježi razliku između ulaza energije u tvar i u referentni materijal kao funkciju temperature, dok su oni podvrgnuti istom temperaturnom programu. Ta energija je energija koja je potrebna kako bi se između tvari i referentnog uzorka postigla nulta temperaturna razlika. Kad na uzorku dođe do prijelaza koji obuhvaća promjenu entalpije, ta se promjena pokazuje endotermnim ili egzotermnim odstupanjem od osnovne crte zabilježenog protoka topline. Endotermno odstupanje podrazumijeva taljenje, a egzotermno skrućivanje.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. REAKCIJE SOLI KOBALTA(II) S 4-HIDROKSIKINOLIN-2-KARBOKSILNOM KISELINOM U PRISUTNOSTI RAZLIČITIH OTAPALA (VODE, DIMETILFORMAMIDA I PIRIDINA)

3.1.1. PRIPRAVA SPOJA $\text{Co}[(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kobaltov(II) acetat tetrahidrat (0,13g; 0,53 mmol) otopi se u 5 ml vode i doda u vodenu otopinu 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline (0,2 g; 1,06 mmol, 15 ml H_2O). U reakcijsku smjesu se potom doda koncentrirani amonijak do pH oko 9 i bistra otopina zagrijava. Iz otopine svjetlosmeđe boje iskristalizira žuti talog, koji se odfiltrira i suši nekoliko dana u eksikatoru. Masa dobivenog produkta iznosi 0,08 g; iskorištenje reakcije od 33%.

Rezultati kemijske analize za produkt prikazani su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Rezultati kemijske analize za $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

	W(Co)/ %	W(C)/ %	W(H)/ %	W(N)/ %
Eksperimentalno nađeno	11,82	49,50	3,85	5,30
Računato za $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,53	50,85	2,95	5,93

3.1.2. PRIPRAVA SPOJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$

Kobaltov(II) acetat tetrahidrat (0,13g; 0,53 mmol) se otopi u 5 ml vode, a 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina (0,2 g; 1,06 mmol) otopi se u 30 ml DMF-a. Te se dvije otopine pomiješaju. Zagrijavanjem reakcijske smjese nastane crveno-smeđa otopina. Nakon nekoliko dana stajanja, iz matičnice iskristalizira talog tamno žute boje. Talog je stajanjem posvijetlio do svijetlo žute boje. Masa dobivenog produkta je 0,11 g; iskorištenje reakcije je 45,8%.

Rezultati kemijske analize za produkt prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Rezultati kemijske analize za $[Co(C_{10}H_7NO_3)_2(DMF)_2]$

	W(Co)/ %	W(C)/ %	W(H)/ %	W(N)/ %
Eksperimentalno nađeno	10,75	50,57	5,02	9,00
Rađunato za $Co(C_{10}H_7NO_3)_2(C_3H_7NO)_2$	10,11	48,35	4,62	9,62

3.1.3. PRIPRAVA SPOJA $[Co(C_{10}H_7NO_3)_2(py)_2]$

Kobaltov(II) acetat tetrahidrat (0,13g; 0,53 mmol) otopi se u 5 ml vode. 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina (0,2 g; 1,06 mmol) otopi se u 25 ml piridina. Otopine se pomiješaju, a rezultirajuća tamnosmeđa otopina, zagrijava uz refluks 15-ak minuta. Nakon nekoliko dana iz gotovo posve bezbojne matičnice taloži se narančasti produkt. Masa dobivenog spoja je 0,058 g; iskorištenje reakcije je 24,2%.

Rezultati kemijske analize za produkt prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Rezultati kemijske analize za $[Co(C_{10}H_7NO_3)_2(py)_2]$

	W(Co)/ %	W(C)/ %	W(H)/ %	W(N)/ %
Eksperimentalno nađeno	10,10	60,75	4,10	10,62
Rađunato za $Co(C_{10}H_7NO_3)_2(C_5H_5N)_2$	9,95	60,51	3,66	9,41

3.2. METODE IDENTIFIKACIJE PRIPREMLJENIH SPOJEVA

3.2.1. KOMPLEKSOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KOBALTA

Uzorak mase 0,02 g otopi se u koncentriranoj kloridnoj kiselini, uz zagrijavanje. Otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 100 ml i nadopuni destiliranom vodom. Odpipetira se alikvot od 10 ml otopine u Erlenmeyerovu tikvicu i doda natrijev acetat tetrahidrat do pH 5. Doda se 6 kapi indikatora ksilenol oranža, čime otopina postane svjetloljubičasta. Zatim se otopina titrira sa standardnom otopinom etilendiamin-tetraoctene kiseline (EDTA), do promjene boje iz ljubičaste u žutu. Boja indicira završetak titracije. Koncentracija EDTA je $1,25 \text{ mmol dm}^{-3}$.

3.2.2. ODREĐIVANJE UGLJIKA, VODIKA I DUŠIKA U SPOJEVIMA

Udio ugljika, vodika i dušika u priređenim spojevima određen je u Centralnom analitičkom servisu Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

3.2.3. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrveni spektri priređenih spojeva snimljeni su na Perkin-Elmer FT spektrofotometru Spectrum RX I, tehnikom KBr pastile.

3.2.4. TERMOGRAVIMETRIJSKA I DIFERENCIJSKA TERMIČKA ANALIZA

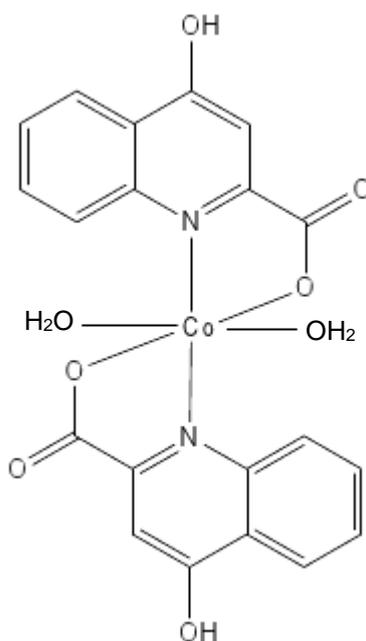
Termoanalitička krivulja dobivena je pomoću simultanog termogravimetrijskog TG/DT analizatora TA Instruments. Instrument se kalibrira pomoću indija, a zatim se uzorak u aluminijskoj posudici zagrijava konstantnom brzinom od $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u minuti, uz stalan protok argona.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KARAKTERIZACIJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

[diakva-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- $N:N',O:O'$)]kobalta(II)

Navedeni kompleks nastaje reakcijom kobaltovog(II) acetata tetrahidrata s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom u molarnom omjeru 1:2 u smjesi vode i etanola (volumni omjer 1:1) i uz dodatak koncentriranog amonijaka. Iz reakcijske smjese taloži kompleks žute boje. Na osnovi podataka kemijske analize i poznavanja stereokemije kobalta(II), pretpostavlja se strukturna formula kompleksa [diakva-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- $N:N',O:O'$)]-kobalt(II). (Slika 4.1.)



Slika 4.1. Najvjerojatnija molekulska struktura $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Infracrvena ili IR spektroskopija je jedna od metoda za strukturnu karakterizaciju nepoznatog spoja. Vidljiva razlika u apsorpcijskim vrpama IR spektara slobodne 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline i spektra kompleksa, upućuje na to da se 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina vezala na ion kobalta(II). Koordinacijom liganda na centralni metalni ion, očekuje se pomak apsorpcijskih vrpca prema manjim vrijednostima valnih brojeva u odnosu na vrpce iz IR spektra slobodnog liganda.

Apsorpcijski maksimum u spektru slobodnog liganda (4-OH-quinH) opažen pri $1676,1\text{ cm}^{-1}$ odgovara antisimetričnom istezanju karboksilatne skupine, a onaj pri $1472,6\text{ cm}^{-1}$ simetričnom. Razlika između valnih brojeva antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine, upućuje na koordinacijski mod karboksilatnog aniona na promatrani metalni ion. Razlika veća od 200 cm^{-1} upućuje na monodentatno vezanje karboksilatne skupine. Razlika u valnim brojevima apsorpcijskih maksimuma koji pripadaju antisimetričnom ($1578,1\text{ cm}^{-1}$) i simetričnom istezanju ($1369,6\text{ cm}^{-1}$) karboksilatne skupine u IR spektru kompleksa potvrđuje spomenutu koordinaciju (razlika među njima iznosi $208,5\text{ cm}^{-1}$).

Vrlo široka apsorpcijska vrpca na području od 2650 do 3300 cm^{-1} ukazuje na prisutnost vode u strukturi spoja i na međumolekulske vodikove veze.

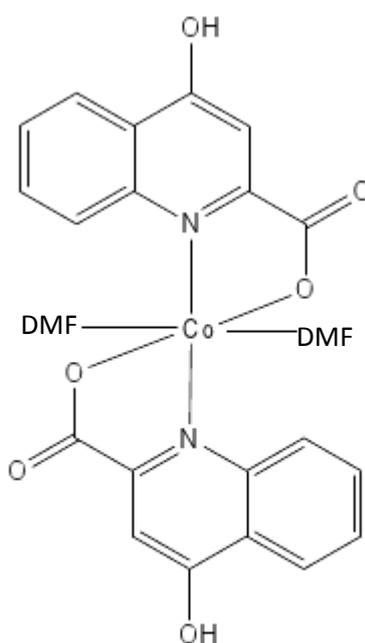
Apsorpcijski maksimumi vibracija istezanja i deformacija kinaldinskog prstena se opažaju pri vrijednostima koji odgovaraju literaturnim podacima. [11]

Kod termogravimetrijske analize se tijekom kontroliranog zagrijavanja prati temperatura i promjena mase uzorka u odabranoj atmosferi. Ta promjena temperature se detektira pomoću senzora i pretvara u električne signale, koji se onda bilježe kao termoanalitička krivulja. Iz TG/DT krivulje vidljivo je da se spoj raspada u tri koraka. Gubitak mase od $2,156\%$ pri $72,27\text{ °C}$ ukazuje na izlazak manje od jedne molekule vode, a prema temperaturi raspada zaključujemo da se najvjerojatnije radi o kristalnoj vodi. Iz IR spektara kompleksa (vidi prilog u dodacima) vidljivo je da postoje međumolekulske vodikove veze. Vrlo je vjerojatno da je glavni sudionik u tim interakcijama upravo kristalna voda, čijim se izlaskom narušava ukupna struktura u kristalnoj rešetki. To se može iščitati i iz daljnjih gubitaka mase koje nije moguće pripisati „čistim“ izlascima kovalentno vezanih molekula vode, već simultanom razlaganju cijelog kompleksa (vidi krivulje u dodacima). Gubitak mase od $13,24\%$ i $3,538\%$ pri temperaturama od $133,5\text{ °C}$ i $208,0\text{ °C}$ ukazuju na daljnje termičko razlaganje spoja. Pri temperaturi od oko 490 °C ostaje još $81,07\%$ nerazgrađenog uzorka.

4.2. KARAKTERIZACIJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$,

[bisdimetilformamido-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- $N:N',O:O'$)]kobalta(II)

Reakcijom kobaltovog(II) acetata tetrahirata s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom u omjeru 1:2, u DMF-u i uz zagrijavanje, dobiven je navedeni kompleks tamnožute boje. Na osnovi podataka elementarne analize spoja i poznavanja stereokemije kobalta(II), pretpostavljena je najvjerojatnija strukturna formula kompleksa [bisdimetilformamido-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- $N:N',O:O'$)]kobalta(II). (Slika 4.2.)



Slika 4.2. Pretpostavljena molekulska struktura $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$

Vidljiva razlika opažena u apsorpcijskim vrpčama IR spektra slobodne 4-hidroksikinolin-2-karboksilne kiseline i spektra kompleksa, upućuje na to da se je 4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina vezala na ion kobalta(II). Kod koordinacije liganda preko karboksilatne skupine na centralni metalni ion, očekuje se pomak apsorpcijskih vrpca koje odgovaraju vibracijama te skupine prema manjim vrijednostima valnih brojeva u odnosu na iste iz IR spektra slobodnog liganda.

Apsorpcijski maksimum u spektru slobodnog liganda (4-OH-quinH) opažen pri $1676,1\text{ cm}^{-1}$ odgovara antisimetričnom istezanju karboksilatne skupine, a onaj pri $1472,6\text{ cm}^{-1}$ simetričnom. Razlika valnih brojeva antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine, upućuje na koordinacijski mod karboksilatnog aniona. Razlika veća od 200 cm^{-1} , upućuje na monodentatno vezanje karboksilatne skupine. Razlika valnih brojeva apsorpcijskih maksimuma koji pripadaju antisimetričnom ($1616,1\text{ cm}^{-1}$) i simetričnom istezanju ($1349,7\text{ cm}^{-1}$) karboksilatne skupine u kompleksu potvrđuje spomenutu monodentatnu koordinaciju (razlika među njima iznosi $266,40\text{ cm}^{-1}$).

Široka vrpca u području oko 3000 cm^{-1} upućuje na međumolekulske vodikove veze, budući da molekula liganda ima proton-donorske (OH) i proton-akceptorske (C=O) skupine slobodne za njihovo ostvarenje.

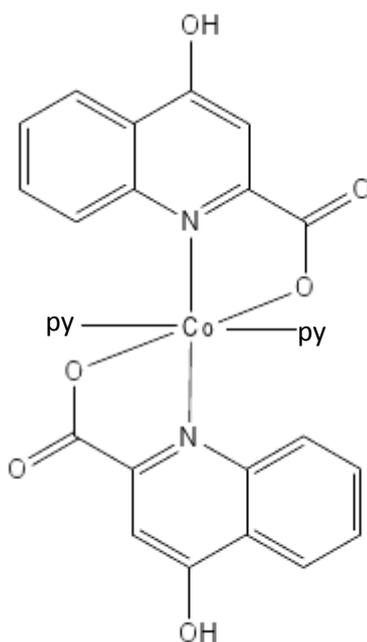
Apsorpcijski maksimumi vibracija istezanja i deformacija kinaldinskog prstena se opažaju pri vrijednostima koje odgovaraju literaturnim podacima. [11]

TG/DT krivulja pokazuje da se spoj raspada u četiri koraka. Gubitak mase od 5,909 % pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ukazuje na fragmentaciju OH skupine kinaldinskog prstena. Zatim pri temperaturi od $179,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $229,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do gubitka mase od 22,36% iz čega je vidljivo da u ovom koraku dolazi do djelomičnog raspada liganda. Na temperaturi od oko $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ dolazi do gubitka mase od 24,15% . Usporedbom sa računatim gubitkom mase od 25,89 % vidljivo je da se radi o izlasku dviju molekula DMF-a. Iznad te temperature ostane još 47,58 % nerazgrađenog uzorka.

4.3. KARAKTERIZACIJA $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$,

[dipiridin-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- $N:N'$, $O:O'$)]kobalta(II)

Reakcijom kobaltovog(II) acetata tetrahirata s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom u omjeru 1:2 u piridinu, uz zagrijavanje uz refluks, dobivena je smeđa otopina iz koje je iskristalizirao narančasti kompleks. Na osnovi podataka elementarne analize i poznavanja stereokemije kobalta(II), pretpostavljena je najvjerojatnija strukturna formula kompleksa [dipiridin-bis(4-hidroksikinolin-2-karboksilato- $N:N'$, $O:O'$)]kobalta(II). (Slika 4.3)



Slika 4.3. Pretpostavljena molekulska struktura $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{py})_2]$

Apsorpcijski maksimum u spektru slobodnog liganda (4-OH-quinH) opažen pri $1676,1\text{ cm}^{-1}$ odgovara antisimetričnom istezanju karboksilatne skupine, a onaj pri $1472,6\text{ cm}^{-1}$ simetričnom. Razlika u valnim brojevima antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine, upućuje na koordinacijski mod karboksilatnog aniona. Razlika veća od 200 cm^{-1} , upućuje na monodentatno vezanje karboksilatne skupine. Razlika u valnim brojevima apsorpcijskih maksimuma koji pripadaju antisimetričnom ($1622,5\text{ cm}^{-1}$) i simetričnom istezanju ($1378,87\text{ cm}^{-1}$) karboksilatne skupine u kompleksu potvrđuje N,O-kelatnu koordinaciju (razlika iznosi $243,8\text{ cm}^{-1}$).

Kod ovog spoja vrpca na oko 3000 cm^{-1} je nešto slabije izražena, ali svejedno postoji i upućuje na međumolekulske vodikove veze.

Apsorpcijski maksimumi istezanja kinaldinskog prstena se opažaju pri vrijednostima koje odgovaraju literaturnim podacima. [11]

TG/DT krivulja pokazuje gubitak mase u jednom koraku od 58,28% pri temperaturi od $289,7\text{ °C}$. Izračunati gubitak mase za dvije molekule piridina i jednu molekulu liganda iznosi 60,34% pa se može zaključiti da dolazi do izlaska obje molekule piridina i većeg dijela liganda, tj. do značajnog razlaganja kompleksa, iako iznad te temperature ostaje još 41,72 % nerazgrađenog uzorka.

5. ZAKLJUČAK

- ❖ Reakcijom kobaltovog (II) acetata tetrahirata s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom u omjeru 1:2 i koncentriranim amonijakom (do pH 9) nastaje kompleks $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)
- ❖ Reakcijom kobaltovog (II) acetata tetrahirata s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom u omjeru 1:2 i dodatkom 30 ml DMF-a (N,N-dimetilformamida), nastaje kompleks $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2((\text{CH}_3)_2\text{NHO})_2]$ (2)
- ❖ Reakcijom kobaltovog (II) acetata tetrahirata s 4-hidroksikinolin-2-karboksilnom kiselinom u omjeru 1:2 i dodatkom 25 ml piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), nastaje kompleks $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (3)
- ❖ Kompleks (1) je topljiv u piridinu, γ -pikolinu i benzonitrilu bez zagrijavanja i u DMF-u uz zagrijavanje.
- ❖ Kompleks (2) nije topljiv ni u jednom isprobanom otapalu.
- ❖ Kompleks (3) je topljiv u DMF-u i DMSO-u uz zagrijavanje.
- ❖ Sva tri kompleksa su najvjerojatnije izostrukturna.
- ❖ Metode korištene za identifikaciju strukture produkata su infracrvena spektroskopija i termalna analiza.
- ❖ Podaci dobiveni navedenim analizama upućuju na to da sva tri dobivena kompleksa najvjerojatnije imaju oktaedarsku koordinaciju, meta položaj vezanja prstena i da je ligand (4-hidroksikinolin-2-karboksilna kiselina) N,O-kelatno koordiniran na atom kobalta.

6. METODIČKI DIO

6.1. UVOD

Moderna nastava kemije trebala bi se temeljiti na jednom starom principu, koji kaže da, tek kad dijete svojim rukama napravi nešto, to će zauvijek zapamtiti. Dakle razred treba podijeliti u manje grupe i eksperimentalni dio nastave treba preseliti u učeničke klupe, umjesto da ih izvodi isključivo profesor. Na taj način, učenici shvaćaju da kemija nisu neke nerazumljive jednadžbe i zadaci, nego nešto što se svakodnevno događa oko nas i da oni sada imaju priliku razumjeti neke od tih procesa. Na taj način zadobivamo njihovu pozornost i interes i tek tada oni postaju otvoreni primanju novih saznanja; a rezultate eksperimentalnog dijela možemo povezati s teorijom. Učenici na taj način stječu samopouzdanje što je jako važno pogotovo u ovim "teškim" predmetima, gdje oni mogu doći kući i pohvaliti se ukućanima da sad shvaćaju što se događa u nekim kemijskim procesima, kojima svi svakodnevno svjedoče i možda i njih podučiti tome.

Smatram da kemija ima toliko područja da se svaki učenik, ovisno o svojim afinitetima, može pronaći u nekom dijelu: bez obzira jesu li to zadaci, teorija ili barem zanimljivi eksperimentalni dio. Odgovornost je na profesorima da se potrude, da pripreme dobro sat, pronađu zanimljive pokuse i objašnjenja i da svoju ljubav prema predmetu uspiju prenijeti dalje, jer iskreno vjerujem, da kad profesor osjeća ljubav i strast prema svojoj profesiji i predmetu, učenici to osjećaju. U današnje vrijeme je barem lako doći do dobrih ideja: ako nemamo materijalnih mogućnosti izvesti neki pokus kojeg želimo pokazati učenicima, lako im pokažemo snimku tog pokusa ili zadamo učenicima mini projekte da ga sami potraže. [16]

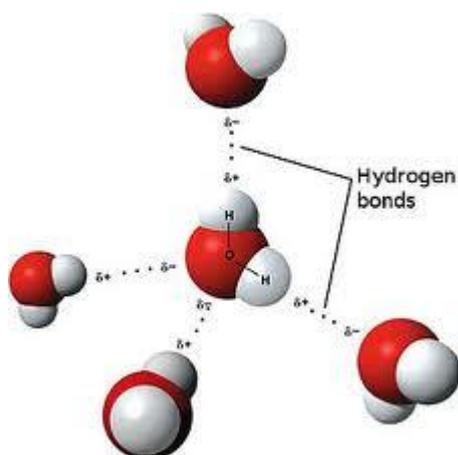
Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je izvođenje zaključaka na temelju eksperimenta o vodi kao ligandu i primjeni kobalta u svakodnevnom životu. Cilj je ujedno potaknuti profesore kemije na individualno istraživanje u odgojno-obrazovnom procesu, kao i praćenje odgojno-obrazovne literature s naglaskom na eksperiment kao osnovi sata i zaključivanja. Nastavni sat je zamišljen kao blok-sat u nastavi trećeg razreda gimnazije, kao dio nastavne jedinice „Voda“.

6.2. UVOD U NASTAVNU JEDINICU VODA

6.2.1. VODA

Voda je neophodna za život na Zemlji, sastavni je dio svake žive stanice. Ujedno čini i dvije trećine ukupne površine Zemlje (oko 70 %). Zbog svoje polarnosti najvažnije je i najjeftinije otapalo koje otapa tekućine, plinove i mnogobrojne krutine.

Molekule vode (H_2O) međusobno su povezane vodikovom vezom, no za razliku od drugih spojeva koji također mogu raditi vodikove veze, kisikov atom iz vode može stvarati dvije vodikove veze. To mu omogućuju dva slobodna elektronska para usmjerena prema vrhovima tetraedra. Na taj način molekule vode mogu graditi beskonačnu trodimenzijsku mrežu, u kojoj je molekula vode u približno tetraedrijskom okruženju drugih molekula vode. Od četiri vodikova atoma, dva su vezana kovalentnom vezom, a dva vodikovom. (Slika 6.1.) [9]



Slika 6.1. Molekule vode međusobno povezane vodikovom vezom

6.2.2. REAKCIJE S VODOM

Voda je reaktivna, u reakciji s oksidima metala daje baze, a u reakciji s oksidima nemetala daje kiseline. **Hidroliza** je također važna reakcija vode prilikom koje voda reagira s drugom tvari, pri čemu nastaju dvije ili više novih tvari. Dolazi do ionizacije molekule vode, kao i cijepanja spoja hidrolizom, pri čemu dolazi do pucanja kovalentnih veza u spoju. To je jedan od važnih fizioloških procesa, jednako kao i **hidratacija**. To je reakcija u kojoj se ioni ili molekule vežu s molekulama vode. Na taj način nastaju hidrati, spojevi s kristalnom vodom. Jedan od takvih spojeva je i modra galica: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pri čemu je od prisutnih 5 molekula vode, jedna kristalno vezana. U organskoj kemiji hidratacija je vezanje molekula vode na molekule nezasićenih spojeva. Vezanjem jedne molekule vode na nezasićeni spoj s dvostrukom vezom, dobiva se zasićeni spoj, a ako se radi o nezasićenim spojevima s trostrukom vezom, adicijom jedne molekule vode na nju, dobiva se još uvijek nezasićeni spoj sa dvostrukom vezom, koji onda može vezati još jednu molekulu vode. Na primjer: iz etilena ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) hidratacijom se dobiva etanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$). Još jedno objašnjenje hidratacije je da je to solvatacija, kada je otapalo voda. Solvatacija je proces vezanja molekula otapala na ione, ion-dipolnom vezom. Dakle u otopini se tvar razlaže na ione, koje onda okruže molekule otapala i vežu se na njih. [9]

Budući da je voda polarno otapalo (posjeduje dipolni moment), u njoj će se otapati polarne tvari, sukladno pravilu: „slično se otapa u sličnom“.

6.3. PRIPREMA ZA IZVOĐENJE NASTAVNOG BLOK–SATA U 3. RAZREDU GIMNAZIJE

Etape	Teze	Metode, strategije i socijalni oblici rada	Nastavna sredstva i pomagala
5 min	Uvod: voda oko nas	Razgovor s učenicima: gdje su se sve do sad susretali s vodom u svakodnevnom životu i u nastavi	Ploča, projektor
10 min	Upoznavanje učenika s temom vode i njenoj različitoj primjeni, kako u kemiji, tako i u svakodnevnom životu	Frontalni rad, razgovor	Ploča, udžbenik i projektor
20 min	Izvođenje pokusa 1. Nevidljiva tinta. Diskusija o rezultatu pokusa.	Grupni rad, razgovor	Ploča, čaša, stakleni štapić, filter-papir, mrežica za zagrijavanje, plamenik, pinceta, otopina kobalt(II)-klorida heksahidrata
10 min	Navesti učenike da sami pokušaju zaključiti što se moglo zagrijavanjem promijeniti u strukturi. Objašnjenje pokusa	Razgovor	Ploča, projektor

20 min	Izvođenje pokusa 2. Miješanje otopine kobalt(II)-klorida s koncentriranom kloridnom kiselinom	Ploča, epruveta, otopina kobaltovog(II)-klorida, koncentrirana kloridna kiselina i otopina kobaltovog(II)-klorida i čiste vode	Ploča, epruvete, otopina kobaltovog(II) klorida i koncentrirane kloridne kiseline
10 min	Diskusija o rezultatu pokusa. Rasprava o molekulama vode u kristalnim strukturama.	Razgovor	Ploča, projektor
10 min	Rješavanje zadataka vezanih uz nastavnu jedinicu	Individualni i grupni rad	Radna bilježnica, udžbenik, ploča
5 min	Valorizacija novih pojmova : kompleksni spojevi, kristalno vezane molekule u strukturi	Razgovor	

Literatura za učenike :

1. Tkalčec, Borovnjak, Peterski, Anorganska kemija, udžbenik za treći razred gimnazije, Školska knjiga , Zagreb 2012.

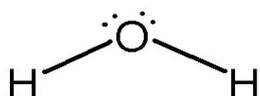
Literatura za nastavnike :

1. Milan Sikirica, Metodika nastave kemije, Školska knjiga , Zagreb 2003.
2. M.Sikirica, D.Mrvoš-Sermek i V.Mayer, Praktikum iz metodike nastave kemije,Zagreb 2002.
3. I.Filipović, S.Lipanović, Opća i anorganska kemija II dio, VI izdanje, Školska knjiga, Zagreb 1987.

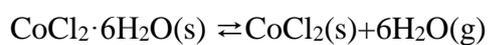
6.3.1. PLAN PLOČE

VODA I REAKCIJE S VODOM

Molekula vode :

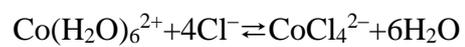


Pokus 1. Nevidljiva tinta



Ružičasta boja Plava boja

Pokus 2. Miješanje otopine kobalt(II)-klorida s koncentriranom kloridnom kiselinom



Ružičasta boja Plava boja

6.3.2. POKUSI KOJI SU IZVEDENI NA SATU

6.3.2.1. Nevidljiva tinta

Pribor: Epruveta, stakleni štapić, filter-papir, mrežica, pinceta, plamenik, kobalt(II)-klorid-heksahidrat.

Postupak izvođenja pokusa: Pripremi se oko 4 ml razrijeđene otopine $c(\text{CoCl}_2)=0,5$ mol/L. Stakleni štapić se umoči u otopinu i njime nešto napiše na papiru. Zatim se papir lagano zagrije iznad mrežice.

Opazanja: Tragovi pisanja na papiru nisu uočljivi nakon pisanja, osobito ako se upotrijebi ružičasti papir. Nakon zagrijavanja slova postaju vidljiva i poprimaju plavu boju.

Objašnjenje: Budući da se radi o razrijeđenoj otopini, dakle vodenoj otopini, to znači da se u strukturi kobaltovih soli nalazi voda, točnije 6 molekula vode (heksahidrat). Zagrijavanjem, te molekule vode izlaze iz strukture i ostaje bezvodni kobaltov(II)-klorid, koji je plave boje.

6.3.2.2. Miješanje otopine kobalt(II)-klorida s koncentriranom kloridnom kiselinom

Pribor: Dvije epruvete, otopina kobaltovog(II) klorida i koncentrirane kloridne kiseline.

Postupak izvođenja pokusa: U jednu epruvetu se ulije oko 2 ml vodene otopine kobaltovog (II)-klorida i ta epruveta se spremi na stalak. U drugu epruvetu se ulije također oko 2 ml otopine kobaltovog (II)-klorida i doda se još 2 ml koncentrirane kloridne kiseline i spremi se na stalak pored prve epruvete.

Opazanja: Vodena otopina je intenzivne ružičaste boje, a otopina s dodanom kloridnom kiselinom je poprimila intenzivnu plavu boju.

Objašnjenje: Dodatkom kloridne kiseline nastaje halogeno-kompleks (CoCl_4^{2-}) koji je modre boje i također dolazi do izlaska 6 molekula vode iz strukture kobaltovih soli. [13]

Zaključak: U oba pokusa, dokazana je važnost vode kao liganda i koliko ona utječe na strukturu spoja. U oba pokusa je to vrlo dobro i vizualno predočeno, jer je promjena boje kompleksa pokazatelj promjene strukture i dokaz izlaska molekula vode iz kompleksa. [17]

6.3.3. ZADACI ZA PONAVLJANJE I PROVJERU ZNANJA

- ❖ Kakva vrsta otapala je voda?
- ❖ Objasni vodikovu vezu.
- ❖ Nacrtaj dvije molekule vode povezane vodikovom vezom.
- ❖ Zašto u izvedenim pokusima dolazi do promjene boje otopina?
- ❖ Gdje nalazimo kobalt u svakodnevnom životu i koja je njegova biološka funkcija?
- ❖ Jesu li navedene reakcije reverzibilne ili ireverzibilne? Objasni
- ❖ Gdje se koriste indikatori vlage i kakve promjene očekujete u slučaju povećane vlažnosti u prostoriji u kojoj se indikator nalazi?

6.3.4. ZAKLJUČAK

Primjer metodičkog dijela ovog diplomskog rada pokazuje kako se nastavna jedinica Voda može obraditi na zanimljiv način, s jednostavnim pokusima, koje mogu izvoditi i sami učenici. Na taj način se postiže veći interes učenika i razvija njihovo opažanje i logičko zaključivanje, temeljeno na rezultatima eksperimenta.

Cilj ove nastavne jedinice je da učenici razumiju pojam liganda i kompleksnog spoja te nauče nešto više o vodi kao ligandu i svojstvima vode općenito. Navedeni pokusi i jednadžbe su ujedno i jako dobar primjer za objašnjavanje pojma kemijske ravnoteže, tako da se kod obrade nastavne jedinice „Kemijska ravnoteža“ mogu iskoristiti isti pokusi, uz novo objašnjenje. Ujedno je to dobra prilika za ponavljanje: da se učenici prisjete prijašnjih zaključaka vezano za te pokuse i da nam to posluži kao uvod u novu nastavnu jedinicu, gdje proširujemo znanje i zaključke na temelju istog pokusa.

7. LITERATURNI IZVORI

- [1] N. Okabe, J. Miura, A. Shimosaki, *Acta Crystallogr.* **52** (1996), 1827.-1829.
- [2] N. Okabe, T. Makino, *Acta Crystallogr.* **54** (1998), 1279.-1280.
- [3] Z. Yue, C. Cheng, P. Gao, P. Yan, *Acta Crystallogr.* **60** (2004), 82.-84.
- [4] N. Okabe, M. Kiozumi, *Acta Crystallogr.* **53** (1997), 852.-854.
- [5] S. Kurogoshi, K. Hori, *Acta Crystallogr.* **52** (1996), 663.-665.
- [6] G. B. Deacon, R. J. Philips, *Coord.Chem.Rev.* **33**(1980), 227.-250.
- [7] R. Shankar, M. Kumar, R. K. Chadha, G. Hundal, *Inorg.Chem.* **42** (2003), 8585.-8591.
- [8] V. Meyramov, V. Korchin, N. Kocheryzkin, *Transp.Proceed.* **30** (1998), 2682.-2684.
- [9] Tkalčec, Borovnjak, Peterski, *Anorganska kemija*, udžbenik za treći razred gimnazije, Školskknjiga, Zagreb 2012.
- [10] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Strayer, *Biochemistry*, 6th Ed., Freeman & Co., New York, 2006/2007.
- [11] N. B. Colthup, L. H. Daly, Stephen E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press International Edition, New York and London, 196
- [12] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija I dio*, Školska knjiga, Zagreb 1995.
- [13] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II dio*, VI izdanje, Školska knjiga, Zagreb 1987.
- [14] S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb 1994.
- [15] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [16] M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb 2003.
- [17] M. Sikirica, D. Mrvoš-Sermek, V. Mayer, *Praktikum iz metodike nastave kemije*, Zagreb 2002.
- [18] M. Rajić, *Termička analiza i kinetika termičkih procesa u kemiji čvrstog stanja*, Kemijski seminar I, PMF, Zagreb, 1998.

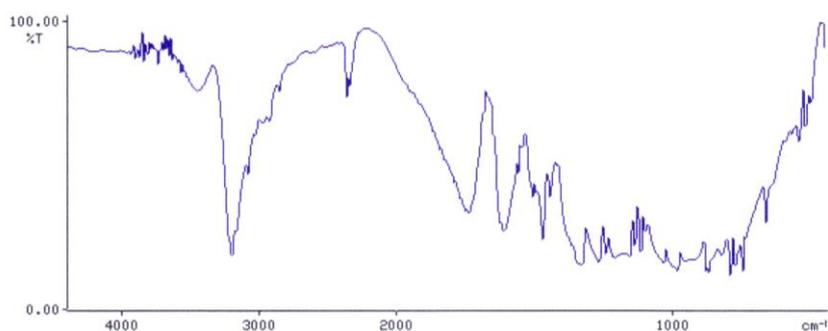
8. DODACI

8.1. KRATICE

- ❖ **DMF**- N,N-dimetilformamid, $(\text{CH}_3)_2\text{NHO}$
- ❖ **Py**-piridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
- ❖ **DMSO**- dimetil-sulfoksid, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
- ❖ **EDTA**- etilendiamintetraoctena kiselina, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8)$

8.2. INFRACRVENI SPEKTRI

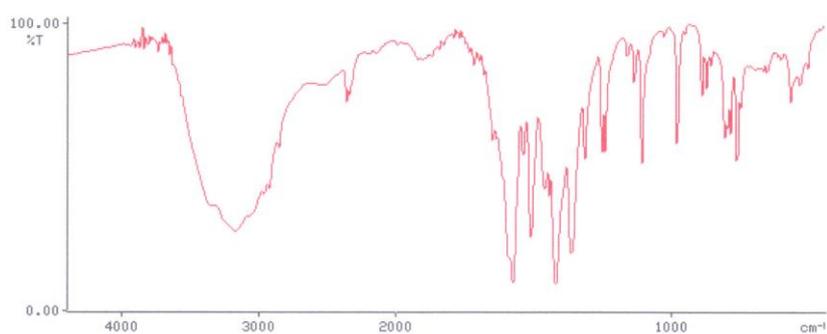
4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILNA KISELINA



cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3950.1	88.58	3933.1	88.33	3904.3	85.04	3891.9	88.56
3871.9	86.86	3854.4	81.09	3840.3	86.10	3822.0	86.16
3807.5	87.79	3780.6	90.14	3770.2	88.76	3751.9	84.36
3736.0	84.94	3724.9	89.65	3712.2	86.21	3702.0	90.12
3690.7	86.06	3676.8	84.65	3650.1	84.15	3630.1	83.86
3619.8	85.91	3588.2	83.79	3568.1	80.82	3447.9	75.63
3200.6	17.75	3085.4	45.52	2922.3	65.09	2852.0	75.46
2364.1	73.66	2344.4	76.85	1735.0	33.28	1676.1	72.99
1654.0	60.35	1610.2	27.09	1560.2	46.86	1508.2	38.87
1472.6	23.98	1446.4	39.27	1329.3	15.16	1268.0	16.60
1242.5	19.41	1208.4	18.13	1138.8	21.70	1116.5	18.27
1100.5	26.69	1032.9	15.75	982.5	13.52	955.5	16.88
879.6	12.84	791.0	10.94	775.0	13.76	747.6	11.29
663.5	29.46	544.9	58.32	520.5	61.72	499.8	70.56

56 peaks found

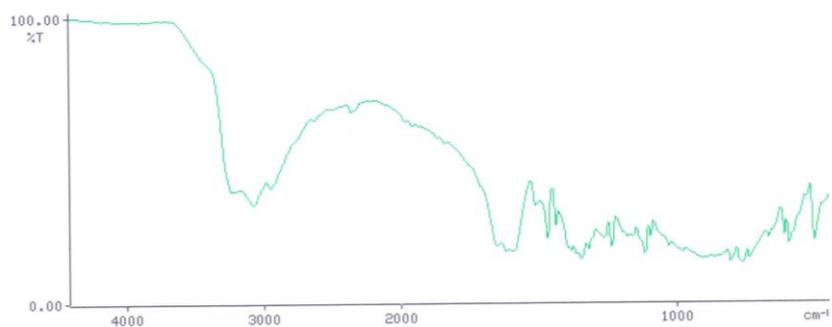
[DIAKVA-BIS(4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILATO-N:N',O:O')]KOBALT(II)
[Co(C₁₀H₇NO₃)₂(H₂O)₂] · H₂O



cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3904.6	89.69	3892.0	92.33	3872.0	91.04	3854.7	87.02
3840.5	90.59	3822.1	90.61	3807.8	92.10	3780.8	93.78
3770.6	92.80	3752.1	89.34	3736.1	89.77	3725.3	93.29
3712.4	90.51	3690.9	90.17	3677.0	88.80	3650.2	85.98
3630.1	83.88	3588.1	78.69	3568.0	73.59	3171.2	27.85
2364.3	72.74	2344.4	74.88	1909.9	87.39	1773.8	94.51
1734.5	88.39	1718.5	83.99	1701.2	86.68	1684.9	81.59
1654.1	59.07	1647.8	60.77	1636.3	58.90	1578.1	8.68
1541.9	50.60	1514.9	25.74	1459.2	41.37	1445.9	39.93
1422.9	8.87	1369.6	19.98	1318.6	50.25	1256.1	50.74
1243.7	55.32	1163.6	87.26	1138.2	77.00	1110.9	46.03
1029.7	94.95	982.6	52.18	893.1	71.44	875.7	77.30
858.9	85.75	809.9	57.65	799.7	62.40	787.9	60.60
764.1	44.75	750.4	70.37	669.8	82.08	655.5	82.34
604.0	87.30	569.6	72.33	536.0	78.20	508.9	83.60

60 peaks found

BISDIMETILFORMAMIDO-BIS(4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILATO-N:N',O:O')KOBALT(II)



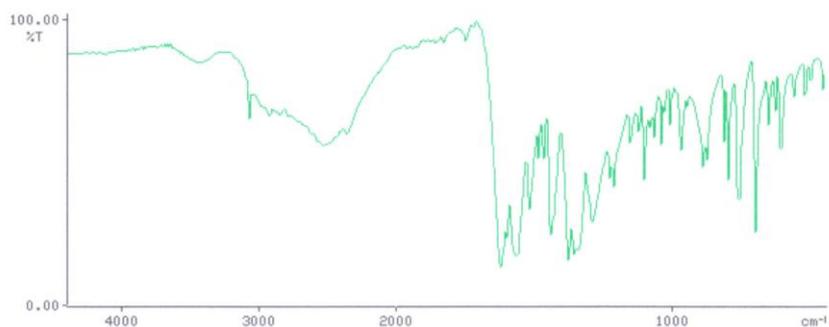
Z: 4 scans, 4.0cm-1, Co[(NH3)6](NO3)3+4-OHkin2,DMF, flat, abex

PEAKTABLE Z 4000 450.0
 threshold 2.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3068.4	33.96	2950.1	40.17	2360.7	66.54	1616.1	17.73
1470.4	21.50	1441.5	26.81	1349.7	15.01	1321.9	18.34
1262.1	22.30	1236.9	19.06	1159.3	22.53	1116.4	16.30
1097.0	22.45	1028.7	18.51	907.8	15.12	805.9	13.81
763.1	12.82	738.3	14.48	611.8	22.71	593.8	19.44
501.3	21.30						

21 peaks found

BISDIMETILFORMAMIDO-BIS(4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILATO-N:N',O:O')KOBALT(II)



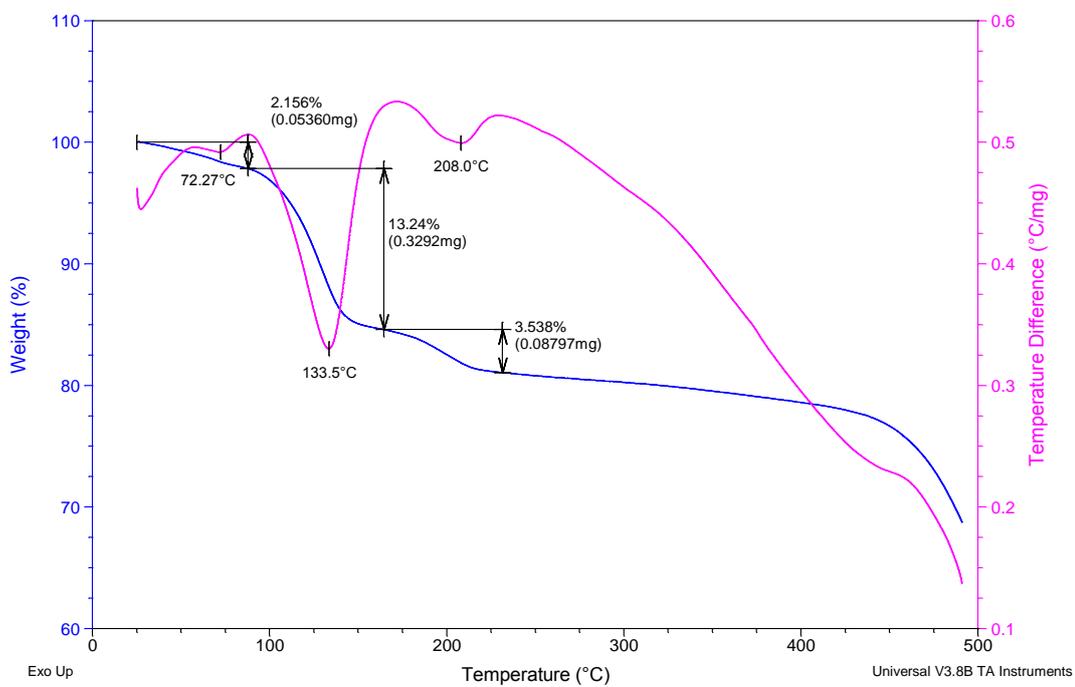
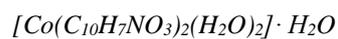
PEAKTABLE Z 4000 450.0
 threshold 2.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3431.3	84.96	3075.8	61.11	2924.2	66.24	2534.5	56.23
2361.9	59.39	1750.7	92.13	1622.5	13.38	1600.3	22.57
1563.2	16.91	1520.0	32.90	1487.8	51.37	1468.1	50.67
1443.5	20.57	1378.7	15.88	1356.5	17.79	1292.8	28.95
1228.2	44.53	1214.0	40.24	1155.5	56.75	1122.9	60.27
1103.8	43.79	1082.0	61.96	1068.3	57.63	1041.9	55.28
1030.0	67.02	1010.0	62.54	970.3	52.66	947.9	69.78
889.8	46.97	876.7	49.69	813.6	56.07	798.7	41.67
764.0	32.14	757.2	36.32	699.7	23.79	652.6	63.40
628.4	61.85	606.8	54.17	560.2	72.09	520.2	69.01
499.5	76.18	454.5	75.10				

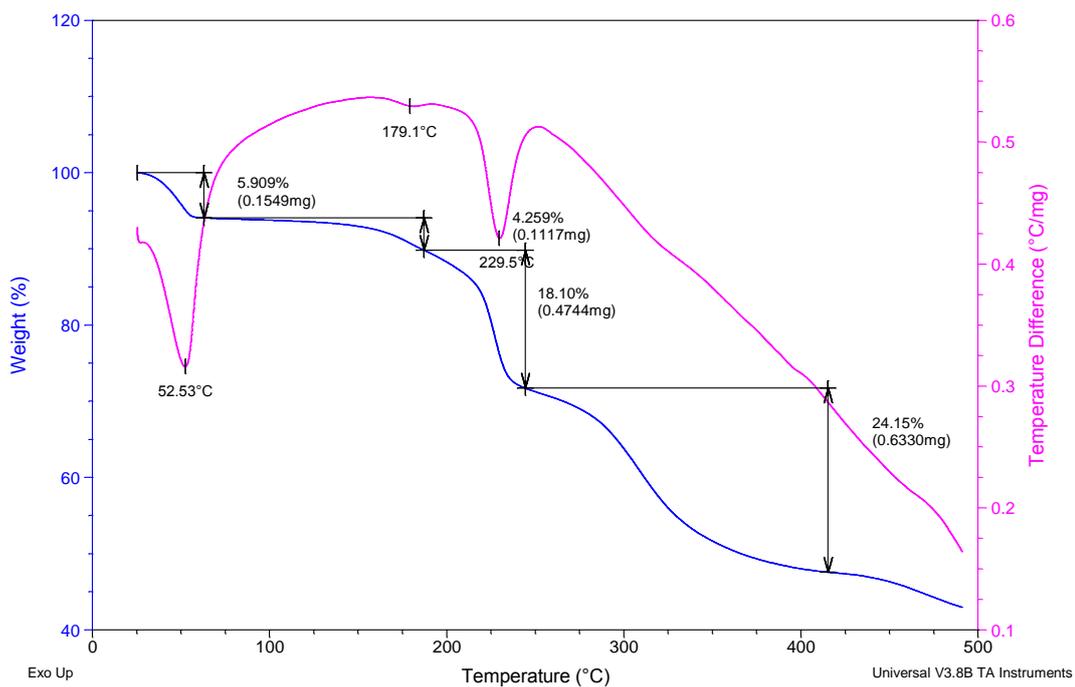
42 peaks found

8.3. TGA/DTA KRIVULJE

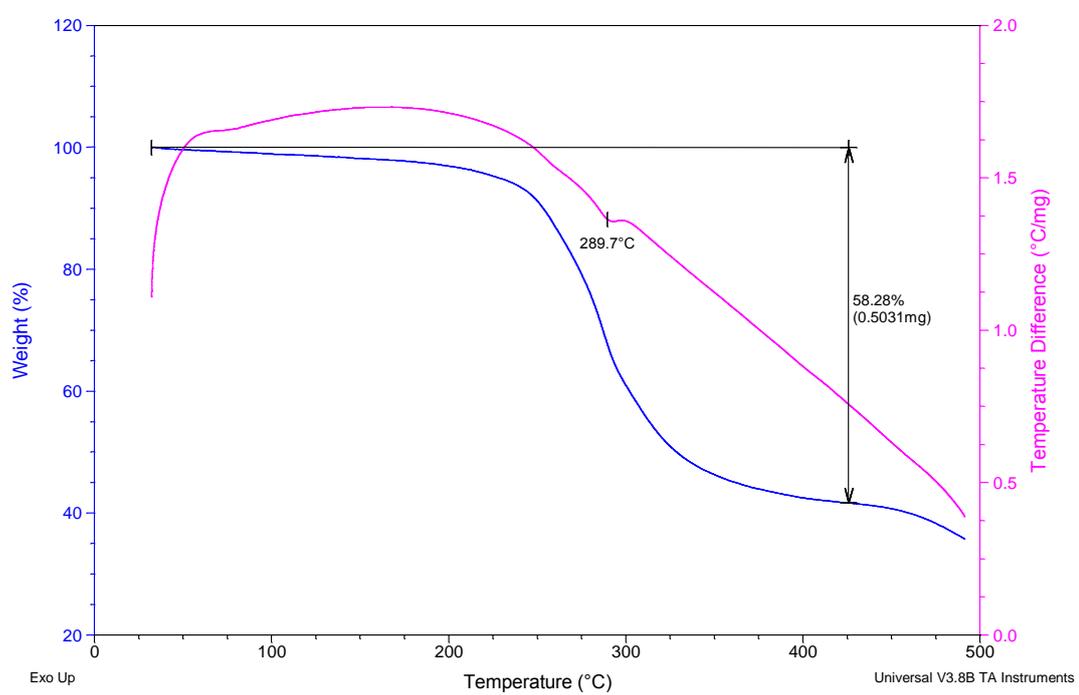
[DIAKVA-BIS(4-HIDROKSIKINOLIN-2-KARBOKSILATO-N:N',O:O')]KOBALT(II)



BISDIMETILFORMAMIDO-BIS(4-HIDROKSIKINOLIN-2-KARBOKSILATO-N:N',O:O')KOBALT(II)



BISDIMETILFORMAMIDO-BIS(4-HIDROSIKINOLIN-2-KARBOKSILATO-N:N',O:O')KOBALT(II)



9. ŽIVOTOPIS

- ❖ Rođena sam 24.02.1981. u Bugojnu.
- ❖ Osnovnu školu sam pohađala i završila u Osnovnoj Školi Vrbovec s odličnim uspjehom (od 1987. /1988. do 1995. /1996.)
- ❖ 1995. /1996. upisujem opću gimnaziju u Vrbovcu, koju također završavam sa odličnim uspjehom.
- ❖ Nakon srednje škole 1999. /2000. upisujem se na Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, kemijski odsjek, smjer profesor kemije
- ❖ 2002. god. Fakultetsko vijeće mi dodjeljuje nagradu za izuzetan uspjeh u studiju.
- ❖ 2011./2012. prebacujem se u Osijek na Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, na diplomski studij kemije, nastavnički smjer